Utjecaj magnetskog polja na adsorpciju olova iz otpadnih voda

Rukavina, Marko

Undergraduate thesis / Završni rad

2017

Degree Grantor / Ustanova koja je dodijelila akademski / stručni stupanj: **University of Zagreb, Faculty of Chemical Engineering and Technology / Sveučilište u Zagrebu, Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije**

Permanent link / Trajna poveznica: https://urn.nsk.hr/urn:nbn:hr:149:369072

Rights / Prava: In copyright / Zaštićeno autorskim pravom.

Download date / Datum preuzimanja: **2024-04-26**

Repository / Repozitorij:

Repository of Faculty of Chemical Engineering and Technology University of Zagreb

SVEUČILIŠTE U ZAGREBU

FAKULTET KEMIJSKOG INŽENJERSTVA I TEHNOLOGIJE

SVEUČILIŠNI PREDDIPLOMSKI STUDIJ

Marko Rukavina

ZAVRŠNI RAD

Zagreb, rujan 2017.

SVEUČILIŠTE U ZAGREBU

FAKULTET KEMIJSKOG INŽENJERSTVA I TEHNOLOGIJE

SVEUČILIŠNI PREDDIPLOMSKI STUDIJ

Marko Rukavina

UTJECAJ MAGNETSKOG POLJA NA ADSORPCIJU OLOVA IZ OTPADNIH VODA

ZAVRŠNI RAD

Voditelj rada: izv. prof. dr. sc. Vladimir Dananić

Članovi ispitnog povjerenstva:

1) izv. prof. dr. sc. Vladimir Dananić

2) prof. dr. sc. Mirela Leskovac

3) izv. prof. dr. sc. Zvonimir Glasnović

Zagreb, rujan 2017.

Zahvaljujem se mentoru izv. prof. dr. sc. Vladimiru Dananiću na prihvaćanju mojeg prijedloga za temu završnog rada, stručnom vodstvu i sugestijama prilikom izrade završnog rada. Nadalje zahvaljujem se Fakultetu kemijskog inženjerstva i tehnologije što mi je izlazio u susret, podržavao me i imao razumijevanja za moje obaveze koje sam imao za vrijeme studiranja prema Hrvatskom karate savezu kao član seniorske nacionalne A selekcije. Te u konačnici, zahvaljujem se svojim roditeljima koji su me podržavali kako u sportu tako i na akademskoj razini sve ove godine.

SAŽETAK

Cilj ovog rada bila je usporedba utjecaja magnetskog polja na učinkovitost adsorpcije Pb^{2+} i separacije na različitim kompozitima Fe_3O_4, objašnjenje adsorpcije te ključnih pojmova vezanih za olovo i magnetizam.

Ključne riječi: Adsorpcija, magnetit, Fe_3O_4, magnetizam, olovo, Pb^{2+}

SUMMARY

The purpose of this work was to compare the influence of magnetic field on the adsorption efficiency of Pb^{2+} and the separation of various Fe_3O_4 composites, explanation of adsorption and key terms related to lead and magnetism.

Key words: Adsorption, magnetite, Fe_3O_4, magnetism, lead, Pb^{2+}

SADRŽAJ

1. UVOD 1
2. OPĆI DIO 2
2.1. ADSORPCIJA 2
2.2. VRSTE ADSORPCIJE 4
2.2.1 Fizikalna adsorpcija 4
2.2.2. Kemijska adsorpcija 5
2.2.3. Ionska adsorpcija 6
2.3. FAKTORI KOJI UTJEČU NA ADSORPCIJU 6
2.4. ADSORPCIJSKE IZOTERME 7
2.4.1. Freundlichova izoterma 8
2.4.2. Langmuirova izoterma 9
2.4.3. B.E.T. izoterma 11
2.5. MAGNETIZAM 12
2.6. MAGNETSKO POLJE 14
2.6.1. Jakost magnetskog polja 15
2.7. VRSTE MAGNETIZMA 16
2.7.1. Dijamagneti 17
2.7.2. Feromagneti 17
2.7.3. Ferimagneti 18
2.7.4. Antiferomagneti 19
2.7.5. Paramagneti 19
2.7.6. Permanentni magneti 19
2.8. MAGNETSKA HISTEREZA 20
2.9. MAGNETIT 22
2.9.1. Strukturna svojstva 22
2.9.2. Fizikalna svojstva 23
2.9.3. Toplinska svojstva 23
2.9.4. Električna svojstva 23
2.9.5. Magnetska svojstva 24
2.10. OLOVO 25
2.10.1 Upotreba olova 26
2.10.2. Utjecaj na zdravlje čovjeka 26
3. PREGLEDNI DIO 28
3.1. Uklanjanje olova iz industrijskih otpadnih voda 28

3.2. CCN/Fe_3O_4 28
3.3. CPL/Fe_3O_4-NC i CS/CPL/Fe_3O_4-NC 30
4. REZULTATI I RASPRAVA 33
4.1. Karakterizacija 33
4.1.1. Karakterizacija elektronskim mikroskopom 33
4.1.2. Magnetska svojstva 35
4.2. Studij adsorpcije 37
4.2.1. Usporedba adsorpcijskih kapaciteta adsorbenata 37
5.ZAKLJUČAK 38
6. POPIS SIMBOLA 39
7. LITERATURA 41
8. ŽIVOTOPIS 44

1. UVOD

Posljednjih godina, zbog brze urbanizacije i industrijskog razvoja, zagađenje vode teškim metalima sve je ozbiljnije. Ioni teških metala u industrijskim otpadnim vodama predstavljaju veliku opasnost za ljudsko zdravlje, životne resurse i ekološke sustave uslijed njihove jake toksičnosti, postojanosti u okolišu te bioakumulacije.

Olovo, Pb^{2+} je izrazito toksičan teški metal koji se uglavnom akumulira u ljudskim kostima, mozgu, bubrezima i mišićima, a može izazvati mnoge ozbiljnije posljedice kao što su anemija, bolesti bubrega, živčani poremećaji(oštećenje mozga), degeneracija kostiju, oštećenja pluća pa čak i smrt.

Brojne tehnologije uspješno su korištene za uklanjanje teških metala, uključujući kemijsko taloženje, membranske procese, ekstrakciju otapalom, ionsku izmjenu, adsorpciju itd. Međutim, od svih tehnika, adsorpcija se pokazala kao najbolji izbor za uklanjanje teških metala iz otpadnih voda zbog jednostavnog rada, niske cijene, fleksibilnosti u dizajnu i visoke učinkovitosti.

Pokazalo se da je magnetska separacija pristupačna i jeftina metoda za uklanjanje iona teških metala iz otpadnih voda. Također, pokazalo se da su željezovi oksidi, uključujući Fe_3O_4 i γ – Fe_2O_3, učinkoviti adsorbenti za uklanjanje metalnih iona zbog njihovog afiniteta i posljedične selektivnosti u procesu adsorpcije.[1] Magnetit, Fe_3O_4 se široko koristi u magnetnim materijalima, električno vodljivim materijalima i u biomedicini zbog svojih izvrsnih značajki: jednostavna priprema, niska cijena, ekološka kompatibilnost i dobra magnetska svojstva. U prethodnim istraživanjima, Fe_3O_4 nanočestice pokazale su dobru adsorpcijsku sposobnost za uklanjanje Pb^{2+} iz voda. Međutim, nanočestice Fe_3O_4 imaju tendenciju da se značajno agregiraju zbog magnetskih dipol interakcija što ograničava njihovu primjenu. Kako bi se ublažio ovaj nedostatak, nanočestice Fe_3O_4 se modificiraju upotrebom aktivnog ugljena, silicija i silana, β – ciklodekstrina, nanoceluloze i drugih spojeva.[2]

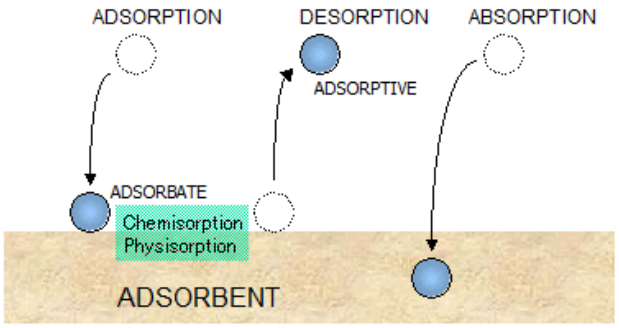
2. OPĆI DIO

2.1. ADSORPCIJA

Adsorpcija je površinski fenomen koji se može definirati kao taloženje čestica na površinu(slika 2.1). Adsorpcija je uzrokovana privlačnim silama između površine adsorbenta i molekula u plinu ili otopini koje se adsorbiraju(adsorbat). Karakteristična je za sustave:

- kruto –plinovito
- kruto - kapljevito

Reverzibilan proces uklanjanja adsorbiranih čestica s površine adsorbenta naziva se desorpcija.



Slika 2.1. Prikaz adsorpcije i desorpcije čestica na površini adsorbenta[3]

Adsorbenti su obično krutine koje na svojoj površini mogu vezati molekule plina ili otopljene tvari. To svojstvo je posebice izraženo za porozne tvari čija je specifična aktivna površina vrlo velika, znatno veća od geometrijske. Najčešće upotrebljavani adsorbenti su aktivni ugljen, silikagel, zeoliti i sl.[4]

Količina topline koja nastane kada se jedan mol adsorbata adsorbira na adsorbent naziva se entalpija adsorpcije. Adsorpcija je egzotermni proces i promjena entalpije je uvijek negativna. Kada se molekule adsorbiraju na površinu, sloboda kretanja molekula postaje ograničena i to rezultira smanjenjem entropije. Stoga, adsorpcija je spontani proces pri stalnom tlaku i temperaturi te iz toga slijedi da se Gibbsova slobodna energija također smanjuje.[5]

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S$$

Gdje je:

ΔG – promjena Gibbsove energije, J mol^{-1}

ΔH - promjena entalpije, J mol^{-1}

ΔS – promjena entropije, J mol^{-1} K^{-1}

T – termodinamička temperatura, K

Postoje tri vrste adsorpcije, ovisno o privlačnim silama kojima se tvari vežu na adsorbent:

- Fizikalna adsorpcija ili fizisorpcija
- Kemijska adsorpcija ili kemisorpcija
- Elektrostatska(ionska) adsorpcija

Količina adsorbirane tvari na površini adsorbenta ovisi o specifičnim svojstvima površine, o svojstvima molekula koje se adsorbiraju, o koncentraciji otopine odnosno o tlaku plina i o temperaturi. Uobičajeno je prikazivati ravnotežnu količinu adsorbirane tvari po jedinici mase adsorbenta u ovisnosti o koncentraciji odnosno tlaku pri određenoj temperaturi. Taj prikaz, u obliku jednadžbe ili grafa, naziva se adsorpcijskom izotermom.[4] Postoje tri vrste izotermi:

- Freundlichova izoterma
- Langmuirova izoterma
- B.E.T. izoterma

2.2. VRSTE ADSORPCIJE

2.2.1 Fizikalna adsorpcija

Javlja se kada među adsorbentom i adsorbiranom tvari postoje samo Van der Waalsove(Londonove) privlačne sile.

Karakteristike fizikalne adsorpcije:

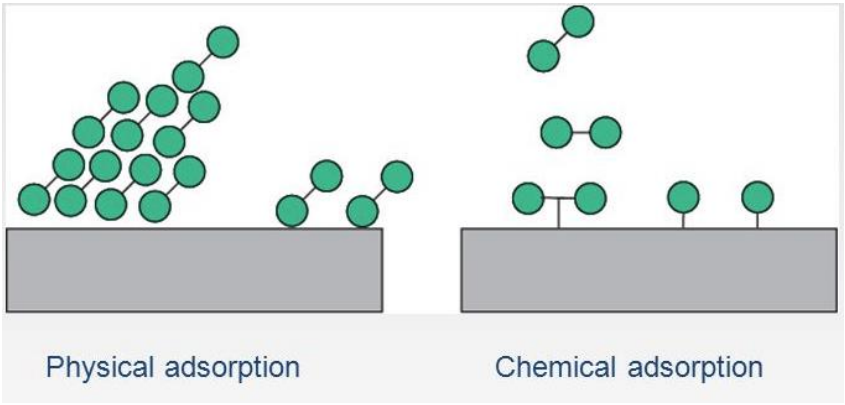
- Kada se govori o fizikalnoj adsorpciji, ne postoji nikakva specifičnost, naprosto se svaka molekula plina adsorbira na površinu krute tvari.
- Po jačini, ova adsorpcija ima najslabije veze. Energija koja se oslobađa pri fizikalnoj adsorpciji je 3 –10 kJ.
- Lako topljivi plinovi se lako adsorbiraju s jakim Van der Waalsovim silama.
- Fizikalna adsorpcija je reverzibilna u prirodnim uvjetima. Povećanjem tlaka, smanjuje se volumen plina zbog čega se adsorbira veća količina plina na površinu krute tvari. Dakle, smanjenjem tlaka, plin se može ukloniti s površine krute tvari.
- Niže temperature potiču fizikalnu adsorpciju, dok više temperature smanjuje brzinu adsorpcije.
- Vremenski je fizikalna adsorpcija redovito brza, 10^{-8} s.
- Veći broj aktivnih površina, veća brzina adsorpcije. Porozne tvari i metali glatkih površina su dobri za ovu vrstu adsorpcije.
- Kao i svaka adsorpcija i ova je egzoterman proces.
- Nije potrebna nikakva aktivacijska energija.
- Na površini adsorbenta adsorbirana tvar stvara polimolekularni sloj(slika 2.2).

2.2.2. Kemijska adsorpcija

Kod ove vrste adsorpcije molekule se na površinu adsorbenta vežu kovalentnim kemijskim vezama.

Karakteristike kemijske adsorpcije:

- U usporedbi s fizikalnom adsorpcijom, ova vrsta adsorpcije je specifična. Naime, kemijska adsorpcija nastaje samo ako nastanu kemijske veze između adsorbirane tvari i adsorbenta.
- Kemijska adsorpcija je egzoterman ireverzibilan proces koji se događa polako pri niskim temperaturama.
- Vremenski je vrlo spora – može trajati satima ili danima.
- Kemisorpcija je popraćena povećanjem temperature te visoki tlakovi potiču kemisorpciju.
- Povećanjem broja aktivnih površina, povećava se brzina kemisorpcije.
- Zbog stvaranja kemijskih veza entalpija kemisorpcije je visoka. Energetski efekti su vrlo veliki, 100 – 300 kJ mol^{-1} kao kod prave kemijske reakcije.
- Potrebna je aktivacijska energija.
- Na površine adsorbenta adsorbirana tvar stvara monomolekularni sloj(slika 2.2).[5,6]



Slika 2.2. Prikaz polimolekularnog sloja kod fizisorpcije(lijevo) i monomolekularnog sloja(desno) kod kemisorpcije[5]

2.2.3. Ionska adsorpcija

Ova vrsta adsorpcije je rezultat elektrostatskih privlačenja. Po energetskom efektu je između fizikalne i kemijske, ali ipak bliža kemijskoj. Dok je po brzini brza pa je s tog gledišta bliža fizikalnoj.[6]

2.3. FAKTORI KOJI UTJEČU NA ADSORPCIJU

I. Površina

- Svaka krutina je potencijalni adsorbent, ali bitan je površinski karakter te krutine.
- Može biti polarna i nepolarna, pri čemu će se polarna tvar bolje adsorbirati na polarnom adsorbentu.
- Adsorbenti mogu biti porozni i neporozni.
- Metalne, najčešće glatke, površine često služe kao adsorbenti(vrlo često katalizatori u kemijskim reakcijama).
- Adsorpcija je bolja na hrapavim površinama i na bridovima, dok je u udubinama slabija.
- Nabijenost površine čestice također može utjecati na doseg adsorpcije na pojedinom adsorbentu npr. aktivni ugljen je negativno nabijen.

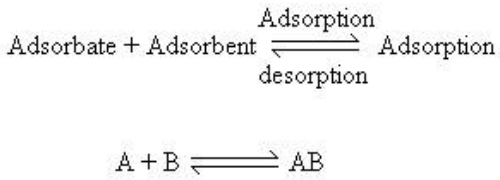
II. Priroda tvari koja se adsorbira(adsorbat)

- Topljivost tvari – kod krutina što je topljivost manja adsorpcija je bolja, jer veća topljivost znači jača veza otapalo – otopljena tvar pa je adsorpcija slabija – kod plinova što je bolja topljivost, to je bolja adsorpcija.
- Utjecaj funkcionalnih grupa – vodikove veze, atomi, molekule, ioni, dipolne molekule s permanentnim ili induciranim dipolom može bitno utjecati na doseg adsorpcije.

III. *pH* otopine
- Organske tvari se bolje adsorbiraju pri nižim *pH* vrijednostima.
- Površina aktivnog ugljena je sposobnija za adsorpciju pri nižim *pH* vrijednostima.

IV. Temperatura
- Adsorpcija je egzoterman proces stoga povećanje temperature smanjuje adsorpciju.[6]

2.4. ADSORPCIJSKE IZOTERME

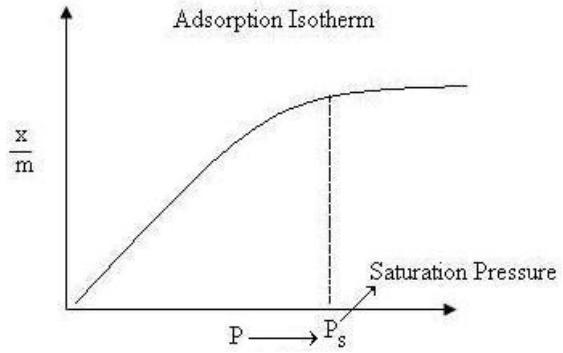


Slika 2.3. Prikaz adsorpcijske ravnoteže[7]

Gdje je:

A(g) – neadsorbirane molekule plina
B(s) – slobodna aktivna mjesta na metalnoj površini
AB – adsorbirane molekule plina na metalnoj površini

Prema Le-Chatelier principu, smjer ravnoteže će se pomaknuti u onom smjeru gdje se može olakšati „stres“ odnosno u smjeru smanjenja entropije. U slučaju primjene višeg tlaka, ravnoteža će se pomaknuti u smjeru gdje se smanjuje broj molekula plina. Budući da se broj molekula smanjuje u smjeru adsorpcije odnosno u smjeru nastanka produkta AB, s povećanjem tlaka favorizira se adsorpcija(slika 2.3).



Slika 2.4. Grafički prikaz osnovne adsorpcijske izoterme[7]

Iz grafa(slika 2.4) se može vidjeti da nakon postizanja tlaka zasićenja p_s(u nekim literaturama može se naći i u obliku p_0), brzina adsorpcije se znatno usporava. To se može objasniti činjenicom da na površini adsorbenta postoji ograničeni broj slobodnih mjesta. Stoga pri visokim tlakovima postiže se stupanj kada su sva slobodna mjesta zauzeta i daljnje povećanje *tlaka* ne uzrokuje nikakve razlike u procesu adsorpcije. Pri visokom tlaku, adsorpcija je neovisna o tlaku.[7]

2.4.1. Freundlichova izoterma

Godine 1909. Freundlich je dao empirijski izraz koji predstavlja izotermnu promjenu količine adsorbiranog plina po jedinici mase čvrstog adsorbenta obzirom na tlak. Ova jednadžba poznata je kao Freundlichova adsorpcijska izoterma ili jednostavno Freundlichova izoterma i dana je jednadžbom:

$$\frac{x}{m} = kp_0^{\frac{1}{n}}$$

Gdje je:

x – masa adsorbirane tvari na adsorbentu pri stalnom tlaku, mg
m – masa adsorbenta pri stalnom tlaku, g
p_0 – ravnotežni adsorpcijski tlak, Pa
k, n – konstante čije vrijednosti ovise o adsorbentu i plinu na određenoj temperaturi
n – vrijednost ove konstante mora biti veća od 1

Iako Freundlichova izoterma daje točna rješenja za uspostavljenu adsorpcijsku ravnotežu između adsorbiranog plina i krutog adsorbenta pri nižim tlakovima. Nažalost, pri višim tlakovima ova korelacija prestaje vrijediti.[7]

2.4.2. Langmuirova izoterma

Godine 1916. Langmuir je predložio još jednu adsorpcijsku izotermu poznatu kao Langmuirova adsorpcijska izoterma. Pošao je od ideje istraživanja brzine adsorpcije(energiju nije imalo smisla mjeriti, jer se radilo pri izotermnim uvjetima). Zamislio je da svaka kruta površina odnosno svaki adsorbent ima određeni broj aktivnih mjesta, centara na kojima može doći do adsorpcije, dakle ograničio je kapacitet površine.[7]

Langmuirove pretpostavke:

- Površina koja sadrži slobodna aktivna mjesta je ravna, homogena.
- Plin se *adsorbira* u nepokretno stanje
- Sva aktivna mjesta su ekvivalentna
- Svako aktivno mjesto može vezati samo jednu molekulu plina A te nastaje monomolekularni sloj
- Nema nikakvih interakcija između adsorbiranih molekula na susjednim mjestima

Na temelju svoje teorije, Langmuir je postavio jednadžbu koja prikazuje odnos između broja aktivnih mjesta na površini koja je podvrgnuta adsorpciji i tlaka:[6]

- Brzina adsorpcije ovisi o nepokrivenosti površine i o tlaku:

$$\frac{dN_a}{dt} = k_a(1 - \theta)p$$

- Brzina desorpcije ne ovisi o tlaku:

$$\frac{dN_a}{dt} = k_d(1 - \theta)$$

- Langmuirova izoterma

$$\theta = \frac{Kp}{1 + Kp}$$

$$K = \frac{k_a}{k_d}$$

Gdje je:

Θ – broj zaposjednutih mjesta

$1 - \Theta$ – nezaposjednuta mjesta, slobodna mjesta

p – tlak, Pa

k_a, k_d – karakteristične konstante za svaku adsorpciju

Ograničenje Langmuirove adsorpcijske jednadžbe je da vrijedi samo pri niskim tlakovima.

2.4.3. B.E.T. izoterma

B.E.T. teorija iznijeli su Brunauer, Emmett i Teller i objasnili su stvaranje polimolekularnog sloja koji je pravi prikaz fizikalne adsorpcije.

Očito je bilo da na većini krutih površina dolazi do višeslojne adsorpcije nekoliko slojeva molekula se adsorbira. Na adsorbiranom prvom sloju privlačne sile između krute površine i adsorbiranih molekula nisu zasićene, na krutoj fazi još uvijek postoji mogućnost formiranja novih slojeva kojih obično bude 5-6 (slika 2.2.). B.E.T. teorija ipak je zadržala 2. Langmuirovu pretpostavku koja govori o ravnoteži između dva procesa: adsorpcije i desorpcije, s time da je to sada više razrađeno. Naime postoji ravnoteža između adsorpcije i desorpcije u 1.sloju, zatim ravnoteža između desorpcije 1. sloja i adsorpcije 2.sloja itd.

$$V = V_m \frac{cp}{(p_0 - p)[1 + \frac{p}{p_0}(c-1)]}$$

Gdje je:

V – ukupni volumen, m^3

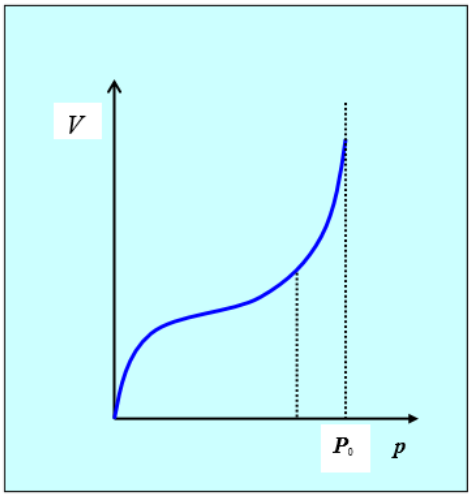
V_m – volumen monomolekularnog sloja, m^3

c – konstanta koja sadrži energije isparavanja, ali i konstante brzine adsorpcije i desorpcije

p – tlak, Pa

p_0 – ravnotežni tlak zasićenja iznad slojeva, tj. iznad zadnjeg sloja, Pa

B.E.T. su povukli analogiju! Energija adsorpcije analogna je s kondenzacijom, a energija desorpcije je analogna isparavanju! Kao da imamo ravnotežu između kondenzacije i isparavanja![6]

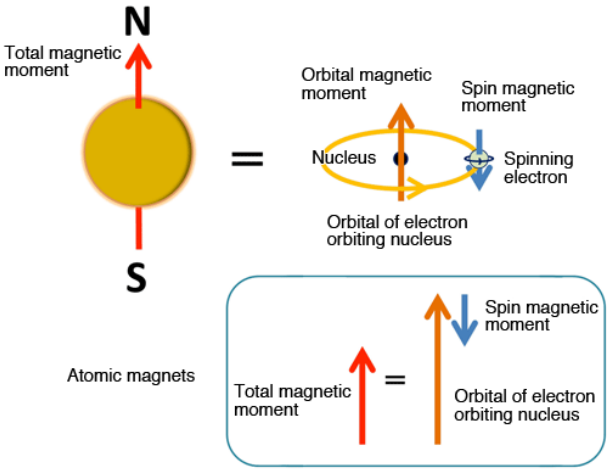


Slika 2.5. Prikaz B.E.T. izoterme, p_0 je tlak zasićenja(tlak isparavanja) pri kojem se postiže maksimalna adsorpcija[6]

2.5. MAGNETIZAM

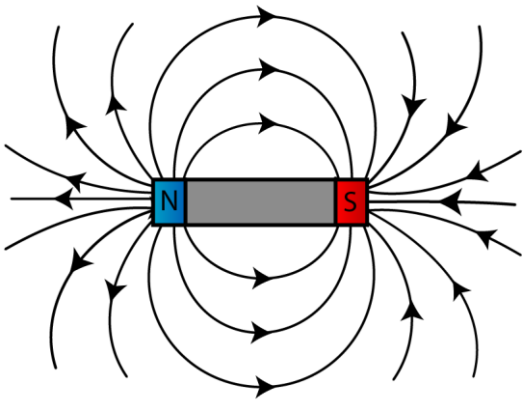
Kada se govori o permanentnim magnetima, magnetizam je pojava koju primjećujemo kao odbojnu ili privlačnu silu između magneta i sličnih feromagnetskih materijala. Djelovanje magnetizma je puno raširenije od klasičnih primjera s permanentnim magnetima, njegova primjena je u brojnim dnevnim aktivnostima ljudi: u transportu, zdravstvu, komunikaciji, zabavi itd.

Na atomskom nivou radi se o relativnom gibanju elektrona - negativno nabijanih subatomskih čestica. Kao i planete u Sunčevom sustavu, elektroni se gibaju i oko svoje osi i oko jezgre atoma(slika 2.6). Obe vrste gibanja proizvode magnetsko polje između elektrona, a elektroni poprimaju svojstva mikroskopskih štapićastih magneta sa sjevernim i južnim polom(slika 2.7).



Slika 2.6. Smjer i doprinos orbitalnog i spinskog magnetskog momenta[8]

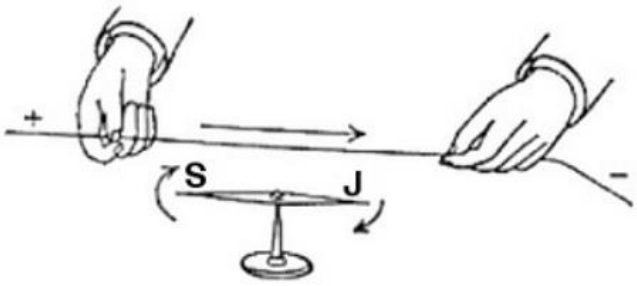
Oko ovako „beskonačno“ malog magneta nalaze se magnetske silnice, koje „izviru“ iz sjevernog pola, te zakrivljuju se u obliku elipse da bi završile u južnom polu.



Slika 2.7. Magnetsko polje s magnetskim silnicama[9]

Magnetizam je jedna od četiri osnovne sile u prirodi (elektromagnetska, gravitacijska, slaba nuklearna i jaka nuklearna sila). Nekad se mislilo da su ove pojave neovisne jedna o drugoj no kroz povijest znanstvenici su došli do zaključaka da su te sile međusobno povezane.

Tako je 1819. godine Hans Christian Oersted otkrio vezu između električne i magnetske sile u eksperimentu s vodičem kroz koji teče struja i magnetskom iglom kompasa(slika 2.8). Dokazao je da se magnetsko polje oko vodiča stvara dok kroz njega teče struja pokazavši kako je polje svojim utjecajem zakrenulo magnetsku iglu kompasa tako da ona zatvara pravi kut u odnosu na os vodiča.[10]



Slika 2.8. Prikaz Oerstedovog pokusa dokazivanja povezanosti električne i magnetske sile[10]

2.6. MAGNETSKO POLJE

Magnetsko polje se definira kao prostor oko prirodnih i umjetnih magneta i unutar njih u kojem djeluju magnetske sile(slika 2.7.).

Magnetsko polje također postoji u prostoru oko toka električne struje, pa se najčešće obrađuje kao elektromagnetsko polje. Razlikuju se magnetostatičko polje, npr. u okolini stalnoga magneta, i magnetodinamičko polje, npr. kod asinkronog električnoga motora. Općenito, magnetsko polje analogno je električnom polju s obzirom na matematičku obradbu, ali je bitna razlika u tome što ne postoje slobodni magnetski naboji kao što postoje slobodni elektroni.[11]

2.6.1. Jakost magnetskog polja

Jakost magnetskog polja je vektorska fizikalna veličina koja opisuje uzroke nastanka magnetskoga polja.[11]

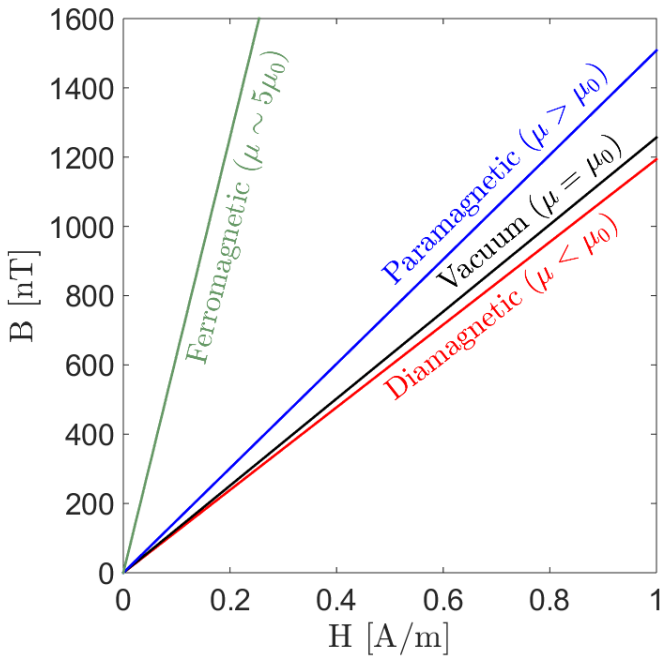
$$H = \frac{B}{\mu}$$

Gdje je:

H – jakost magnetskog polja, A m^{-1}

B – magnetska indukcija, T

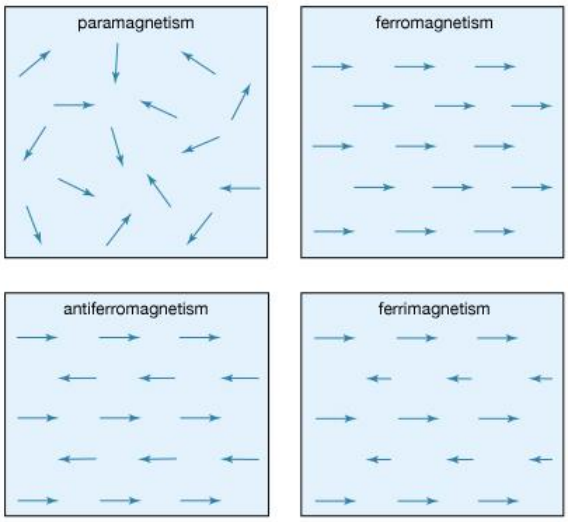
μ – magnetska permeabilnost, H m^{-1}



Slika 2.9. Prikaz magnetske indukcije kao funkcije jakosti magnetskog polja za različite tipove magneta[12]

2.7. VRSTE MAGNETIZMA

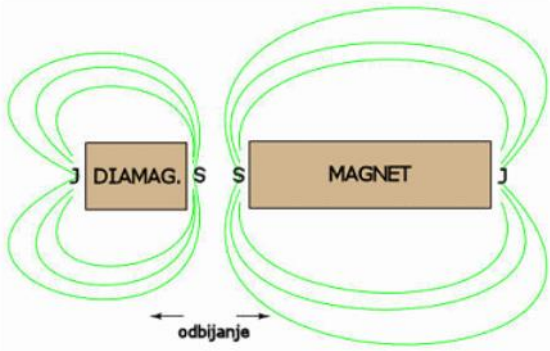
Postoji pet različitih vrsta magnetizma: dijamagnetiazm, paramagnetizam, feromagnetizam, ferimagnetizam i antiferomagnetizam. Točnije, svih pet termina odnose se na pet različitih načina na koje materijali „odgovaraju“ na proces magnetizacije(slika 2.9) – tj. izlaganje materijala magnetskom polju. Tvari koje po svojoj prirodni nisu magneti, u prisustvu magnetskog polja ponašat će se ili kao dijamagneti – utjecat će na smanjenje prisutnog magnetskog polja, ili kao paramagneti – utjecat će na neznatno povećanje prisutnog magnetskog polja (samo one tvari koje imaju neparni broj elektrona po atomu). Za razliku od dijamagnetizma i paramagnetizma, fero-, feri- i antiferimagnetizam opisuju ponašanje „prirodnih magneta“ u prisustvu magnetskog polja(slika 2.10).[10]



Slika 2.10. Prikaz usmjerenja magnetskih momenata[13]

2.7.1. Dijamagneti

Dijamagnetizam je jako slab oblik magnetizma koji se može registrirati samo uz prisustvo vanjskog magnetskog polja. Nastaje promjenom orbitalnog kretanja elektrona uslijed prinesenog magnetskog polja. Ovako nastali magnetski moment je jako mali i smjerom suprotan od prinesenog polja(slika 2.11).



Slika 2.11. Dijamagnet[10]

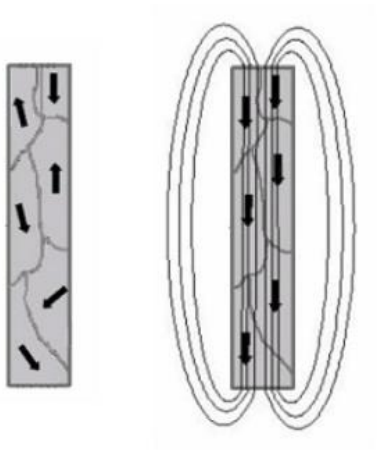
Kada se smjesti između dva pola jakog magneta, dijamagnetni materijal se postavlja u područje gdje je polje najslabije. Dijamagnetizam postoji kod svih materijala, ali zbog male sile može se promatrati samo kod materijala koji nemaju ostala magnetska svojstva. Iznimka za "slabu" prirodu dijamagneta uočena je kod velikog broja materijala koji mogu postati supervodiči, obično na vrlo niskim temperaturama. Supervodiči su skoro savršeni dijamagnetici i njihov električki otpor je nula.[10]

2.7.2. Feromagneti

Feromagnetizam je svojstvo materijala kao što su željezo (ferro), nikal, kobalt i galdonij, da „zapamti“ učinak magnetskog polja(remanentni magnetizam) kojem je bio izložen.

Feromagnetizam je posljedica jakih međudjelovanja magnetskih momenata atoma, zbog čega nastaje kolektivno magnetsko uređenje, tj. spontana magnetizacija, koja se s porastom temperature smanjuje. Feromagnetične tvari u vanjskome

magnetskome polju postaju magneti koje to polje privlači(slika 2.12). Na temperaturama višim od Curiejeve točke tvari gube feromagnetična svojstva i postaju paramagnetici (za željezo 758 °C, nikal 360 °C, kobalt 1075 °C, gadolinij 16 °C). Hlađenjem na temperaturu nižu od Curiejeve u feromagnetičnim tvarima ponovno nastaje feromagnetsko stanje. Feromagnetične tvari imaju više ili manje izražen tzv. remanentni magnetizam: ako ih se dovede u magnetsko polje i zatim djelovanje polja ukloni, njihova magnetizacija ne iščezne potpuno (histereza). Tako se od tvari s velikim remanentnim magnetizmom dobivaju jaki permanentni magneti (feromagnetizam).[11]



Slika 2.12. Feromagnet bez utjecaja(lijevo) i s utjecajem vanjskog magnetskog polja(desno)[10]

2.7.3. Ferimagneti

Ferimagnetizam je pojava kod koje se magnetski momenti susjednih atoma ili iona u ograničenim područjima kristala(domena), koja su feromagnetska, međusobno poništavaju, slično nizu stalnih magneta nasuprotnih orijentacija. Takve tvari, ponajviše feriti, odlikuju se velikom električnom otpornošću koja je uzrokovana prelascima elektrona na granicama domena, a na temperaturama višima od Curiejeve, kao i feromagnetične, prelaze u paramagnetične tvari.

2.7.4. Antiferomagneti

Antiferomagnetici (npr. manganov oksid, manganov sulfid, željezni sulfid) su tvari kojima magnetska permeabilnost na kritičnoj temperaturi (slično Curieijevoj točki) prolazi kroz maksimum. Te su tvari po ostalim magnetskim svojstvima vrlo slične feromagneticima, odnosno iznad tzv. antiferomagnetske Curiejeve točke paramagneticima.

2.7.5. Paramagneti

Paramagnetici su mnogi kemijski elemenati (npr. aluminij, kisik) i spojevi, koje obilježava relativna magnetska permeabilnost nešto veća od 1. Paramagnetizam je u prirodi najčešći oblik magnetizma. Paramagnetične tvari u magnetskom polju dobivaju slab dodatni magnetizam istoga smjera kao i polje, koji nastaje djelomičnim usmjeravanjem atomskih magnetskih momenata i veći je na nižoj temperaturi.[11]

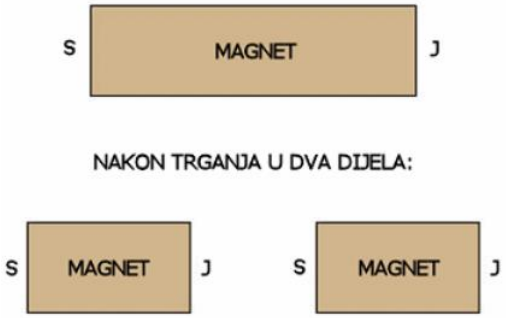
2.7.6. Permanentni magneti

Permanentni magneti spadaju u skupinu feromagneta koji imaju izraženo široku krivulju histereze(slika 2.15b) tako da je permanentni magnetizam izražen. Upravo to svojstvo im omogućuje da postanu permanentni magneti nakon izlaganja snažnom magnetskom polju kroz vrijeme koje je potrebno za postizanje trajnog magnetizma.

Permanentni magneti su sposobni dalje privremeno magnetizirati druge feromagnetične tvari, kao npr. kada se kontaktom između permanentnog magneta i spajalice za papir postigne magnetičnost spajalice, čime ona postaje sposobna dodirom podignuti i druge nemagnetizirane spajalice. Ako se komad željeza prinese permanentnom magnetu, domene unutar željeza će se orijentirati u istom smjeru i željezo postaje magnetizirano. Magnetizirati će se na način da produžuje magnetske silnice koje će ga privući prema magnetu, bez obzira koji pol magneta je okrenut prema željezu.

Permanentne magnete moguće je demagnetizirati na nekoliko načina. Jedan je da se magnetski materijal izloži snažnom magnetskom polju, ali suprotnog smjera, drugi je zagrijavanjem na visoku temperaturu koja se zove Curiejeva temperatura (po francuskom fizičaru Pierre Curie-u koji je otkrio taj fenomen) i treći je mehaničkim stresom na magnetski materijal.

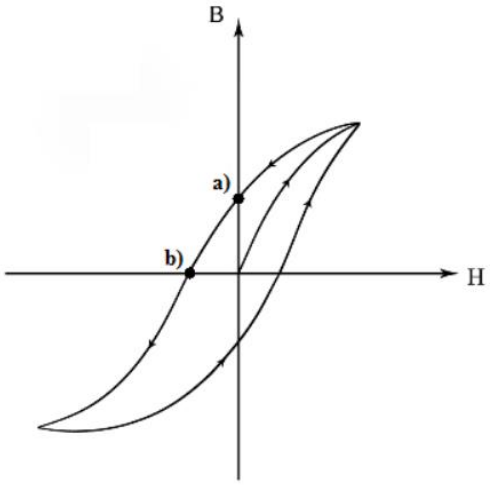
Svaki magnet ima dva pola: Sjever i Jug. Nemoguće je izolirati jedan pol, jer trganjem magneta na dva dijela ponovo svaki od njih ima dva pola(slika 2.13).[10]



Slika 2.13. Prikaz rastavljanja magneta na manje dijelove i raspored polova[10]

2.8. MAGNETSKA HISTEREZA

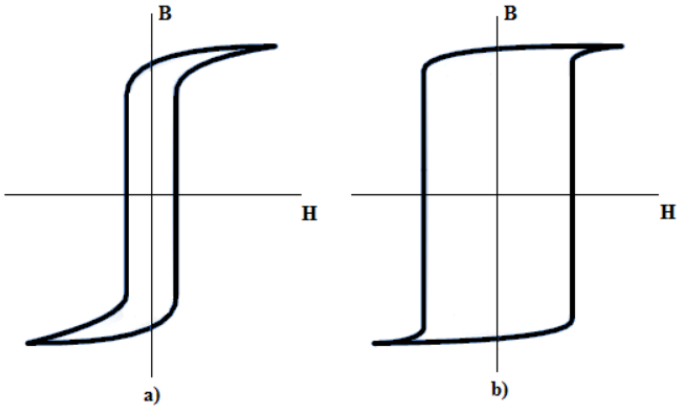
Kada se feromagnetski materijal namagnetizira u jednome smjeru, on neće težiti da se demagnetizira do nule kada se makne iz utjecaja magnetskog polja. Količina magnetizma koja ostaje u feromagnetu pri jakosti magnetskog polja H=0 naziva se remanentni magnetizam. Da bi se demagnetizirao do B=0, magnet se treba izložiti magnetskom polju suprotnog smjera. Jakost magnetskog polja potrebna da bi se magnet demagnetizirao naziva se koercitivnost. Ako suprotno magnetsko polje nastavi magnetizirati feromagnetski materijal, magnetizacija će se prikazati u obliku petlje, tzv. petlja histereze (Slika 2.14).



Slika 2.14. Petlja histereze – a) remanentni magnetizam i b) koercitivnost[14]

Histereza je posljedica nemogućnosti magnetizacije u oba smjera po istoj krivulji zbog postojanja magnetskih domena u materijalu, te se izražava kao ovisnost jakosti magnetskog polja u magnetiziranom materijalu, *B*[T] i jakosti vanjskog magnetskog polja *H*[T]. Kada se magnetske domene usmjere, potrebna je energija kako bi se one ponovno okrenule. Neki feromagnetski materijali imaju svojstvo zadržavanja magnetskog polja na neodređeno vrijeme te se nazivaju permanentnim magnetima.[13]

Materijali s visokom koercitivnosti nazivaju se tvrdim magnetima, dok se materijali s niskom nazivaju mekim magnetima(slika 2.15).



Slika 2.15. a) uska petlja histereze karakteristična za meke magnete i b) široka petlja histereze karakteristična za tvrde magnete[14]

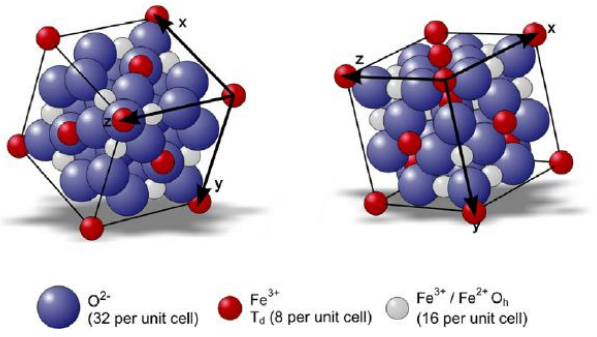
2.9. MAGNETIT

Magnetit, Fe_3O_4 je najpoznatiji po svojim snažnim magnetskim svojstvima. Sadrži reducirane(„ferric“), Fe^{3+} i oksidirane(„ferrous“), Fe^{2+} vrste željeza.

Ovaj prirodni magnet pokazuje mnoga zanimljiva svojstva i potencijal za različite primjene. U daljnjem tekstu bit će opisana svojstva rasutog magnetita koji se koristi u sintezi nanočestica.[15]

2.9.1. Strukturna svojstva

Magnetit, Fe_3O_4 ima obrnutu spinel strukturu s prostornom skupinom Fd3m pri atmosferskom tlaku i sobnoj temperaturi. Atomi kisika raspoređeni su na 32 ekvivalentna položaja te tvore približno kubičnu ćeliju s po jednim Fe^{3+} na ukupno 8 ekvivalentnih tetraedarskih koordinatnih položaja. Dok su preostali Fe^{3+} i Fe^{2+} nasumično raspoređeni u preostalih 16 ekvivalentnih oktaedarskih koordinatnih položaja(slika 2.16).[15]



Slika 2.16. Strukturni prikaz osnovne gradivne jedinice kristalne rešetke magnetita[16]

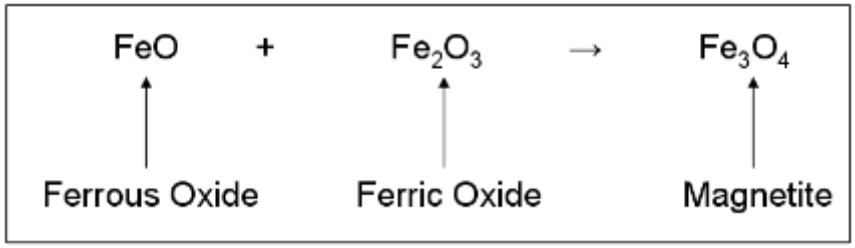
Spineli su klasa minerala opće formule $A^{2+}B_2^{3+}O_2^{2-}$ koji kristaliziraju u kubičnom(izometrijskom) kristalnom sastavu, s anionskim oksidima raspoređenim u kubičnoj rešetki, i kationima A i B koji zauzimaju neke ili sva oktaedarska i tetraedarska mjesta u rešetki.

Kod normalne spinel strukture A^{2+} ioni nalaze se na tetraedarskim položajima, a B^{3+} na oktaedarskim položajima. Kod obrnute spinel strukture, A^{2+} ioni se nalaze na oktaedarskim položajima, dok se B^{3+} ioni nalaze na tetraedarskim.[17]

2.9.2. Fizikalna svojstva

Prirodne i sintetizirane nanočestice kristala magnetita(slika 2.17) pokazuju sjajnu metalnu i neprozirnu crnu boju. Gustoća magnetita je 5,18 g cm^{-3} dok čisto željezo, α – Fe ima gustoću od 7,87 g cm^{-3}. Specifična aktivna površina magnetita varira obzirom na postupak sinteze, jer određeni postupci stvaraju grublje odnosno finije čestice. Međutim, tipične čestice magnetita s približnim dijametrom od 0,2 μm pokazuju specifičnu površinu od približno 6 m^2 g^{-1} i nisu porozne.

Nadalje, standardna slobodna Gibbsova energija stvaranja magnetita iznosi -1012,6 kJ mol^{-1} odnosno proces nastanka magnetita je spontan i favoriziran. Standardna entalpija i entropija stvaranja magnetita su -1115,7 kJ mol^{-1} odnosno 146,1 kJ mol^{-1} K^{-1}. Topivost magnetita se razlikuje ovisno o načinu otapanja, ali općenito govoreći otapanje magnetita je puno brže od otapanja ostalih željezovih oksida.[15]



Slika 2.17. Pojednostavljeni prikaz reakcije sinteze magnetita[15]

2.9.3. Toplinska svojstva

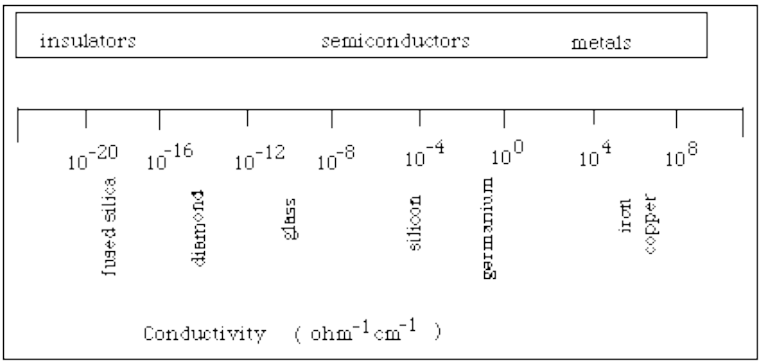
Temperatura taljenja magnetita određena je pri 1590 °C, dok je temperatura vrelišta određena pri 2623 °C.[15]

2.9.4. Električna svojstva

Kao što je i ranije spomenuto, oktaedarske stranice u strukturi magnetita sadrže Fe^{3+} i Fe^{2+}. Elektroni koji su koordinirani s tim vrstama željeza su termički delokalizirani i migriraju unutar strukture. Nadalje zbog učinka delokalizacije elektrona, magnetit

može biti „manjkav“ metal te takav nedostatak omogućuje poluvodiče magnetita n- i p-tipa.

Rezultirajuća vodljivost magnetita je 10^2 – 10^3 Ω^{-1} cm^{-1}. Slika 2.18 pokazuje da takva električna vodljivost pokazuje poluvodičko ponašanje. Međutim, ovaj raspon vodljivosti graniči s vodljivošću vodiča odnosno metala.[15]



Slika 2.18. Skala električne vodljivosti i ponašanja tvari[15]

2.9.5. Magnetska svojstva

Curiejeva temperatura za magnetit uočena je pri 850 K(576,85 °C). Ispod Curiejeve temperature, magnetski momenti na tetraedarskim mjestima, koja su okupirane od strane Fe^{3+}, su feromagnetično poravnati dok su magnetski momenti na oktaedarskim mjestima, koja su okupirana s Fe^{3+} i Fe^{2+} česticama, antiferomagnetična i međusobno se poništavaju. Ovakvo kombinirano ponašanje naziva se ferimagnetizam.

Kako se temperatura povećava i doseže Curiejevu temperaturu, toplinski fluks uništava feromagnetsko usmjerenje magnetskih momenata na tetraedarskim mjestima te je stoga ferimagnetska snaga oslabljena. Kada se postigne Curiejeva temperatura, ukupna magnetizacija poprima vrijednost nula i promatra se superparamagnetsko ponašanje magnetita.[15]

Curiejeva temperatura je temperatura pri kojoj tvari gube feromagnetična svojstva i postaju paramagneti.

2.10. OLOVO

Olovo je plavkasto-bijeli sjajni metal(slika 2.19). Čisto olovo je težak metal s niskim talištem. Vrlo je mekan, vrlo savitljiv i relativno slab vodič električne struje. Izuzetno je otporan na koroziju, ali u doticaju sa zrakom brzo potamni. Potamnjenje je posljedica nastajanja zaštitnog sloja koji se sastoji od oksida i

karbonata. Olovni izotopi su krajnji proizvodi svakog od tri niza radioaktivnih elemenata koji se prirodno pojavljuju.[18]

Slika 2.19. Olovo[19]

Olovo se u vodi ne otapa. Međutim, ako je u vodi prisutan kisik, što je redovna pojava u svim prirodnim vodama, olovo se otapa zbog elektrokemijskih procesa (korozija olova). Otapanje olova može se prikazati ovim redoks jednadžbama:[20]

Oksidacija: $2Pb(s) \rightarrow 2Pb^{2+} + 4e^-$

Redukcija: $2H_2O + O_2 + 4e^- \rightarrow OH^-$

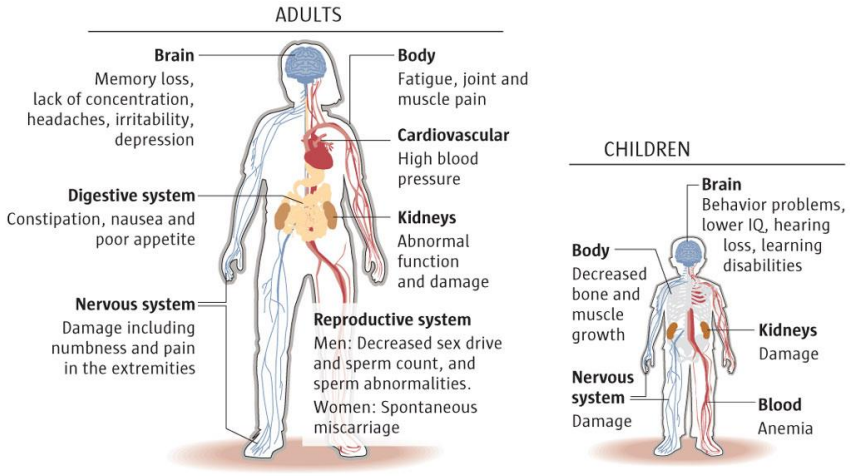
2.10.1 Upotreba olova

Olovo i njegovi spojevi koriste se kao oksidansi u organskoj kemiji($PbAc_2$, PbO_2), koriste se u plastici, staklu, keramičkim glazurama, poluvodičima te se danas još uvijek, u nerazvijenim zemljama, koristi kao antidetonator u gorivima za motore s unutarnjim izgaranjem. Nadalje, olovo se upotrebljava za izradu cijevi i lima koji se upotrebljavaju za kanalizacijske uređaje i kućanstva. Olovo služi za oblaganje električnih kabela i u kemijskoj industriji za prevlačenje reakcijskih posuda ili za izradu čitavih dijelova aparatura, jer je otporno prema djelovanju kloridne i sulfatne kiseline. Velike količine olova upotrebljavaju se za izradbu olovnih akumulatora, baterija, legura s antimonom i kositrom i za proizvodnju boja.

Upravo zbog svoje široke primjene u raznim industrijama, olovo kao i ostali teški metali često završi u industrijskim otpadnim vodama što onda predstavlja veliki problem za ljude i okoliš.[20,21]

2.10.2. Utjecaj na zdravlje čovjeka

I olovo i njegove soli su otrovni. Za akutno trovanje potrebne su dosta velike doze, ali glavna opasnost od olovnih soli i od olova je u njihovoj težnji da se nagomilavaju u ljudskom organizmu. Djelovanje olova pogađa gotovo svaki organ i sustav u čovjeku, ali ponajviše središnji živčani sustav(slika 2.20). Čine se da se otrovnost olova i njegovi soli zasniva na činjenici što su to jaki inhibitori za razne biokemijske reakcije koje kataliziraju enzimi. Inhibicija se zasniva na principu da se olovo veže na tiolnu skupinu mnogih enzima ili oponaša i istiskuju druge metale koji djeluju kao kofaktori u mnogim enzimski reakcijama. Među esencijalnim metalima s kojima olovo međudjeluje su kalcij, željezo i cink. Visoke razine kalcija i željeza u organizmu nastoje osigurati zaštitu od trovanja olovom, dok niske razine povećavaju osjetljivost odnosno povećavaju mogućnost trovanjem olovom.[20,22,23]



Slika 2.20. Prikaz štetnog utjecaja olova na čovjeka[22]

Trovanje olovom danas se može vrlo uspješno liječiti intravenoznim injekcijama $CaNa_2$-EDTA.[20]

3. PREGLEDNI DIO

3.1. Uklanjanje olova iz industrijskih otpadnih voda

Budući da je olovni hidroksid, $Pb(OH)_2$ umjereno topljiv, ne može se tretirati podešavanjem *pH*. Često se tretira precipitiranjem olovnog sulfida, PbS ili fosfata, $Pb_3(PO_4)_2$ koristeći postupak u dva koraka. Također, olovo se čak može tretirati redukcijom ili ionskom izmjenom. Ali nedostatak ionske izmjene je taj što je prilikom upotrebe ionske izmjene, teško ukloniti olovo iz smole regeneracijom. Što zahtjeva dodatno odlaganje potrošene smole.

Organometale je posebno teško tretirati u uklanjaju iz otpadnih voda, jer olovo nije slobodno. Organski spoj mora oksidirati kako bi se oslobodilo olovo. Organometalni spoj može se apsorbirati na ugljik kako bi se olovo uklonilo kao dio organskog kompleksa. Bilo kako bilo, jedno i drugo je teško i ne mora biti učinkovito.

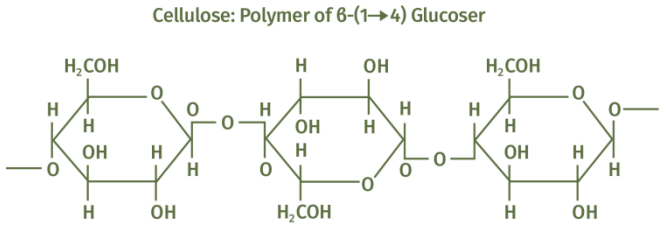
Oprema koja se koristi za tretiranje koncentriranih otpadnih voda, precipitaciju razrijeđenih otpadnih voda, ionsku izmjenu za vrlo razrijeđene otpadne vode ili za filtriranje medija u prisutnosti redukcijskog sredstva vrlo je skupa. Nadalje, za organometalne spojeve koji sadrže olovo treba se prvo provesti studij kako bi se utvrdilo je li oksidacija organometala ili adsorpcija na ugljiku učinkovita metoda u uklanjanju olova.

U cijeloj ovoj složenoj i skupoj problematici tretiranja industrijskih otpadnih voda, proces adsorpcije se pokazao kao jako učinkovita, pristupačna i jeftina metoda za uklanjanje olova.[24]

3.2. CCN/Fe_3O_4

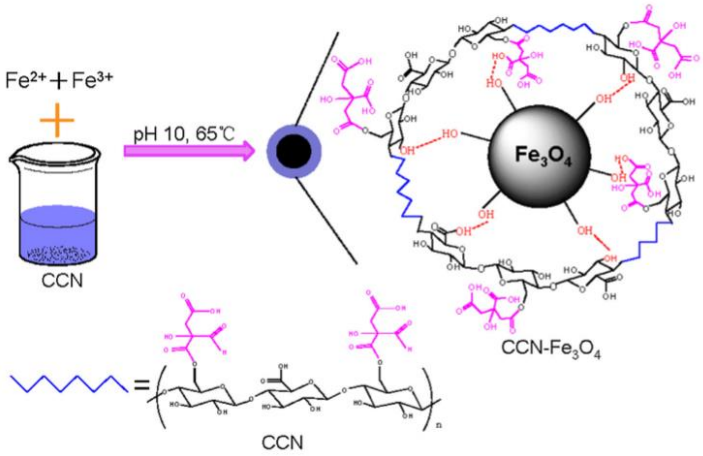
Celulozni nanokristali, CNC su jedinstveni nanomaterijali izvedeni od najraširenijeg i gotovo neiscrpnog prirodnog polimera, celuloze(slika 3.1). Ovi nanomaterijali dobili su značajan interes zbog svojih mehaničkih, optičkih, kemijskih i reoloških svojstava(slika 3.3). Celulozni nanokristali, prvenstveno dobiveni od prirodnih

celuloznih vlakana, su biorazgradivi i obnovljivi u prirodi te stoga služe kao održivi, ekološki prihvatljiviji materijal za većinu primjena.[25]

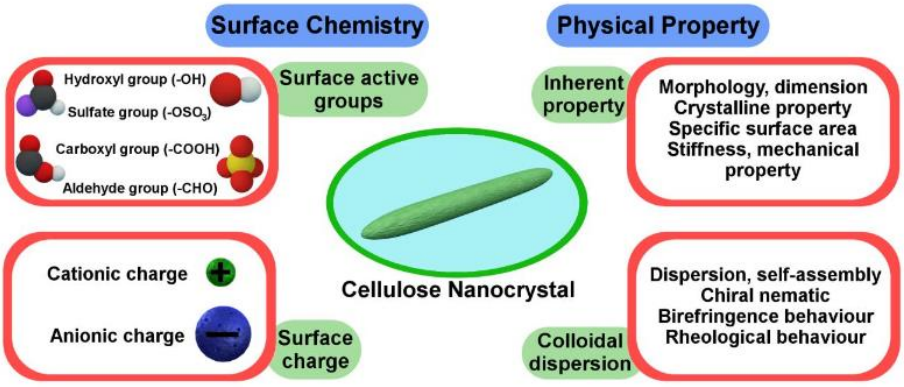


Slika 3.1. Kemijska struktura celuloze je linearni polimer izgrađen od jedinica β – D – glukopiranoze povezanih s β – 1,4 – glikozidnom vezom[26]

Ovi nanokristali su u osnovi, u prirodi, hidrofilni. Međutim, oni mogu biti površinski funkcionalizirani kako bi se zadovoljili različiti zahtjevi. Upravo to površinsko funkcionaliziranje karboksilnom skupinom je napravljeno i s ovom česticom celuloze u kombinaciji s magnetitom(slika 3.2).[2]



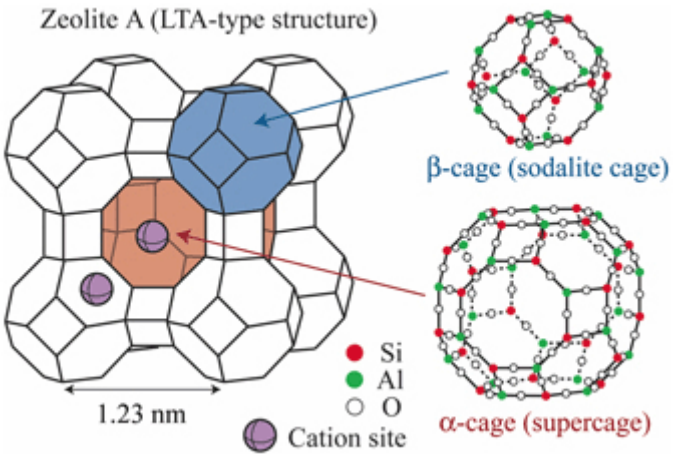
Slika 3.2. Sinteza CCN/Fe_3O_4[2]



Slika 3.3. Sažetak fizikalnih i kemijskih svojstava celuloznih nanokristala[27]

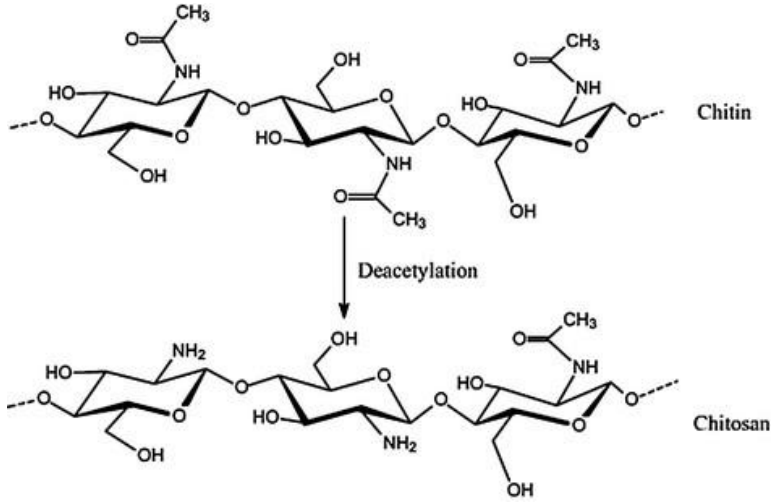
3.3. CPL/Fe_3O_4-NC i CS/CPL/Fe_3O_4-NC

Klinoptiolit,CPL možda nije najpoznatiji, ali je jedan od korisnijih prirodnih zeolita(slika 3.4). Ima razne primjene, poput kemijskog sita, absorber plinova, aditiva za hranu, zatim u sredstvima za kontrolu mirisa i u filtrima za vodu(lako apsorbira amonijeve ione, NH_4^+). Klinoptiolit je prikladan za ove primjene zbog velike poroznosti, visoke otpornosti na temperature i zbog svoje kemijske strukture.[28]



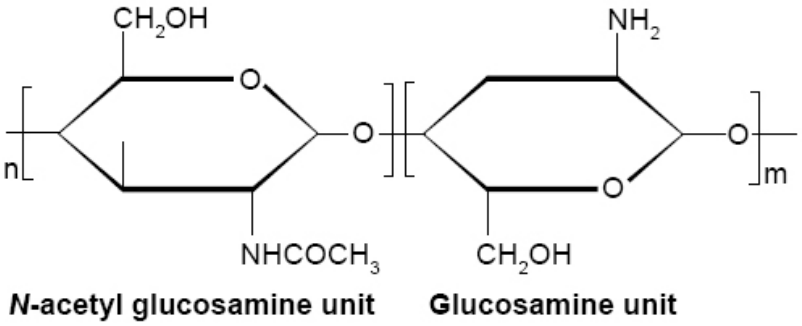
Slika 3.4. Struktura zeolita[29]

Kitozan, CS je linearni polisaharid sastavljen od slučajno raspoređenih β-(1-4)-povezanih jedinica N-acetil-D-glukozamina i D-glukozamina. Dobiva se djelomičnom deacetilacijom prirodnog polimera hitina(slika 3.5).[30]



Slika 3.5. Deacetilacija hitina u svrhu dobivanja kitozana[31]

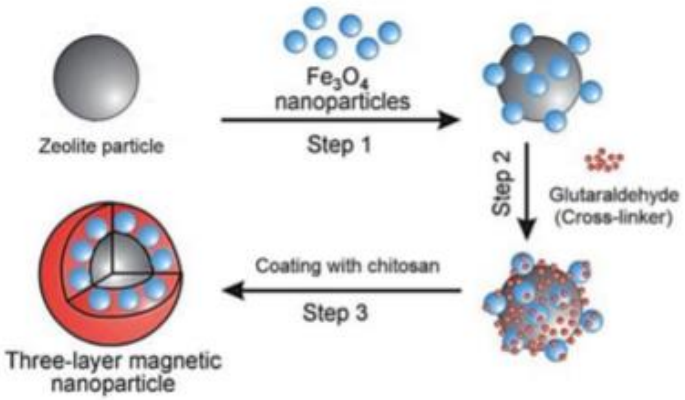
Da bi se nazvao kitozan(slika 3.6), deacetilirani hitin treba sadržavati minimalno 60 % slobodnih amino skupina u polimeru. Zahvaljujući amino skupinama D-glukozamina, kitozan je moguće protonirati (nastaje polikation velike gustoće naboja), što je jedan od uzroka jedinstvenih svojstava ovog biopolimera, kao što su topljivost u vodi, antibakterijska svojstva, biorazgradnja bez toksičnih otpada i biokompatibilnost.



Slika 3.6. Strukturni prikaz monomernih jedinica kitozana[32]

Navedena svojstva dovela su do povećane korisnosti kitozana u specifičnim primjenama kao što su antibakterijski premazi, premazi s kontroliranim oslobađanjem, mikrokapsule, hidrogel za isporuku lijekova, za isporuku gena, u inženjerstvu tkiva za izradu skele za tkiva te za nanofiltraciju.[30]

Sintetiziran je kompozit magnetita u kombinaciji s klinoptiolitom i kitozanom(slika 3.7).



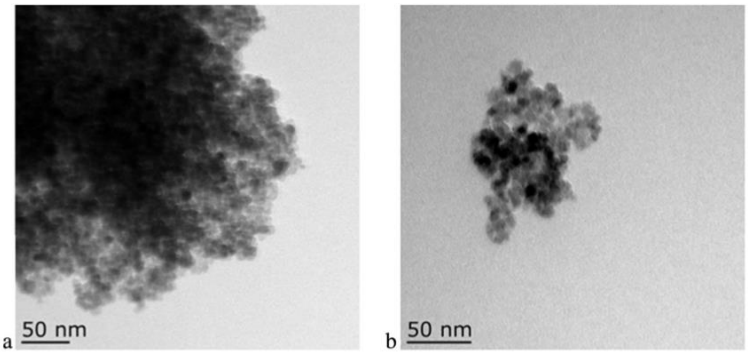
Slika 3.7. Sinteza CS/CPL/Fe_3O_4-NC[33]

4. REZULTATI I RASPRAVA

4.1. Karakterizacija

4.1.1. Karakterizacija elektronskim mikroskopom

Morfologija Fe_3O_4 i CCN/Fe_3O_4 čestica u znanstvenom radu[2] ispitana je pomoću transmisijskog elektronskog mikroskopa(TEM)(slika 4.1).

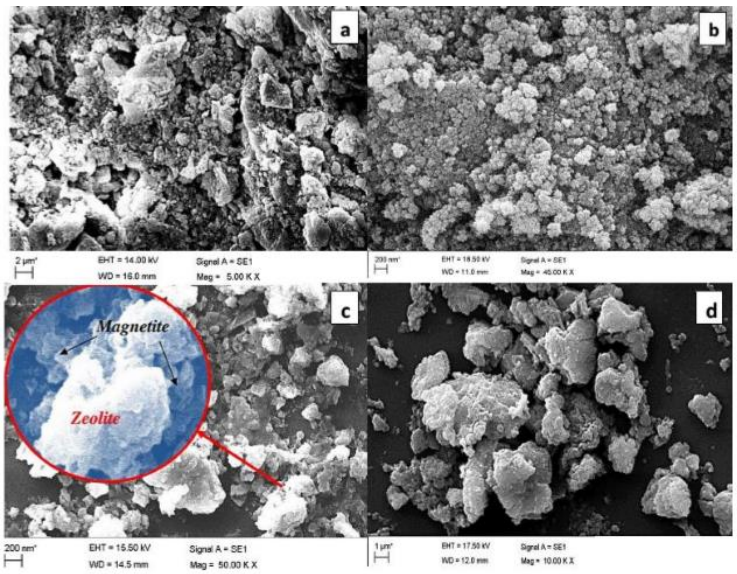


Slika 4.1. TEM slika morfološkog izgleda Fe_3O_4(a) i CCN/Fe_3O_4(b)[2]

Na slici 4.1.a vidi se da je magnetit, Fe_3O_4 pripremljen u vodi jako je agregiran zbog jakih interakcija magnetskih dipola. Nasuprot tome, na slici 4.1.b vidi se da CCN/Fe_3O_4 pripravljen u otopini CCN-a pokazuje bolju disperznost što se može pripisati zbog djelovanja otopine CCN. Nadalje, hidroksilne i karboksilne skupine na površini CCN-a ulaze u interakciju s hidoksilnim skupinama na površini Fe_3O_4, što onda pomaže u nukleaciji i disperziji Fe_3O_4 nanočestica preko CCN čestice.[2]

REZULTATI I RASPRAVA

Morfologija CPL, Fe_3O_4, CPL/Fe_3O_4-NC i CS/CPL/Fe_3O_4-NC čestica u znanstvenom radu[33] ispitana je pomoću skenirajućeg elektronskog mikroskopa(SEM)(slika 4.2).

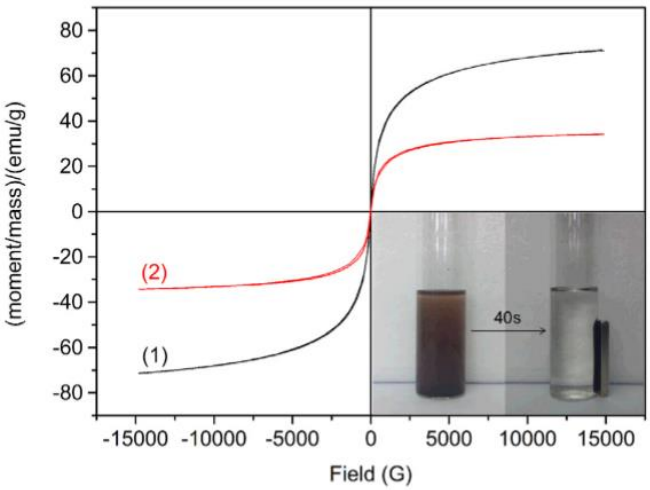


Slika 4.2. SEM slika morfološkog izgleda površine CPL(a), Fe_3O_4(b), CPL/Fe_3O_4-NC(c) i CS/CPL/Fe_3O_4-NC(d) čestica[33]

Kao što se može vidjeti na slici 4.2.c CPL struktura se nije promijenila vezanjem nanočestica na zeolitu. Također, SEM slika pokazuje da se u CPL/Fe_3O_4-NC dogodila nekakva agregacija čestica uslijed sinteze nanočestica magnetita na površinu zeolita. Ta agregacija se može jasno vidjeti pomoću velikog uvećanja SEM slike koja pokazuje da su se nanočestice Fe_3O_4 pojavile kao tanki sloj na površini čestica zeolita. Slika 4.2.d prikazuje prividni premaz površine zeolita s česticama kitozana(bijele mrlje).[33]

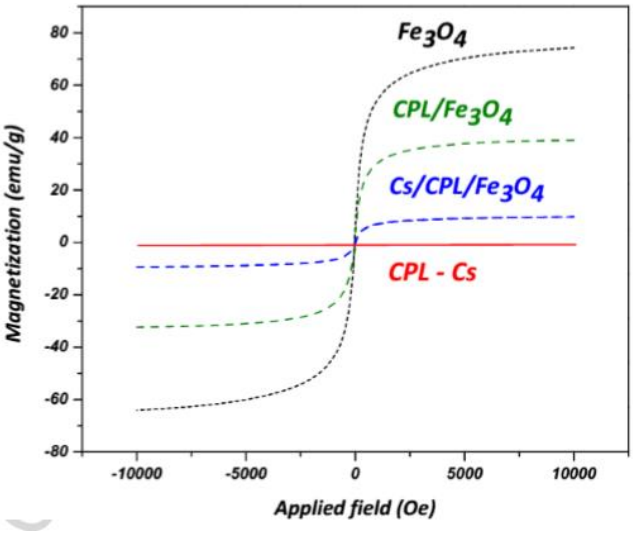
4.1.2. Magnetska svojstva

Jedna od najvažnijih značajki ovih nanočestica su njihova magnetska svojstva koja su okarakterizirana VSM(eng. Vibrating Sample Magnetometer) metodom.



Slika 4.3. Histerezne krivulje Fe_3O_4(1) i CCN/Fe_3O_4(2)[2]

Histerezne krivulje sa slike 4.3. prikazuju da ova dva materijala pokazuju da koericitivnost i remanetni magnetizam iznose 0, što upućuje na dobru superparamagnetičnu prirodu. Zasićenje za Fe_3O_4 iznosi 71,08 emu g^{-1}, a za CCN/Fe_3O_4 iznosi 34,13 emu g^{-1}. Magnetska zasićenost za Fe_3O_4 se smanjuje kada se ugradi u CCN, ali CCN/Fe_3O_4 i dalje zadržava dovoljno visoku magnetsku zasićenost za brzu magnetsku separaciju. Baš kao što je i prikazano na slici 4.3., pripravljena disperzija CCN/Fe_3O_4 čestica u vodenoj otopini može se brzo separirati za 40 s.[2]



Slika 4.4. Histerezne krivulje za Fe_3O_4, CPL/Fe_3O_4,CS/CPL/Fe_3O_4 i CPL – CS[33]

Slika 4.4. prikazuje histerezne krivulje nanokompozita pri 298 K. Kada se poveća intenzitet vanjskog magnetskog polja, magnetizacija se povećava i dolazi do zasićenja. Primjenom obrnutog vanjskog magnetskog polja, magnetizacija postiže obrnuto zasićenje. Histerezna petlja nanokompozita pokazuje krivulju u „S“ obliku bez odstupanja. Stoga ovi nanokompoziti pokazuju dobra superparamagnetična svojstva. Također, kada se ukloni vanjsko magnetsko polje, čestice nanokompozita mogu se brzo redispergirati trešnjom. Vrijednost zasićenja magnetizacije CS/CPL/Fe_3O_4-NC bila je 9,50 emu g^{-1}, što potvrđuje da se u praksi nanokompozit može lako odvojiti permanentnim magnetom. Zasićenje magnetizacijom uzoraka CPL, Fe_3O_4, CS, CPL/Fe_3O_4-NC, CS/CPL/Fe_3O_4-NC iznosile su redom: 0, 74,29, 0, 39,01 te 9,50 emu g^{-1}. [31]

4.2. Studij adsorpcije

4.2.1. Usporedba adsorpcijskih kapaciteta adsorbenata

Tablica 4.1. Usporedba adsorpcijskih kapaciteta čestica pri 298 K

Adsorbent	Adsorpcijski kapacitet mg g^{-1}	Referenca
Fe_3O_4 nanočestice	15,59	[2]
CCN	25,48	[2]
CCN/Fe_3O_4	63,78	[2]
Fe_3O_4 nanočestice	7,50	[33]
CS	47.39	[34]
CPL	42,25	[33]
CPL/Fe_3O_4-NC	37,50	[33]
CS/CPL/Fe_3O_4-NC	136,99	[33]

Rezultati iz tablice 4.1. ukazuju na veliki adsorpcijski kapacitet za olovo kod čestica CS/CPL/Fe_3O_4 odnosno CCN/Fe_3O_4. Iz rezultata se može vidjeti da CPL odnosno CCN imaju veći maksimalni adsorpcijski kapacitet od Fe_3O_4 čestica, ali također se može primijetiti da upotreba magnetita, kao dijela nanokompozita, značajno utječe na povećanje maksimalnog adsorpcijskog kapaciteta adsorbenta na olovo.[33]

5.ZAKLJUČAK

U ovom je radu je proučen utjecaj magnetskog polja na adsorpciju olova u smislu izbora materijala s magnetskim svojstvima na koje se vežu ioni olova. Pri tom izboru najvažnije je da vezujući materijal ima dobra magnetska kao i dobra adsorpcijska svojstva. Magnetski nanokompoziti CPL/Fe_3O_4-NC, CS/CPL/Fe_3O_4-NC te CCN/Fe_3O_4 sintetizirani u znanstvenim radovima[2,33] pokazali su se kao dobri adsorbenti za adsorpciju olova, Pb^{2+} s maksimalnim adsorpcijskim kapacitetima 37,50, 136,99 odnosno 63,78 mg g^{-1}. Nadalje, karboksilne i hidoksilne grupe na površini CCN/Fe_3O_4 te amino grupe na CS/CPL/Fe_3O_4-NC pokazale su se kao važna mjesta za adsorpciju olova. Zasićenja magnetizacijom iznosile su 39,01 za CPL/Fe_3O_4-NC, 9,50 za CS/CPL/Fe_3O_4-NC te 34,13 emu g^{-1} za CCN/Fe_3O_4.

Stoga, na temelju ovih rezultata, može se zaključiti da se olovo primjenom ovih nanokompozita može, u velikim količinama, ukloniti iz vodenih otopina procesom adsorpcije i primjenom vanjskog magnetskog polja u postupku separacije.

6. POPIS SIMBOLA

ΔG – promjena Gibbsove energije, J mol^{-1}

ΔH – promjena entalpije, J mol^{-1}

ΔS – promjena entropije, J mol^{-1} K^{-1}

T – termodinamička temperatura, K

Θ – broj zaposjednutih mjesta

1 – θ – nezaposjednuta mjesta, slobodna mjesta

k, n – konstante čije vrijednosti ovise o adsorbentu i plinu na određenoj temperaturi

x – masa adsorbirane tvari na adsorbentu pri stalnom tlaku, mg

m – masa adsorbenta pri stalnom tlaku, g

k_a , k_b – karakteristične konstante za svaku (Langmuirovu) adsorpciju

K – Langmuirova ravnotežna konstanta

V – ukupni volumen, m^3

V_m – volumen monomolekularnog sloja, m^3

c – konstanta koja sadrži energije isparavanja, ali i konstante brzine adsorpcije i desorpcije

p – tlak, Pa

p_o – tlak zasićenja(ravnotežni adsorpcijski tlak), Pa

H – jakost magnetskog polja, A m^{-1}

B – magnetska indukcija, T

μ – magnetska permeabilnost, H m^{-1}

POPIS SIMBOLA

EDTA – etilendiamintetraoctena kiselina

CS – citozan

CPL – klinoptiolit

CNC – celulozni nanokristal

CCN – karboksilirani celulozni nanokristal

NC – nanočestica

emu g^{-1} – Gaussovo sustav mjernih jedinica; mjerna jedinica za masenu magnetizaciju

7. LITERATURA

[1] Ren, Y; Li, N; Feng, J; Luan, T; Wen, Q; Li, Z, Zhang, M, Adsorption of Pb(II) and Cu(II) from aqueous solution on magnetic porous ferrospinel $MnFe_2O_4$, Journal of Colloid and Interface Science, 367 (2012) 415-421

[2] Lu, J; Jin, R; Liu, C; Wang, Y; Ouyang, X, Magnetic carboxylated cellulose nanocrystals as adsorbent for the removal of Pb(II) from aqueous solution, International Journal of Biomedical Macromolecules, 93 (2016) 547-556

[3] http://www.microtrac-bel.com/en/tech/bel/seminar01.html (pristupio 13. rujna 2017.)

[4] Macan, J; Dolar, D; Brnardić, I, Fizikalna kemija – laboratorijske vježbe, Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije, Zagreb, 2014., str.42

[5] https://www.emedicalprep.com/study-material/chemistry/surface-chemistry/adsorption/#_Chemical_Adsorption_or (pristup 18. srpnja 2017.)

[6] Košutić, K, Fizikalna kemija II – Zbirka nastavnih tekstova za studente Fakulteta kemijskog inženjerstva i tehnologije dodiplomskog studija, Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije, Zagreb, (n.d.), str.89-113

[7] http://www.chemistrylearning.com/adsorption-isotherm/ (pristupio 23. srpnja 2017.)

[8] http://www.spring8.or.jp/en/news_publications/press_release/2013/130304-3/ (pristupio 13. rujna 2017.)

[9] http://www.ignitingminds.co.in/discover-magnetism/ (pristupio 13. rujna 2017.)

[10] https://www.artas.hr/magneti/magnetizam.htm (pristupio 2. kolovoza 2017.)

[11] http://www.enciklopedija.hr/ (pristupio 20.kolovoza 2017.)

LITERATURA

[12] https://em.geosci.xyz/content/physical_properties/magnetic_permeability/index.html (pristupio 13. rujna 2017.)

[13] https://www.britannica.com/science/antiferromagnetism (pristupio 13. rujna 2017.)

[14] Jeličić, M.L, Završni rad – Tehnološke primjene neodimijskih magneta, Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije, Zagreb, 2015., str.18-20

[15] Blaney, L, Magnetite (Fe_3O_4): Properties, Synthesis, and Applications, Lehigh Review, 15 (2007) 35-62

[16] https://www.researchgate.net/figure/277565429_fig15_Figure-16-Magnetite-unit-cell (pristupio 13. rujna 2017.)

[17] http://www.adichemistry.com/inorganic/cochem/spinels/spinel-structures.html (pristupio 22. kolovoza 2017.)

[18] http://www.lenntech.com/periodic/elements/pb.htm (pristupio 22.kolovoza 2017.)

[19] http://bowdoinglobalist.com/2015/11/17/lead-and-crime-an-environmental-victory/ (pristupio 13. rujna 2017.)

[20] Filipović, I, Lipanović, S, Opća i anorganska kemija II.dio, Školska knjiga, Zagreb, 1995., str.849-855

[21] Zweifel, H, Plastics Additives Handbook, Hanser Gardner Publications, Cincinnati, 2009., str.438

[22] https://socratic.org/questions/how-does-lead-affect-the-human-body (pristupio 13. rujna 2017.)

[23] Olson, K.R, Poisoning and Drug Overdose, McGraw-Hill Professional, New York, 2006., str.238

LITERATURA

[24] http://www.rwaterguy.com/removal_of_lead_from_wastewater.htm (pristupio 25.kolovoza 2017.)

[25] George, J, Sabapathi, S.N, Cellulose nanocrystals: synthesis, functional properties, and applications, Nanotechnology, Science and Applications, 8 (2015) 45-54

[26] http://www.celluforce.com/en/products/cellulose-nanocrystals/ (pristupio 13. rujna 2017.)

[27] Tang, J, Sisler, J, Grishkewich, N, Tam, K.C, Functionalization of cellulose nanocrystals for advanced applications, Journal of Colloid and Interface Science, 494 (2017) 397-409

[28] http://www.galleries.com/Clinoptilolite (pristupio 25. kolovoza 2017.)

[29] http://highschoolnanoscience.cnsi.ucla.edu/waterFilt (pristupio 13. rujna 2017)

[30] https://glossary.periodni.com/glosar.php?hr=kitozan (pristupio 25. kolovoza 2017.)

[31] https://www.researchgate.net/figure/278653716_fig25_Figure-1-1-Chemical-structure-of-chitin-and-deacetylated-chitin-chitosan (pristupio 13. rujna 2017.)

[32] https://www.dovepress.com/preparation-characterization-and-potential-application-of-chitosan-chi-peer-reviewed-fulltext-article-DDDT (pristupio 13. rujna 2017.)

[33] Javanbakht, V, Ghoreishi, S.M, Habibi, N, Javanbakht, M, A novel magnetic chitosan/clinoptiolite/magnetite nanocomposite for highly efficient removal of Pb(II) ions from aqueous solutions, Powder Technology, 302 (2016) 372-383

[34] Asandei D, Bulgariu L, Bobu E, Lead (II) removal from aqueous solutions by adsorption onto chitosan, Faculty of Chemical Engineering and Environmental Protection, „Gheorghe Asachi“ Technical University, Iasi, Romania, 2016., str. 216

8. ŽIVOTOPIS

Marko Rukavina, [redacted] 2009.g. po završetku osnovne škole „Kralj Tomislav“ u Zagrebu, upisuje prirodoslovno-matematički smjer, usmjerenje matematika-informatika, u srednjoj školi „Ivan Supek“ u Zagrebu. Nakon srednje škole, 2013.g. upisuje preddiplomski studij, smjer primijenjene kemije na Fakultetu kemijskog inženjerstva i tehnologije(FKIT) u Zagrebu. Još za vrijeme pohađanja srednje škole(od 2011.g.) bio je član A selekcije nacionalne karate reprezentacije, a za vrijeme studiranja na preddiplomskom studiju na FKIT-u bio je 4 godine studentski državni prvak(3x u kategoriji studenti -60 kg i 1x u kategoriji studenti -67 kg) te je zabilježio nastup na studentskom svjetskom prvenstvu u Baru, Crna Gora u akademskoj godini 2013./2014.. Za vrijeme studiranja na nacionalnoj razini ostvario je sljedeće uspjehe:

- 2013.g. – viceprvak Hrvatske u kategorijama seniori -60 kg te u ml. seniorima -68 kg
- 2014.g. – prvak Hrvatske u kategoriji seniori -60 kg(na temelju ovog rezultata ostvario je III. kategorizaciju HOO-a i pravo na sportsku stipendiju od 600 kn u trajanju od 12 mjeseci) te 3.mjesto u ml. seniorima -68 kg
- 2015.g. – 3.mjesto na PH u kategoriji seniori -67 kg
- 2016.g. – 3.mjesto na PH u kategoriji seniori -60 kg

Također, za vrijeme studiranja zabilježio je nastupe na raznim međunarodnim natjecanjima među kojima su značajniji bili nastupi na tzv. „Premier League“ u Laškom – Slovenija, Rotterdam – Nizozemska, Dubai – Ujedinjeni Arapski Emirati i Rabat – Maroko te nastupi za Hrvatsku karate reprezentaciju na EP 2014 Tampere, Finska u kategoriji seniori -60 kg, SP 2014 Bremen, Njemačka u kategoriji seniori -60 kg te nastup na SP 2016 Linz, Austrija u kategoriji seniori -60 kg. SP u Linzu završio je kao 11-o plasirani natjecatelj te na temelju tog rezultata ostvario II. kategorizaciju HOO-a i pravo na sportsku stipendiju u iznosu od 1400 kn u trajanju od 2 godine.

Na temelju sportskih uspjeha, zatim angažiranja kao demonstrator na zavodu za mjerenja i automatsko vođenje procesa na kolegiju Primjena i programiranje računala te upisanih ukupno 192 ECTS-a na preddiplomskom studiju, Dekanat ga

predlaže za posebnu rektorovu nagradu za sportske uspjehe u ak.god 2016./2017. koju i dobiva.

Prvu praksu odradio je u razdoblju od 1.10. 2016. do 9.11.2016. godine u INA d.d., Sektor razvoja rafinerija i marketinga – Služba Centralni ispitni laboratoriji pod vodstvom mentorice dr. sc. Tatjane Tomić.

Drugu praksu odradio je u razdoblju od 6.6.2017. do 7.7.2017. u bolnici dr. Fran Mihaljević u Zagrebu u Zavodu za kliničku mikrobiologiju na odjelu za bakteriologiju, bolničke infekcije i sterilizaciju pod vodstvom mentorice prof. dr. sc. Arjane Tambić Andrašević, dr. med., specijalist med. mikrobiologije s parazitologijom.

Na studentskim izborima održanim 2017.g. izabran je za predstavnika u studentskom zboru Fakulteta kemijskog inženjerstva i tehnologije za naredne dvije akademske godine.