Istraživanje ravnoteže sorpcije bakrovih iona na zeolitu A

Dostal, Katarina

Undergraduate thesis / Završni rad

2017

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

Permanent link / Trajna poveznica: https://urn.nsk.hr/urn:nbn:hr:167:969697

Rights / Prava: In copyright / Zaštićeno autorskim pravom.

Download date / Datum preuzimanja: **2024-03-28**

Repository / Repozitorij:

Repository of the Faculty of chemistry and technology - University of Split

zir.nsk.hr

UNIVERSITY OF SPLIT

dabar

DIGITALNI AKADEMSKI ARHIVI I REPOZITORIJI

SVEUČILIŠTE U SPLITU

KEMIJSKO-TEHNOLOŠKI FAKULTET

ISTRAŽIVANJE RAVNOTEŽNE SORPCIJE BAKROVIH IONA NA ZEOLITU A

ZAVRŠNI RAD

KATARINA DOSTAL

Matični broj: 792

Split, rujan 2017.

SVEUČILIŠTE U SPLITU

KEMIJSKO-TEHNOLOŠKI FAKULTET

PREDDIPLOMSKI STUDIJ KEMIJSKE TEHNOLOGIJE

KEMIJSKO INŽENJERSTVO

ISTRAŽIVANJE RAVNOTEŽNE SORPCIJE BAKROVIH IONA NA ZEOLITU A

ZAVRŠNI RAD

KATARINA DOSTAL

Matični broj: 792

Split, rujan 2017.

UNIVERSITY OF SPLIT

FACULTY OF CHEMISTRY AND TECHNOLOGY

UNDERGRADUATE STUDY OF CHEMICAL TECHNOLOGY

CHEMICAL ENGINEERING

INVESTIGATION OF EQUILIBRIUM SORPTION OF COPPER IONS ONTO ZEOLITE A

KATARINA DOSTAL

Parent number: 792

Split, September 2017.

TEMELJNA DOKUMENTACIJSKA KARTICA

ZAVRŠNI RAD

Sveučilište u Splitu
Kemijsko-tehnološki fakultet u Splitu
Preddiplomski studij kemijske tehnologije, smjer: Kemijsko inženjerstvo

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

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

ISTRAŽIVANJE RAVNOTEŽNE SORPCIJE BAKROVIH IONA NA ZEOLITU A

Katarina Dostal, 792

Sažetak: U ovom završnom radu je ispitivana sorpcija bakrovih iona primjenom zeolita A sintetiziranog hidrotermalnim postupkom. Uzorci zeolita A su sintetizirani pri temperaturama od 95 °C, 99 °C i 105 °C pri različitim vremenima sinteze od 2 i 4 sata. U šaržnim reaktorima ispitivana je uspostava ravnotežne sorpcije bakrovih iona na 6 uzoraka zeolita A. Eksperiment je proveden miješanjem zeolita i vodene otopine bakrovih iona stalne koncentracije od 21,800 mmol dm^{-3} uz trešnju pri stalnoj temperaturi od 25 °C, brzini okretaja 200 okr min^{-1} u trajanju od 48 sati. Uzorkovanje je provedeno nakon 24 i 48 sati kako bi se uočila uspostava ravnoteže. Nakon miješanja, uzorci su podvrgnuti centrifugiranju, filtriranju i mjerenju pH vrijednosti te u konačnici mjerenju ravnotežne koncentracije bakrovih iona na spektrofotometru. Eksperimentalni podatci dali su približno jednake rezultate za svaki uzorak zeolita. Učinkovitost sorpcije bakrovih iona je najbolja za uzorke zeolita A koji su sintetizirani hidrotermalnim postupkom pri temperaturi od 99 °C. Sagledavajući ukupnu učinkovitost sorpcije, uočava se relativno malo odstupanje unutar svih 6 uzoraka iz čega se može zaključiti kako je najučinkovitija sorpcija bakrovih iona postignuta na uzorku zeolita A koji je sintetiziran hidrotermalnim postupkom pri temperaturi od 95 °C i trajanju od 2 sata jer se time postiže bolja ekonomska učinkovitost.

Ključne riječi: zeolit A, sorpcija, bakar, učinkovitost sorpcije.

Rad sadrži: 32 stranica, 18 slika, 2 tablice, 0 priloga, 16 literaturnih referenci

Jezik izvornika: hrvatski

Sastav Povjerenstva za obranu:

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

Datum obrane: 14. rujna 2017.

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

BASIC DOCUMENTATION CARD

BACHELOR THESIS

University of Split
Faculty of Chemistry and Technology Split
Undergraduate study of chemical technology, Orientation: Chemical engineering

Scientific area: Tehnical sciences
Scientific field: Chemical engineering
Thesis subject was approved by Faculty Council of Faculty of Chemistry and Technology, session no. 21.

Mentor: Ph.D. Mario Nikola Mužek, research associate
Technical assistance:

INVESTIGATION OF EQUILIBRIUM SORPTION OF COPPER IONS ONTO ZEOLITE A

Katarina Dostal, 792

Abstract: In this bachelor thesis, the sorption of copper ions was investigated using zeolite A synthesized by hydrothermal procedure. The samples of zeolite A were synthesized at temperatures of 95 °C, 99 °C, and 105 °C with different duration of synthesis, 2 and 4 hours. Batch reactors were used to investigate equilibrium sorption of copper ions on 6 samples of zeolite A. The experiment was performed by stirring zeolite and the aqueous solution of copper ions of constant initial concentration of 21.800 mmol dm^{-3} at a constant temperature of 25 °C, at stirring speed of 200 rpm for 48 hours. Sampling was performed after 24 h and 48 h in order to detect the establishment of equilibrium. After stirring, the samples were subjected to centrifugation, filtration and pH measurement and ultimately to the determination of equilibrium concentration of the copper ions using spectrophotometer. The experimental data gave approximately equal results for each zeolite sample. The sorption efficiency of copper ions is best for samples synthesized by a hydrothermal process at a temperature of 99 °C. Considering the overall sorption efficiency, a slight deviation is observed within all 6 samples. It can be concluded that the most efficient copper ion sorption was achieved by using zeolite A sample that was synthesized by a hydrothermal process at a temperature of 95 °C for 2 hours because in this way economic efficiency is the highest.

Keywords: zeolite A, sorption, copper, sorption efficiency.

Thesis contains: 32 pages, 18 pictures, 2 tables, 0 contributions, 16 literary references

Original in: Croatian

Deefence Committee:

1. Franko Burčul, Ph.D., assistant prof.	chair person
2. Ivona Nuić, Ph.D., research associate	member
3. Mario Nikola Mužek, Ph.D., research associate	supervisor

Defence date: September 14th 2017.

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

Završni rad je izrađen u Zavodu za anorgansku tehnologiju Kemijsko-tehnološkog fakulteta u Splitu pod mentorstvom dr. sc. Maria Nikole Mužeka, znan. sur. u razdoblju od ožujka do rujna 2017. godine.

Zahvala

Veliku zahvalnost dugujem prvenstveno svom mentoru dr. sc. Mariu Nikoli Mužeku, znan. sur. na pomoći, savjetima i strpljenju prilikom izrade ovog završnog rada.

Hvala mojoj obitelji koja me uvijek podržavala i upućivala na pravi put.

Najveću zaslugu pripisujem svojim roditeljima koji su uvijek uz mene, bez obzira da li se radilo o sretnim ili teškim trenucima i bez kojih sve ovo što sam do sada postigla ne bi bilo moguće.

Veliko vam HVALA!

ZADATAK ZAVRŠNOG RADA

- Pripremiti otopinu bakrova(II) sulfata pentahidrata početne koncentracije 21,800 mmol dm^{-3} u destiliranoj vodi.
- Izvagati količinu od 0,5 g svakog od 6 uzoraka zeolita A prethodno dobivenih hidrotermalnom sintezom.
- Pripremiti suspenzije dodatkom uzoraka zeolita A otopini bakrovih iona i provesti sorpciju u šaržnom reaktoru.
- Ispitati utjecaj početne koncentracije bakrova(II) sulfata pentahidrata na ravnotežnu sorpciju bakrovih iona primjenom različitih uzoraka zeolita A kao sorbensa.
- Odrediti učinkovitost sorpcije bakrovih iona primjenom zeolita A.
- Analizom dobivenih eksperimentalnih podataka procijeniti koji je od primijenjenih uzoraka zeolita A najučinkovitiji u sorpciji bakrovih iona iz vodene otopine bakrova(II) sulfata pentahidrata.

SAŽETAK

U ovom završnom radu je ispitivana sorpcija bakrovih iona primjenom zeolita A sintetiziranog hidrotermalnim postupkom. Uzorci zeolita A su sintetizirani pri temperaturama od 95 °C, 99 °C i 105 °C pri različitim vremenima sinteze od 2 i 4 sata. U šaržnim reaktorima ispitivana je uspostava ravnotežne sorpcije bakrovih iona na 6 uzoraka zeolita A. Eksperiment je proveden miješanjem zeolita i vodene otopine bakrovih iona stalne koncentracije od 21,800 mmol dm^{-3} uz trešnju pri stalnoj temperaturi od 25 °C, brzini okretaja 200 okr min^{-1} u trajanju od 48 sati. Uzorkovanje je provedeno nakon 24 i 48 sati kako bi se uočila uspostava ravnoteže. Nakon miješanja, uzorci su podvrgnuti centrifugiranju, filtriranju i mjerenju pH vrijednosti te u konačnici mjerenju ravnotežne koncentracije bakrovih iona na spektrofotometru. Eksperimentalni podatci dali su približno jednake rezultate za svaki uzorak zeolita. Učinkovitost sorpcije bakrovih iona je najbolja za uzorke zeolita A koji su sintetizirani hidrotermalnim postupkom pri temperaturi od 99 °C. Sagledavajući ukupnu učinkovitost sorpcije, uočava se relativno malo odstupanje unutar svih 6 uzoraka iz čega se može zaključiti kako je najučinkovitija sorpcija bakrovih iona postignuta na uzorku zeolita A koji je sintetiziran hidrotermalnim postupkom pri temperaturi od 95 °C i trajanju od 2 sata jer se time postiže bolja ekonomska učinkovitost.

Ključne riječi: zeolit A, sorpcija, bakar, učinkovitost sorpcije.

SUMMARY

In this bachelor thesis, the sorption of copper ions was investigated using zeolite A synthesized by hydrothermal procedure. The samples of zeolite A were synthesized at temperatures of 95 °C, 99 °C, and 105 °C with different duration of synthesis, 2 and 4 hours. Batch reactors were used to investigate equilibrium sorption of copper ions on the 6 samples of zeolite A. The experiment was performed by stirring zeolite and the aqueous solution of copper ions of constant initial concentration of 21.800 mmol dm^{-3} at a constant temperature of 25 °C, at stirring speed of 200 rpm for 48 hours. Sampling was performed after 24 h and 48 h in order to detect the establishment of equilibrium. After stirring, the samples were subjected to centrifugation, filtration and pH measurement and ultimately to the determination of equilibrium concentration of the copper ions using spectrophotometer. The experimental data gave approximately equal results for each zeolite sample. The sorption efficiency of copper ions is best for samples synthesized by a hydrothermal process at a temperature of 99 °C. Considering the overall sorption efficiency, a slight deviation is observed within all 6 samples. It can be concluded that the most efficient copper ion sorption was achieved by using zeolite A sample that was synthesized by a hydrothermal process at a temperature of 95 °C for 2 hours because in this way economic efficiency is highest.

Keywords: zeolite A, sorption, copper, sorption efficiency.

SADRŽAJ

UVOD **1**

1. OPĆI DIO **3**

1.1. ZEOLITI **4**

1.1.1. Prirodni i sintetski zeoliti 4

1.1.1.1. Prirodni zeoliti 4

1.1.1.2. Sintetski zeoliti 4

1.1.2. Zeolit A 5

1.2. STRUKTURA I SASTAV ZEOLITA **7**

1.3. KATALITIČKA SVOJSTVA ZEOLITA **9**

1.3.1. Selektivnost prema obliku molekule 9

1.3.2. Selektivnost obzirom na kiselost 11

1.4. PRIMJENA ZEOLITA **13**

1.5. IONSKA IZMJENA **14**

1.6. TEŠKI METALI **16**

1.6.1. Bakar i toksičnost bakra 16

2. EKSPERIMENTALNI DIO **18**

2.1. MATERIJALI **19**

2.2. INSTRUMENTI **21**

2.3. PROVEDBA EKSPERIMENTA **23**

2.3.1. Količina sorbiranih bakrovih iona te učinkovitost sorpcije na uzorcima 23

zeolita A 23

3. REZULTATI I RASPRAVA **24**

3.1. ODREĐIVANJE POČETNE KONCENTRACIJE I KONCENTRACIJE BAKROVIH IONA U OTOPINI NAKON 48 SATI **25**

3.2. ODREĐIVANJE KOLIČINE BAKROVIH IONA SORBIRANIH NA UZORCIMA ZEOLITA A **25**

3.3. UTJECAJ KONCENTRACIJE OTOPINE TEŠKOG METALA NA..... UČINKOVITOST SORPCIJE BAKROVIH IONA U RAVNOTEŽI **26**

4. ZAKLJUČAK **29**

5. LITERATURA **31**

UVOD

Sintetski zeoliti, kao nova vrsta materijala, započinju svoj razvoj u drugoj polovici 20. stoljeća. U literaturi se mogu pronaći i pod nazivom molekularna sita koja se u današnje vrijeme sve više koriste. Primjena zeolita je, obzirom na spektar svojstava, zastupljena u raznim granama (kemijska, prehrambena, tekstilna i građevna industrija, medicina, poljoprivreda i sl.) i sve više traži nove mogućnosti primjene. Teški metali predstavljaju opasnost za okoliš jer kao takvi onečišćuju vodene ekosustave te dovode u pitanje opstanak biljnih i životinjskih vrsta.[1] Široka uporaba teških metala u velikom broju industrijskih i proizvodnih procesa (primjerice metalna industrija, galvanizacija, prizvodnja akumulatora i baterija i sl.) je od razvojne potrebe. U tome slučaju teško je spriječiti onečišćenje koje utječe na biljke, životinje pa i čovjeka. Stoga je od velikog interesa postupak ionske izmjene teških metala (npr. bakra) na zeolitima u cilju zaštite okoliša, uklanjanje istih iz otpadnih voda te proizvodnju katalizatora. Osim s ekološke strane, teški metali se uklanjaju i u ekonomske svrhe. Od velike je važnosti skupe teške metale odvojiti iz otpadnih voda, koncentrirati i u konačnici ponovo reciklirati da bi se mogli primjenjivati u novom proizvodnom procesu.[2]

U većini literature je vrlo malo ispitivanja o uklanjanju teških metala iz realnih otpadnih voda ili čak iz modelnih otopina koje simuliraju realne otpadne vode. No, unazad nekoliko godina ionska izmjena provodi se uporabom prirodnih i sintetskih zeolita zbog niske cijene i bezopasnosti izmijenjenih iona.[3]

U ovom završnom radu je ispitana ravnotežna sorpcija bakrovih iona iz vodene otopine bakrova(II) sulfata pentahidrata na uzorcima zeolita A, sintetiziranim pri različitim uvjetima sinteze[4] (utjecaj temperature i trajanja sinteze).

1. OPĆI DIO

1.1. ZEOLITI

Naziv „zeolit“ potječe od dviju grčkih riječi *zein* i *lithos* što u prijevodu znači ključati i kamen.[4] Zeoliti su prirodni ili sintetski hidratizirani mikroporozni alumosilikatni minerali, trodimenzionalne kristalne strukture koja se sastoji od aluminijevih, silicijevih i kisikovih atoma u čijim se porama nalaze molekule vode te kationi alkalijskih i zemnoalkalijskih metala.[5]

1.1.1. Prirodni i sintetski zeoliti

1.1.1.1. Prirodni zeoliti

Prvi prirodni zeolitni mineral *stilbit* otkrio je Freiherr Axel Fredrick Cronstedt, švedski mineralog 1756. godine.[2] Zeoliti su nastali reakcijom stijena vulkana i slojeva pepela s alkalijskim podzemnim vodama pri određenoj temperaturi i pH vrijednosti. Kemijski sastav im se mijenja ovisno o mjestu nalazišta. Budući da su onečišćeni drugim mineralima kao npr. kvarcom, sulfatima, drugim zeolitima i sl., ne mogu se primjenjivati u procesima koji zahtijevaju visoku čistoću i homogenost zeolita.[1] U prirodi postoji 63 vrste zeolitnih minerala, ali samo sedam ih se nalazi većoj količini u sedimentnim naslagama. U te zeolite se ubrajaju: habazit, klinoptilolit, mordenit, erionit, analhim, filipsit te feroerit.[4] Obzirom na morfološku strukturu mogu biti kristalni, vlaknasti i lisnati.[2]

1.1.1.2. Sintetski zeoliti

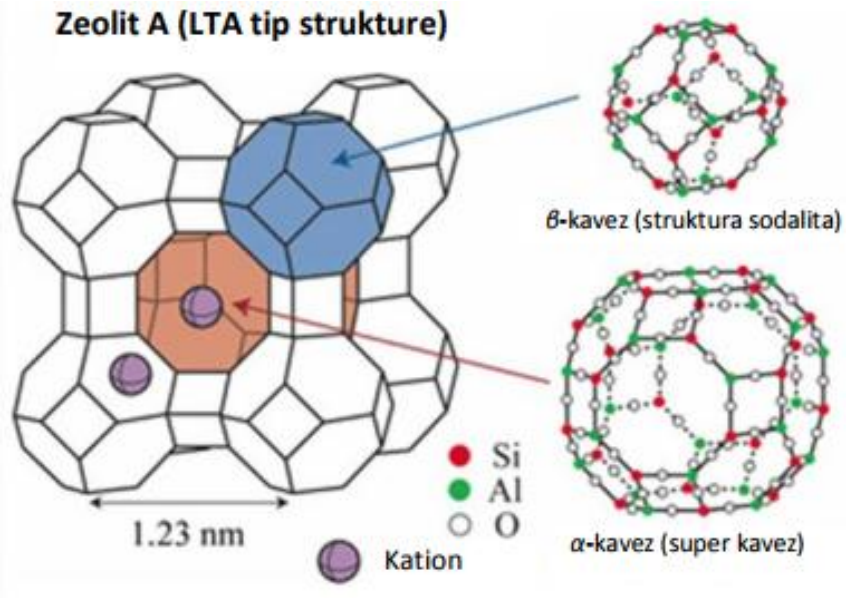
Prvi sintetski zeolit je dobiven u 20. stoljeću hidrotermalnim putem, a proizveo ga je Barrer.[4] Do danas je sintetizirano više od 150 različitih vrsta zeolita.[1] U odnosu na prirodne, sintetski zeoliti imaju veće pore što omogućuje njihovu primjenu u procesima u kojima sudjeluju veće molekule. Prilikom sinteze postoji mogućnost reguliranja Si/Al udjela. Zeoliti koji imaju veći udio silicija su hidrotermalno stabilniji i katalitički aktivniji, dok oni s većim udjelom aluminija imaju veći kapacitet ionske izmjene te bolje adsorbiraju polarne molekule.[3]

Temeljem Si/Al omjera mogu se podijeliti na niskosilikatne zeolite, srednje silikatne zeolite i visokosilikatne zeolite. Niskosilikatne zeolite karakterizira Si/Al omjer približne vrijednosti 1 (npr. zeolit A, zeolit X), srednje silikatnima pripada omjer između 2 i 5 (npr. zeolit Y i zeolit L), dok visokosilikatnim zeolitima odgovara vrijednost omjera veća od 10 (ZSM-5, zeolit β).

Obzirom na veličinu pora, sintetski zeoliti se mogu podijeliti na zeolite s ultra velikim porama, velikim porama, srednjim porama te malim porama. U katalizi se najviše koriste zeoliti s velikim i srednjim porama, a oni s malim porama svoju primjenu pronalaze u procesima sorpcije te kao molekulska sita.[4]

1.1.2. Zeolit A

Prvi sintetski zeolit bio je Zeolit A, čiju sintezu potpisuje kompanija Linde. Kemijska formula navedenog zeolita je $Na_{12}[(AlO_2)_{12}(SiO_2)_{12}]x\ 27H_2O$. To je niskosilikatni zeolit čiji je omjer silicija i aluminija približno jednak jedan. Taj odnos Si/Al može se mijenjati pomoću organskih tvari u procesu sinteze. Navedena količina aluminija se smatra maksimalnom količinom u tetraedru alumosilikata. Na temelju toga ima visok ionsko-izmjenjivački kapacitet te maksimalan broj kation izmjenjivačkih mjesta. Oznake uz zeolit (3A, 4A, 5A) označavaju veličinu pora. Temeljem tih oznaka imaju raznovrsnu primjenu. Zeolit 3A upotrebljava se za sušenje alkohola (metanola i etanola), kao sredstvo za upijanje vode u staklarskoj industriji i u rashladnim uređajima te za dehidrataciju nezasićenih ugljikovodika poput propilena, acetilena i butadiena. U odnosu na 3A, zeolit 4A služi za dehidrataciju zasićenih ugljikovodika i prirodnog plina, zatim upija vodu u polimernim sustavima i bojama te se koristi pri pakiranju lijekova, elektronike i kemikalija sklonih kvarenju. Zeolit 5A svoju je primjenu pronašao u procesima separacije ravnolančanih i razgranatih parafina te pročišćavanja vode.[4]



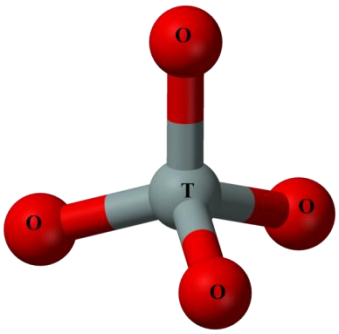
Slika 1.1 Struktura zeolita A[6]

U svakodnevnom životu se koristi kao sredstvo koje omekšava vodu jer posjeduje mehanizam djelovanja kojim vrši izmjenu kalcijevih iona ionima natrija. Prilikom omekšavanja vode, on odlazi u okoliš, točnije u zemljišta i vodu gdje se konvertira u prirodni sastav vode i/ili tla zbog čega nije štetan za okoliš.[4]

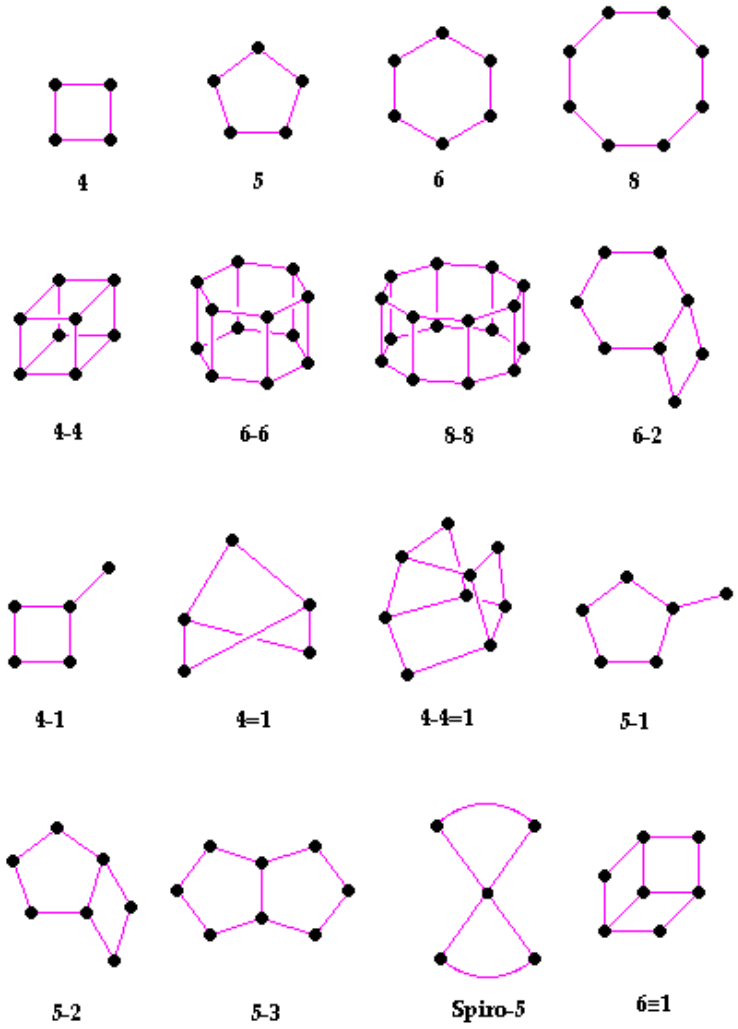
Struktura zeolita A je u obliku super-kaveza koja daje mogućnost odvijanja specifičnih kataliza. Budući da ima unutarnje šupljine adekvatne veličine, omogućeno je odvijanje reakcija koje dovode do promjene strukture reaktanata, dok male pore dozvoljavaju ulaz specifičnim molekulama u šupljinu (slika 1.1).[6]

1.2. STRUKTURA I SASTAV ZEOLITA

Primarnu strukturu zeolita čine tetraedarske jedinice SiO_4 i AlO_4^- spojene preko kisikovih atoma (slika 1.2), a čijim međusobnim povezivanjem nastaju sekundarne strukture (slika 1.3).[7]

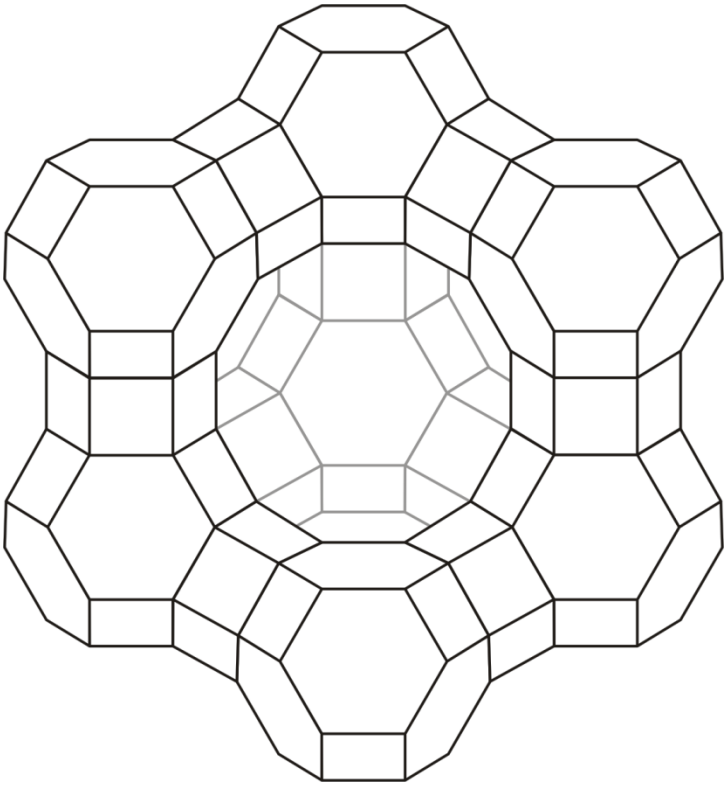


Slika 1.2 Primarna struktura zeolita osnovne formule TO_4 (T=Si ili Al)[8]



Slika 1.3 Sekundarna struktura zeolita[6]

Prostornim povezivanjem sekundarnih strukturnih jedinica nastaju tercijarne strukturne jedinice čijom daljnjom kombinacijom nastaju odgovarajući zeoliti (slika 1.4)[3]



Slika 1.4 Trodimenzionalna strukturna jedinica zeolita[9]

Zeoliti se mogu prikazati općom formulom:

$$M_{x/n}(AlO_2)_x(SiO_2)_y(H_2O)_w \quad (1)$$

gdje je:

- M – kation alkalijskih ili zemnoalkalijskih metala,
- n – nabojni broj kationa M,
- x – broj tetraedarski koordiniranih iona aluminija po jediničnoj ćeliji,
- y – broj tetraedarski koordiniranih iona silicija po jediničnoj ćeliji,
- w – količina molekula vode u šupljinama strukture.[3]

U svrhu neutralizacije negativnog naboja ugrađuju se u strukturnu rešetku hidratizirani alkalijski i zemnoalkalijski kationi (npr. natrij, kalij, kalcij i magnezij) te prilikom ulaska u šupljine i kanale pokazuju veliku pokretljivost.[2]

1.3. KATALITIČKA SVOJSTVA ZEOLITA

Prva primjena zeolita kao industrijskih katalizatora bila je 1962. godine u procesima krekiranja i hidrokrekiranja zbog svojstava aktivnosti i selektivnosti. Katalitičko djelovanje zeolita se zasniva na specifičnoj geometriji i kontrolirano je ugrađenim kationima. Unutrašnjost kanala predstavlja katalitički aktivnu površinu zeolita, a kiseli centri su katalitički aktivna mjesta. Najvažnija katalitička svojstva su selektivnost prema obliku molekule i kiselost.

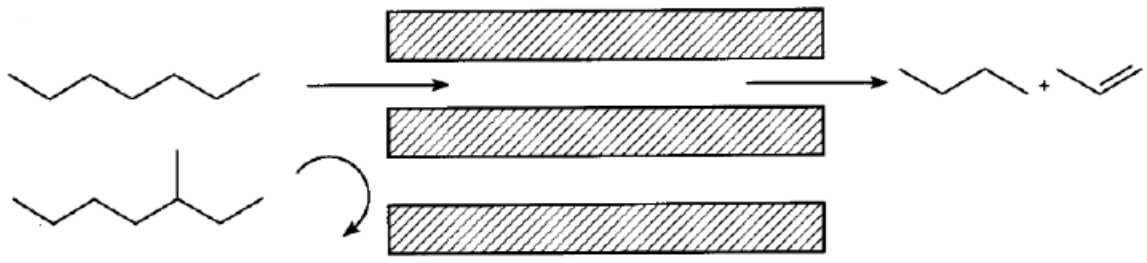
1.3.1. Selektivnost prema obliku molekule

Sposobnost ulaska u kanale imaju molekule određene geometrije iz čega proizlazi da određen tip zeolita katalizira reakcije onih molekula koje mogu ući u njegove kanale.
Obzirom na navedeno, selektivnost zeolita prema obliku molekule se može klasificirati na:

- selektivnost prema obliku molekule reaktanta,
- selektivnost prema obliku molekule produkta,
- selektivnost prema obliku molekule u prijelaznom stanju.

Selektivnost prema obliku molekule reaktanta

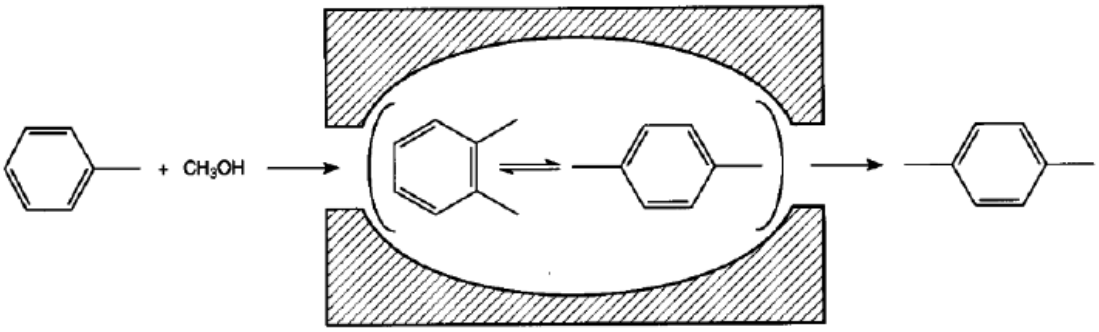
Reaktanti određene veličine i oblika ulaze u kanale katalizatora i reagiraju s katalitički aktivnim centrima. Molekule koje su veće od promjera pora ne mogu reagirati pa je potrebno za određenu katalitičku reakciju odabrati zeolit odgovarajućeg promjera pora (slika 1.5).[7]



Slika 1.5 Selektivnost prema obliku molekule reaktanta[7]

Selektivnost prema obliku molekule produkta

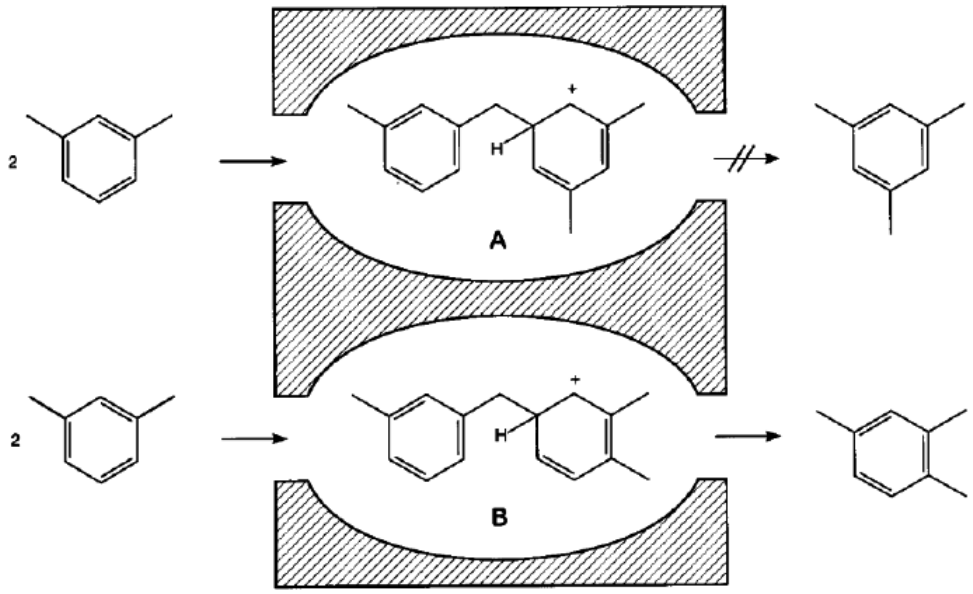
Na temelju veličine pora zeolita iz kanala može izaći molekula koja je određene veličine i oblika. Ostali produkti koji su nastali, a dimenzijama su veći od otvora pora, ostaju u porama zeolita ili se pregrađuju u oblik koji će moći izaći iz zeolita. Ukoliko ne dođe do pregradnje, molekule zaostaju u porama i onečišćuju zeolit-deaktiviraju ga (slika 1.6).[7]



Slika 1.6 Selektivnost prema obliku molekule produkta[7]

Selektivnost prema obliku molekule u prijelaznom stanju

Ovaj tip selektivnosti je ključan za kemijske reakcije u kojima nastaje slijed međuspojeva u kojima je moguća i monomolekulska i bimolekulska pregradnja. Ovisno o veličini pora, katalitičkom reakcijom na zeolitu nastat će međuspojevi koji geometrijski odgovaraju veličini pora zeolita (slika 1.7).[7]



Slika 1.7 Selektivnost prema obliku molekule u prijelaznom stanju[7]

1.3.2. Selektivnost obzirom na kiselost

Katalitička svojstva zeolita usko su vezana uz kiselo-bazna svojstva zeolita, a ovise o mjestu, geometriji i koordinacijskom broju aluminijevih iona u rešetki. Položaj aluminijevih centara u zeolitu određuje djeluje li kao Brønstedov ili Lewisov kiseli centar.

Brønstedovi kiseli centri nastaju zbog prisutnih H iona koji su vezani na kisikov atom do aluminija kovalentnom vezom. Zeoliti se u protonskom obliku upotrebljavaju kao kiseli katalizatori obzirom na Brønstedovu kiselost.

Ako se zeolitu kation alkalijskog ili zemnoalkalijskog metala zamijeni protonom, zeolit postaje polikiselina H-zeolit i pripada skupini čvrstih kiselina. Izmjena alkalijskog metala s NH_4 ionima, a zatim deamonizacija nastale soli zagrijavanjem pri temperaturi 500-600 °C je najbolja metoda dobivanja H-zeolita.

Zagrijavanjem protoniranih zeolita na visoku temperaturu dolazi do izdvajanja vode i nastaju koordinativno nezasićeni Al ioni koji predstavljaju Lewisove kiseline.

Modificiranje kiselosti H-zeolita se može provesti na tri načina:

- Ionskom izmjenom pri čemu se H ion izmjenjuje s viševalentnim kationima. U zeolitu nastaju slabi do umjereno jaki kiseli centri, a katalitička aktivnost ovisi o vrsti izmijenjenog kationa.
- Omjerom Si/Al pri čemu je aktivnost zeolita veća ukoliko je sadržaj aluminija veći, odnosno što je omjer Si/Al manji.
- Izomorfnom supstitucijom silicijevih i aluminijevih atoma u kosturu zeolita ionima odgovarajućeg koordinacijskog broja i ionskog radijusa mijenja se kiselost zeolita. Aluminijevi centri se mogu zamijeniti trovalentnim atomima kao što su bor, željezo ili krom, dok se silicijevi centri mogu zamijeniti četverovalentnim atomima poput germanija, titanija, cirkonija.[7]

Prednosti primjene zeolita kao katalizatora u odnosu na druge katalizatore su:

- kristalnost i temeljito definiran poredak tetraedara,
- jednolika dimenzija pora i velika unutrašnja površina kanala,
- selektivni su obzirom na oblik molekule,
- kiselost - iznad 300 °C usporedivi su s kiselošću mineralnih kiselina,
- za vrijeme sinteze zeolita ili ionskom izmjenom moguće je kontrolirati ugradnju kiselih centara u površinu,
- toplinski su stabilni do 600 °C, a regeneriraju se spaljivanjem koksa,

- ekološki su prihvatljivi i netoksični,
- prihvatljivi su u procesima katalize kemijskih reakcija iznad 150 °C što je posebice zanimljivo za reakcije čija je termodinamička ravnoteža pomaknuta na stranu produkata tek pri višim temperaturama.[7]

1.4. PRIMJENA ZEOLITA

Najveća primjena zeolita je zastupljena u procesima ionske izmjene, separacije, katalize te adsorpcije.

- Kao ionski izmjenjivači koriste se u industriji deterdženata u svrhu mekšanja vode umjesto štetnih fosfata. Zbog velikog kapaciteta ionske izmjene, selektivnosti i specifičnosti te otpornosti na radijaciju sve više se ispituje mogućnost primjene zeolita u zbrinjavanju otpadnih radioaktivnih voda. Osim uklanjanja radioaktivnih izotopa iz radioaktivnih tekućina, koriste se i za uklanjanje teških metala iz otpadnih voda te amonijaka iz gradskih i industrijskih voda.
- Svoju primjenu pronalaze u procesima pročišćavanja prirodnog plina uklanjanjem SO_2, CO_2 i H_2O, sušenja prirodnih i tehničkih plinova te adsorpciju freona u rashladnim uređajima.
- U kemijskoj i petrokemijskoj industriji se koriste kao katalizatori.
- Služe za proizvodnju poliesterske tkanine čija je površina modificirana nanošenjem tribomehanički aktiviranih nanočestica zeolita. Prirodni zeoliti raspršuju UV zračenje što povećava učinkovitost zaštite pamučnim materijalima.
- Medicinska primjena zeolita zasniva se na selektivnom adsorpcijskom kapacitetu, selektivnoj ionskoj izmjeni i regulaciji kiselo-baznog sustava te međustaničnog i unutarstaničnog prostora što je rezultat poboljšane izmjene tvari na razini stanice.
- Svoju primjenu zeoliti imaju i u građevini, poljoprivredi, organskoj, prehrambenoj i tekstilnoj industriji te u veterini.[1,5,6]

1.5. IONSKA IZMJENA

Ionska izmjena je reverzibilan proces kojim se uz pomoć ionskih izmjenjivača mogu izdvojiti štetni i korisni sastojci iz vodenih otopina i otopina soli. Dakle, ovim načinom se mogu dobiti i/ili odijeliti anorganske soli.
Mehanizam ionske izmjene se odvija prema zakonu o djelovanju masa:

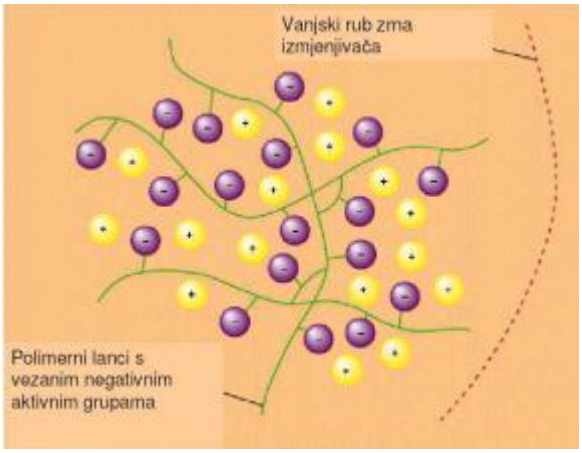
$$A\text{-}Iz_{(s)} + B^{+}_{(aq)} \rightleftarrows B\text{-}Iz_{(s)} + A^{-}_{(aq)} \qquad (2)$$

gdje su:
A i B – izmjenjivi ioni
Iz – ionski izmjenjivač.

Ionski izmjenjivači su čvrsti i u vodi netopljivi makromolekularni polielektroliti koji imaju sposobnost izmjene iona. Dakle, mogu primiti pozitivne i negativne ione i zamijeniti ih istom količinom svojih iona.
Karakteristike ionskih izmjenjivača su:

- veličina zrna,
- stupanj umreženja (utječe na selektivnost, bubrenje i gustoću te kapacitet izmjene),
- adsorpcija neutralnih molekula,
- bubrenje (predstavlja promjenu volumena prijelazom iz jednog medija u drugi),
- kapacitet izmjene (količina iona koje ionski izmjenjivač može izmijeniti po jedinici svoje mase ili volumena),
- selektivnost izmjene (omogućuje izmjenu samo pojedinih ionskih vrsta),
- brzina ionske izmjene (ovisi o koncentraciji izmjenjivih iona u vodi, njihovom radijusu, površini, difuziji i obliku zrna izmjenjivača),
- protuionsko djelovanje (pojavljuje se kod regeneracije izmjenjivača ukoliko se koristi premala količina sredstva za regeneraciju visoke koncentracije),
- konkurentnost iona (pri izmjeni utječe na brzinu pristizanja iona).[10]

Osnovna struktura ionskog izmjenjivača sastoji se od trodimenzionalne rešetke na koju su čvrstim kemijskim vezama vezane aktivne grupe koje disociraju. Ion koji je vezan za aktivnu grupu ionskom vezom naziva se protuion (slika 1.8).[10]



Slika 1.8 Shematski prikaz strukture ionskog izmjenjivača[10]

Protuioni su unutar rešetke pokretljivi što omogućuje lako otpuštanje ili zamjenu drugim protuionima istog predznaka iz otopine, a osnovna struktura rešetke ostaje nepromijenjena.

S obzirom na vrstu iona koju izmjenjuju ionski izmjenjivači mogu biti kationski ili anionski. Kationski izmjenjivači imaju ulogu izmjene kationa svoje aktivne grupe kationom iz otopine soli, dok anionski izmjenjuju svoj anion s anionom iz otopine koji je nastao nakon prethodne kationske izmjene.[10]

Zeoliti su tipični kationski izmjenjivači obzirom na negativno nabijenu alumosilikatnu strukturu te pokretljivost metalnih kationa koji se nalaze u porama zeolita.

Primjer kationske izmjene:

$$2NaZ_{(s)} + Cu(NO_3)_{2(aq)} \rightleftarrows CuZ_{2(s)} + 2NaNO_{3(aq)} \qquad (3)$$

pri čemu oznaka Z predstavlja jedinicu ionskog izmjenjivača.

Ionski izmjenjivač Cu^{2+} ione iz otopine zamjenjuje Na^{+} ionima, ali se može regenerirati s Na-solima i ponovo vratiti u Na-oblik.

Industrijski ionski izmjenjivači su sintetičke smole u obliku kuglice promjera 0,3 mm – 1,5 mm.[1,3,10,11]

1.6. TEŠKI METALI

Metali prisutni u zraku, vodi, hrani ili tlu mogu dospjeti u organizam čovjeka pri čemu je njihovo djelovanje raznovrsno. Metali se mogu podijeliti na esencijalne i neesencijalne. Esencijalnu skupinu čine željezo, bakar, kobalt, cink, mangan, dok neesencijalnu skupinu čine olovo, živa i kadmij.[12]

Metali su prisutni u svim dijelovima okoliša, a njihova koncentracija, pokretljivost, transformacijski i akumulacijski procesi u ekosustavu ovise o pH vrijednosti, oksidacijskom stupnju elementa, temperaturi, organskim tvarima i mikrobiološkoj aktivnosti u okolišu. Svi navedeni čimbenici utječu na kruženje teških metala između vode, tla i zraka.

Djelovanje teških metala u atmosferi i na zdravlje ljudi, biljni i životinjski svijet manifestira se narušavanjem imunološkog i živčanog sustava te metabolizma, a ponekad i kancerogenošću. Njihovim dugoročnim prijenosom dolazi do akumuliranja metala u tlu i sedimentima, a ispiranjem dospijevaju u mora i jezera.[13]

1.6.1. Bakar i toksičnost bakra



Slika 1.9 Mineral bakra.[14]

Bakar je metal ružičasto-crvene boje, simbola Cu, atomskog broja 29 te relativne atomske mase 63,54 g mol^{-1} (slika 1.9). Javlja se u dva oksidacijska stanja Cu^{+} i Cu^{2+}. Nakon srebra, bakar je najbolji vodič topline i elektriciteta. U prirodi se nalazi u elementarnom stanju ili u obliku minerala, a poznato je više od 240 minerala bakra. Bakar i njegovi spojevi primjenjuju se u različite svrhe, a u vodama i tlu su prisutni u većim količinama zbog primjene bakrovih spojeva u poljoprivredi. Količina bakra u zraku iznosi oko 0,00001 mg m^{-3}, a u blizini talionica taj udio je veći i iznosi 0,01 do 0,02 mg m^{-3}. Bakrom su opterećene vode, tlo i vegetacija u blizini talionica i proizvodnje bakrenih proizvoda. Posebice su opterećena tla vinograda, a time i grožđe i vino zbog dugogodišnjeg korištenja modre galice i bordoške juhe protiv peronospore.

Bakar je manje toksičan u odnosu na većinu teških metala, ali zbog široke primjene u poljodjelstvu pokazuje štetan utjecaj na žive organizme. Već vrlo razrijeđena otopina bakrenih soli usmrćuje stafilokoke i streptokoke, a toksičan je za gljive i neke alge. Bez obzira na dokazanu manju toksičnost bakra u odnosu na većinu teških metala, potrebno je pratiti i kontrolirati njegovo otpuštanje u ekosustav.[13,15]

2. EKSPERIMENTALNI DIO

2.1. MATERIJALI

U eksperimentalnom dijelu rada korišteni su sljedeći materijali:

- Bakrov(II) sulfat pentahidrat: $CuSO_4 \cdot 5H_2O$ (slika 2.1)



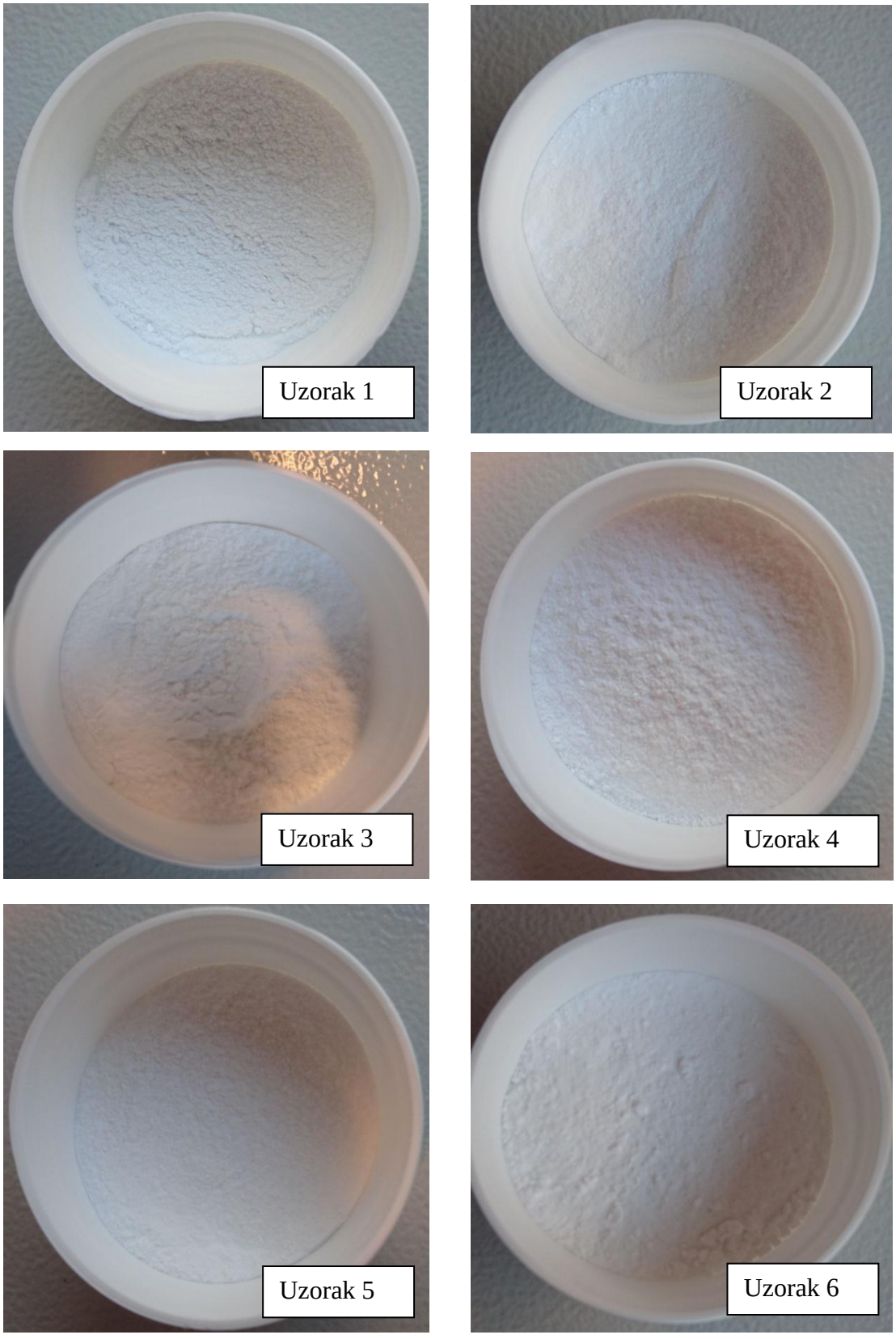
Slika 2.1 Bakrov(II) sulfat pentahidrat.[15]

- Za provođenje procesa sorpcije korišteni su uzorci zeolita A dobiveni hidrotermalnom sintezom prethodnim istraživanjem.[4]

Uzorci zeolita A sintetizirani su pri različitim uvjetima sinteze, a koji su prikazani na slici 2.2 te objašnjeni u tablici 2.1.[4]

Tablica 2.1 Uzorci zeolita A sintetizirani pri različitim uvjetima sinteze

Uzorci	Temperatura sinteze (°C)	Vrijeme sinteze (h)
Uzorak 1	95	2
Uzorak 2	95	4
Uzorak 3	99	2
Uzorak 4	99	4
Uzorak 5	105	2
Uzorak 6	105	4



Slika 2.2 Uzorci sintetiziranog zeolita A korišteni u ovom završnom radu

2.2. INSTRUMENTI

- Vodena kupelj s trešnjom Julabo SW22 (slika 2.3)



Slika 2.3 Vodena kupelj s trešnjom.

- UV/VIS spektrofotometar Perkin Elmer Lambda 25 (slika 2.4).



Slika 2.4 Spektrofotometar Perkin Elmer Lambda 25.

- Centrifuga Nuve NF 200 (slika 2.5)



Slika 2.5 Centrifuga Nuve NF 200.

- pH metar Hanna (slika 2.6)



Slika 2.6 pH metar Hanna.

2.3. PROVEDBA EKSPERIMENTA

Za provođenje procesa sorpcije korišteni su zeoliti dobiveni hidrotermalnom sintezom.[4] Hidrotermalna sinteza je postupak sinteze zeolita u kojem se amorfni reaktanti koji sadrže aluminij i silicij miješaju s izvorom kationa, najčešće u alkalijskoj sredini.

Pripremljena je otopina bakrovih iona početne koncentracije 21,800 mmol dm^{-3}, koja predstavlja izvor bakrovih iona kao teškog metala. U šaržne reaktore je dodano po 0,5 g usitnjenog zeolita A te 0,1 dm^3 odgovarajuće otopine teškog metala. Miješanje je izvođeno u vodenoj kupelji s trešnjom pri stalnoj temperaturi od 25 °C i brzini okretaja od 200 okr min^{-1}, u trajanju od 48 h. Uzorci su se uzimali iz šaržnog reaktora nakon 24 h te nakon 48 h kako bi se vidjelo je li uspostavljena ravnoteža. Uzorci su se centrifugirali i filtrirali. Mjerenje ravnotežne koncentracije bakrovih iona izvršeno je na UV/VIS spektrofotometru Perkin Elmer Lambda 25 pri valnoj duljini od 810 nm.

2.3.1. Količina sorbiranih bakrovih iona te učinkovitost sorpcije na uzorcima zeolita A

Količina sorbiranih bakrovih iona na uzorcima zeolita A se izračuna kao razlika početne koncentracije bakrovih iona i koncentracije bakrovih iona nakon uspostave ravnoteže jednadžbom:

$$q_e = \frac{(c_0 - c_e) \cdot V}{m} \quad (4)$$

gdje je:

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

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

V – volumen otopine, dm^3

m – masa zeolita A, g.

Učinkovitost sorpcije bakrovih iona primjenom zeolita A je izračunata prema jednadžbi:

$$\% = \frac{c_0 - c_e}{c_0} \cdot 100 \quad (5)$$

3. REZULTATI I RASPRAVA

3.1. ODREĐIVANJE POČETNE KONCENTRACIJE I KONCENTRACIJE BAKROVIH IONA U OTOPINI NAKON 48 SATI

Početna koncentracija bakrovih iona izmjerena mjerenjem na UV/VIS spektrofotometru iznosila je 21,800 mmol dm^{-3}.

Koncentracije bakrovih iona c_e u ravnotežnim otopinama (tablica 3.1) su također dobivene mjerenjem na UV/VIS spektrofotometru, i iznosile su redom, za uzorak 1 – 6,031 mmol dm^{-3}, uzorak 2 – 6,552 mmol dm^{-3}, uzorak 3 – 5,139 mmol dm^{-3}, uzorak 4 – 5,100 mmol dm^{-3}, uzorak 5 – 5,706 mmol dm^{-3} te uzorak 6 – 5,797 mmol dm^{-3}.

3.2. ODREĐIVANJE KOLIČINE BAKROVIH IONA SORBIRANIH NA UZORCIMA ZEOLITA A

Količina bakrovih iona sorbiranih na uzorcima zeolita A se računa prema jednadžbi (4).

U tablici 3.1. su prikazani eksperimentalni podatci za svaku otopinu, početna koncentracija bakrovih iona (c_0), ravnotežna koncentracija bakrovih iona (c_e) i količina bakrovih iona sorbirana na uzorcima zeolita A (q_e). Eksperimentalni podatci su dobiveni pri temperaturi od 25 °C, brzini okretaja od 200 okr min^{-1} i trajanju od 48 h.

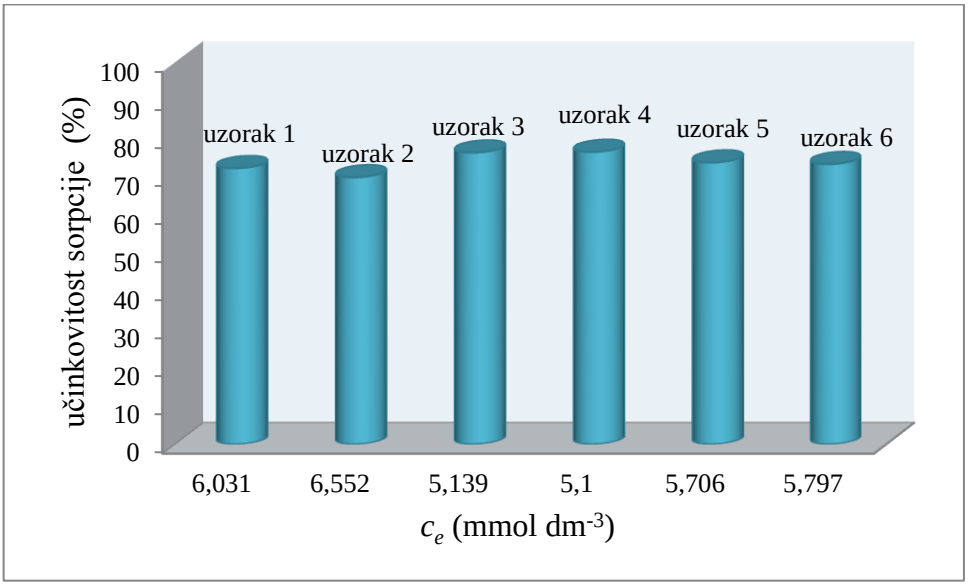
Tablica 3.1. Eksperimentalni podatci dobiveni pri 25 °C, 200 okr min^{-1} i t = 48 h

	Uzorak 1	Uzorak 2	Uzorak 3	Uzorak 4	Uzorak 5	Uzorak 6
c_0 (mmol dm^{-3})	21,800; pH_0 = 4,88					
c_e (mmol dm^{-3})	6,031	6,552	5,139	5,100	5,706	5,797
q_e (mmol g^{-1})	3,153	3,044	3,326	3,336	3,217	3,190
pH	5,34	5,28	5,27	5,25	5,23	5,20

Sagledavajući rezultate prikazane u tablici 3.1. može se uočiti kako je količina bakrovih iona q_e sorbirana na svim odabranim uzorcima sintetiziranog zeolita A gotovo podjednaka. Isto tako se može uočiti kako se pH vrijednosti otopine nakon sorpcije povećaju i iznose redom od 5,20 do 5,34 najvjerojatnije zbog vezanja H iona.

3.3. UTJECAJ KONCENTRACIJE OTOPINE TEŠKOG METALA NA UČINKOVITOST SORPCIJE BAKROVIH IONA U RAVNOTEŽI

Na slici 3.1 je prikazana učinkovitost sorpcije bakrovih iona primjenom sintetiziranih uzoraka zeolita A.



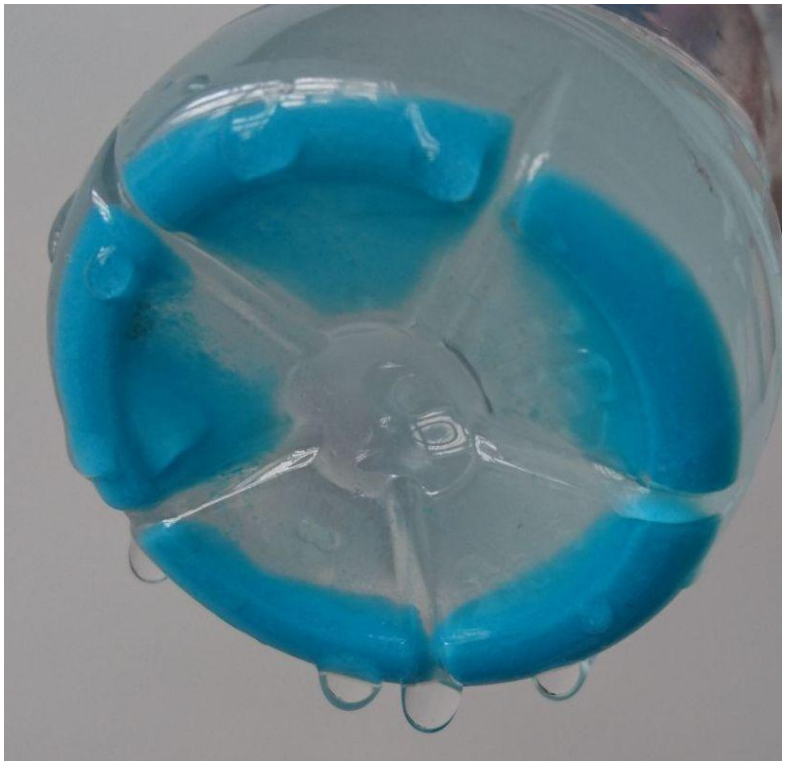
Slika 3.1 Učinkovitost sorpcije bakrovih iona na uzorcima zeolita A:

- uzorak 1 – zeolit A sintetiziran na 95°C u trajanju od 2 h
- uzorak 2 – zeolit A sintetiziran na 95°C u trajanju od 4 h
- uzorak 3 – zeolit A sintetiziran na 99°C u trajanju od 2 h
- uzorak 4 – zeolit A sintetiziran na 99°C u trajanju od 4 h
- uzorak 5 – zeolit A sintetiziran na 105°C u trajanju od 2 h
- uzorak 6 – zeolit A sintetiziran na 105°C u trajanju od 4 h

Na slici 3.1 se uočava kako svi pripremljeni uzorci imaju vrlo dobru učinkovitost sorpcije bakrovih iona iz vodene otopine (od 70 do 80%). Najbolju sorpciju su pokazali uzorci 3 i 4. Radi se o uzorcima koji su sintetizirani hidrotermalnim postupkom pri temperaturi od 99 °C. Sinteza uzorka 3 je trajala 2 sata pri 99 °C, dok je hidrotermalna sinteza uzorka 4 trajala 4 sata pri toj istoj temperaturi.[4]

Sagledavajući ukupnu učinkovitost sorpcije svih uzoraka, uočava se malo odstupanje unutar svih 6 uzoraka iz čega se može zaključiti kako je najučinkovitija sorpcija bakrovih iona postignuta primjenom uzorka zeolita A koji je sintetiziran hidrotermalnim

postupkom pri temperaturi od 95 °C i trajanju od 2 sata (uzorak 1). Time se postiže ušteda u vremenu sinteze te ušteda energije budući se peć mora zagrijavati na nižu temperaturu.



Slika 3.2 Uzorak zeolita A nakon sorpcije



Slika 3.3 Usporedba boja početne vodene otopine $CuSO_4 \cdot 5H_2O$ s uzorcima zeolita A (1-6) u vodenoj otopini $CuSO_4 \cdot 5H_2O$ nakon sorpcije bakrovih iona

Na slikama 3.2 i 3.3 su prikazani uzorci nakon uspostave ravnoteže. Na slici 3.2 se uočava promjena boje početnog uzorka zeolita A iz bijele u potpuno plavu nakon sorpcije bakra iz vodene otopine $CuSO_4 \cdot 5H_2O$. Slika 3.3 prikazuje usporedbu promjene boje vodene otopine $CuSO_4 \cdot 5H_2O$ prije sorpcije te vodenih otopina u reaktorima nakon uspostave ravnoteže. Uočava se promjena boje iz tamnije nijanse plave (početna otopina bez uzorka zeolita) u svjetliju nijansu plave boje (uzorci zeolita A).

4. ZAKLJUČAK

Uspješno je provedena sorpcija bakrovih iona iz otopine bakrova(II) sulfata pentahidrata, početne koncentracije 21,800 mmol dm^{-3}, primjenom uzoraka zeolita A kao sorbensa u šaržnom reaktoru pri ravnotežnim uvjetima: temperatura od 25 °C, brzina okretaja od 200 okr min^{-1} i trajanje od 48 h.
Temeljem eksperimentalno dobivenih te izračunatih podataka može se zaključiti:

- količina bakrovih iona q_e, sorbirana na svim odabranim uzorcima sintetiziranog zeolita A, je gotovo jednaka. pH vrijednosti otopina nakon sorpcije se povećaju i iznose redom od 5,20 do 5,34 najvjerojatnije zbog vezanja H iona.

- svi pripremljeni uzorci imaju vrlo dobru učinkovitost sorpcije bakrovih iona iz vodene otopine. Najbolju sorpciju su pokazali uzorci koji su sintetizirani hidrotermalnim postupkom pri temperaturi od 99 °C.

- najučinkovitija sorpcija bakrovih iona je postignuta primjenom uzorka zeolita A koji je sintetiziran hidrotermalnim postupkom pri temperaturi od 95 °C i trajanju od 2 sata čime se postižu bolja ekonomska i vremenska učinkovitost.

5. LITERATURA

1. *K. M. Deronja*, Primjena odabranih dvoparametarskih izotermi u istraživanju ravnoteže sorpcije bakrovih iona na zeolitu, Završni rad, Kemijsko-tehnološki fakultet u Splitu (2016) str. 2-4.
2. http://silverstripe.fkit.hr/kui/assets/Uploads/449-458.pdf (13.6.2017.)
3. *A. Bašić*, Kinetika ionske izmjene Cu^{2+} na zeolitu NaX, Diplomski rad, Kemijsko-tehnološki fakultet u Splitu (2016) str. 1-9, str. 12-13.
4. *D. Barbir*, Sinteza zeolita A hidrotermalnim postupkom, Diplomski rad, Kemijsko-tehnološki fakultet u Splitu (2016).
5. www.pbf.unizg.hr/content/download/.../eZeoliti+cudo+koje+dolazi+iz+prirode.pdf (12.6.2017.)
6. *V. V. Panić*, Sinteza i svojstva hidrogelova na bazi metakrilne kiseline modificiranih zeolitima, Doktorska disertacija, Tehnološko-metalurški fakultet u Beogradu (2012) str. 33-34.
7. *T. Kovačić, B. Andričić*, Kataliza, Kemijsko-tehnološki fakultet u Splitu (2010) str. 120-130.
8. https://www.boundless.com/chemistry/textbooks/boundless-chemistry-textbook/nonmetallic-elements-21/silicates-149/silicate-units-silicate-chains-silicate-sheets-578-4983/ (13.6.2017.)
9. http://glossary.periodni.com/glosar.php?hr=zeolit (13.6.2017.)
10. *J. Zelić*, Praktikum iz procesa anorganske industrije, Kemijsko-tehnološki fakultet u Splitu (2013) str. 46-49.
11. *P. Krolo, P. Dabić, D. Barbir*, Praktikum iz tehnoloških procesa anorganske industrije, Kemijsko-tehnološki fakultet u Splitu (2014) str. 213-217.
12. *F. Valić i suradnici*, Zdravstvena ekologija, Medicinska naklada Zagreb (2001) str. 31.
13. *N. Raos*, Metali života-metali smrti, Školska knjiga (2008) str. 62.
14. https://blogs.scientificamerican.com/lab-rat/fighting-bacteria-with-copper/ (8.9.2017.)
15. *O. P. Springer, D. Springer*, Otrovani modrozeleni planet, Meridijani (2008) str. 111-112.
16. http://www.destinychemicals.com/copper-sulphate.html (5.9.2017.)