

# Određivanje ravnotežne količine adsorbiranog bakra iz bakrovog(II) klorida dihidrata na ljuskama jaja (T=308 K)

---

Dostal, Katarina

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:167:302556>

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

Download date / Datum preuzimanja: **2024-12-27**

Repository / Repozitorij:

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



UNIVERSITY OF SPLIT



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

**ODREĐIVANJE RAVNOTEŽNE KOLIČINE ADSORBIRANOG  
BAKRA IZ BAKROVOG(II) KLORIDA DIHIDRATA NA  
LJUSKAMA JAJA (T = 308 K)**

**DIPLOMSKI RAD**

**KATARINA DOSTAL**

**Matični broj: 215**

**Split, rujan 2019.**



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

**ODREĐIVANJE RAVNOTEŽNE KOLIČINE ADSORBIRANOG**  
**BAKRA IZ BAKROVOG(II) KLORIDA DIHIDRATA**  
**NA LJUSKAMA JAJA (T = 308 K)**

**DIPLOMSKI RAD**

**KATARINA DOSTAL**

**Matični broj: 215**

**Split, rujan 2019.**

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

**DETERMINATION OF EQUILIBRIUM AMOUNT**  
**OF COPPER ADSORBED ON EGG SHELLS**  
**FROM COPPER(II) CHLORIDE DIHYDRATE (T = 308 K)**

**DIPLOMA THESIS**

**KATARINA DOSTAL**

**Parent number: 215**

**Split, September 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

### ODREĐIVANJE RAVNOTEŽNE KOLIČINE ADSORBIRANOG BAKRA IZ BAKROVOG(II) KLORIDA DIHIDRATA NA LJUSKAMA JAJA (T = 308 K)

Katarina Dostal, 215

**Sažetak:** U ovom je diplomskom radu ispitana adsorpcija bakrovih iona na ljuskama jaja u ovisnosti o različitim početnim koncentracijama otopina bakrovih iona ( $2,876 \text{ mmol dm}^{-3}$ ,  $5,415 \text{ mmol dm}^{-3}$ ,  $8,200 \text{ mmol dm}^{-3}$ ,  $11,091 \text{ mmol dm}^{-3}$  te  $14,524 \text{ mmol dm}^{-3}$ ) pri stalnoj temperaturi od 308 K, brzini miješanja od  $200 \text{ okr min}^{-1}$ , u trajanju od 7 dana na ljuskama jaja promjera  $d < 0,250 \text{ }\mu\text{m}$ . Količina adsorbiranih bakrovih iona ( $q_e$ ) na ljuskama jaja raste s porastom početne koncentracije bakrovih iona te postiže najvišu vrijednost pri najvišoj odabranoj početnoj koncentraciji vodene otopine bakrovog(II) klorida dihidrata ( $q_e = 2,828 \text{ mmol g}^{-1}$ ). S porastom početne koncentracije bakrovih iona u otopini raste i učinkovitost adsorpcije te je za sve otopine dobivena vrijednost veća od 90 %. Najviša dobivena vrijednost učinkovitosti adsorpcije iznosi 97,354 % pri najvišoj odabranoj početnoj koncentraciji vodene otopine bakrovog(II) klorida dihidrata,  $c_0 = 14,524 \text{ mmol dm}^{-3}$ . Iz dobivenih rezultata proizlazi da su ljuske jaja veoma dobar adsorbens za izdvajanje bakra kao teškog metala iz vodenih otopina.

**Ključne riječi:** ljuske jaja, adsorpcija, bakar, spektrofotometrija, FTIR.

**Rad sadrži:** 46 stranica, 2 slike, 2 tablice, 48 literaturnih referenci

**Jezik izvornika:** hrvatski

**Sastav Povjerenstva za obranu:**

- |                                       |              |
|---------------------------------------|--------------|
| 1. Izv. prof. dr. sc. Sandra Svilović | predsjednica |
| 2. Doc. dr. sc. Miće Jakić            | član         |
| 3. Doc. dr. sc. Mario Nikola Mužek    | član-mentor  |

**Datum obrane:** 13. rujna 2019.

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

### DETERMINATION OF EQUILIBRIUM AMOUNT OF COPPER ADSORBED ON EGG SHELLS FROM COPPER(II) CHLORIDE DIHYDRATE (T = 308 K)

Katarina Dostal, 215

**Abstract:** In this diploma thesis, the adsorption of copper ions on egg shells was studied depending on the different initial concentrations of copper ion solutions ( $2.876 \text{ mmol dm}^{-3}$ ,  $5.415 \text{ mmol dm}^{-3}$ ,  $8.200 \text{ mmol dm}^{-3}$ ,  $11.091 \text{ mmol dm}^{-3}$  and  $14.524 \text{ mmol dm}^{-3}$ ) at a constant temperature of 308 K, a stirring speed of  $200 \text{ rpm}^{-1}$  for 7 days on egg shells particles size of  $d < 0.250 \text{ }\mu\text{m}$ . The amount of copper ions adsorbed ( $q_e$ ) on egg shells increases with the increase of initial concentration of copper ions and reaches the highest value at the highest selected initial concentration of aqueous copper(II) chloride dihydrate solution ( $q_e = 2,828 \text{ mmol g}^{-1}$ ). With the increase of the initial concentration of copper ions in the solution, the adsorption efficiency increases, and for all solutions a value greater than 90 % was obtained. The highest adsorption efficiency value obtained was 97.354 % at the highest selected initial concentration of aqueous copper(II) chloride dihydrate solution,  $c_0 = 14.524 \text{ mmol dm}^{-3}$ . The results show that egg shells are a very good adsorbent for copper removal as a heavy metal from aqueous solutions.

**Keywords:** egg shells, adsorption, copper, spectrophotometry, FTIR.

**Thesis contains:** 46 pages, 22 pictures, 2 tables, 48 literary references

**Original in:** Croatian

**Deefence Committee:**

- |   |              |
|---|--------------|
| 1. Sandra Svilović, PhD, associate prof.    | chair person |
| 2. Miće Jakić, PhD, assistant prof.         | member       |
| 3. Mario Nikola Mužek, PhD, assistant prof. | supervisor   |

**Defence date:** September 13<sup>th</sup>, 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 rujna 2019. godine.*



## Zahvala

*Zahvaljujem svom mentoru doc. dr. sc. Mariu Nikoli Mužeku na susretljivosti, pomoći, savjetima i strpljenju kako prilikom izrade diplomskog rada tako i tijekom cijelokupnog studiranja.*

*Veliko hvala članovima povjerenstva izv. prof. dr.sc. Sandri Svilović i doc. dr. sc. Mići Jakiću na uloženom trudu i vremenu prilikom čitanja rada te svakoj danoj sugestiji.*

*Hvala asistentici Aniti Bašić, dipl. ing. na svakodnevnom druženju i pomoći tijekom provedbe eksperimenta.*

*Zahvalnost dugujem i asistentici Azri Đulović, mag. chem. koja je izdvojila svoje vrijeme kako bi FTIR analiza protekla bez većih komplikacija.*

*Željela bi zahvaliti svim djelatnicima Kemijsko-tehnološkog fakulteta Sveučilišta u Splitu koji su svojim radom pomogli u cilju stjecanja znanja iz područja kemije i kemijskog inženjerstva.*

*Hvala mojoj obitelji na pruženoj podršci tijekom studiranja.*

*Dragi roditelji, Vi ste podnijeli najveću žrtvu kako bi ja na današnji dan slavila svoj uspjeh. Ovo je moj, ali i Vaš uspjeh. Upravo iz tog razloga stoji Vaše prezime pored moga imena. Nema tih riječi kojima se može opisati podrška od dana upisa na fakultet pa do zadnjeg položenog ispita. Hvala vam za svaki oblik pomoći. Zaista cijenim sve što ste napravili za mene i naučili me kako da se borim i vjerujem u sebe.*

*Draga teta Sanja, hvala ti za svaki savjet koji si mi uputila tijekom odrastanja i studiranja.*

## ZADATAK DIPLOMSKOG RADA

- Pripremiti vodene otopine bakrovog(II) klorida dihidrata ( $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ) različitih početnih koncentracija ( $2,876 \text{ mmol dm}^{-3}$ ,  $5,415 \text{ mmol dm}^{-3}$ ,  $8,200 \text{ mmol dm}^{-3}$ ,  $11,091 \text{ mmol dm}^{-3}$  te  $14,524 \text{ mmol dm}^{-3}$ ).
- Pripremiti suspenzije dodatkom ljuski jaja otopinama bakrovih iona i provesti adsorpciju u šaržnom reaktoru pri odabranim uvjetima rada (temperatura od  $308 \text{ K}$  te brzina okretaja od  $200 \text{ okr min}^{-1}$ ).
- Primjenom infracrvene spektroskopije procijeniti utjecaj procesa adsorpcije na strukturu ljuski jaja.
- Ispitati utjecaj početnih koncentracija bakrovog(II) klorida dihidrata na ravnotežnu adsorpciju bakra na ljuskama jaja.
- Procijeniti učinkovitost adsorpcije bakrovih iona na ljuskama jaja.

## SAŽETAK

U ovom je diplomskom radu ispitana adsorpcija bakrovih iona na ljuskama jaja u ovisnosti o različitim početnim koncentracijama otopina bakrovih iona ( $2,876 \text{ mmol dm}^{-3}$ ,  $5,415 \text{ mmol dm}^{-3}$ ,  $8,200 \text{ mmol dm}^{-3}$ ,  $11,091 \text{ mmol dm}^{-3}$  te  $14,524 \text{ mmol dm}^{-3}$ ) pri stalnoj temperaturi od  $308 \text{ K}$ , brzini miješanja od  $200 \text{ okr min}^{-1}$ , u trajanju od 7 dana na ljuskama jaja promjera  $d < 0,250 \text{ }\mu\text{m}$ . Količina adsorbiranih bakrovih iona ( $q_e$ ) na ljuskama jaja raste s porastom početne koncentracije bakrovih iona te postiže najvišu vrijednost pri najvišoj odabranoj početnoj koncentraciji vodene otopine bakrovog(II) klorida dihidrata ( $q_e = 2,828 \text{ mmol g}^{-1}$ ). S porastom početne koncentracije bakrovih iona u otopini raste i učinkovitost adsorpcije te je za sve otopine dobivena vrijednost veća od 90 %. Najviša dobivena vrijednost učinkovitosti adsorpcije iznosi 97,354 % pri najvišoj odabranoj početnoj koncentraciji vodene otopine bakrovog(II) klorida dihidrata,  $c_0 = 14,524 \text{ mmol dm}^{-3}$ . Iz dobivenih rezultata proizlazi da su ljuske jaja veoma dobar adsorbens za izdvajanje bakra kao teškog metala iz vodenih otopina.

**Ključne riječi:** ljuske jaja, adsorpcija, bakar, spektrofotometrija, FTIR.

## SUMMARY

In this diploma thesis, the adsorption of copper ions on egg shells was studied depending on the different initial concentrations of copper ion solutions (2.876 mmol dm<sup>-3</sup>, 5.415 mmol dm<sup>-3</sup>, 8.200 mmol dm<sup>-3</sup>, 11.091 mmol dm<sup>-3</sup> and 14.524 mmol dm<sup>-3</sup>) at a constant temperature of 308 K, a stirring speed of 200 rpm<sup>-1</sup> for 7 days on egg shells particles size of  $d < 0.250 \mu\text{m}$ . The amount of copper ions adsorbed ( $q_e$ ) on egg shells increases with the increase of initial concentration of copper ions and reaches the highest value at the highest selected initial concentration of aqueous copper(II) chloride dihydrate solution ( $q_e = 2,828 \text{ mmol g}^{-1}$ ). With the increase of the initial concentration of copper ions in the solution, the adsorption efficiency increases, and for all solutions a value greater than 90 % was obtained. The highest adsorption efficiency value obtained was 97.354 % at the highest selected initial concentration of aqueous copper(II) chloride dihydrate solution,  $c_0 = 14.524 \text{ mmol dm}^{-3}$ . The results show that egg shells are a very good adsorbent for the copper removal as a heavy metal from aqueous solutions.

**Keywords:** egg shells, adsorption, copper, spectrophotometry, FTIR.

## SADRŽAJ

<b>UVOD</b> .....	<b>1</b>
<b>1. OPĆI DIO</b> .....	<b>4</b>
<b>1.1. VODE</b> .....	<b>5</b>
1.1.1. Vrste voda .....	6
<b>1.2. OTPADNE VODE</b> .....	<b>7</b>
1.2.1. Glavni pokazatelji onečišćenja otpadnih voda .....	8
1.2.2. Vrste otpadnih voda .....	9
1.2.2.1. Sanitarne otpadne vode .....	9
1.2.2.2. Industrijske otpadne vode .....	10
1.2.2.3. Oborinske otpadne vode.....	10
<b>1.3. TEŠKI METALI</b> .....	<b>12</b>
1.3.1. Porijeklo teških metala .....	12
1.3.2. Trovanje teškim metalima .....	14
1.3.3. Uloga teških metala.....	14
1.3.4. Primjena teških metala .....	15
<b>1.4. BAKAR</b> .....	<b>16</b>
<b>1.5. METODE PROČIŠĆAVANJA OTPADNIH VODA</b> .....	<b>18</b>
1.5.1. Fizikalni procesi pročišćavanja .....	18
1.5.2. Biološki procesi pročišćavanja.....	19
1.5.3. Kemijski procesi pročišćavanja.....	19
1.5.4. Fizikalno - kemijski procesi pročišćavanja .....	20
<b>1.6. ADSORPCIJA</b> .....	<b>21</b>
<b>1.7. ADSORBENSI</b> .....	<b>24</b>
1.7.1. Ljuske jaja kao adsorbens .....	24
<b>2. EKSPERIMENTALNI DIO</b> .....	<b>27</b>
<b>2.1. MATERIJALI</b> .....	<b>28</b>
<b>2.2. INSTRUMENTI</b> .....	<b>29</b>
<b>2.3. PROVEDBA EKSPERIMENTA</b> .....	<b>32</b>
2.3.1. Količina adsorbiranih bakrovih iona na ljuskama jaja i učinkovitost adsorpcije. .....	33
2.3.2. Obrada rezultata .....	33
<b>3. REZULTATI I RASPRAVA</b> .....	<b>34</b>

<b>3.1. ODREĐIVANJE POČETNE KONCENTRACIJE I KONCENTRACIJE BAKROVIH IONA U OTOPINI NAKON USPOSTAVE RAVNOTEŽE .....</b>	<b>35</b>
<b>3.2. ODREĐIVANJE KOLIČINE BAKROVIH IONA ADSORBIRANIH NA LJUSKAMA JAJA TE UČINKOVITOSTI ADSORPCIJE .....</b>	<b>35</b>
<b>3.3. USPOREDBA pH VRIJEDNOSTI OTOPINA PRIJE I NAKON PROCESA ADSORPCIJE .....</b>	<b>37</b>
<b>3.4. FTIR ANALIZA LJUSKE JAJA .....</b>	<b>38</b>
<b>4. ZAKLJUČAK .....</b>	<b>41</b>
<b>5. LITERATURA.....</b>	<b>43</b>

**UVOD**

Najveći dio ljudskog tijela čini voda i to oko 70 % tjelesne težine. Uloga vode je opskrba ljudskog tijela mineralima i hranjivim tvarima, reguliranje tjelesne temperature, izlučivanje toksina i opasnih tvari iz organizma. Međutim, ista voda nerijetko sadrži teške metale i opasne tvari.<sup>1</sup>

Racionalnim korištenjem vode, ona može biti neiscrpan izvor i stoga je potrebno smanjiti štetan utjecaj na okoliš očuvanjem pitke vode. Štednja vode u kućanstvu važna je kako zbog kućnog budžeta tako i za očuvanje prirodnog resursa. U današnje doba poljoprivreda je lider po potrošnji vode sa 70 %, slijedi industrija sa 20 % i na posljednjem mjestu su kućanstva sa 10 %. Iz navedenih podataka proizlazi informacija da se izvori neprestano smanjuju, odnosno iscrpljuju. Razvojem industrije i povećanjem ljudske populacije povećava se količina otpadnih tvari u prirodnim ekosustavima što predstavlja veliki ekološki problem.<sup>2</sup>

Navedenoj problematici se može doskočiti ukoliko se uzme u obzir da voda ima sposobnost samopročišćavanja. Proces samopročišćavanja nije sam po sebi dovoljno brz jer se u okoliš ispusti veća količina otpadne vode u jedinici vremena nego što li se ista količina može samostalno pročistiti. Zbog toga je potrebno pronaći alternativno rješenje za povrat vode u prirodu u stanju u kakvom je uzeta iz prirode.<sup>3</sup>

Ionska izmjena, adsorpcija, koagulacija i flokulacija su samo neki od postupaka kojima se mogu ukloniti organski spojevi i teški metali iz otpadne vode. Međutim, navedeni postupci rezultiraju niskim stupnjem uklanjanja onečišćujućih komponenata, velikom potrošnjom energije i proizvodnjom mulja koji je potrebno dodatno obraditi.<sup>4</sup>

Tijekom posljednjih godina provedene su brojne studije u cilju razvoja jeftinijih, ali učinkovitih tehnologija kojima će nastati manja količina otpadne vode i poboljšati se kvaliteta otpadne vode.<sup>4</sup>

Od svih postupaka obrade otpadne vode, adsorpcija se pokazala najpovoljnijom metodom obzirom na jednostavnost, dizajn, stupanj pročišćavanja i cijenu.<sup>4</sup>

Najučinkovitiji adsorbens u procesu pročišćavanja otpadnih voda je aktivni ugljen. Osim aktivnog ugljena svoj doprinos imaju i zeoliti, razni sintetički polimeri, a u zadnje vrijeme otpadni materijali iz poljoprivrede i industrijski otpad pokazuju svojstva mogućeg adsorbensa u svrhu uklanjanja teških metala.<sup>4</sup>

Bakar je teški metal koji spada u skupinu esencijalnih teških metala i kao takav on je dio ljudskog tijela. U koncentraciji većoj od dopuštene postaje opasan za ljudsko zdravlje i okoliš. Procesom adsorpcije bakar se može u velikoj mjeri ukloniti iz otpadne vode koja nastaje primjerice u industriji i procesom galvanizacije.<sup>5</sup>



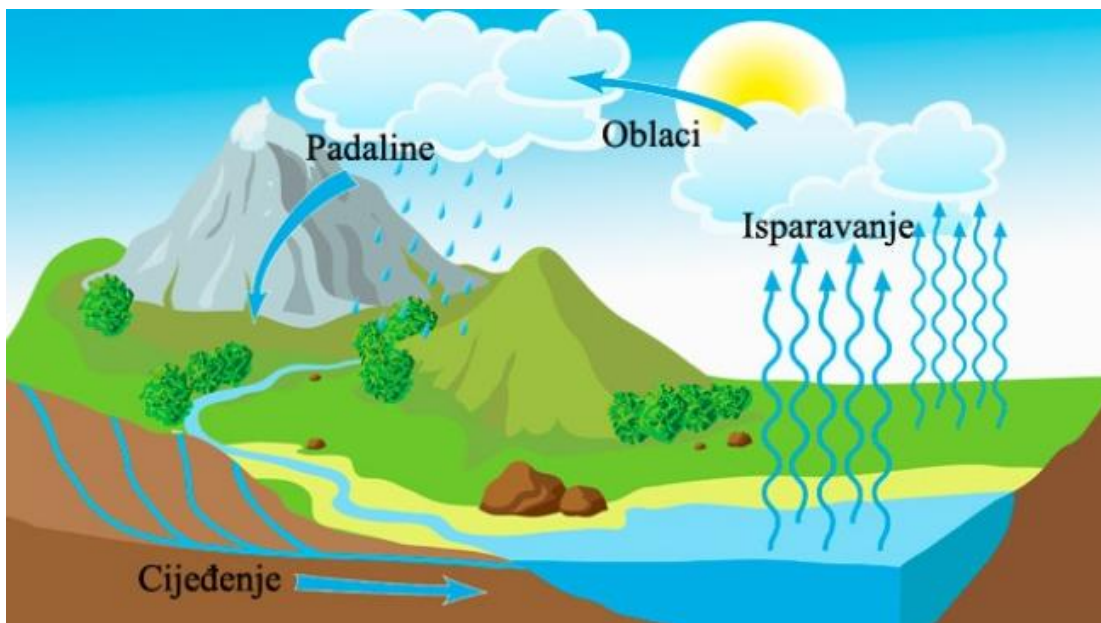
Zaštita okoliša nalaže da se svaki otpad sagledava kao moguća sirovina. Naime, ljuske jaja su u prehrambenoj industriji, pekarama i slastičarnama otpadni materijal, a u kemijskoj industriji taj materijal može biti sirovina. Takvim stavom smanjuje se količina otpada koju je potrebno zbrinuti odlaganjem na odlagalištu otpada čime smo korak bliže bezdeponijskom, odnosno popularnom konceptu nulte emisije (engl. *zero emissions concept*).<sup>6</sup>

Ljuske jaja predstavljaju potencijalan adsorbens za izdvajanje teških metala, odnosno bakra iz otpadne vode jer su one kvalitetan, jeftin, netoksičan i lako dostupan materijal.<sup>6</sup>

## **1. OPĆI DIO**

## 1.1. VODE

Jedan od osnovnih temelja egzistencije ljudske populacije jest opskrba pitkom vodom.<sup>7</sup> U prirodi se voda nalazi kao atmosferska (oborinska), površinska i podzemna, a procesom kruženja (slika 1.1.) ona prelazi iz jedne skupine u drugu.<sup>8</sup> Pod utjecajem Sunčeve topline voda stalno isparava s površine mora, oceana, rijeka, jezera i ostalih vodenih površina. Pare odlaze u Zemljinu atmosferu gdje se kondenziraju i padaju na Zemlju stvarajući novi ciklus kretanja.<sup>9</sup>



*Slika 1.1. Kruženje vode u prirodi<sup>9</sup>*

Voda za piće je sva ona voda koja je u svom izvornom stanju ili nakon obrade pogodna za piće, kuhanje, pripremu hrane i druge kućanske potrebe, a ista kvaliteta vode potrebna je za proizvodnju, preradu, konzerviranje ili prodaju proizvoda koje će konzumirati ljudi.<sup>10</sup>

Kvaliteta vode za piće definirana je parametrima ispravnosti, a koji su kategorizirani prema fizikalnim, kemijskim i mikrobiološkim svojstvima.<sup>10</sup>

Temeljem zakona o hrani Ministarstvo zdravstva i socijalne skrbi donijelo je Pravilnik o zdravstvenoj ispravnosti vode za piće (NN 47/08).<sup>10</sup>

Zdravstveno ispravnom vodom za piće smatra se voda koja:

- ne sadrži mikroorganizme, parazite i njihove razvojne oblike u broju koji predstavljaju opasnost za zdravlje ljudi

- ne sadrže tvari u koncentracijama koje same ili zajedno s drugim tvarima predstavljaju opasnost za zdravlje ljudi
- ne prelazi vrijednosti propisane Pravilnikom o zdravstvenoj ispravnosti vode za piće.<sup>10</sup>

### **1.1.1. Vrste voda**

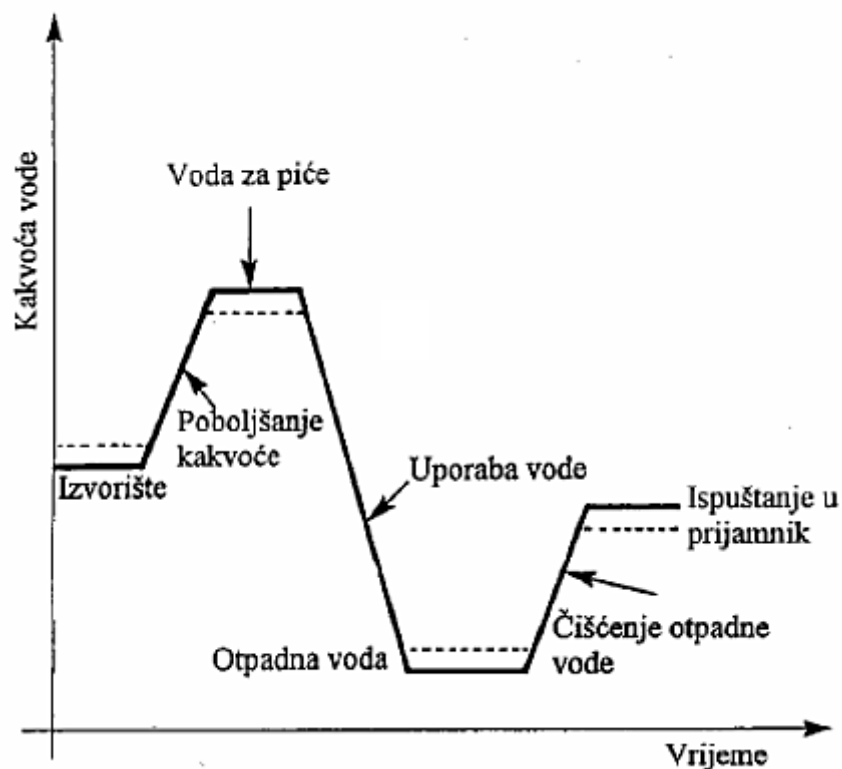
Prema nastanku, vode se mogu podijeliti na oborinske, površinske i podzemne vode. Oborinske vode su dio hidrološkog ciklusa. Dugi niz godina smatralo se da je to čista voda, ali prolaskom kroz atmosferu ona otapa nečistoće iz zraka, odnosno plinove, krute čestice, aerosol te mikroorganizme koji su nošeni vjetrom u struji zraka.<sup>11</sup>

Površinske vode obuhvaćaju morske i kontinentalne vode. Nadalje, kontinentalne vode mogu biti tekućice (rijeke i potoci) i stajaćice (jezera). Nastale su od oborinskih voda pripadajućeg sljevnog područja te iz podzemnih dotoka. Onečišćenje površinskih voda događa se zbog ispuštanja gradskih i industrijskih otpadnih voda te zbog ispiranja prometnica, poljoprivrednih zemljišta i odlagališta otpada. Od velike je važnosti procijeniti njihovu mogućnost samopročišćavanja putem prirodnih procesa te odrediti tehnologiju i stupanj pročišćavanja otpadnih voda koje će se ispustiti u površinski vodni sustav.<sup>11</sup>

Podzemne vode nastaju od oborinskih i površinskih voda koje se procjeđuju kroz tlo ili pukotine stijena. Šupljine kroz koje prodire voda mogu biti primarne ili sekundarne. Primarne šupljine nastale su istovremeno sa stijenom, a sekundarne su produkt pucanja stijena. Procjeđivanjem kroz stijene i tlo, voda veže na sebe čestice iz tla i stijena. Koje čestice će vezati na sebe ovisi o geološkim uvjetima i ljudskoj djelatnosti na području slijeva.<sup>11</sup>

## 1.2. OTPADNE VODE

Otpadne vode nastaju u slučajevima kada primjenom pitke vode dolazi do promjena fizikalnih, kemijskih i mikrobioloških parametara pri čemu one kao takve sudjeluju u daljnjem procesu kruženja vode u prirodi. One predstavljaju mješavinu kućanskih, industrijskih i oborinskih otpadnih voda.<sup>12</sup> Na slici 1.2. nalazi se prikaz promjene kvalitete vode njezinom primjenom.<sup>13</sup>



Slika 1.2. Promjena kvalitete vode<sup>13</sup>

Izvori iz kojih se voda crpi i priprema za distribuciju do potrošača mogu biti zagađeni na razne načine. Uzroci zagađenja su:<sup>12</sup>

- industrijska postrojenja u kojima se ispušta velika količina štetnih tvari i plinova u atmosferu, a iste tvari se oborinama vraćaju na tlo i u vodene recipijente
- odlagališta otpada, pri čemu najveći problem predstavljaju "divlji deponiji"
- vodovodne cijevi, posebice one starije cijevi u kojima se mogu nalaziti teški metali, hrđa i kamenac što uvelike mijenja kakvoću pitke vode
- klor je dezinfekcijsko sredstvo koje ubija bakterije u vodi, ali je opasan za ljudsko zdravlje pa je potrebno pratiti koncentraciju istog u vodi namijenjenoj za

piće. Naime, klor može reagirati s organskim spojevima u vodi pri čemu nastaju trihalometani (kancerogene supstance).

### **1.2.1. Glavni pokazatelji onečišćenja otpadnih voda**

Tvari koje mogu biti prisutne u otpadnim vodama su:<sup>14</sup>

- krupni otpad: papir, tekstil, dijelovi voća i povrća te ostali organski i sintetski otpad
- krutine: tvari organskog i anorganskog porijekla koje se u otpadnim vodama nalaze ovisno o dimenzijama čestica u otopljenom, koloidnom ili lebdećem stanju te uzrokuju promjenu boje ili mutnoću
- mikroorganizmi: kao jednostanični ili višestanični organizmi prisutni su u svim otpadnim vodama ( mikroorganizmi razlagači i fekalni mikroorganizmi)
- hranjive soli: produkt razgradnje organske tvari iz otpadnih voda ispuštenih u prirodne i umjetne recipijente
- postojane tvari: organske i sintetske biološki nerazgradive ili teško razgradive tvari (npr. mineralna ulja i njihovi derivati, detergentski, pesticidi i plastične tvari)
- otrovne tvari: uzrokuju bolesti živih organizama, kancerogene i genetske promjene, fiziološke smetnje, fizičke deformacije i smrt (npr. teški metali i otrovni spojevi)
- radioaktivne tvari: mogu biti prirodnog i umjetnog porijekla
- otopljeni plinovi: kisik, sumporovodik te ugljikov dioksid
- povišena temperatura vode: npr. voda iz termoelektrana (takva voda sadrži manje otopljenog kisika, ubrzava metabolizam živih organizama zbog čega se brže troši kisik i uvjeti postaju anaerobni).

## 1.2.2. Vrste otpadnih voda

Obzirom na mjesto nastanka komunalne otpadne vode mogu biti: sanitarne, industrijske i oborinske.<sup>15</sup>

### 1.2.2.1. Sanitarne otpadne vode

Sanitarne otpadne vode predstavljaju iskorištenu vodu iz kućanstva te sanitarnih čvorova. Naime, u ovoj skupini mogu biti obuhvaćene i otpadne vode koje ostaju nakon pranja ulica, javnih objekata, otpadne vode iz uslužnih djelatnosti poput pekara i slastičarni te obrtničkih radionica. Otpadna voda iz kućanstva sadrži otpatke hrane nastale prilikom pripreme hrane, a može biti prisutna i voda preostala nakon pranja rublja (slika 1.3.).<sup>15</sup>



Slika 1.3. Izvori onečišćenja sanitarnom vodom<sup>15</sup>

Prema stupnju biološke razgradivosti otpadne vode, ove vode se mogu klasificirati u tri skupine: svježje, odstajale i trule vode.

Svježja voda je otpadna voda u kojoj biorazgradnja nije još napredovala i koncentracija kisika je jednaka onoj u vodovodnoj vodi.

Odstajala voda ne sadrži kisik jer je isti potrošen u procesu biorazgradnje.

Trula voda je otpadna voda u kojoj je napredovao postupak biorazgradnje i ista se odvija u anaerobnim uvjetima. Nastojeći se izbjegavati nastanak trule vode jer ona uzrokuje koroziju.<sup>15</sup>

#### *1.2.2.2. Industrijske otpadne vode*

Industrijske otpadne vode se ovisno o vrsti tehnološkog procesa dijele na biološki razgradive i biološki nerazgradive vode (slika 1.4.). Biološki razgradive vode mogu se miješati s gradskim otpadnim vodama i odvoditi zajedničkom kanalizacijom. Primjer takvih voda su one iz prehrambene industrije. Biološki nerazgradive vode je prije miješanja s gradskim otpadnim vodama potrebno pročititi kako bi se uklonile korozivne, zapaljive i eksplozivne tvari te inhibitori koji sprječavaju rad uređaja za pročišćavanje otpadnih voda. U ovom slučaju kontroliraju se toksične komponente koje sprječavaju biološku razgradnju.<sup>15</sup>



*Slika 1.4. Industrijska otpadna voda*<sup>16</sup>

#### *1.2.2.3. Oborinske otpadne vode*

Ove vode prolaze kroz atmosferu pri čemu otapaju ili prenose na površinu Zemlje sastojke koji su prethodno ispušteni u atmosferu (slika 1.5.). Oborine i sustavi za



navodnjavanje poljoprivrednih zemljišta služe za dovođenje vode u procesu uzgoja određene agrikulture. Dovedena voda se dijelom apsorbira, dio isparava, a preostala količina procjeđuje se u podzemne vode ili otječe do obližnje površinske vode. Navedeni višak koji se procjeđuje je poljoprivredna otpadna voda koju je potrebno obraditi i iskoristiti u idućem ciklusu navodnjavanja. Otpadne oborinske vode prisutne su i u gradovima.<sup>15</sup>



Slika 1.5. Oborinska otpadna voda<sup>15</sup>

### 1.3. TEŠKI METALI

Teški metali su metalni, prirodni spojevi visoke gustoće, atomske težine i broja u odnosu na druge metale. Gustoća teških metala iznosi oko  $5 \text{ g cm}^{-3}$  što je pet puta veće u odnosu na gustoću vode, atomske mase veće od  $23 \text{ g mol}^{-1}$  te atomskog broja većeg od 20.<sup>17,18</sup> Oni su prirodan sastojak Zemljine kore i stijena, a vezani su u obliku sulfida, karbonatnih, sulfatnih, oksidnih ili silikatnih stijena te se mogu naći i u elementarnom stanju.<sup>19</sup>

Neki teški metali su potrebni za normalno funkcioniranje ljudskog organizma, dok su neki teški metali potpuno nepoželjni pa ih se s obzirom na navedeno može klasificirati u dvije skupine: esencijalne i neesencijalne teške metale.<sup>19</sup>

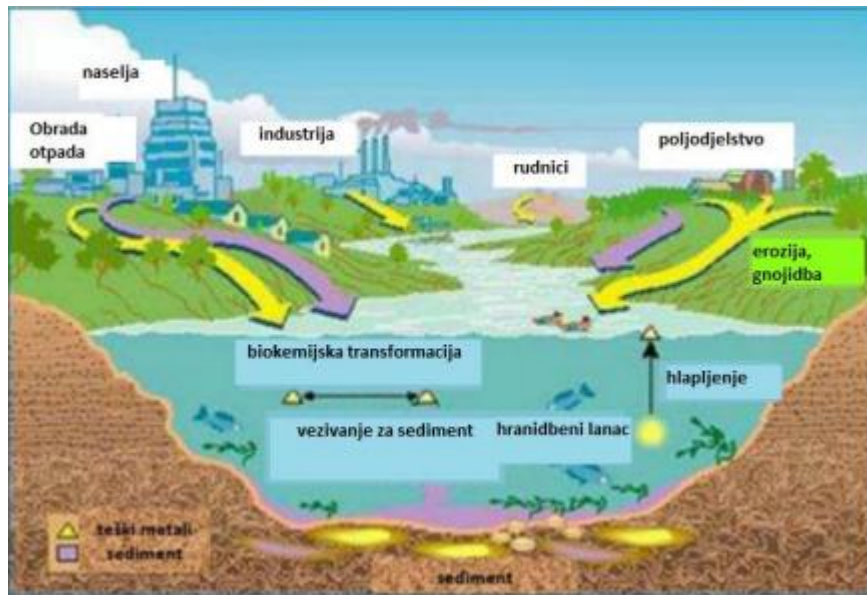
Esencijalni teški metali su u određenoj koncentraciji neophodni živim bićima za održavanje metabolizma. Ukoliko dođe do prekoračenja dopuštene granične vrijednosti koncentracija, oni postaju toksični. Primjer takvih teških metala su: bakar (Cu), cink (Zn), željezo (Fe), mangan (Mn), molibden (Mo), nikal (Ni), selenij (Se) i kobalt (Co). Preostali teški metali poput olova (Pb), žive (Hg), arsena (As) i kadmija (Cd) su neesencijalni teški metali i imaju toksičan učinak na žive organizme neovisno o koncentraciji.<sup>19</sup>

Sagledavanjem periodnog sustava elemenata proizlazi zaključak da najveći dio čine teški metali. Obuhvaćaju područje od četvrte do šeste periode te područje od treće do šesnaeste skupine.<sup>19</sup>

Teške metale karakterizira visoka stabilnost u okolišu, topljivost u padalinama i sposobnost apsorbaranja u tlo i biljke i nemaju mogućnost degradiranja niti uništavanja. Apsorbiranjem dolazi do njihovog nakupljanja u organizmu što rezultira štetnim utjecajima.<sup>19</sup>

#### 1.3.1. Porijeklo teških metala

Budući da su teški metali prirodan sastojak Zemljine kore, trošenjem stijena i procjeđivanjem vode dolazi do akumulacije teških metala u prirodne recipiente. To je prirodni izvor teških metala. Antropogeni izvori teških metala su oni izvori nastali ljudskom aktivnošću. Na slici 1.6. nalaze se prikazani izvori onečišćenja teškim metalima.<sup>20</sup>



*Slika 1.6. Izvori teških metala u okolišu<sup>20</sup>*

Kisele kiše uzrokuju trošenje stijena uslijed čega se teški metali ispiru i procjeđuju preko podzemnih voda u rijeke, mora, jezera i oceane. Vulkanskim erupcijama, rudarskim procesima i korozijom metala raste koncentracija teških metala. Voda, tlo, povrće, voće i usjevi u blizini rudarskih područja zagađeni su teškim metalima poput olova, arsena, bakra, kroma, cinka i kadmija bilo u elementarnom stanju ili u obliku spojeva.<sup>21</sup>

Industrijska postrojenja i komunalni kanalizacijski sustavi ispuštanjem otpadnih voda oslobađaju teške metale koji se nalaze u istima. Na taj način dolazi do onečišćenja vode i tla u blizini poljoprivrednih površina te akumuliranja teških metala u poljoprivrednim kulturama što dovodi u pitanje sigurnost i kvalitetu hrane koju konzumiramo.<sup>21</sup>

Ispiranjem teških metala iz kućnih cjevovoda, isprani metali dolaze u hranu i vodu koju ljudi koriste u svakodnevnim aktivnostima. Mlijeko i mliječni proizvodi također mogu sadržavati teške metale ukoliko su životinje bile na ispaši u okolini koja je izložena utjecaju teških metala.<sup>21</sup>

Ljudska populacija je izložena utjecaju teških metala upotrebom industrijskih proizvoda kao što su električne baterije, boje, žice, cijevi i sl. Takvi industrijski proizvodi zahtijevaju prisutnost teških metala u procesu izrade.<sup>21</sup>

Prema podacima Svjetske zdravstvene organizacije proizlazi da 90 % ukupnog unosa teških metala u ljudskom tijelu potječe iz konzumacije povrća koje je uzgojeno na kontaminiranim poljima, a preostalih 10 % udisanjem zraka ili izravnim kontaktom putem kože.<sup>21</sup>

Glavna problematika teških metala leži u bioakumulaciji. Bioakumulacija teških metala u organizmu je porast koncentracije teških metala u organizmu tijekom određenog vremena, što znači da se teški metali brže pohranjuju u organizmu nego što se izlučuju.<sup>21</sup>

### **1.3.2. Trovanje teškim metalima**

Ljudsko tijelo mase 70 kg sastoji se od 0,01 % teških metala (uglavnom željeza, cinka i olova), 2 % lakih metala i preostalih 98 % su nemetali (uglavnom voda).<sup>18</sup>

Svjedočimo zastupljenosti velike količine teških metala u okolišu koji imaju štetan učinak na zdravlje ljudi, ali i na cijeli ekosustav. Teški metali su kancerogeni, mutageni, teratogeni, uzrokuju alergije ili poremećaj endokrinološkog sustava. Neki teški metali mogu uzrokovati i neurološke probleme što uzrokuje promjene u ponašanju (posebice kod djece) te oštećenja središnjeg živčanog sustava.<sup>18</sup>

Obzirom na izloženost teškim metalima, trovanje istima može biti akutno ili kronično.

Akutno trovanje je posljedica izloženosti visokoj koncentraciji metala u jednom trenutku ili tijekom kratkog razdoblja. Ono može uzrokovati ozbiljne zdravstvene probleme pa čak i smrt.<sup>22</sup>

Kronično trovanje se javlja uslijed izlaganja niskim koncentracijama teških metala čiji simptomi se sporije javljaju, ali ostavljaju posljedice. Postupak dijagnosticiranja osobe koja pati od kroničnog trovanja teškim metalima je dugotrajan i težak jer testiranje uzima u obzir karakteristike okoliša i radne aktivnosti kojima je osoba bila izložena, a zatim se provodi uzorkovanje krvi, urina, kose i noktiju u svrhu testiranja na teške metale.<sup>22</sup>

Testiranjem mišića i živaca, ako postoje trnci ili slabosti u rukama i nogama, provodi se procjena oštećenja tijela uslijed izloženosti teškim metalima. Važno je odrediti izvor teškog metala i ukloniti ga kako bi se zaustavilo daljnje izlaganje istom.<sup>22</sup>

### **1.3.3. Uloga teških metala**

Iako se radi o teškim metalima koji imaju štetan utjecaj na živa bića i okoliš, oni u određenoj količini pokazuju i korisna svojstva.<sup>23</sup>

U četvrtoj periodi nalaze se metali potrebni za odvijanje određenih bioloških procesa i uglavnom se radi o esencijalnim teškim metalima. Primjerice željezo i bakar služe za

transport kisika i elektrona, kobalt je zadužen za kompleksne sinteze i stanični metabolizam, cink sudjeluje u procesima hidroksilacije, vanadij i mangan su zaduženi za funkcioniranje enzima, krom služi za iskorištavanje glukoze, nikal za rast stanica, arsen je zadužen za metabolički rast kod nekih životinja, a vrlo vjerojatno i kod ljudi te selenij koji ima antioksidacijsko djelovanje i služi za proizvodnju hormona.<sup>23</sup>

U petoj i šestoj periodi se nalazi manje esencijalnih teških metala. U petoj periodi nalazi se molibden koji je potreban za katalizu redoks reakcija, kadmij je potreban algama za katalizu redoks reakcija i kositar koji je potreban za rast nekih vrsta.<sup>23</sup>

U šestoj periodi nalazi se volfram koji je potreban bakterijama za odvijanje metaboličkih procesa.<sup>23</sup>

Nedostatak bilo kojeg esencijalnog teškog metala iz navedenih perioda može povećati osjetljivost na trovanje teškim metalima, a višak može dovesti do štetnih bioloških učinaka.<sup>23</sup>

#### **1.3.4. Primjena teških metala**

Iako su teški metali poznati kao toksične komponente oni imaju i svoju korisnu primjenu. Olovo se koristi kao balast u podvodnom ronjenju. Volfram i uran se koriste u vojnoj opremi tj. u oklopima i projektilima za probijanje oklopa te u nuklearnom oružju za povećanje učinkovitosti.<sup>23</sup>

Nadalje, primjenjuju se za zaštitu od zračenja i usmjeravanje zračenja. Obzirom da ih odlikuje velika čvrstoća, od teških metala izrađuju se alati, strojevi, aparati, razne vrste pribora, željezničke pruge, brave, brodovi, zrakoplovi, kovani novac, itd.<sup>23</sup>

Osim kao osnovni metal, koriste se i kao sredstvo za legiranje kako bi se poboljšala svojstva osnovnom metalu. Naime, bakar, cink, kositar i olovo su metali koji imaju dobra antikorozijska svojstva.<sup>23</sup>

Teški metali ili njihovi spojevi su komponente koje daju boju odnosno pigmenti proizlaze iz teških metala. Svoju primjenu nalaze i u elektroničkim komponentama, elektrodama, solarnim panelima, a mogu se koristiti i kao vodiči, poluvodiči ili izolatori.<sup>23</sup>

Od teških metala, kao što su mangan, željezo, kobalt, nikal, bizmut, gadolinij, izrađuju se magneti, a koriste se i u rasvjetnim tijelima, laserima i svjetlećim diodama (LED diodama).<sup>23</sup> U medicini prilikom dijagnostičkih snimanja, anodni materijal u rendgenskim cijevima čine teški metali, precizno rečeno kobalt ili volfram.<sup>23</sup>

## 1.4. BAKAR

Bakar (lat. *Cuprum*) je kemijski element koji spada u skupinu prijelaznih elemenata, a nalazi se u 4. periodi i 11. skupini. On je sjajni metal crvene boje, mekan, savitljiv, ali žilav. Pri sobnoj temperaturi njegova gustoća iznosi  $8,96 \text{ g cm}^{-3}$ . Atomski broj bakra je 29, relativna atomska masa iznosi  $63,546 \text{ g mol}^{-1}$  i javlja se u dva oksidacijska stanja (+1 i +2). Postoje dva izotopa bakra:  $^{63}\text{Cu}$  i  $^{65}\text{Cu}$ . Bakar je nakon srebra najbolji vodič topline i elektriciteta.<sup>24</sup>

Stabilan je na zraku, ali oksidacijom dolazi do pojave zelene patine. Topljiv je u oksidirajućim kiselinama, a u prisutnosti kisika topljiv je u razrijeđenoj sumpornoj kiselini i koncentriranoj kloridnoj kiselini.<sup>25</sup>

U prirodi se nalazi u elementarnom stanju ili sulfidnim rudama (halkopirit -  $\text{Cu}_2\text{S}\cdot\text{Fe}_2\text{S}_3$ , kovelit ili kovelin -  $\text{CuS}$ , halkozin -  $\text{Cu}_2\text{S}$ , i bornit -  $\text{Cu}_5\text{FeS}_4$ ), zatim u oksidnim (kuprit -  $\text{Cu}_2\text{O}$ ) i u karbonatnim rudama (malahit -  $\text{CuCO}_3\cdot\text{Cu}(\text{OH})_2$  i azurit -  $2\text{CuCO}_3\cdot\text{Cu}(\text{OH})_2$ ).<sup>25</sup>

Bogate rude sadržavaju 3 - 10 % bakra. Zahvaljujući učinkovitim metodama obogaćivanja eksploatiraju se i siromašnije rude te se najveća količina bakra danas dobiva iz ruda koje sadrže 0,5 - 2 % bakra.<sup>25</sup>

Iz bogatijih sulfidnih ruda ili iz siromašnih sulfidnih ruda koje su prethodno oplemenjene pomoću flotacije, bakar se izdvaja uzastopnom 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, ali nije još za upotrebu jer ima u sebi neke primjese (željezo, arsen, zlato i dr.). Primjese se moraju ukloniti, ili zbog njihove vrijednosti (zlato, srebro), ili zbog štetnog utjecaja (željezo, arsen i dr.). To se postiže taljenjem ili elektrolizom (elektrolitski bakar s 99,96 - 99,99 % bakra).<sup>25</sup>

Bakar spada u skupinu esencijalnih teških metala koji su prirodni sastojak ljudskog organizma i nalazi se u mišićima, kostima, mozgu i jetri. Nedostatak bakra može uzrokovati anemiju, poremećaj u radu mozga i središnjeg živčanog sustava, oštećenje jetre, bubrega, iritaciju želuca i crijeva.<sup>26</sup>

Osobe izložene visokim koncentracijama bakra pate od Wilsonove bolesti. Wilsonova bolest je genetički poremećaj koji dovodi do nakupljanja bakra u organizmu. Bakar je zastupljen u ljudskom organizmu u malim količinama kao mineral, a unosi se namirnicama. Ponekad se može dogoditi da čovjek u danu unese bakra više nego što je

potrebno. Zdrav organizam će izbaciti višak bakra, no ljudi koji boluju od navedene bolesti nemaju tu sposobnost pa se bakar akumulira u organizmu od samoga rođenja.<sup>20</sup>

Bakar se u okolišu može pojaviti u povećanoj koncentraciji prirodnim putem ili pod utjecajem ljudske aktivnosti. Prirodni izvori bakra u okolišu su raspadajuća vegetacija, šumski požari, raspršivanje čestica iz mora, prašina nošena vjetrom, itd. Produkt povećane industrijske proizvodnje jest povećana količina bakra u okolišu. Onečišćenja bakrom najčešća su u blizini industrijskih postrojenja, rudnika, odlagališta otpada te kod proizvodnje drva, metala i fosfatnih goriva.<sup>27,28</sup>

Ispuštanjem vode koja sadrži bakar dolazi do nakupljanja mulja u rijekama koji ima povećanu koncentraciju bakra. Izgaranjem fosilnih goriva bakar se emitira u zrak, a djelovanjem atmosferilija dolazi na tlo i procjeđuje se u podzemne vode. Na taj način bakar dolazi u prirodne recipijente. Bakar se taloži u vodi ili se veže za čestice tla. Za ljudsko zdravlje su najopasniji topljivi bakrovi spojevi koji nastaju tretiranjem obradivih poljoprivrednih površina.<sup>27,28</sup>

## 1.5. METODE PROČIŠĆAVANJA OTPADNIH VODA

Otpadne vode mogu imati štetan utjecaj na vodeni i kopneni ekosustav, ali i na ljudsko zdravlje ukoliko se prije ispuštanja u prirodne recipijente ne pročiste. Pročišćavanje otpadnih voda podrazumijeva djelomično ili potpuno uklanjanje onečišćujućih tvari prije ispuštanja u okoliš. Koncentracija onečišćujućih tvari mora se svesti na vrijednost kojom ista neće više predstavljati opasnost za okoliš i ljudsko zdravlje. Postupci za pročišćavanje otpadnih voda mogu biti: biološki, kemijski, fizikalni i fizikalno-kemijski. Koji postupak će se koristiti ovisi o tome odakle dolazi otpadna voda koju je potrebno obraditi i mjestu ispusta obrađene otpadne vode.<sup>29</sup>

### 1.5.1. Fizikalni procesi pročišćavanja

Fizikalni procesi pročišćavanja obuhvaćaju: rešetanje, usitnjavanje, egalizaciju, miješanje, taloženje, flotaciju i filtriranje.<sup>30,31</sup>

- rešetanjem se odvajaju veći materijali (papir, lišće, granje, staklo, plastika, itd) pomoću sita ili rešetke u svrhu zaštite dijelova uređaja za pročišćavanje voda
- usitnjavanje je postupak koji se primjenjuje nakon rešetanja. Sav materijal koji je prošao kroz rešetku se usitnjava i poprima veličinu u rasponu od 3 do 8 mm. Ovaj postupak također ima veliku ulogu u zaštiti uređaja za pročišćavanje otpadnih voda
- egalizacija je postupak izjednačavanja osnovnih svojstava vode poput pH vrijednosti, mutnoće, boje, itd.
- miješanje se provodi u cilju održavanja stabilne suspenzije
- taloženje je metoda uklanjanja krutih tvari iz otpadne vode djelovanjem sile gravitacije
- flotacija je proces isplivavanja tvari na površinu tekućine pri čemu se iste mogu jednostavno ukloniti
- filtracija je metoda odvajanja krutih tvari od tekućine pomoću filtarskog sredstva.



### 1.5.2. Biološki procesi pročišćavanja

Biološki procesi pročišćavanja otpadnih voda podrazumijevaju aerobne i anaerobne postupke razgradnje organske tvari. Ono što se provodi jest uklanjanje organskog ugljika, smanjuje se količina hranjivih soli (fosfornih i dušikovih soli) i stabilizira se otpadni mulj.<sup>31</sup>

### 1.5.3. Kemijski procesi pročišćavanja

U kemijske procese pročišćavanja se ubrajaju sljedeći procesi:<sup>32-34</sup>

- precipitacija - metoda uklanjanja neželjenih tvari iz otpadne vode dodavanjem reagensa pri čemu ioni reagensa mijenjaju mjesto s nepoželjnim ionima u vodi. Postupak se koristi za omekšavanje vode, smanjenje alkaliteta i saliniteta, uklanjanje fluorida, fosfata te iona teških metala
- ionska izmjena - kemijski postupak obrade otpadne vode koja primjenjuje sposobnost određene tvari da ione iz vlastite molekule zamijeni ionima iz kapljevine. Ionski izmjenjivač je netopiva visokomolekulska tvar, odnosno smola, s pozitivnim ili negativnim nabojem koja izmjenjuje svoje ione s ionima iz kapljevine bez vidljivih fizikalnih promjena. S obzirom na kemijski sastav, ionski izmjenjivač može biti anorganski ili organski te prirodni ili sintetski. S obzirom na funkcijsku skupinu izmjenjivač može biti anionskog ili kationskog tipa, dok s obzirom na vanjski oblik, smole mogu biti u obliku kuglica, cijevi, vlakana ili membrana. Zahtjevi za određeni stupanj pročišćavanja vode mogu biti različiti, a u skladu s time koristi se jedna vrsta ionske smole ili kombinacija više njih. Nakon zasićenja ionske mase provodi se postupak regeneracije ionskog izmjenjivača
- oksidacija i redukcija - primjenjuju se u procesu dezinfekcije vode za piće, uklanjanje boje i mirisa, uklanjanje željeza i mangana, smanjenje BPK<sub>5</sub>\* vrijednosti i pri obradi industrijske otpadne vode. U tom slučaju kao oksidacijska sredstva koriste se klor, ozon, kisik i vodikov peroksid, a kao redukcijsko sredstvo šesterovalentni krom

---

\* BPK<sub>5</sub> (biokemijska potrošnja kisika nakon 5 dana) jest količina kisika potrebna za biološku razgradnju organskih tvari djelovanjem mikroorganizama pri 20 °C u trajanju od 5 dana, a izražava se pomoću mjerne jedinice mg O<sub>2</sub> L<sup>-1</sup> vode.

- neutralizacija - postupak korigiranja pH vrijednosti dodatkom kiseline ili lužine, u kojem se kiselim otpadnim vodama dodaje natrijeva lužina (NaOH), a lužnatim otpadnim vodama klorovodična kiselina (HCl)
- UV zračenjem nastaju slobodni radikali koji imaju visok stupanj razgradnje onečišćujućih tvari u otpadnoj vodi. U ovom slučaju organske tvari moraju imati sposobnost apsorbiranja svjetlosti za fotodisocijaciju. UV zračenje oštećuje DNA ili RNA stanice mikroorganizama pri čemu mikroorganizmi gube sposobnost razmnožavanja i dolazi do izumiranja populacije.

#### **1.5.4. Fizikalno - kemijski procesi pročišćavanja**

U fizikalno - kemijske procese pročišćavanja se ubrajaju:<sup>33</sup>

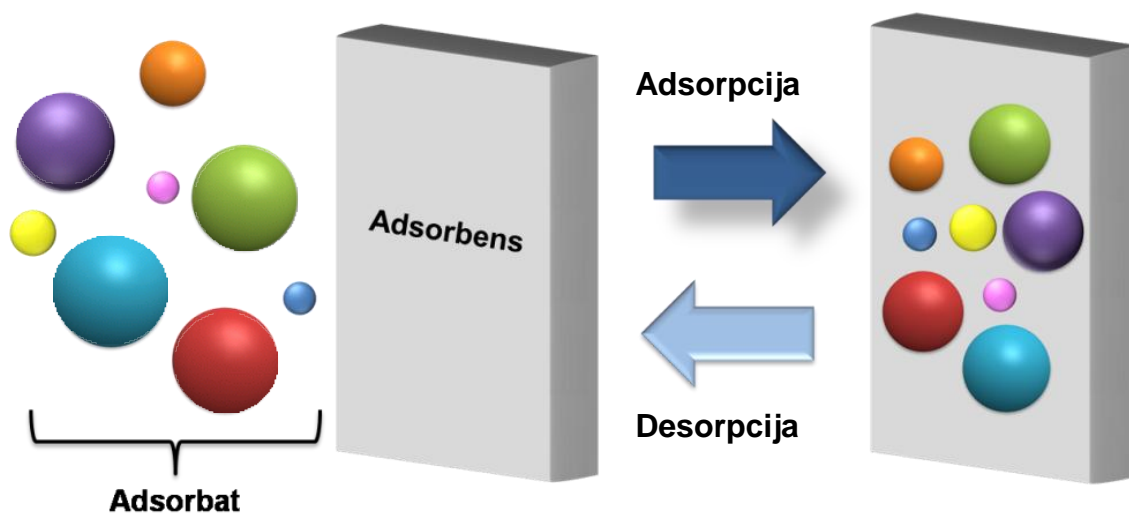
- membranski postupak - primjenjuje polupropusnu membranu za selektivno propuštanje određenih iona i molekula. Pokretačka sila procesa je razlika tlakova. Poznati membranski procesi su reverzna osmoza, nanofiltracija, ultrafiltracija, mikrofiltracija te elektrodijaliza. Velika mana je moguće začepeljivanje pora, a prevencija je moguća predobradom sirove vode i odabirom radnih uvjeta
- adsorpcija.

## 1.6. ADSORPCIJA

Adsorpcija je pojava kod koje se na čvrstoj površini između dviju faza nakuplja neka tvar u koncentraciji većoj nego što to biva u unutrašnjosti susjednih faza. U ovom slučaju tvar prelazi iz jedne faze na graničnu površinu druge faze, dok kod apsorpcije tvar prelazi iz jedne faze na graničnu površinu druge faze, ali i kroz nju gdje se jednolično raspoređuje.<sup>35</sup>

U nekoj literaturi se pojmovi adsorpcija i apsorpcija mogu pronaći pod zajedničkim nazivom "sorpcija", a primjenjuje se kada je teško definirati radi li se o apsorpciji ili adsorpciji.<sup>35</sup>

Čvrsta tvar na kojoj se odvija proces adsorpcije naziva se adsorbens, dok se adsorbatom naziva tvar koja se adsorbira na površinu adsorbensa.<sup>35</sup> Na slici 1.7. dana je shema procesa adsorpcije.



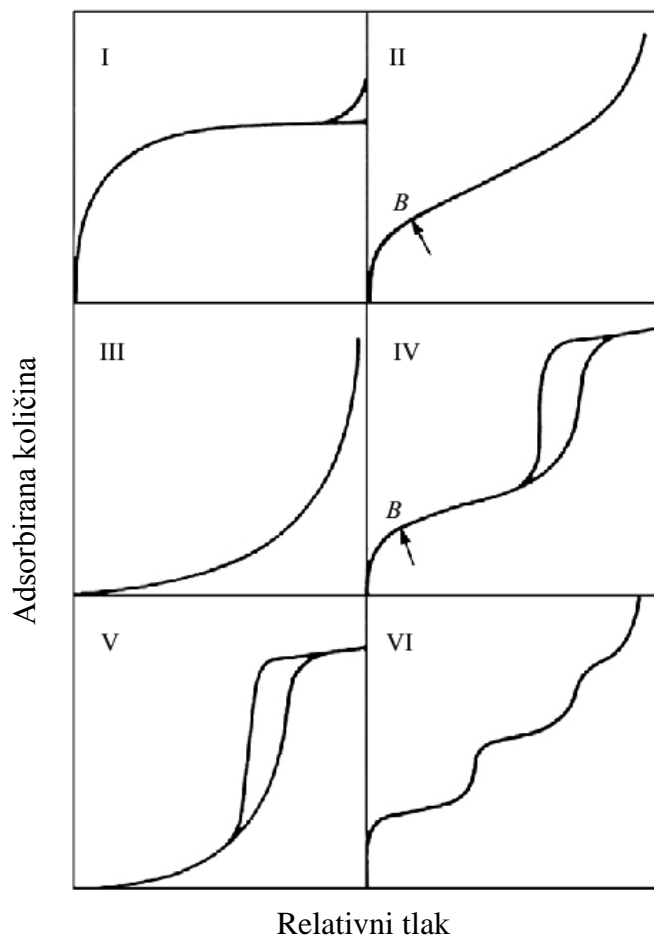
*Slika 1.7. Shema procesa adsorpcije<sup>36</sup>*

Fizikalna adsorpcija (fizisorpcija) i kemijska adsorpcija (kemisorpcija) su dva načina na koja se molekula iz fluida može vezati na površinu čvrstog tijela. Kada se molekule iz fluida na površini adsorbensa drže van der Waalsovima silama tada se radi o fizikalnoj adsorpciji, a u slučaju kemijske adsorpcije molekule iz fluida reagiraju s adsorbensom i daju novi kemijski spoj. U procesu fizikalne adsorpcije stvara se veća količina topline u odnosu na kemijsku adsorpciju. Fizikalna adsorpcija je brža u odnosu na kemijsku adsorpciju zbog velike energije aktivacije. Iz istog razloga je fizikalna adsorpcija uvijek reverzibilna. Fizikalno adsorbirane molekule fluida mogu se smanjenjem parametara,

poput tlaka i temperature, desorbirati tj. ukloniti s površine adsorbensa. Kemijski adsorbiranim molekulama je za desorpciju potrebno dovesti energiju aktivacije i povećati temperaturu.<sup>35</sup>

Proces adsorpcije se odvija do uspostave ravnoteže. To je maksimalna količina tvari koja se može vezati na površini određene količine adsorbensa, a ta količina ovisi o prirodi adsorbensa, temperaturi te koncentraciji (ako se provodi izdvajanje iz kapljevite faze) i tlaku (ako se radi o izdvajanju iz plinske faze).<sup>35</sup>

Ravnotežna vrijednost se mijenja ovisno o tlaku i temperaturi odabranog fluida pa se ista određuje eksperimentalno. Eksperimentalnim postupkom određuje se promjena tlaka ili koncentracije odabranog fluida kada isti dođe u kontakt s nekim adsorbensom na različitim temperaturama s različitim početnim vrijednostima koncentracije i tlakova. Dobivene vrijednosti prikazuju se adsorpcijskim izotermama. Adsorpcijske izoterme prikazuju promjenu količine tvari pri stalnoj temperaturi i različitim tlakovima i koncentracijama.<sup>37</sup> Na slici 1.8. dan je prikaz adsorpcijskih izotermi.



*Slika 1.8. Prikaz adsorpcijskih izotermi*<sup>38</sup>

Adsorpcijske izoterme prikazuju odnos adsorbirane količine i ravnoteže relativnog tlaka<sup>37</sup>:

- Tip I: adsorbirana količina molekula približava se najvećoj mogućoj vrijednosti što je vidljivo kod mikroporoznih krutina s malim vanjskim površinama (npr. aktivni ugljen)
- Tip II: tipična za neporozne adsorbense ili adsorbense s velikim porama (točka B označava prijelaz iz monoslojne u višeslojnu adsorpciju)
- Tip III: neporozan adsorbens ili makroporozan sa slabom interakcijom (nema jasan prijelaz monoslojne u višeslojnu adsorpciju)
- Tip IV: ponaša se kao izoterma tipa II, ali se javlja histerezna petlja zbog kapilarne kondenzacije u mezoporama i ograničene adsorpcije u rasponu visokih tlakova
- Tip V: slična izoterma tipa III, javlja se kod poroznih adsorbensa i interakcija adsorbensa i adsorbata je mala
- Tip VI: stepenasta, višeslojna adsorpcija na jednolikim neporoznim površinama; svaka stepenica predstavlja kapacitet monoslojne adsorpcije za svaki sloj. Točka infleksije predstavlja količinu tvari potrebnu za formiranje monomolekulskog sloja na površini adsorbensa iz čega se dobije podatak o površini.

## 1.7. ADSORBENSI

Adsorbensi su tvari na čiju se površinu veže, odnosno adsorbira neka tvar (adsorbat), a zbog velike poroznosti karakterizira ih velika površina po jedinici mase ili volumena materijala. Površina adsorbensa se može dodatno povećati usitnjavanjem materijala. Kada se provodi izdvajanje određene tvari iz plinske faze, plinska smjesa se propušta kroz sloj adsorbensa koji miruje ili se kreće prema plinskoj fazi.<sup>35</sup>

Prilikom izdvajanja neke komponente iz tekuće faze ono se provodi na način da tekuća smjesa struji preko zrna adsorbensa koji miruje. Obzirom na navedeno, postoje različiti adsorbensi koji su pogodni samo za izdvajanje iz plinske faze i oni koji su pogodni za izdvajanje iz tekuće faze.<sup>35</sup>

Primjerice, silika gel je dobar adsorbens za vodenu paru, a loš za adsorpciju ugljikovodika. Kod aktivnog ugljena situacija je obrnuta.<sup>35</sup>

Karakteristike dobrog adsorbensa: za izdvajanje komponenta iz tekuće faze pore adsorbensa moraju biti šire i veće u odnosu na adsorbense koji se primjenjuju kod izdvajanja iz plinske faze. Mora biti visoke mehaničke čvrstoće i tvrdoće kako se ne bi drobio i habao.<sup>35</sup>

Tehnički važni adsorbensi: glini slični materijali koji sadrže montmorilonit (nisu plastični materijali poput gline, a u odnosu na čisti montmorilonit ne bubre), aktivne gline koje svojstvo adsorbiranja dobivaju nakon što se obrade, aktivni ugljen, koštani ugljen, silika gel, aktivirani aluminijski oksid i aktivirani boksit, magnezijev oksid, zeoliti (molekularna sita).<sup>35</sup>

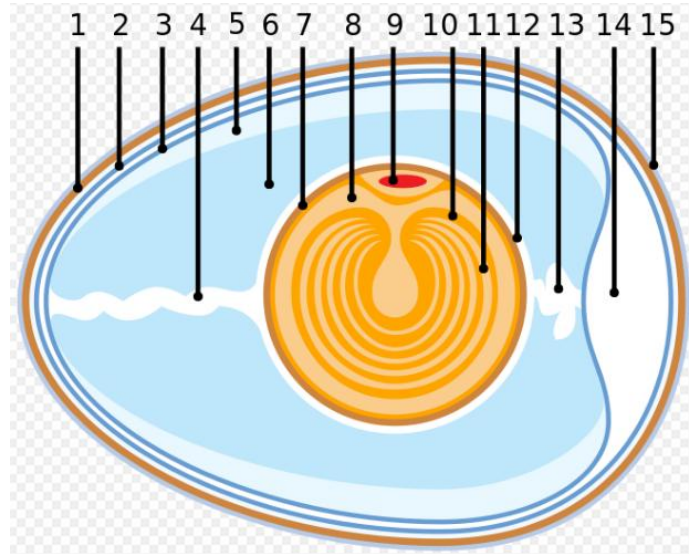
Osim anorganskih i sintetskih materijala, znanstvena istraživanja su pokazala kako otpadni materijal iz poljoprivrede može poslužiti kao mogući adsorbens za uklanjanje teških metala i organskih tvari.<sup>39</sup>

### 1.7.1. Ljuske jaja kao adsorbens

Velika potrošnja kokošnjih jaja u svijetu rezultira velikom količinom otpada što se odnosi na ljuske jaja. Takva vrsta otpada dominantna je u pekarama, slastičarnama, pogonima za preradu hrane i slično. Prema istraživanjima iz 2002. godine dobiveni su podatci koji ukazuju da se u odnosu na ukupnu količinu ljuski jaja kao otpada 27 % koristi kao gnojivo, 21 % kao sastojak u hrani za životinje, 26 % se odlaže na deponij i ostatak ima neki drugi način primjene.

Navedeni tip otpada prvo se pokušao reducirati proizvodnjom kolagena i biodizela što u konačnici nije bilo ekonomski isplativo. Daljnjim pokušajima iskorištavanja otpada kao potencijalne sirovine utvrđeno je da su ljuske jaja i membrana istih netoksičan i široko primijenjiv materijal kao adsorbens.<sup>6</sup>

Glavni dijelovi jajeta su: žumanjak, bjelanjak, membrana i ljuska kao čvrsti zaštitni sloj.<sup>40</sup> Na slici 1.9. nalazi se prikazana cjelovita struktura jajeta.



*Slika 1.9. Jaje predstavlja rani stadij samostalnog razvoja novog živog bića, a sastoji se od:*<sup>40</sup>

1. ljuska od kalcijevog karbonata
2. membrana ispod ljuske
3. membrana bjelanjka
4. helaza-pupčana vrpca
5. vanjski tekući bjelanjak
6. gusti (želatinozni) bjelanjak
7. unutarnji tekući bjelanjak
8. tvorbeni dio žumanjka
9. blastoderm-klicna pjega
10. žuti žumanjak
11. bijeli žumanjak
12. unutrašnji albumen (unutrašnji dio bjelanjka)
13. helaza-pupčana vrpca
14. zračna komora
15. kutikula

Žumanjak jajeta je disperzija proteina i lipida u vodenoj fazi, a bjelanjak (albumen) je bistra bijela tekućina koja štiti žumanjak od mikroorganizama i osigurava hranu za potencijalni embrij. Ono što predstavlja predmet istraživanja ovog rada jesu ljuska jajeta i membrana ljuske jajeta. Naime, ljuska jajeta predstavlja čvrsti zaštitni pokrov jajeta i sastoji se od tri dijela: kutikule, spužvastog sloja kalcijeva karbonata i unutarnjeg sloja. Ljuska jaja sastoji se od karbonata, sulfata, fosfata, kalcija, magnezija i organskih tvari. Natrij, kalij, mangan, željezo, bakar i stroncij su elementi koji se nalaze u tragovima. Najdominantniji je u sastavu kalcijev karbonat sa 94 %, slijede organske tvari sa 4 % i na kraju kalcijev fosfat i magnezijev karbonat svaki sa 1 %.<sup>41</sup>

Membrana ljuske jajeta sastoji se od dva dijela: unutarnje i vanjske membrane. Vanjska membrana prijanja uz samu ljusku jajeta, dok unutarnja okružuje tekućinu jajeta. Navedene dvije membrane razdvajaju se na većem kraju jajeta i čine "zračnu komoru". Membrana ljuske jajeta je odgovorna za dobra adsorpcijska svojstva jer je to prirodan, amorfan biomaterijal s isprepletenom strukturom vlakana koja su u vodi netopiva i stabilna.<sup>41</sup>

Sastav koji definira navedenu strukturu jest: 60 % proteina (kolagen, glukozamin, hondroitin i hijaluronska kiselina) te anorganske komponente poput kalcija, silicija, cinka i magnezija u manjim količinama. Površina membrane je pozitivno nabijena zbog bočnih lanaca aminokiselina pri čemu funkcijske skupine, poput amino (-NH<sub>2</sub>), karboksil (-COOH), tiol (-SH), hidroksil (-OH), amid (-CONH<sub>2</sub>), reagiraju s kemijskim vrstama prisutnim u albumenu.<sup>41</sup>

Analizom površinske strukture ljuske jajeta i membrane ljuske jajeta dobiven je rezultat koji potvrđuje da je analizirani materijal dobar potencijalni adsorbens i može se koristiti za uklanjanje opasnih organskih i anorganskih tvari i smanjenje opterećenja na odlagalištima otpada.<sup>41</sup>

Naime, za dobra adsorpcijska svojstva zaslužna je porozna struktura jajeta jer ljuska jajeta ima na tisuće sićušnih pora kroz koje ulaze i izlaze plinovi.<sup>41</sup>



## **2. EKSPERIMENTALNI DIO**

## 2.1. MATERIJALI

U eksperimentalnom dijelu rada korišteni su sljedeći materijali:

- ljuske jaja promjera čestica manjeg od 0,250  $\mu\text{m}$  (slika 2.1.).



*Slika 2.1. Usitnjene ljuske jaja*

- Bakrov(II) klorid dihidrat:  $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ . Proizvođač Kemika (slika 2.2.).



*Slika 2.2. Bakrov(II) klorid dihidrat*

## 2.2. INSTRUMENTI

- Tehnička vaga Kern KB 3600-2N, Kern & Sohn GmbH, Balingen, Njemačka (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 25 (slika 2.5.).



*Slika 2.5. Spektrofotometar Perkin Elmer Lambda 25*

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



*Slika 2.6. FTIR IRAffinity-1 Shimadzu*

- pH metar Schott handylab pH/LF 12 (slika 2.7.).



*Slika 2.7. pH metar*

### 2.3. PROVEDBA EKSPERIMENTA

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

Vodne otopine bakrovih iona željenih koncentracija (2,876  $\text{mmol dm}^{-3}$ , 5,415  $\text{mmol dm}^{-3}$ , 8,200  $\text{mmol dm}^{-3}$ , 11,091  $\text{mmol dm}^{-3}$  te 14,524  $\text{mmol dm}^{-3}$ ) pripremljene su otapanjem  $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  u demineraliziranoj vodi. Navedene otopine predstavljaju izvor teškog metala.

U šaržne reaktore dodan je 1 g prethodno izvaganog uzorka usitnjenih ljuski jaja te 0,200  $\text{dm}^{-3}$  vodene otopine teškog metala (slika 2.8.).



*Slika 2.8. Reaktori s uzorcima*

Miješanje je provedeno u vodenoj kupelji s trešnjom pri stalnoj temperaturi od 308 K i brzini okretaja od 200  $\text{okr min}^{-1}$  u periodu od tjedan dana. Svakih 24 sata uzet je uzorak kako bi se vidjelo je li se uspostavila ravnoteža.

Nakon uzorkovanja, uzorak se filtrirao kako bi mu se izmjerila koncentracija. Mjerenje ravnotežne koncentracije bakrovih iona provedeno je pomoću UV/VIS spektrofotometra pri valnoj duljini od 815 nm.

Adsorbens, u ovom slučaju, ljuske jaja, su snimljene primjenom infracrvene spektroskopije KBr tehnikom kako bi se procijenio utjecaj procesa adsorpcije na strukturu ljuski jaja u području valnih brojeva 4000 - 450  $\text{cm}^{-1}$ .

### **2.3.1. Količina adsorbiranih bakrovih iona na ljuskama jaja i učinkovitost adsorpcije**

Količina adsorbiranih bakrovih iona na ljuskama 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,  $\text{mmol dm}^{-3}$

$c_e$  – ravnotežna koncentracija bakrovih iona u otopini,  $\text{mmol dm}^{-3}$

$V$  – volumen otopine,  $\text{dm}^3$

$m$  – masa ljuski jaja, g.

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

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

### **2.3.2. Obrada rezultata**

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

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



### 3.1. ODREĐIVANJE POČETNE KONCENTRACIJE I KONCENTRACIJE BAKROVIH IONA U OTOPINI NAKON USPOSTAVE RAVNOTEŽE

Početne koncentracije bakrovog(II) klorida dihidrata,  $c_0$ , kao i koncentracije bakrovih iona,  $c_e$ , u ravnotežnim otopinama izmjerene su mjerenjem na UV/VIS spektrofotometru pri valnoj duljini od 815 nm te su prikazane u tablici 3.1.

### 3.2. ODREĐIVANJE KOLIČINE BAKROVIH IONA ADSORBIRANIH NA LJUSKAMA JAJA TE UČINKOVITOSTI ADSORPCIJE

Količina bakrovih iona adsorbiranih na ljuskama jaja kao adsorbensu se računa prema jednadžbi 2.1. dok su u tablici 3.1. prikazani eksperimentalni podatci za svaku otopinu: početne koncentracije bakrovih iona ( $c_0$ ), ravnotežne koncentracije bakrovih iona ( $c_e$ ) te količina bakrovih iona adsorbirana na ljuskama jaja ( $q_e$ ). Eksperimentalni podatci su dobiveni pri temperaturi od 308 K, brzini okretaja od 200 okr  $\text{min}^{-1}$  i trajanju od 7 dana. Na slici 3.1. je prikazana ovisnost ravnotežne količine adsorbiranih bakrovih iona ( $q_e$ ) na ljuskama jaja o ravnotežnoj koncentraciji bakrovih iona u otopini ( $c_e$ ).

**Tablica 3.1.** Eksperimentalni podatci dobiveni pri 308 K, 200 okr  $\text{min}^{-1}$  i  $t = 7$  dana

$c_0$ ( $\text{mmol dm}^{-3}$ )	2,876	5,415	8,200	11,091	14,524
$c_e$ ( $\text{mmol dm}^{-3}$ )	< GD	0,485	0,383	0,473	0,384
$q_e$ ( $\text{mmol g}^{-1}$ )	0,575	0,986	1,563	2,124	2,828
Učinkovitost adsorpcije (%)	100	91,044	95,328	95,734	97,354

gdje je:

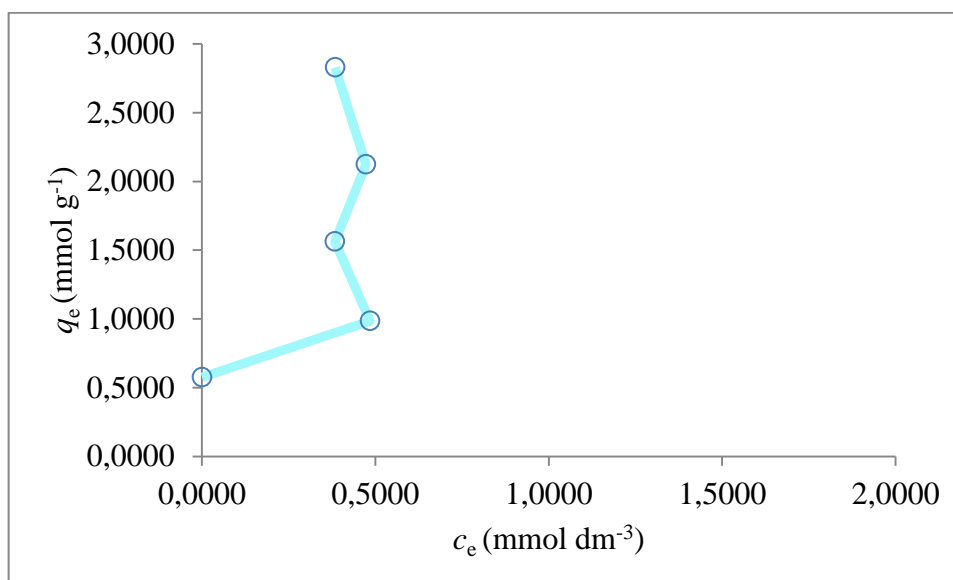
GD - granica detekcije

Sagledavanjem rezultata prikazanih u tablici 3.1. uočava se kako se količina adsorbiranih bakrovih iona  $q_e$  na ljuskama jaja mijenja s promjenom početne koncentracije bakrovih iona koje je potrebno ukloniti.

Pri najnižoj početnoj koncentraciji je ravnotežna koncentracija bakrovih iona u otopini ispod vrijednosti granice detekcije pa se može pretpostaviti kako su se uklonili svi bakrovi ioni iz vodene otopine.

U otopini gdje je početna koncentracija bakrovih iona najniža, količina adsorbiranog bakra je najmanja, a u otopini gdje je koncentracija bakrovih iona najviša, količina adsorbiranog bakra na ljuskama jaja je najveća. S porastom koncentracije bakrovih iona u otopini raste količina adsorbiranog bakra na ljuskama jaja, odnosno raste učinkovitost adsorpcije.

Iz dobivenih podataka uočava se kako je učinkovitost adsorpcije za sve početne koncentracije vodene otopine bakrovog(II) klorida dihidrata vrlo zadovoljavajuća te je iznad 90 %.



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

Analizom grafičkog prikaza na slici 3.1. može se uočiti kako se količina bakra adsorbiranog na ljuskama jaja povećava s porastom početne koncentracije vodene otopine bakrovog(II) klorida dihidrata, ali se nalazi u uskom području ravnotežnih koncentracija istih. Iz navedenog proizlazi da su ljuske jaja veoma dobar adsorbens za izdvajanje bakra kao teškog metala iz vodenih otopina, štoviše, porastom početne koncentracije vodene otopine bakra, raste i učinkovitost adsorpcije (Tablica 3.1.).

### 3.3. USPOREDBA pH VRIJEDNOSTI OTOPINA PRIJE I NAKON PROCESA ADSORPCIJE

U tablici 3.2. su prikazane izmjerene pH vrijednosti otopina prije i nakon procesa adsorpcije bakrovih iona na ljuskama jaja.

*Tablica 3.2. pH vrijednosti otopine prije i nakon procesa adsorpcije bakrovih iona na ljuskama jaja*

Koncentracija ( $\text{mmol dm}^{-3}$ )	pH <sub>0</sub>	pH <sub>e</sub>
2,876	5,31	6,21
5,415	5,01	6,52
8,200	4,81	6,63
11,091	4,72	6,40
14,524	4,64	6,34

gdje je:

pH<sub>0</sub> - pH vrijednost otopine prije procesa adsorpcije

pH<sub>e</sub> - pH vrijednost otopine nakon procesa adsorpcije

S obzirom na izmjerene pH vrijednosti prije i nakon procesa adsorpcije bakrovih iona na ljuskama jaja, a koje su prikazane u tablici 3.2., evidentno je kako je došlo do porasta pH vrijednosti nakon procesa adsorpcije. Vrijednosti početnih otopina su se kretale od pH = 5,31 do pH = 4,64, odnosno s porastom početne koncentracije vodenih otopina bakrovih iona pH vrijednost je opadala prema nižim vrijednostima. Navedene pH vrijednosti svrstavaju početne vodene otopine bakrovih iona u umjereno kisele otopine. Nakon uspostave ravnoteže došlo je do porasta pH vrijednosti ravnotežnih otopina bakrovih iona na vrijednosti koje se približavaju neutralnim pH vrijednostima iz čega se može zaključiti kako takva otopina ne bi smjela štetno utjecati na recipijent u koji bi se mogla ispustiti. Također, izmjerene vrijednosti potvrđuju da je došlo do procesa adsorpcije bakra na ljuskama jaja.

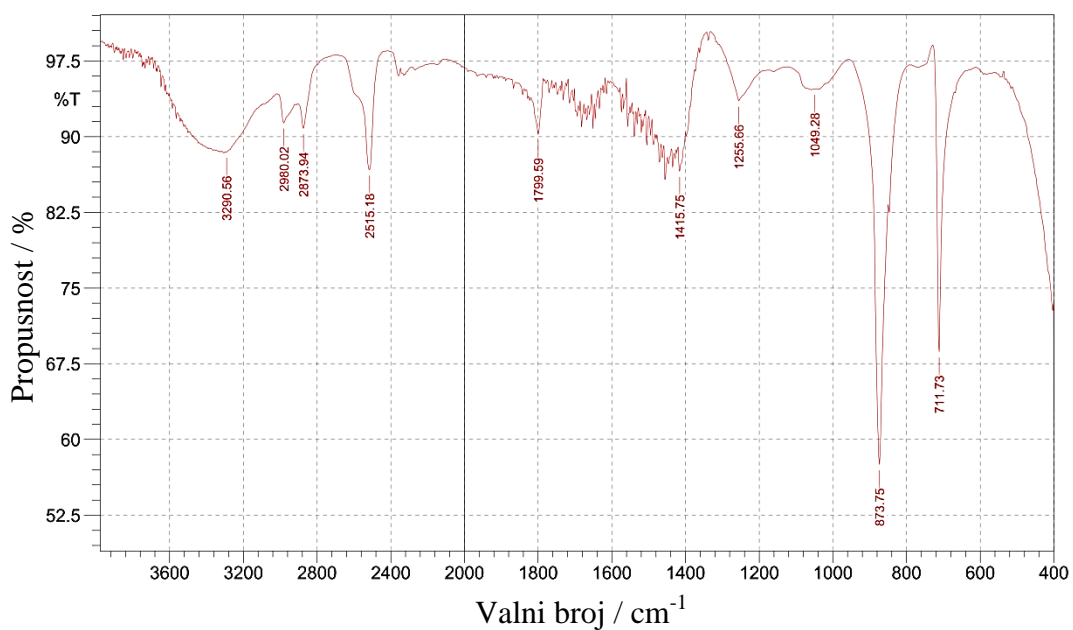
### 3.4. FTIR ANALIZA LJUSKE JAJA

Na slici 3.2. prikazani su uzorci ljuski jaja na koje je adsorbiran bakar iz najniže i najviše odabrane početne koncentracije bakrovog(II) klorida dihidrata.

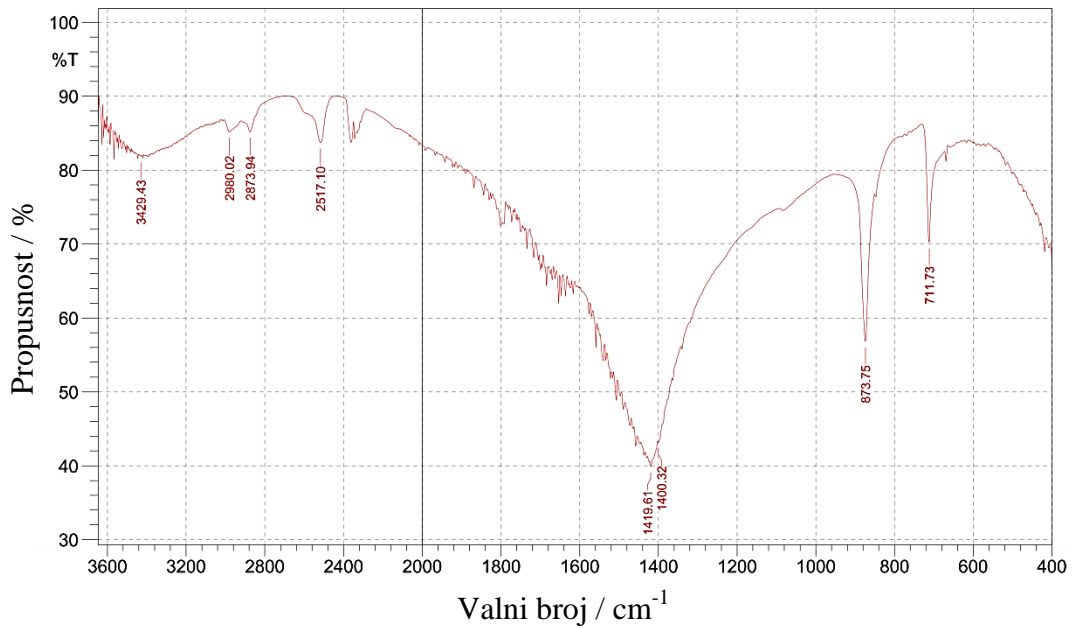
Na slici 3.3. je prikazan FTIR spektar ljuske jaja prije adsorpcije, dok je na slikama 3.4. i 3.5. prikazan FTIR spektar ljuske jaja nakon adsorpcije najniže i najviše odabrane početne koncentracije bakrovog(II) klorida dihidrata ( $2,876 \text{ mmol dm}^{-3}$ ;  $14,524 \text{ mmol dm}^{-3}$ ).



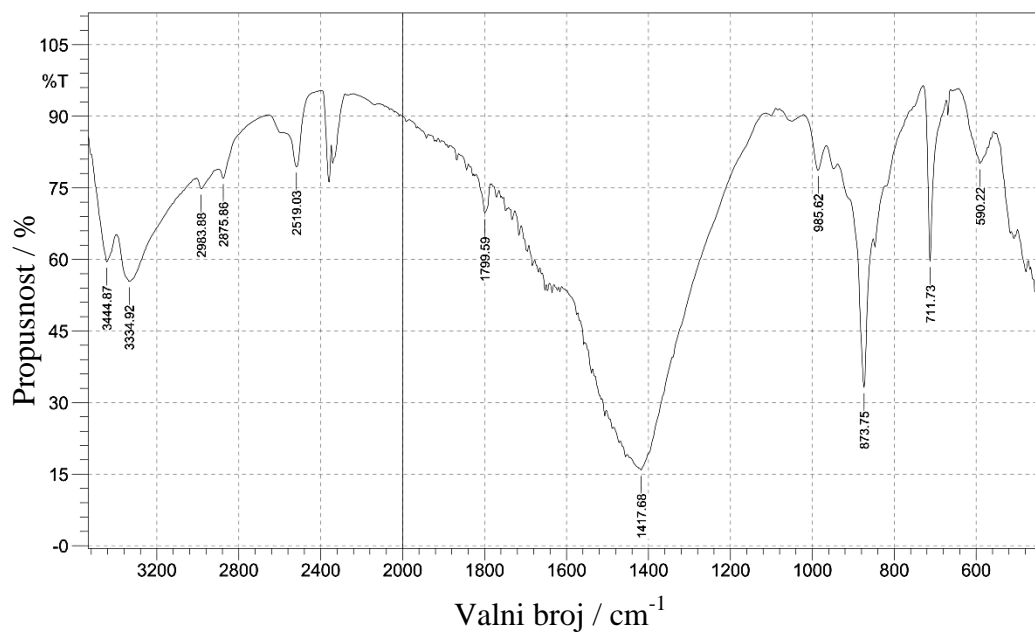
*Slika 3.2. Usporedba osušenih uzoraka adsorbensa (ljuski jaja) nakon provedene adsorpcije bakra iz vodene otopine  $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  najniže i najviše koncentracije*



*Slika 3.3. FTIR spektrogram ljuske jaja prije adsorpcije*



*Slika 3.4. FTIR spektrogram ljuske jaja nakon adsorpcije bakra iz vodene otopine bakrovih iona koncentracije 2,876 mmol dm<sup>-3</sup>*



*Slika 3.5. FTIR spektrogram ljuske jaja nakon adsorpcije bakra iz vodene otopine bakrovih iona koncentracije 14,524 mmol dm<sup>-3</sup>*

Analizom FTIR spektara ljuski jaja, prije i nakon adsorpcije uočene su zajedničke vrpce karakteristične za ljusku jaja, a to su:

- Fermijev rezonantni dublet vrpce u području  $\sim 3600 - 3000 \text{ cm}^{-1}$  s maksimumom pri  $\sim 3290 \text{ cm}^{-1}$ . Navedena vrpca, označena kao amid A, posljedica je istezanja N–H veze u rezonanciji s prvim višim tonom amida II.<sup>42</sup>
- vibracijske vrpce na  $\sim 2980 \text{ cm}^{-1}$  i  $\sim 2873 \text{ cm}^{-1}$  (vibracijske vrpce koje se pripisuju asimetričnom i simetričnom istezanju C–H veza metilenskih i metilnih skupina)<sup>43</sup>
- vibracijske vrpce na  $\sim 2515 \text{ cm}^{-1}$ ,  $\sim 873 \text{ cm}^{-1}$ ,  $\sim 711 \text{ cm}^{-1}$  koje upućuju na prisutnost kalcijevog karbonata<sup>44,45</sup>
- vibracijska vrpca na  $\sim 1415 \text{ cm}^{-1}$  ukazuje na prisutnost karbonatnih minerala unutar strukture ljuske jaja.<sup>46</sup>

Pojedine vrpce, koje su postojale na ljuskama jaja prije adsorpcije, su nestale nakon procesa adsorpcije, dok su se na ljuskama nakon adsorpcije pojavile neke nove vrpce što ukazuje na to da je došlo do promjena u strukturi ljuske jaja:

- vibracijska vrpca na  $\sim 1049 \text{ cm}^{-1}$  koja se odnosi na vibracije istezanja  $\text{–C=C}$  veze, C=O veze karboksilne skupine te C–O veze<sup>44</sup>
- vibracijske vrpce na  $\sim 1799 \text{ cm}^{-1}$  i  $\sim 1255 \text{ cm}^{-1}$  koje se u literaturi označavaju kao amid I, amid II i amid III vibracije.<sup>43</sup>
- kod ljuski jaja nakon procesa adsorpcije najviše početne koncentracije bakra iz vodene otopine bakrovog(II) klorida dihidrata uočena je pojava dviju novih vibracijskih vrpce: na  $\sim 985 \text{ cm}^{-1}$ , a koja odgovara  $\text{–CH=CH–}$  povezivanju unutar strukture te vibracijska vrpca na  $\sim 590 \text{ cm}^{-1}$  koja odgovara stvaranju CuO.<sup>47,48</sup>

## **4. ZAKLJUČAK**

Ispitana je adsorpcija bakrovih iona iz otopina bakrovog(II) klorida dihidrata, različitih početnih koncentracija ( $2,876 \text{ mmol dm}^{-3}$ ,  $5,415 \text{ mmol dm}^{-3}$ ,  $8,200 \text{ mmol dm}^{-3}$ ,  $11,091 \text{ mmol dm}^{-3}$  te  $14,524 \text{ mmol dm}^{-3}$ ) na ljuskama jaja u šaržnom reaktoru pri ravnotežnim uvjetima: temperatura od  $308 \text{ K}$ , brzina okretaja od  $200 \text{ okr min}^{-1}$  i trajanje od 7 dana.

Na temelju eksperimentalnih i izračunatih podataka može se zaključiti:

- Količina adsorbiranih bakrovih iona  $q_e$  na ljuskama jaja raste s porastom početne koncentracije bakrovih iona te postiže najvišu vrijednost pri najvišoj odabranoj početnoj koncentraciji  $\text{CuCl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$  ( $q_e = 2,828 \text{ mmol g}^{-1}$ ).
- S porastom početne koncentracije bakrovih iona u otopini raste i učinkovitost adsorpcije te je za sve otopine dobivena vrijednost veća od 90 %. Najviša dobivena vrijednost učinkovitosti adsorpcije iznosi 97,354 % koja je dobivena pri najvišoj početnoj koncentraciji vodene otopine bakrovog(II) klorida dihidrata,  $c_0 = 14,524 \text{ mmol dm}^{-3}$ .
- pH vrijednosti otopina prije procesa adsorpcije, koje su opadale s porastom početne koncentracije vodene otopine bakrovog(II) klorida, su se nakon procesa adsorpcije ustalile blizu vrijednostima koje odgovaraju pH neutralnom području te se kreću u rasponu od 6,21 do 6,63.
- FTIR spektrogrami upućuju na pomak karakterističnih vrpca prema višim valnim brojevima što ukazuje na promjenu strukture, odnosno interakciju koja je posljedica adsorpcije bakrovih iona na ljuskama jaja.
- Iz navedenog proizlazi da su ljuske jaja veoma dobar adsorbens za izdvajanje bakra kao teškog metala iz vodenih otopina.



## **5. LITERATURA**

1. URL: <http://www.zzjzpgz.hr/nzl/22/voda.htm> (30.7.2019)
2. URL: <https://www.enu.hr/gradani/info-edu/usteda-vode/> (30.7.2019)
3. URL: [https://www.ucg.ac.me/skladiste/blog\\_13190/objava\\_19716/fajlovi/10\\_ProciscavanjeOtpadneVode.pdf](https://www.ucg.ac.me/skladiste/blog_13190/objava_19716/fajlovi/10_ProciscavanjeOtpadneVode.pdf) (26.7.2019)
4. *K. Andlar*, Metode uklanjanja teških metala iz otpadnih voda, Diplomski rad, Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije, Zagreb (2016) str. 14–19.
5. *R. Ahmad, R. Kumar, S. Haseeb*, Adsorption of  $\text{Cu}^{2+}$  from aqueous solution onto iron oxide coated eggshell powder: Evaluation of equilibrium, isotherms, kinetics, and regeneration capacity, *Arab. J. Chem.* **5** (2012) 353–359.
6. *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.
7. URL: [https://ec.europa.eu/environment/water/water-drink/legislation\\_en.html](https://ec.europa.eu/environment/water/water-drink/legislation_en.html) (27.7.2019)
8. URL: <https://vodaizvorzivota.weebly.com/vrste-voda.html> (27.7.2019)
9. URL: <https://vodaizvorzivota.weebly.com/kru381enje-vode-u-prirodi.html> (27.7.2019)
10. URL: <https://www.zzjzdnz.hr/hr/sluzbe/zdravstvena-ekologija/odjel-za-vode> (27.7.2019)
11. *V. Jendričko*, Pročišćavanje otpadnih voda, Završni rad, Odjel sigurnosti i zaštite Veleučilišta u Karlovcu, Karlovac (2015) str. 4–12.
12. *M. Perušina*, Značajke i obrada industrijskih otpadnih voda, Završni rad, Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije, Zagreb (2010) str. 2.
13. URL: <https://www.aquaphor.com.hr/cista-voda/filtriranje/koji-su-najcesci-uzroci-zagadenja-vode> (29.7.2019)
14. *I. Banić*, Obrada i zbrinjavanje mulja s uređaja za pročišćavanje otpadnih voda, Završni rad, Istarsko veleučilište - Università Istriana di scienze applicate, Pula (2017) str. 16–22.
15. *N. Črnek*, Onečišćenje i zaštita voda, Završni rad, Odjel sigurnosti i zaštite Veleučilišta u Karlovcu, Karlovac (2018) str. 21–25.
16. URL: <https://www.crystarfiltration.saint-gobain.com/water-waste-water/industrial-waste-water> (30.7.2019.)
17. URL: <https://study.com/academy/lesson/heavy-metals-definition-examples.html> (30.7.2019.)

18. URL: <https://www.intechopen.com/books/heavy-metals/introductory-chapter-introducing-heavy-metals> (27.7.2019.)
19. URL: <https://www.sciencedirect.com/topics/chemistry/heavy-metal> (27.7.2019)
20. *T. Sofilić*, Ekotoksikologija, Metalurški fakultet Sveučilišta u Zagrebu, Zagreb (2014) str.16–17.
21. URL: <https://www.sciencedirect.com/topics/chemistry/heavy-metal> (27.7.2019.)
22. URL: <https://epi.dph.ncdhhs.gov/oe/docs/HeavyMetalsInfo.pdf> (27.7.2019)
23. URL: [https://en.wikipedia.org/wiki/Heavy\\_metals](https://en.wikipedia.org/wiki/Heavy_metals) (26.7.2019)
24. URL: <https://www.periodni.com/hr/cu.html> (26.7.2019.)
25. URL: [https://hr.wikipedia.org/wiki/Bakar\\_\(element\)](https://hr.wikipedia.org/wiki/Bakar_(element)) (26.7.2019.)
26. URL: <http://www.dijeta.co/bakar/> (30.7.2019.)
27. URL: <http://hubpp.mef.hr/o-bolestima/wilsonova-bolest/> (30.7.2019)
28. URL: <https://www.lenntech.com/periodic/elements/cu.htm> (26.7.2019.)
29. *A. P. Kovač*, Ponovna upotreba komunalne otpadne vode, Završni rad, Prehrambeno-biotehnološki fakultet, Zagreb (2018) str. 5.
30. URL: <https://www.kcvode.hr/postrojenje/> (27.7.2019.)
31. *L. Klemar*, Obrada otpadnih muljeva iz procesa pročišćavanja otpadnih voda, Završni rad, Metalurški fakultet, Zagreb (2018) str.5–6.
32. URL: [https://hr.wikipedia.org/wiki/Ionska\\_izmjena](https://hr.wikipedia.org/wiki/Ionska_izmjena) (1.8.2019.)
33. *S. Lenček*, Primjena adsorpcijskih materijala u obradi industrijske otpadne vode, Diplomski rad, Geotehnički fakultet, Zagreb (2012) str. 4–7; 11–13.
34. URL: <https://www.bor-plastika.hr/uv-dezinfekcija-vode/> (8.8.2019.)
35. <http://tehnika.lzmk.hr/tehnickaenciklopedija/adsorpcija.pdf>
36. *I. Gavranović*, Uklanjanje Cu(II) iona iz vodenih otopina primjenom otpadne sačme, Završni rad, Metalurški fakultet, Zagreb (2017) str. 8.
37. *L. Katić*, Adsorpcijske izoterme, Završni rad, Prehrambeno-tehnološki fakultet, Osijek (2016) str. 11–12.
38. URL: [https://www.researchgate.net/figure/Different-types-of-physisorption-isotherms-as-observed-for-different-adsorbents-Type-I\\_fig7\\_301365729](https://www.researchgate.net/figure/Different-types-of-physisorption-isotherms-as-observed-for-different-adsorbents-Type-I_fig7_301365729) (26.7.2019.)
39. *M. A. Abdel-Khalek, M. K. Abdel Rahman, A. A. Francis*, Exploring the adsorption behavior of cationic and anionic dyes on industrial waste shells of egg, *J. Environ. Chem. Eng.* **5** (2017) 319–327.
40. URL: <https://hr.wikipedia.org/wiki/Jaje> (27.7.2019)
41. URL: <https://www.compoundchem.com/2016/03/26/eggs/> (30.7.2019)

42. *P. Garidel, S. Heidrun*, Fourier-transform midinfrared spectroscopy for analysis and screening of liquid protein formulations, *BioProcess Int.* **4** (2006) 48–55.
43. *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.
44. *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.
45. *M. A. Legodi, D. de. Waal, J. H. Potgieter, S. S. Potgieter*, Technical note rapid determination of CaCO<sub>3</sub> in mixtures utilising FT-IR spectroscopy, *Min. Eng.* **14** (2001) 1107–1111.
46. *J. Carvalho, J. Araujo, F. Castro*, Alternative Low-cost Adsorbent for Water and Wastewater Decontamination Derived from Eggshell Waste: An Overview, *Waste Biomass Valor.* **2** (2011) 157–167.
47. *R. Pathak, M. Kathalewar, K. Wazarkar, A. Sabnis*, Non-isocyanate polyurethane (NIPU) from tris-2-hydroxy ethyl isocyanurate modified fatty acid for coating applications, *Prog. Org. Coat.* **89** (2015) 160–169.
48. *M. Elango, M. Deepa, R. Subramanian, A. Mohamed Musthafa*, Synthesis, Characterization, and Antibacterial Activity of Polyindole/Ag–CuO Nanocomposites by Reflux Condensation Method, *Polym.-Plast. Technol.* **57** (2018) 1440–1451.