

# Svojstva kompleksnih spojeva biopolimera kazeina i željezovih oksida

Vanja Gilja, [gilja.vanja@gmail.com](mailto:gilja.vanja@gmail.com)

## Diplomski rad

### Sažetak:

Zbog intenzivne potrebe za očuvanjem okoliša i upotrebom ekološki prihvatljivih materijala sve se više, umjesto sintetskih polimera, nastoje upotrebljavati prirodni i/ili biorazgradljivi polimerni materijali. Upotreba ovakvih polimera uvelike smanjuje negativan utjecaj polimera na okoliš i pridonosi održivom razvoju. Jedan od takvih biopolimera je i protein kazein. Kazein, koji čini 80 % proteina mlijeka, organiziran je u miclele veličine 50 do 500 nm. Miclele su nepravilnog oblika, a sastoje se od tzv. sub-micela miješanog sastava koje čine tri različita tipa kazeina:  $\alpha$ ,  $\beta$  i  $\kappa$ .

Zbog svoje niske toplinske stabilnosti prirodni se polimer kazein pri povišenim temperaturama razgrađuje i narušavaju mu se svojstva što uvelike ograničava njegovu upotrebu. Pripremom polimernih nanokompozita i/ili nanokompleksa kazeina s metalnim oksidima dolazi do promjena u strukturi materijala što utječe na povećanje njegove postojanosti i omogućava njegovu proširenu primjenu. U ovom diplomskom radu pripremljeni su nanokompleksi biopolimera kazeina s magnetitom, cinkovim oksidom i titanovim dioksidom te su im određena svojstva i stabilnost. Uzorci kazeina laboratorijski su dobiveni koagulacijom iz kravljeg mlijeka uz dodatak kiseline. Analiza toplinske stabilnosti uzoraka provedena je diferencijalnom pretražnom kalorimetrijom (DSC), termogravimetrijskom analizom (TGA), a uvid u molekulsku i nadmolekulsku strukturu dobiven je rendgenskom difrakcijom (XRD), FTIR spektroskopijom i pretražnom elektronskom mikroskopijom (SEM).

Rezultati karakterizacije potvrđuju nastanak nanokompleksa kazeina s magnetitom, cinkovim oksidom i titanovim dioksidom. Prilikom nastanka nanokompleksa dolazi do razaranja amorfne strukture kazeina, tj. prisutnost metalnog oksida uzrokuje stvaranje uređenije, kristalne strukture nanokompleksa. Ovako sintetizirani nanokompleksi pokazuju dobru toplinsku stabilnost što je vrlo važno kod njihove potencijalne primjene.

### Ključne riječi:

kazein, nanokompleks, stabilnost, željezovi oksidi

## Inovativnost/značaj za područje:

Nanokompleksi polimera s magnetičnim metalnim nanočesticama u novije se vrijeme sve intenzivnije koriste u različitim područjima za dobivanje materijala za posebne namjene, npr. u biomedicini i kemijskom inženjerstvu. Posebna važnost pridaje se razvoju nanokompleksa s prirodnim polimerima koji se koriste kao zamjena za sintetske polimere, a za razliku od njih ekološki su prihvatljivi.

Magnetične čestice lako se usmjeravaju na ciljana područja u organizmu djelovanjem vanjskog magnetskog polja pa se ovakvi nanokompleksi mogu koristiti kao nosači lijekova s ciljanim djelovanjem što je posebno prikladno za kemoterapiju.

# Regeneracija koenzima u mikroreaktoru katalizirana alkohol dehidrogenazom imobiliziranom na Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> nanočestice

Katarina Pindrić, [kpindric@fkit.hr](mailto:kpindric@fkit.hr)

## Diplomski rad

### Sažetak:

Enzimi se kao biokatalizatori zbog svojih brojnih prednosti upotrebljavaju u velikom broju biokatalitičkih reakcija u području farmacije, medicinske kemije, prehrambene industrije i dr. Najveći problem pri uporabi enzima predstavlja postupni gubitak aktivnosti zbog čega se razvijaju različite metode njihove stabilizacije. Jedan od načina na koji se sprječava deaktivacija enzima je imobilizacija na čvrsti nosač.

U današnje vrijeme se sve više razvijaju biokompatibilni nanostrukturirani materijali koji se koriste u bioseparaciji i biomedicini. Magnetne nanočestice iz magnetita i hematita (promjera 50 – 200 nm) koriste se za imobilizaciju enzima zbog svoje velike specifične površine. Stabilizacijom površine magnetnih čestica omogućava se imobilizacija veće količine enzima i jednostavno izdvajanje čestica iz reakcijske smjese djelovanjem magnetnog polja.

U radu je provedena reakcija redukcije acetaldehida uz enzim alkohol dehidrogenazu imobiliziranu na prethodno sintetizirane Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> nanočestice. Ova reakcija koristi se za regeneraciju koenzima NAD<sup>+</sup> koji zbog svoje visoke cijene ima ograničenu primjenu u reakcijama enzimatske sinteze. Površina nanočestica prethodno je kemijski stabilizirana što je omogućilo uspješnu kovalentnu imobilizaciju enzima na površinu. Eksperimentalno je EVOP metodom određen optimum procesa imobilizacije enzima na površinu nanočestica, te je s na ovaj način pripremljenim enzimom provedena reakcija redukcije acetaldehida u različitim tipovima reaktora. Razvijen je matematički model procesa koji se sastojao od kinetičkih jednadžbi i bilanci tvari za kotlasti i cijevni reaktor svih komponenata reakcijske smjese te je postignuto dobro slaganje rezultata simulacije matematičkog modela procesa s eksperimentalnim podacima.

Kako bi se ispitala mogućnost upotrebe imobiliziranog enzima kroz duži vremenski period, praćena je dinamička promjena stabilnosti enzima te je utvrđeno da se alkohol dehidrogenaza imobilizirana na nanočestice može učinkovito upotrebljavati kroz period od 6 dana.

## Ključne riječi:

regeneracija koenzima NAD<sup>+</sup>, imobilizacija, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> nanočestice, alkohol dehidrogenaza

## Inovativnost/značaj za područje:

Sinteze katalizirane enzimima izrazito su ekološki prihvatljivi procesi zbog čega se sve više teži njihovoj primjeni. Vrlo često za svoju provedbu zahtijevaju upotrebu vrlo skupih spojeva, a troškovi se znatno umanjuju upotrebom mikroreaktorskih sustava, ali i procesom imobilizacije biokatalizatora na nosač čime se zadržava stabilnost korištenog enzima u dužem vremenskom periodu. Iako se nanočestice iz magnetita i hematita zbog njihovih mnogih povoljnih karakteristika koriste u bioprocima još nije zabilježeno njihovo uspješno korištenje kao nosača imobilizirane alkohol dehidrogenaze u reakcijama provedenim u mikroreaktoru. Kako enzim alkohol dehidrogenaza za svoju katalitičku aktivnost zahtijeva upotrebu izrazito skupog koenzima NAD<sup>+</sup> vrlo je važno pronaći i provesti najpovoljniji način regeneracije korištenog koenzima. Upravo zato je u ovom radu za regeneraciju koenzima korištena reakcija redukcije acetaldehida, a sve kemikalije korištene u radu dostupne su na tržištu i cjenovno su prihvatljive.

# Oporaba lebdećeg pepela u proizvodnji pjenostakla

Lucija Samac, [lsamac@fkit.hr](mailto:lsamac@fkit.hr)

## Diplomski rad

### Sažetak:

Tijekom redovnog rada termoelektrana u Plominu nastaje 90 tisuća tona lebdećeg pepela godišnje. Budući da daljnje odlaganje lebdećeg pepela na lokaciji TE Plomin nije poželjno, tražene su mogućnosti uporabe lebdećeg pepela. U ovom je radu istražena mogućnost uporabe lebdećeg pepela klase F kao sirovine za proizvodnju pjenostakla. Soda i boraks su dodani lebdećem pepelu kako bi potakli nastanak više taline pri nižim temperaturama toplinske obrade. Optimalni sastav suhih praškastih sirovina sadrži lebdeći pepo, boraks, silicij karbid kao tvar za pjenjenje i otpadni stakleni krš. Daljnji rad treba se usmjeriti na konstrukciju kalupa, trajanje i temperaturu pojedinih koraka termičke obrade i popuštanja, te homogenost praškastih sirovina. Na temelju rezultata istraživanja slijedi da je moguća uporaba velikih količina lebdećeg pepela proizvodnjom pjenostakla kao kvalitetnog termoizolacijskog materijala.

### Ključne riječi:

lebdeći pepeo, pjenostaklo, recikliranje

### Inovativnost/značaj za područje:

U ovom radu predložena je mogućnost materijalne uporabe industrijskog otpada kojom bi se uštedila električna energija, omogućio cijeli postupak proizvodnje iz otpada u nove proizvode bez ili sa malim udjelom ostataka uz niske troškove proizvodnje i ekološki prihvatljivu tehnologiju i proizvode. U ovom radu opisana je priprava visokovrijednog pjenostakla uz niske proizvodne troškove, u skladu s principima „zelene energije“.

# Bioremedijacija farmaceutika iz otpadne vode

Monika Šabić, [monika.sabic@gmail.com](mailto:monika.sabic@gmail.com)

## Diplomski rad

### Sažetak:

Sve stroži zakonski propisi zaštite okoliša zahtijevaju obradu otpadnih voda prije ispuštanja u okoliš, kako bi se zadovoljili propisani uvjeti i granične vrijednosti emisija. Otpadne vode iz farmaceutske industrije predstavljaju problem jer sadrže ostatke polaznih sirovina, aktivnih farmaceutskih tvari, intermedijera te organskih otapala. Prije nego li se otpadna voda ispusti u okoliš, potrebno ju je obraditi na odgovarajući način. Obrada otpadnih voda farmaceutske industrije može se provesti fizikalnim, kemijskim ili biološkim postupcima. Biološki postupci su najjeftiniji te najprihvatljiviji za okoliš jer se obrada zasniva na korištenju mikroorganizama.

Pojedine tvari iz farmaceutika, njihovi metaboliti ili transformirani oblici mogu biti otporni na klasični biološki način obrade. Sve korišteniji biološki postupak obrade je bioremedijacija čiji se princip obrade sastoji u uzgoju odgovarajućih mikroorganizama te stvaranju i održavanju uvjeta za njihov rast i razvoj. Cilj bioremedijacijskog procesa je spriječiti širenje onečišćenja zbog mogućeg prodiranja u podzemnu vodu te ulazak opasnih tvari u hranidbeni lanac. Mikroorganizmi imaju jedinstvenu sposobnost fizikalne i kemijske interakcije sa širokim rasponom prirodnih tvari ili tvari koje su nastale antropogenim djelovanjem. Upravo ta njihova specifičnost omogućuje strukturalne promjene na ciljanoj molekuli ili njezinu potpunu razgradnju. U ovom se procesu koristi metabolitički potencijal mikroorganizama (bakterije, gljive) u svrhu obrade onečišćenja. Mikroorganizmi posredstvom svojih enzima razgrađuju organske tvari iz tla ili vode i prevode ih u krajnje netoksične produkte, ugljikov dioksid i vodu. Učinkovitost uklanjanja onečišćenja iz tla i vode se može povećati inokuliranjem selektivnih mikroorganizama, pri čemu se takav postupak bioremedijacije naziva bioaugmentacija.

U radu je istražena bioremedijacija otpadne vode iz farmaceutske proizvodnje. Pokusi su provedeni šaržno tijekom 4 dana pomoću aktivnog mulja, P1, i bioaugmentiranog aktivnog mulja s izoliranom mješovitom bakterijskom kulturom, P2 i P3, te različitim početnim koncentracijama farmaceutske otpadne vode, S1 i S2, i biomase, X1-X4. Tijekom pokusa praćeni su kemijska potrošnja kisika, pH-vrijednost, koncentracija otopljenog kisika te biomase. Mikroskopskom analizom praćena je kakvoća aktivnog mulja.

Učinkovitost bioremedijacije farmaceutske otpadne vode u provedenim pokusima u prosjeku iznose 64,7 % u P1, 64,9 % u P2 i 69,1 % u P3 za X1-X3. Učinkovitost bioremedijacije otpadne vode s izoliranim bakterijskim kulturama u prosjeku iznosi 40,3 % za X4. U pokusu P1 u 4. danu, učinkovitost procesa bioremedijacije ima približnu vrijednost kao i

učinkovitost bioremedijacije u pokusu P2 već u 3. danu, na temelju čega se može zaključiti da je bioaugmentirani aktivni mulj značajno skratio vrijeme obrade otpadne vode za 24 sata.

## **Ključne riječi:**

farmaceutici, bioremedijacija, otpadna voda iz farmaceutske industrije, šaržni reaktor

## **Inovativnost/značaj za područje:**

Iako farmaceutici predstavljaju mali dio kemikalija koje dopijevaju u okoliš, posebna pozornost mora se usmjeriti na njihovu (bio)akumulaciju zbog njihove svakodnevne široke upotrebe te djelomične ili potpune stabilnosti na biološku razgradnju. Farmaceutici su dizajnirani s ciljem specifičnog djelovanja u biološkim sustavima te ukoliko dopiju u okoliš, predstavljaju problem zbog mogućeg štetnog djelovanja na pojedine organizme u ekosustavima. Bioremedijacija je postupak u kojemu se iskorištava sposobnost odgovarajućih mikroorganizama u razgradnji ili biotransformaciji ksenobiotika, tvari stranih okolišu, u netoksične ili manje toksične produkte.

Bioaugmentacijom aktivnog mulja s odabranim autohtonim kulturama mikroorganizama, izoliranim iz aktivnog mulja za obradu farmaceutske otpadne vode, pospješuje se proces biorazgradnje, skraćuje vrijeme samog procesa te time povećava učinkovitost biološke obrade farmaceutske otpadne vode i na taj način uvelike doprinosi zaštiti okoliša.

# Priprava i karakterizacija kompozita MnO<sub>2</sub>/ugljikove nanocijevi za primjenu u superkondenzatorima

Nedjeljko Šešelj, [nedo0903@yahoo.com](mailto:nedo0903@yahoo.com)

## Diplomski rad

### Sažetak:

U ovom radu provedena je priprava i ispitivanje sloja MnO<sub>2</sub>, i kompozita MnO<sub>2</sub> i ugljikovih nanocijevi, kao aktivnih materijala u superkondenzatorima. Uzorci su pripremljeni kemijskim i elektrokemijskim putem. Svojstva dobivenih materijala ispitana su metodama cikličke voltametrije, kvarc kristalne nanovage i elektrokemijske impedancijske spektroskopije. Elektrokemijski dobiveni MnO<sub>2</sub> pokazuje dobra kapacitivna svojstva i dobru reverzibilnost, ali samo u području potencijala 0,2 V do 0,6 V. Kod negativnijih potencijala može doći do ireverzibilnih redukcijskih procesa i smanjenja kapaciteta sloja. Korištenjem ugljikovih nanocijevi dolazi do stabilizacije MnO<sub>2</sub> kod negativnijih potencijala što povećava područje potencijala unutar kojeg se može koristiti MnO<sub>2</sub>, kao i do povećanja specifičnog kapaciteta. Nanocijevi su bile oksidirane kemijskim i elektrokemijskim putem te su kao takve korištene za dobivanje kompozita. Ispitane su različite debljine MnO<sub>2</sub> sloja uz tri različito pripremljene podloge s nanocijevima. MnO<sub>2</sub> koji je pokazao najbolja kapacitivna svojstva prilikom ispitivanja korišten je u izradi superkondenzatora.

Superkondenzator je pripremljen od sloja MnO<sub>2</sub> kao pozitivne elektrode i sloja polipirola kao negativne elektrode. S ovakvim sustavom bilo je moguće dobiti napon od 0,8 V. Specifični kapacitet kondenzatora iznosio je 20,85 F g<sup>-1</sup>, specifična energija 6,67 W sg<sup>-1</sup>, a specifična snaga 155,04 W g<sup>-1</sup>.

### Ključne riječi:

### Inovativnost/značaj za područje:

Uz klimatske promjene, kao i sve manju dostupnost fosilnih goriva, pohrana energije postaje važan dio naše svakodnevice te je nužno razviti ekološki prihvatljive, cijenom dostupne sustave koji će tu istu energiju pohranjivati. Kondenzatori mogu skladištiti električnu energiju ukoliko se priključe na određeni napon. Značaj i prednost superkondenzatora nad konvencionalnim baterijama je znatno veća snaga i mnogo dulji životni vijek. U odnosu na klasične kondenzatore oni mogu pohraniti znatno veće količine energije.



Korištenjem nanostrukturiranih materijala moguće je dodatno povećati specifični kapacitet aktivnog materijala u superkondenzatoru. Upravo zbog toga su kao podloga za pripravu  $\text{MnO}_2$  u ovom radu korištene ugljikove nanocijevi. Ispitan je niz kompozitnih materijala, a najbolji po svojim svojstvima upotrebljen je za izradu superkondenzatorakondenzatora.

U ovom radu je osmišljena izvedba superkondenzatora što znači da je  $\text{MnO}_2$  korišten u kombinaciji sa polipirrolom radi dobivanja što većeg napona, odabran je separator odgovarajućih svojstava te je osiguran relativno niski unutarnji otpor kondenzatora.

# Primjena inhibitora korozije u zaštiti bronce

Sanja Špoljarić, [sanja.krevzelj@gmail.com](mailto:sanja.krevzelj@gmail.com)

## Diplomski rad

### Sažetak:

Cilj ovog rada bio je ispitati mogućnost zaštite bronce od utjecaja atmosferske korozije primjenom palmitinske kiseline kao inhibitora korozije koji tvori samoorganizirajući monosloj organskih molekula (SAM) na površini metala.

Inhibitori korozije su tvari koje dodane u maloj količini u agresivni medij mogu u velikoj mjeri smanjiti brzinu korozije metala. Oni, u pravilu, djelotvorno štite metal od korozije, međutim, veliki nedostatak brojnih komercijalnih inhibitora je njihova toksičnost. Danas se intenzivno traga za novim inhibitorima velike djelotvornosti, koji bi bili ekološki prihvatljivi. Ekološka prihvatljivost znači da nisu toksični za ljude, kao i za organizme s kojima će biti u doticaju, te da su biorazgradivi. Više se ne mogu koristiti inhibitori koji nisu ekološki prihvatljivi bez obzira na njihovu djelotvornost. Cilj dizajniranja novih proizvoda za zaštitu materijala je u eliminiranju ili bar u smanjivanju na najmanju moguću mjeru količine inhibitora korozije koji štetno djeluju na zdravlje čovjeka. Inhibicija korozije je područje u kojemu samoorganizirajući monoslojevi organskih molekula (SAM) imaju veoma važnu ulogu.

Atmosferska korozija je najčešći oblik korozije i posebno je izražena u urbanim gradskim sredinama te primorskim predjelima. Pošto do atmosferske korozije ne dolazi ukoliko na površini metala nije prisutan tanki sloj filma vlage, utoliko hidrofobni monosloj inhibitora može djelotvorno štititi broncu od korozije.

Istraživanje brzine korozije je provedeno u simuliranim uvjetima atmosferske korozije u urbanom morskom okolišu, u otopini  $0,2\text{g/L NaHCO}_3 + 0,2\text{g/L NaNO}_3 + 0,2\text{g/L NaCl}$ . Kao inhibitor korozije ispitivana je palmitinska kiselina  $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{14}\text{COOH}$ , otopljena u etanolu pri različitim koncentracijama, od  $0,001$  do  $0,03\text{mol/L}$ . Ispitivanja su provedena elektrokemijskim metodama: polarizacijom u uskom i širokom području potencijala, te elektrokemijskom impedancijskom spektroskopijom. Rezultati ispitivanja su pokazali da:

- se korištenjem alkoholne otopine palmitinske kiseline može postići djelotvorna zaštita bronce te da je ona najveća pri koncentraciji  $0,03\text{ M}$  kada je ostvarena inhibitorska djelotvornost od  $95\%$ .
- pri nižim koncentracijama inhibitor djeluje samo na katodni proces (na redukciju kisika)

- pri višim koncentracijama inhibitor djeluje i na anodni i na katodni proces te formira kompaktni zaštitni sloj na površini bronce.
- palmitinska kiselina kao ekološki prihvatljivi spoj, predstavlja dobru alternativu komercijalnim inhibitorima korozije.

## Ključne riječi:

Korozija, bronca, samoorganizirajući monosloj, palmitinska kiselina

## Inovativnost/značaj za područje:

Danas se intenzivno traga za novim inhibitorima velike djelotvornosti, koji bi bili ekološki prihvatljivi. Ekološka prihvatljivost znači da nisu toksični za ljude, kao i za organizme s kojima će biti u doticaju, te da su biorazgradivi. Više se ne mogu koristiti inhibitori koji nisu ekološki prihvatljivi bez obzira na njihovu djelotvornost. Zbog toga se sve više istražuje inhibitoriska svojstva raznih tvari dobivenih iz prirode, kao što su ekstrakti bilja i sl. Cilj dizajniranja novih proizvoda za zaštitu materijala je u eliminiranju ili bar u smanjivanju na najmanju moguću mjeru količine inhibitora korozije koji štetno djeluju na zdravlje čovjeka. Ovaj rad istražuje mogućnost primjene palmitinske kiseline kao zelenog inhibitora korozije. Rezultati ovog rada ukazuju da ona predstavlja dobru alternativu komercijalnim inhibitorima koji se koriste za zaštitu brončane kulturne baštine izložene djelovanju korozivne urbane morske atmosfere.