Ispitivanje sorpcije bakra na prirodnom zeolitu (T=298; d=71-90 mikrometara)

Milinović, Magdalena

Undergraduate thesis / Završni rad

2018

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:167:148356

Rights / Prava: In copyright / Zaštićeno autorskim pravom.

Download date / Datum preuzimanja: **2024-03-29**

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

ISPITIVANJE SORPCIJE BAKRA NA PRIRODNOM ZEOLITU

(*T*=298 K; *d*=71-90 μm)

ZAVRŠNI RAD

MAGDALENA MILINOVIĆ

Matični broj: 1011

Split, rujan 2018.

SVEUČILIŠTE U SPLITU

KEMIJSKO-TEHNOLOŠKI FAKULTET

SVEUČILIŠNI PREDDIPLOMSKI STUDIJ KEMIJSKE TEHNOLOGIJE

KEMIJSKO INŽENJERSTVO

ISPITIVANJE SORPCIJE BAKRA NA PRIRODNOM ZEOLITU

(*T*=298 K; *d*=71-90 μm)

ZAVRŠNI RAD

MAGDALENA MILINOVIĆ

Matični broj: 1011

Split, rujan 2018.

UNIVERSITY OF SPLIT

FACULTY OF CHEMISTRY AND TECHNOLOGY

UNDERGRADUATE STUDY OF CHEMICAL TECHNOLOGY

CHEMICAL ENGINEERING

INVESTIGATION OF COPPER SORPTION ON NATURAL ZEOLITE

(*T*=298 K; *d*=71-90 μm)

BACHELOR THESIS

MAGDALENA MILINOVIĆ

Parent number: 1011

Split, September 2018.

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 3. sjednici Fakultetskog vijeća Kemijsko-tehnološkog fakulteta

Mentor: doc**.** dr. sc. Mario Nikola Mužek
Pomoć pri izradi:

ISPITIVANJE SORPCIJE BAKRA NA PRIRODNOM ZEOLITU (*T*=298 K; *d*=71-90 μm)

Magdalena Milinović, 1011

Sažetak: U ovom završnom radu je ispitivana sorpcija bakrovih iona u šaržnom reaktoru primjenom prirodnog zeolita klinoptilolita. Pripremljene su otopine bakrovog(II) nitrata trihidrata različitih koncentracija. Koncentracije otopina su: 3,627 mmol dm^{-3}, 8,203 mmol dm^{-3}, 11,763 mmol dm^{-3}, 20,661 mmol dm^{-3}, 32,186 mmol dm^{-3}, 40,746 mmol dm^{-3}. Eksperiment je proveden miješanjem 0,5 g klinoptilolita i 0,1 dm^3 otopine bakrovih iona različitih koncentracija uz trešnju pri brzini okretaja 200 okr min^{-1}, stalnoj temperaturi od 298 K u trajanju od 72 sata. Uzorkovanje je provedeno nakon 24, 48 i 72 sata kako bi se uočila uspostava ravnoteže. Nakon miješanja, uzorci su se centrifugirali i filtrirali, a zatim je određena ravnotežna koncentracija bakrovih iona uz pomoć UV/VIS spektrofotometra. Matematička obrada rezultata je izvršena korištenjem matematičkog programskog paketa MATHCAD. Eksperimentalni podatci su uz mala odstupanja dali približno jednake rezultate za svaki od uzoraka. Učinkovitost sorpcije bakrovih iona je najbolja pri najnižoj koncentraciji otopine bakrovog(II) nitrata trihidrata, no dobivene vrijednosti su niže od očekivanih. Pretpostavlja se da je razlog dobivenim rezultatima manji broj aktivnih centara i visok udio nečistoća u klinoptilolitu.

Ključne riječi: prirodni zeolit, klinoptilolit, bakar, teški metal, sorpcija

Rad sadrži: 46 stranica, 32 slike, 4 tablice, 19 literaturnih referenci

Jezik izvornika: hrvatski

Sastav Povjerenstva za obranu:

1. Izv. prof. dr. sc. Sandra Svilović	predsjednica
2. Doc. dr. sc. Franko Burčul	član
3. Doc. dr. sc. Mario Nikola Mužek	član-mentor

Datum obrane: 12. rujna 2018.

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: Technical sciences
Scientific field: Chemical engineering
Thesis subject was approved by Faculty Council of Faculty of Chemistry and Technology, session no. 3.

Mentor: Mario Nikola Mužek, PhD, assistant professor
Technical assistance:

INVESTIGATION OF COPPER SORPTION ON NATURAL ZEOLITE (*T*=298 K; *d*=71-90 μm)

Magdalena Milinović, 1011

Abstract: In this bachelor thesis, the sorption of copper ions in batch reactor was investigated using natural zeolite clinoptilolite. Copper(II) nitrate trihydrate solutions of different concentrations were prepared: 3,627 mmol dm^{-3}, 8,203 mmol dm^{-3}, 11,763 mmol dm^{-3}, 20,661 mmol dm^{-3}, 32,186 mmol dm^{-3}, and 40,746 mmol dm^{-3}. The experiment was conducted by stirring 0,5 g of natural zeolite clinoptilolite and 0,1 dm^3 solution of copper ions of different concentrations and shaking at stirring speed of 200 rpm, at a constant temperature of 298 K for 72 hours. Sampling was performed after 24, 48 and 72 hours in order to detect the establishment of equilibrium. After stirring, the samples were subjected to centrifugation and filtration, then the equilibrium concentration of the copper ions was determined by the UV/VIS spectrophotometer. Mathematical processing of the results was done using MATHCAD mathematical software package. Experimental data with slight deviations gave approximately the same results for each of the samples. The sorption efficiency of copper ions is best for the lowest concentration of copper(II) nitrate trihydrate solution, but the values obtained were lower than expected. It is assumed that the reason for the results obtained lies in a smaller number of active centres and because of high percentage of impurities present in clinoptilolite.

Keywords: natural zeolite, clinoptilolite, copper, heavy metal, sorption

Thesis contains: 46 pages, 32 pictures, 4 tables, 19 literary references

Original in: Croatian

Defence Committee:

1. Sandra Svilović, PhD, associate prof.	chair person
2. Franko Burčul, PhD, assistant prof.	member
3. Mario Nikola Mužek, assistant prof.	supervisor

Defence date: September 12th, 2018.

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 doc. dr. sc. Maria Nikole Mužeka u razdoblju od ožujka do rujna 2018. godine.

Zahvala

Veliku zahvalnost dugujem svom mentoru doc. dr. sc. Mariu Nikoli Mužeku na pomoći, savjetima te strpljenju prilikom izrade ovog završnog rada.

Hvala mojoj obitelji i Franji koji su bili uz mene i pružali mi podršku tijekom ovog puta.

Najveću zahvalnost dugujem svojim roditeljima koji su uvijek bili uz mene i podržavali me u svim sretnim i teškim trenutcima, koji su mi omogućili sve do sada i bez kojih sve što sam do sada postigla ne bi bilo moguće.

Veliko vam HVALA!

ZADATAK ZAVRŠNOG RADA

- Pripremiti vodene otopine teškog metala ($Cu(NO_3)_2 \cdot 3H_2O$).
- Izvagati količinu od 0,5 g uzorka prirodnog zeolita klinoptilolita.
- Pripremiti suspenzije dodatkom uzoraka prirodnog zeolita klinoptilolita otopinama bakrovih iona i provesti sorpciju u šaržnom reaktoru.
- Ispitati utjecaj početnih koncentracija bakrovog(II) nitrata trihidrata na ravnotežnu sorpciju bakrovih iona primjenom otopina bakrovog(II) nitrata trihidrata različitih koncentracija.
- Odrediti učinkovitost sorpcije bakrovih iona primjenom prirodnog zeolita klinoptilolita.

SAŽETAK

U ovom završnom radu je ispitivana sorpcija bakrovih iona u šaržnom reaktoru primjenom prirodnog zeolita klinoptilolita. Pripremljene su otopine bakrovog(II) nitrata trihidrata različitih koncentracija. Koncentracije otopina su: 3,627 mmol dm^{-3}, 8,203 mmol dm^{-3}, 11,763 mmol dm^{-3}, 20,661 mmol dm^{-3}, 32,186 mmol dm^{-3}, 40,746 mmol dm^{-3}. Eksperiment je proveden miješanjem 0,5 g klinoptilolita i 0,1 dm^3 otopine bakrovih iona različitih koncentracija uz trešnju pri brzini okretaja 200 okr min^{-1}, stalnoj temperaturi od 298 K u trajanju od 72 sata. Uzorkovanje je provedeno nakon 24, 48 i 72 sata kako bi se uočila uspostava ravnoteže. Nakon miješanja, uzorci su se centrifugirali i filtrirali, a zatim je određena ravnotežna koncentracija bakrovih iona uz pomoć UV/VIS spektrofotometra. Matematička obrada rezultata je izvršena korištenjem matematičkog programskog paketa MATHCAD. Eksperimentalni podatci su uz mala odstupanja dali približno jednake rezultate za svaki od uzoraka. Učinkovitost sorpcije bakrovih iona je najbolja pri najnižoj koncentraciji otopine bakrovog(II) nitrata trihidrata, no dobivene vrijednosti su niže od očekivanih. Pretpostavlja se da je razlog dobivenim rezultatima manji broj aktivnih centara i visok udio nečistoća u klinoptilolitu.

Ključne riječi: prirodni zeolit, klinoptilolit, bakar, teški metal, sorpcija

SUMMARY

In this bachelor thesis, the sorption of copper ions in batch reactor was investigated using natural zeolite clinoptilolite. Copper(II) nitrate trihydrate solutions of different concentrations were prepared: 3,627 mmol dm^{-3}, 8,203 mmol dm^{-3}, 11,763 mmol dm^{-3}, 20,661 mmol dm^{-3}, 32,186 mmol dm^{-3}, and 40,746 mmol dm^{-3}. The experiment was conducted by stirring 0,5 g of natural zeolite clinoptilolite and 0,1 dm^3 solution of copper ions of different concentrations and shaking at stirring speed of 200 rpm, at a constant temperature of 298 K for 72 hours. Sampling was performed after 24, 48 and 72 hours in order to detect the establishment of equilibrium. After stirring, the samples were subjected to centrifugation and filtration, then the equilibrium concentration of the copper ions was determined by the UV/VIS spectrophotometer. Mathematical processing of the results was done using MATHCAD mathematical software package. Experimental data with slight deviations gave approximately the same results for each of the samples. The sorption efficiency of copper ions is best for the lowest concentration of copper(II) nitrate trihydrate solution, but the values obtained were lower than expected. It is assumed that the reason for the results obtained lies in a smaller number of active centres and because of high percentage of impurities present in clinoptilolite.

Keywords: natural zeolite, clinoptilolite, copper, heavy metal, sorption

SADRŽAJ

UVOD **1**

1. OPĆI DIO **3**

1.1. ZEOLITI **4**

1.1.1. Prirodni zeoliti 4

1.1.1.1. Klinoptilolit 5

1.1.2. Sintetski zeolit 6

1.2. SVJETSKA PROIZVODNJA ZEOLITA **7**

1.3. PRIMJENA ZEOLITA **9**

1.4. STRUKTURA I SASTAV ZEOLITA **11**

1.5. SVOJSTVA ZEOLITA **13**

1.6. KATALITIČKA SVOJSTVA ZEOLITA **15**

1.6.1. Selektivnost zeolita prema obliku molekule 15

1.6.2. Selektivnost obzirom na kiselost 17

1.7. IONSKA IZMJENA **19**

1.8. ADSORPCIJSKA SVOJSTVA ZEOLITA **22**

1.9. TEŠKI METALI **23**

1.9.1. Bakar 23

2. EKSPERIMENTALNI DIO **26**

2.1. MATERIJALI **27**

2.2. INSTRUMENTI **29**

2.2.1. Baždarni pravac koncentracija-apsorbancija 33

2.3. PROVEDBA EKSPERIMENTA **34**

2.3.1. Količina sorbiranih bakrovih iona te učinkovitost sorpcije na uzorcima prirodnog zeolita klinoptilolita 34

3. REZULTATI I RASPRAVA **36**

3.1. IR ANALIZA PRIRODNOG ZEOLITA **37**

3.2. ODREĐIVANJE POČETNE KONCENTRACIJE BAKROVIH IONA U OTOPINI **38**

3.3. ODREĐIVANJE KONCENTRACIJE BAKROVIH IONA U OTOPINI NAKON USPOSTAVE RAVNOTEŽE **38**

3.4. ODREĐIVANJE KOLIČINE BAKROVIH IONA SORBIRANIH NA PRIRODNOM ZEOLITU **39**

3.5. UTJECAJ KONCENTRACIJE OTOPINE TEŠKOG METALA NA RAVNOTEŽNU KOLIČINU SORBIRANIH BAKROVIH IONA 40
4. ZAKLJUČAK 42
5. LITERATURA 44

UVOD

Zeoliti su prirodni alumosilikatni minerali vulkanskog podrijetla.[1] Prirodni zeoliti su nastali hidrotermalnom transformacijom vulkanskog stakla, hlađenjem lave u morskoj vodi. Kemijski sastav prirodnog zeolita ovisi o nalazištu. U prirodi postoje 63 vrste zeolitnih minerala, a habazit, klinoptilolit, mordenit, erionit, filipsit te feroerit se nalaze u većoj količini u sedimentnim naslagama.[2,3] Zbog svojih svojstava zeoliti se primjenjuju u građevini, poljoprivredi, organskoj, prehrambenoj, tekstilnoj i farmaceutskoj industriji te u medicini i veterini.[2] Najznačajnija svojstva prirodnih zeolita su adsorpcijska, katalitička, ionsko-izmjenjivačka te mogućnost primjene kao molekulska sita.

Teški metali predstavljaju veliku opasnost za okoliš jer kao takvi onečišćuju vodene eksustave te dovode u pitanje opstanak biljnih i životinjskih vrsta. Prisutni su u tlu, zraku, vodi ili hrani te lako mogu doći do čovjekovog organizma gdje narušavaju imunološki i živčani sustav te metabolizam, a mogu dovesti uzrokovati i maligna oboljenja. Zbog primjene teških metala u velikom broju industrijskih i proizvodnih procesa teško je izbjeći onečišćenje okoliša. Za pročišćavanje voda u svrhu zaštite ekosustava se koriste zeoliti kao ionski izmjenjivači. Osim što se na taj način štiti okoliš, teški metali se uklanjaju i u ekonomske svrhe. Skupe teške metale se odvaja iz otpadnih voda, koncentrira i ponovo reciklira u novom proizvodnom procesu.[2,4]

U ovom završnom radu je ispitana sorpcija bakrovih iona iz vodenih otopina bakrovog(II) nitrata trihidrata različitih koncentracija na uzorcima prirodnog zeolita klinoptilolita veličine čestica 71-90 μm pri temperaturi od 298 K.

1. OPĆI DIO

1.1. ZEOLITI

Naziv "zeolit" potječe od dviju grčkih riječi *zein* i *lithos* što u prijevodu znači ključati i kamen. 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.[2]

Prirodni zeoliti su minerali alumosilikatnog sastava i vulkanskog podrijetla. Produkt su više kemijskih procesa i prirodne reakcije između kondenzata vulkanskih para i oceanske vode u specifičnim geološkim uvjetima, koji su se odvijali tisućljećima.[1]

1.1.1. Prirodni zeoliti

Zeoliti su alumosilikatna skupina minerala nastala hidrotermalnom transformacijom vulkanskog stakla, hlađenjem lave u morskoj vodi. Prilikom erupcija vulkana, tekuća lava i gusti pepeo u kontaktu s morskom vodom, formirali su stvrdnutu alumosilikatnu lavu, iz koje se tisuće godina kasnije počeo formirati zeolit. Varijacije temperature, geografskih lokacija i drugih uvjeta imali su utjecaj na kemijske reakcije između vulkanskog pepela, lave, vode i zraka, što je uvjetovalo brojne razlike u karakteristikama i sastavu različitih vrsta zeolita. 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. U prirodi postoje 63 vrste zeolitnih minerala, ali samo sedam ih se nalazi u većoj količini u sedimentnim naslagama. U te zeolite se ubrajaju: habazit, klinoptilolit, mordenit, erionit, filipsit te feroerit. Obzirom na morfološku strukturu mogu biti kristalni, vlaknasti i lisnati. Među njima, klinoptilolit je najrasprostranjeniji i najviše korišten prirodni zeolit u svijetu, a pronalazi se uglavnom u sedimentnim stijenama vulkanskog podrijetla. Karakteristične, klinoptilolitom bogate stijene sadrže 60 - 90 % klinoptilolita uz feldspate, gline i kvarc kao glavne mineralne nečistoće.[2-4]

1.1.1.1. Klinoptilolit

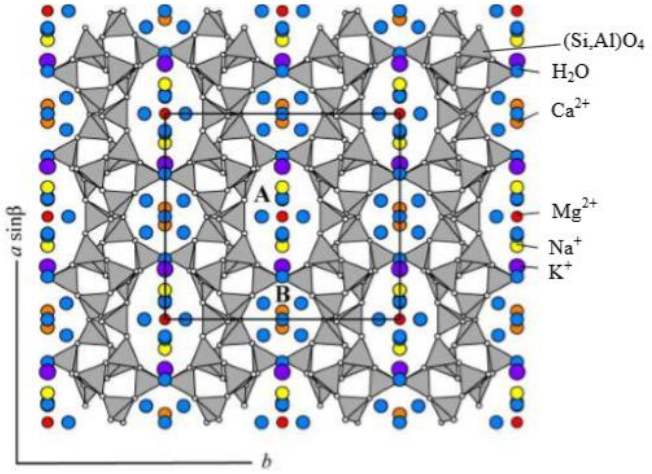
Klinoptilolit, slika 1.1., je prirodni zeolitni mineral koji ima najraširenij u praktičnu primjenu, a nalazi se uglavnom u sedimentnim stijenama vulkanskog podrijetla. Star je koliko i planet Zemlja. Glavna nalazišta klioptilolitom bogatih stijena protežu se po cijelom svijetu, a posebno u istočnoj Europi. Nema nikakvih ograničenja u primjeni. Klinoptilolit je dostupan u prirodi i moguće ga je koristiti kao "sirovi" materijal.[5-7]

Klinoptilolit je visoko silikatni član heulanditne skupine s omjerom $Si/Al \geq 4{,}0$. Na slici 1.2. prikazana je prostorna struktura klinoptilolita s primarnim jedinicama SiO_4 i AlO_4 tetraedrima koje povezivanjem stvaraju poliedre, čijim daljnjim povezivanjem nastaje trodimenzionalna rešetka.



Slika 1.1. Klinoptilolit[8]

Formiraju se tri tipa kanala tako da se u istoj ravnini nalaze dva tipa kanala, a treći ih okomito presijeca. Paralelni kanali A (10-eročlani prsteni) i B (8-člani prsteni) okomito su presječeni kanalom C (8-člani prsteni), u kojima hidratizirani kationi (Na^+, K^+, Ca^{2+} i Mg^{2+}) koordiniraju s kisikovim atomima iz kristalne rešetke i s molekulama vode, o čemu ovisi njihova pokretljivost i položaj u strukturi klinoptilolita. Klinoptilolit je stabilan iznad 500 °C, a zbog kationa koje sadrži u svojoj strukturi i mogućnosti izmjene s kationima iz otopine zbog prirode veze, tj. pokretljivosti u strukturi, posjeduje svojstvo ionske izmjene.[5]



Slika 1.2. Prostorna struktura klinoptilolita sa smještajem izmjenjivih kationa[5]

1.1.2. Sintetski zeolit

Prvi sintetski zeolit je dobiven u 20. stoljeću hidrotermalnim putem, a proizveo ga je Barrer. Do danas je sintetizirano više od 150 različitih vrsta zeolita. 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 hidrotermalno su stabilniji i katalitički aktivniji, dok oni s većim udjelom aluminija imaju veći kapacitet ionske izmjene te bolje apsorbiraju polarne molekule.[2]

Na osnovu Si/Al omjera u njihovoj rešetci mogu se podijeliti na:[9]

- nisko silikatne zeolite (Si/Al omjer ≈ 1; primjeri: zeolit A, zeolit X),
- srednje silikatne zeolite (Si/Al omjer = 2-5; primjeri: zeolit Y, zeolit L),
- visoko silikatne zeolite (Si/Al omjer > 10; primjeri: ZSM-5, zeolit β).

Obzirom na veličinu pora, zeoliti se mogu podijeliti na:[9]

- zeolite s ultra-velikim porama (sadrže barem 14 Si i Al atoma),
- zeolite s velikim porama (sadrže 12-eročlane prstenove),
- zeolite sa srednjim porama (sadrže 10-eročlane prstenove),
- zeolite s malim porama (sadrže 8-člane prstenove).

Zeoliti s velikim i srednjim porama se najviše koriste u katalizi, dok se zeoliti s malim porama koriste kao molekulska sita u procesima sorpcije.[9]

1.2. SVJETSKA PROIZVODNJA ZEOLITA

Nakon 1950. godine pokazalo se da zeoliti čine više od 90 % mnogih sedimentnih stijena vulkanskog podrijetla i da su široko rasprostranjeni u cijelom svijetu. Za ekonomsku eksploataciju su svakako najzanimljiviji depoziti vulkanskih sedimentnih stijena.[3] Na slici 1.3. prikazan je rudnik klinoptilolita St. Cloud.



Slika 1.3. Rudnik klinoptilolita St. Cloud, New Mexico[5]

Tehnologija koja se koristi za eksploataciju zeolita je prilično jednostavna (kopanje, mljevenje, prosijavanje, pakiranje), a time i ekonomski isplativa, što je svakako prednost ovih prirodnih minerala. Ležišta prirodnog zeolita su rasprostranjena širom svijeta: Amerika, Kuba, Japan, Sjeverna Koreja, Kina, Italija, Turska, Grčka, Danska, Češka, Bugarska, Mađarska, Srbija, Rusija, Armenija. U Hrvatskoj je poznato nekoliko lokacija zeolitnih depozita, ali su samo dva ekonomski zanimljiva za eksploataciju i oba su smještena na sjevernom dijelu zemlje. Prvi lokalitet se nalazi na sjeverozapadnom dijelu Hrvatskog zagorja na širem području Maceljske gore, a drugi lokalitet je u požeškoj dolini na sjevernom dijelu planine Papuk. Depozit sadrži glavnu mineralnu komponentu klinoptilolit, a uz njega analcim, mordenit, glinene minerale, kvarc i feldspate.[3]

Tijekom zadnjih 25 godina svjetska proizvodnja zeolita je porasla s 300 000 t na preko 3 milijuna tona, slika 1.4. Procjene za pojedine države su:[3]

- Kina: 2,5 milijuna tona (primjena zeolita u pucolanskom cementu),

- Kuba: 500 000-600 000 tona (primjena zeolita u hrani za životinje, pucolanskom cementu, dodatak tlu, itd.),

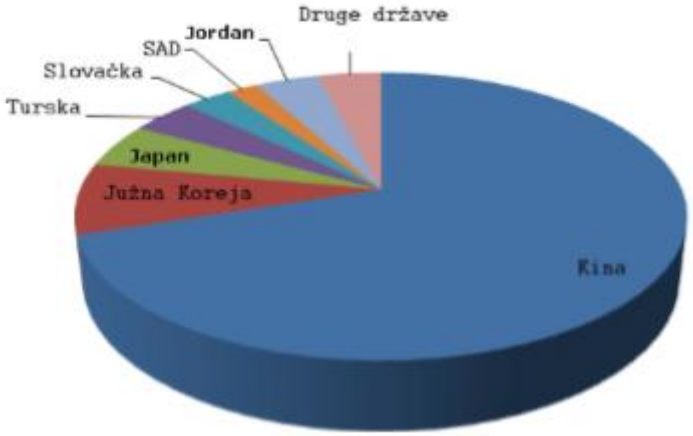
- Japan: 80 000-100 000 tona (primjena zeolita u agrikulturi, punilima za papir),

- SAD: 47 000 tona,

- Južna Afrika: 10 000-15 000 tona,

- Rusija: 10 000 tona,

- Italija: 4 000 tona.



Slika 1.4. Proizvodnja zeolita u svijetu[3]

Cijena prirodnog zeolita ovisi o njegovom sastavu i načinu obrade. Za primjenu u industriji i poljoprivredi cijena iznosi oko 30-120 US t^{-1}. Za proizvode široke potrošnje (akvarij, dezodorans) cijena se kreće 0,5-4,50 US kg^{-1}. Međutim, treba napomenuti da su cijene koje su ovdje prikazane ilustrativne i ovise najviše o dogovoru između kupca i prodavača.[3]

1.3. PRIMJENA ZEOLITA

Široka industrijska primjena zeolita temelji se na njihovim izvrsnim fizikalno-kemijskim svojstvima. Uz ekonomsku isplativost, zeoliti se mogu uvrstiti u najvažnije prirodne materijale u zaštiti okoliša. Najveća primjena zeolita je zastupljena u procesima ionske izmjene, separacije, katalize te adsorpcije. Imaju sposobnost reverzibilno oslobađati i vezati vodu kao i izmjenjivati katione bez promjene kristalne strukture. Uklanjanjem vode iz zeolita zagrijavanjem pri 350 – 400 °C, oslobađaju se kanalići unutar njihove strukture zbog kojih zeoliti imaju svojstvo molekulskih sita. Kroz tako male pore mogu proći samo molekule manjih dimenzija koje se snažno adsorbiraju i ostaju zarobljene. To se svojstvo zeolita primjenjuje za uklanjanje vlage iz prirodnih i tehničkih plinova te organskih spojeva, za adsorpciju freona u hladnjacima te za selektivno uklanjanje plinova kao CO_2 iz prirodnog plina, razdvajanje N_2 iz zraka od O_2, CH_4 od N_2, SO_2 iz prirodnih i tehničkih plinova, a također i za uklanjanje neugodnih mirisa.[2,3,5,10-12]

Veliku primjenu prirodni zeoliti imaju u pročišćavanju otpadnih, pitkih, površinskih i podzemnih voda i u tom području proveden je znatan broj istraživanja. Procesi pročišćavanja temelje se na procesima ionske izmjene ili adsorpcije na površinu modificiranih zeolita stvaranjem više ili manje stabilnih kompleksa. Dosadašnja istraživanja pokazala su veliku učinkovitost prirodnih i modificiranih zeolita u procesima pročišćavanja voda. Primjenjuju se u procesu mekšanja vode (uklanjanje Ca^{2+} ili Mg^{2+}), zbog sposobnosti izmjene Na^+ iz vlastite strukture s kationima iz vodenih otopina. Primjenjuju se kod obrade prirodnih i industrijskih otpadnih voda, gdje uklanjaju ione teških metala (Pb, Hg, Cd, Zn, Cu i Cr), ali i kod otpadnih voda nuklearnih postrojenja gdje se primjenjuju za uklanjanje radioaktivnih iona (Cs, U, Sr, Rb) zbog velikog kapaciteta ionske izmjene, selektivnosti i specifičnosti te otpornosti na radijaciju. Također se primjenjuju za uklanjanje NH_4^+ u postupcima trećeg stupnja obrade otpadnih voda i kod pripreme vode za piće te kao filtri u akvarijima umjesto kvarcnog pijeska i drugih filtrirajućih materijala. U sredstva za pranje se umjesto fosfata dodaju zeoliti čime se sprječava stvaranje kamenca na grijačima i mjestima gdje voda isparava.[2,3,5,10-12]

Zbog postojanja strukturnih šupljina koje formiraju pore i kanale velike unutarnje specifične površine vrlo su dobri adsorbensi koji zbog svojih izuzetnih fizikalno-

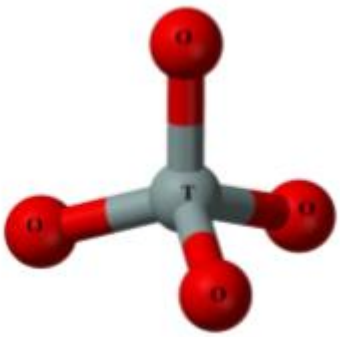
kemijskih svojstava te specifične strukture nalaze primjenu u poljoprivredi, uzgoju životinja, medicini, veterini, zaštiti okoliša, industrijskim primjenama i sl. Veoma su dobri adsorbensi te imaju sposobnost upijanja, zadržavanja i postupnog oslobađanja tekućine i plinova. Njihovim umješavanjem u zemlju u količini od 70 – 90 %, povećava se biološka aktivnost tla jer se osigurava kontinuirano doziranje vode i nutrijenata u poljoprivredno zemljište. Uslijed izmjene H^+ iona iz tla s kationima iz strukture zeolita smanjuje se kiselost tla. Ovakvom primjenom zeolita smanjuje se ispiranje dušika i njegovih spojeva u podzemne vode kao i teških metala te radioaktivnih elemenata. Također, štetne tvari prisutne u tlu ne ulaze u biljke što pridonosi njihovom zdravom rastu i razvoju.[2,3,5,10-12]

Zbog postojanja jakih kiselih centara u strukturi koriste se u petrokemijskoj industriji kao katalizatori. Kao katalizatori služe u konverziji ugljikohidrata (alkilacija, kreking, hidrokreking, izomerizacija), hidrogenaciji i dehidrogenaciji, dehidraciji, prevođenju metanola u benzin te kao katalizatori u drugim organskim i anorganskim reakcijama. Osim navedenog, prirodni zeoliti se sve češće koriste kao punila u industriji papira, a nakon zasićenja teškim metalima kao dodatak cementima i betonima, čime je riješen problem njihovog zbrinjavanja. Služe za proizvodnju poliesterske tkanine čija je površina modificirana nanošenjem tribomehanički aktiviranih nanočestica zeolita. Prirodni zeolit raspršuje UV zračenje što povećava učinkovitost zaštite pamučnih materijala. Zbog sličnosti u kemijskom sastavu s kompozitima primjenjuju se kao građevni materijali ili kao dodatak materijalima za poboljšavanje njihovih svojstava.[2,3,5,10-12]

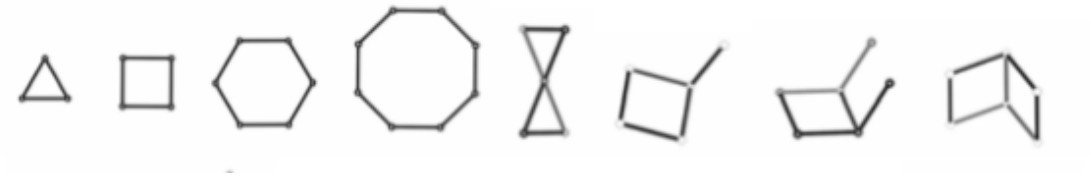
Dakle, svoju primjenu su našli u građevini, poljoprivredi, organskoj, prehrambenoj, tekstilnoj, farmaceutskoj industriji, medicini i u veterini.[2,3,5,10-12]

1.4. STRUKTURA I SASTAV ZEOLITA

Zeoliti su hidratizirane alumosilikatne, mikroporozne kristalne čvrste tvari jedinstvene prostorno-mrežne strukture. Kristalna struktura zeolita je sastavljena od AlO_4 i SiO_4 tetraedara koji su međusobno povezani preko zajedničkog atoma kisika. Međusobnim povezivanjem, tetraedri stvaraju sekundarne i tercijarne strukturne jedinice. Povezivanjem sekundarnih u tercijarne strukturne jedinice i njihovim daljim povezivanjem nastaju prostorno-mrežne strukture zeolita, slike 1.5.-1.8.[5,7,13]



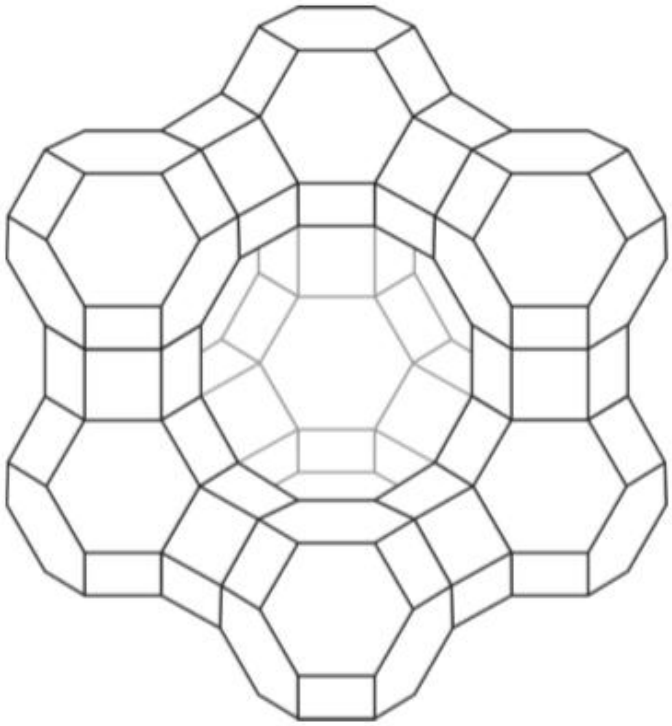
Slika 1.5. Primarna struktura zeolita osnovne formule TO_4 (T=Si ili Al)[2]



Slika 1.6. Sekundarne strukturne jedinice zeolita[13]



Slika 1.7. Tercijarne strukturne jedinice zeolita[13]



Slika 1.8. Trodimenzionalna strukturna jedinica FAU zeolita[2]

Zeoliti se mogu prikazati općom formulom:[2]

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

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.

Rešetka zeolita sastoji se od kanala i/ili kaveza s dimenzijama približno od 0,2 do 1 nm, što ih svrstava u mikroporozne materijale. Unutar ovih šupljina nalaze se izmjenjivi hidratizirani kationi i voda. Voda se može ukloniti grijanjem zeolita, pri čemu se adsorbirana (higroskopna) voda uklanja sušenjem do 100 °C, zeolitna voda koja se nalazi u strukturi zeolita pri temperaturi 100-300 °C, a kristalna voda pri temperaturi 350-400 °C.[13]

1.5. SVOJSTVA ZEOLITA

Zeoliti su kristali tvrdoće 3-6 po Mohsu, imaju mnoštvo karakterističnih svojstava važnih za njihovu upotrebu:[8]

- visoki stupanj hidratacije i lake dehidratacije: šupljine i kanali u zeolitima sadrže vodu koja čini 10-25 % njihove mase. Zeolitna se voda može ukloniti grijanjem zeolita na temperaturi od nekoliko stotina stupnjeva celzijusa. Postotak uklonjene vode prva je mjera određivanja kapaciteta sorpcije zeolita, pošto će slobodni volumen nakon izlaska molekule vode biti dostupan za sorpciju drugih molekula dovoljno malih da mogu prodrijeti u kanale.
- mala gustoća i veliki slobodni volumen dehidratiziranih zeolita: dok su trodimenzionalne strukture kvarca i feldspata relativno guste (ρ = 2,6-2,7 g cm^{-3}), strukture minerala zeolita su znatno otvorenije (ρ = 2,1-2,2 g cm^{-3}) pa su poznati slobodni volumeni dehidratiziranih zeolita do 50 %.
- stabilnost strukture nakon dehidratacije,
- kation-izmjenjivačka svojstva,
- jednolika veličina kanala,
- sposobnost selektivne sorpcije plinova, tekućina i para,
- katalitička svojstva,
- specijalna električna svojstva.

Prirodni zeoliti se ne mogu uspoređivati s onima sintetskima. Zbog točno definiranih strukturnih i kemijskih svojstava, spektar njihove primjene stalno raste. Kod prirodnih zeolita kemijski sastav i čistoća variraju ovisno o području iz kojeg dolaze. Siromašniji mineralni depoziti sadrže svega 15-20 % klinoptilolita, dok oni s visokim sadržajem sadrže 90-95 % klinoptilolita. Prirodni zeoliti, općenito, imaju veću termalnu stabilnost i bolju otpornost u kiseloj sredini nego mnogi uobičajeni komercijalni sintetski adsorbensi.[8]

Kristalna struktura, veličina i udio pora, udio vode te vrsta i broj izmjenjivih kationa na različitim lokacijama u strukturi od velikog su utjecaja na adsorpcijska, ionsko-izmjenjivačka i katalitička svojstva zeolita. Adsorpciju i ionsku izmjenu često prati stvaranje ionskih kompleksa i moguća precipitacija na površini zeolitne čestice. Na

složenost procesa utječe i porozna struktura zeolita, naboj na unutarnjoj i vanjskoj strani površine, mineraloška heterogenost, kristalne nepravilnosti, prekinute veze, bridovi te ostale nepravilnosti površine. Ostali faktori kao veličina čestica, temperatura otopine te vrsta i koncentracija iona također utječu na proces ionske izmjene.[5]

1.6. KATALITIČKA SVOJSTVA ZEOLITA

Prvi put su zeoliti upotrijebljeni kao industrijski katalizatori 1962. god. i to u procesima krekiranja i hidrokrekiranja, zbog visoke aktivnosti i selektivnosti. Katalitičko djelovanje katalizatora se zasniva na specifičnoj geometriji i kontrolirano je ugrađenim kationima. Katalitički aktivnu površinu zeolita predstavlja unutrašnjost kanala, a katalitički aktivni centri su kiseli centri. Nijedna vrsta katalizatora ne pruža toliko mogućnosti varijacija i toliko prednosti u primjeni kao zeoliti. Najvažnija katalitička svojstva zeolita su selektivnost prema obliku molekula i kiselost.[14]

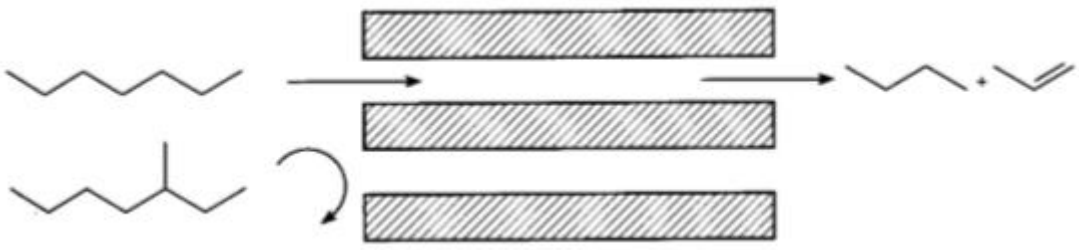
1.6.1. Selektivnost zeolita prema obliku molekule

Unutrašnjost kanala zeolita ovisi o površini kristala, tipu i sastavu zeolita. Mogućnost ulaska u kanale imaju samo molekule određene geometrije, tj. one koje su manje od promjera kanala. Zbog tog svojstva zeolit katalizira reakcije onih molekula koje mogu ući u njegove kanale. Selektivnost zeolita prema obliku se može klasificirati na:[14]

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

Selektivnost prema obliku molekule reaktanta

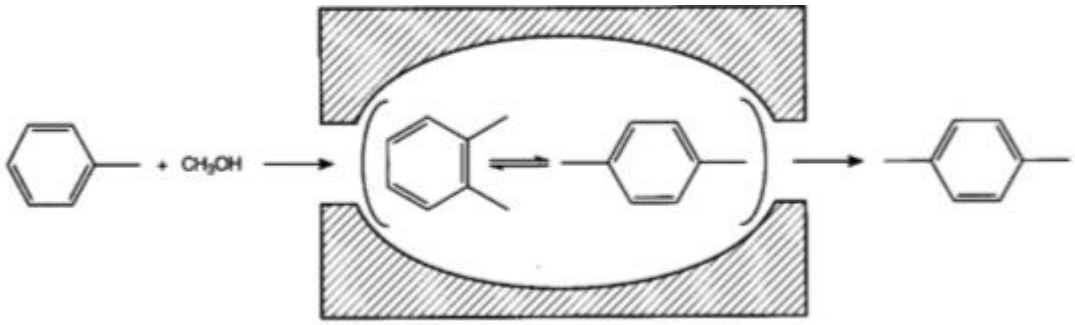
Samo reaktanti određene veličine i oblika mogu ući u kanale zeolita i tu reagirati na katalitički aktivnim centrima. Molekule sudionika u reakciji koje su veće od promjera pora ne mogu reagirati. Prema tome, za određenu katalitičku reakciju odabire se zeolit odgovarajućeg promjera pora, slika 1.9.[14]



Slika 1.9. Selektivnost prema obliku molekule reaktanta[14]

Selektivnost prema obliku molekule produkta

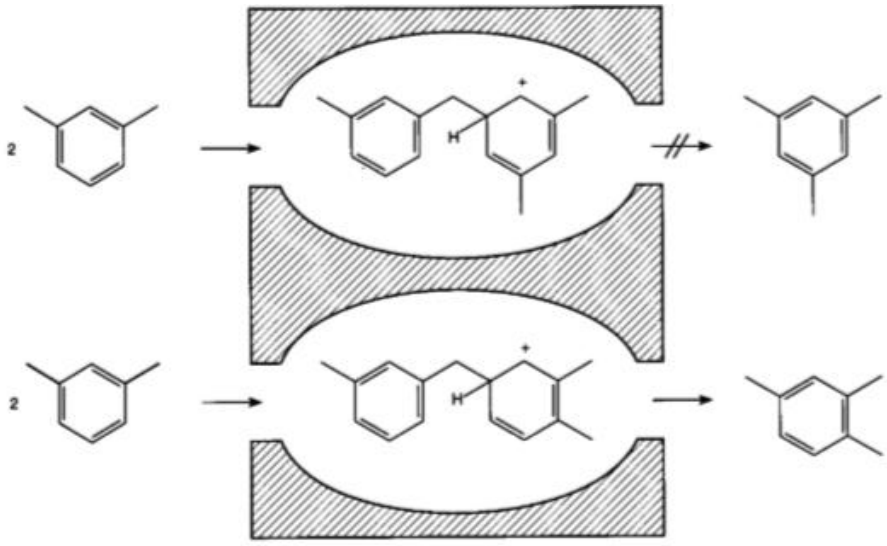
Obzirom na veličinu pora zeolita, produkti koji mogu izaći iz unutrašnjih kanala zeolita su oni čije dimenzije i oblik odgovaraju dimenzijama i obliku pora zeolita. Ukoliko dimenzije i oblik nisu isti, dolazi do zaostajanja u porama zeolita ili se pregrađuju u oblik koji može izaći iz zeolita. One molekule koje zaostanu u porama zeolita mogu konvertirati u neželjene nusprodukte ili mogu koksirati i na taj način deaktivirati zeolit, slika 1.10.[14]



Slika 1.10. Selektivnost prema obliku molekule produkta[14]

Selektivnost prema obliku molekule u prijelaznom stanju

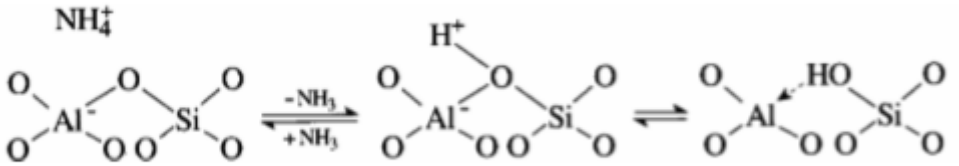
Ovaj oblik selektivnosti važan je za kemijske reakcije koje se odvijaju preko više različitih međuspojeva, npr. kada su istovremeno moguće i monomolekulska i bimolekulska pregradnja. Ovisno o promjeru pora, katalitičkom reakcijom na zeolitnom katalizatoru nastat će samo međuspojevi koji geometrijski odgovaraju dimenzijama pora zeolita. U praksi, selektivnost prema obliku prijelaznog stanja često je teško razlikovati od selektivnosti prema obliku molekule produkta, slika 1.11.[14]



Slika 1.11. Selektivnost prema obliku molekule u prijelaznom stanju[14]

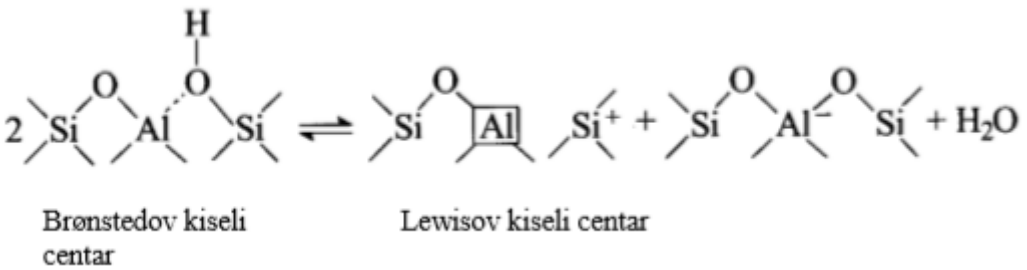
1.6.2. Selektivnost obzirom na kiselost

Katalitička svojstva zeolita su usko vezana uz kiselo-bazna svojstva zeolita, a ovise o mjestu, geometriji i koordinacijskom broju aluminijevih iona u rešetki. Položaj aluminijevih iona u rešetki 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. Najbolja metoda dobivanja H-zeolita je izmjena iona alkalijskog metala s ionima NH_4^+, nakon koje slijedi deamonizacija dobivene amonijeve soli zagrijavanjem pri 500 – 600 °C, slika 1.12.:



Slika 1.12. Dobivanje H-zeolita[14]

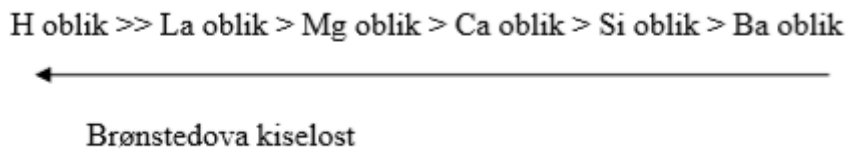
Protoni su vezani uglavnom kao silanolne skupine, ali imaju jako kiseli karakter zbog jakog polarizirajućeg utjecaja koordinativno nezasićenog Al centra. Općenito, katalitički aktivni centri H-zeolita su Brønstedovi kiseli centri. Zagrijavanjem H-zeolita do visokih temperatura izdvaja se voda i nastaju koordinativno nezasićeni Al^{3+} ioni. Oni su Lewisove kiseline, slika 1.13.[14]



Slika 1.13. Brønstedovi i Lewisovi kiseli centri u zeolitima[14]

Jakost zeolita-čvrstih kiselina može se modificirati na sljedeće načine:[14]

- Ionskom izmjenom H^+ iona s viševalentnim kationima nastaju slabo do umjereno jaki kiseli centri, slika 1.14., dok katalitička aktivnost ovisi o vrsti kationa koji je izmijenjen.



Slika 1.14. Brønstedova kiselost obzirom na izmjenjeni kation[14]

- Omjerom Si/Al, kapacitet ionske izmjene ovisi o sadržaju Al^{3+} u zeolitu, što je omjer Si/Al manji, to je veća koncentracija aktivnih centara.
- Izomorfnom supstitucijom aluminijevih i silicijevih iona u kosturu zeolita s ionima odgovarajućeg koordinacijskog broja i ionskog radijusa mijenja se kiselost zeolita. Al-centri se mogu zamijeniti trovalentnim atomima kao što su B, Fe, Cr, Sb, As i Ga, a Si-centri četverovalentnim atomima kao što su Ge, Ti, Zr i Hf.

Prednost primjene zeolita kao katalizatora u odnosu na druge katalizatore su:[2]

- 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 u kemijskim reakcijama iznad 150 °C što je posebice zanimljivo za reakcije čija je termodinamička ravnoteža pomaknuta na stranu produkata tek pri višim temperaturama.

1.7. IONSKA IZMJENA

Ionski izmjenjivači su čvrste tvari netopljive u vodi, koje imaju sposobnost ionske izmjene iona iz svoje strukture s ionima iz otopine. Mogu primiti pozitivne i negativne ione i zamijeniti ih s istom količinom svojih iona. Obzirom na to koju vrstu iona izmjenjuju mogu biti kationski i anionski ionski izmjenjivači. Ionska izmjena je reverzibilan proces kojim se uz pomoć ionskih izmjenjivača mogu izdvojiti štetne i korisne tvari iz vodenih otopina i otopina soli.

Ionska izmjena se odvija po Zakonu o djelovanju masa:[15]

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

gdje su:

A i B-izmjenjivi ioni; Iz-ionski izmjenjivač.

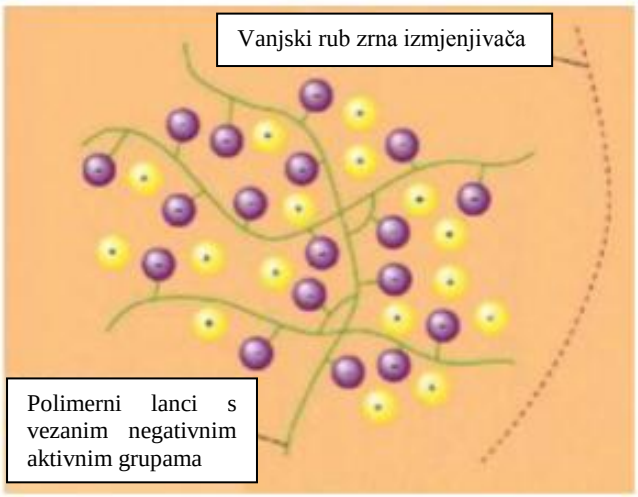
Karakteristike ionskih izmjenjivača:[15]

- veličina zrna,
- stupanj umreženja (ovisi o prirodi i načinu dobivanja ionske mase, a utječe na gustoću, selektivnost, bubrenje i kapacitet izmjenjivača),
- adsorpcija neutralnih molekula,
- bubrenje (jedno od najvažnijih svojstava, predstavlja promjenu volumena prijelazom iz jednog medija u drugi),
- kapacitet izmjene (najvažnije praktično svojstvo ionskog izmjenjivača, označava količinu iona koju ionski izmjenjivač može izmijeniti po jedinici svoje mase ili volumena),
- selektivnost izmjene (omogućuje izmjenu pojedinih ionskih vrsta),
- brzina ionske izmjene (ovisi o koncentraciji izmjenjivih iona u vodi, njihovom radijusu, površini, difuziji i obliku zrna izmjenjivača),
- protuionsko djelovanje (javlja se kada se ionski izmjenjivač regenerira malom količinom sredstva za regeneraciju visoke koncentracije),
- konkurentnost iona (utječe na brzinu njihovog pristizanja ili dopreme u područje izmjene, a ovisi o veličini naboja iona i veličini ionskog radijusa).

Osnovnu strukturu ionskog izmjenjivača čini trodimenzionalna rešetka na koju su čvrstim kemijskim vezama vezane aktivne grupe koje disociraju. Ion koji je vezan na aktivnu grupu naziva se protuion. Ionski izmjenjivači mogu biti kationski i anionski.

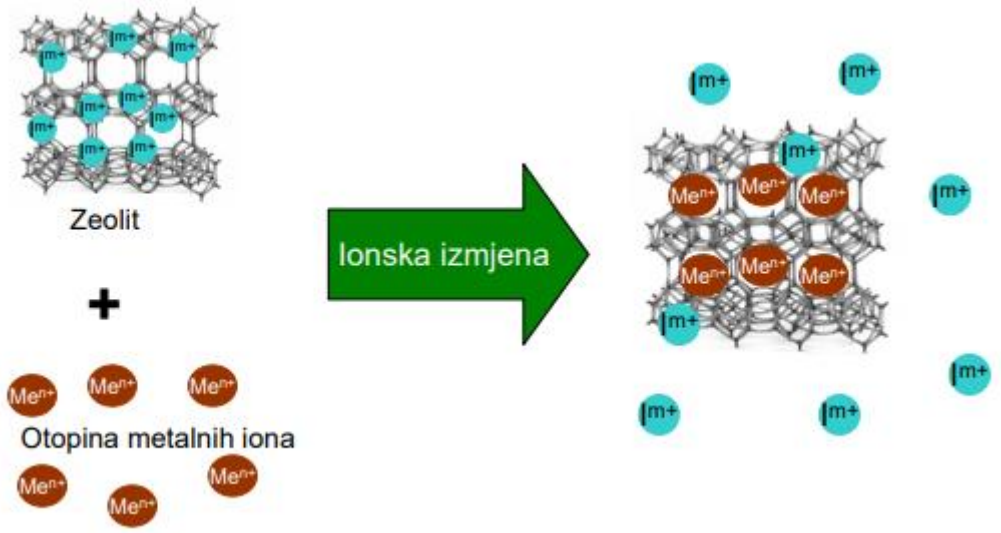
Kationski mogu biti neutralni (Na-izmjenjivač), slabo kiseli (slabo disocirana aktivna grupa-COOH) i jako kiseli (jako disocirana aktivna grupa-SO_3H). Anionski mogu biti slabo bazni (OH^- ion vezan na slabo disociranu aktivnu grupu NH_3^+, $-NH_3OH$) i jako bazni (OH^- ion vezan na jako disociranu aktivnu grupu $-NR_3^+$, $-NR_3OH$). Kationski izmjenjivači izmjenjuju katione svoje aktivne grupe s kationima iz otopine soli, dok anionski izmjenjuju anione svoje aktivne grupe s anionima iz otopine soli koji je preostao nakon kationske izmjene. Protuioni su unutar rešetke lako pokretljivi što omogućuje lako otpuštanje ili zamjenu drugim protuionima istog predznaka iz otopine, dok osnovna struktura rešetke ostaje nepromijenjena.[15]

Zeoliti su tipični kationski ionski izmjenjivači. Ionsko-izmjenjivačka svojstva zeolita temelje se na postojanju izmjenjivih kationa koji su vezani slabim elektrostatskim vezama za alumosilikatnu strukturu, slika 1.15., što omogućuje njihovu pokretljivost u/i izvan zeolitne strukture i mogućnost izmjene s kationima iz otopine, slika 1.16. Ionska izmjena na zeolitu je reverzibilan proces kod kojeg se kationi iz zeolita izmjenjuju s kationima iz otopine u stehiometrijskom odnosu.[13]



Slika 1.15. Shematski prikaz strukture ionskog izmjenjivača[2]

Prirodni zeoliti koji se trenutno koriste kao kationski izmjenjivači su: klinoptilolit, mordenit, filipsit i habazit. Sve ove vrste mogu se klasificirati kao silikatni zeoliti budući da se njihov Si/Al omjer kreće između 2,5-4,0 za filipsit i habazit te 4,0-6,0 za klinoptilolit i mordenit.[5]



Slika 1.16. Prikaz procesa ionske izmjene metalnog iona iz otopine s izmjenjivim kationima iz strukture zeolita[13]

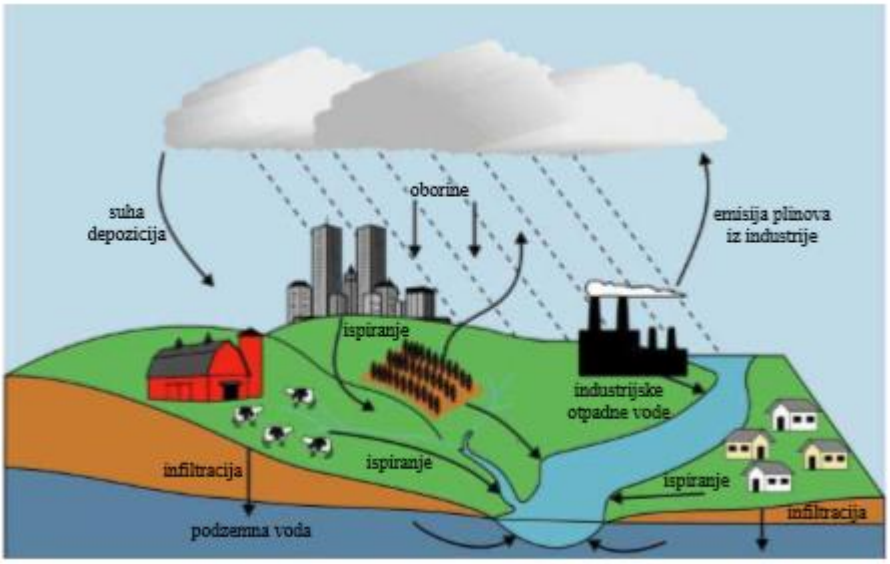
Sintetski ionski izmjenjivači su sintetske smole, a proizvode se zbog brže ionske izmjene, bolje kemijske otpornosti i većih kation-izmjenjivačkih sposobnosti.[16]

1.8. ADSORPCIJSKA SVOJSTVA ZEOLITA

Adsorpcija je proces u kojem dolazi do prijenosa tvari iz otopine na površinu adsorbensa, a da se pri tome ne odvija obrnuti proces. Adsorpcijska svojstva zeolita temelje se na Brønsted-Lewis-ovoj teoriji postojanja kiselih i baznih mjesta u zeolitnoj strukturi. Kisikov atom u ≡Si-O-Al≡ je proton akceptor te ima negativan naboj i predstavlja potencijalno adsorpcijsko mjesto za pozitivne ione ili polarne organske molekule.[12] Moć adsorpcije (broj adsorpcijskih mjesta) ovisi o Si/Al omjeru, zbog toga različite vrste zeolita imaju različitu moć adsorpcije.[5] Većina kristala zeolita može reverzibilno dehidratizirati bez promjene morfoloških svojstava. Prirodni zeoliti mogu adsorbirati tekućine kao što su alkohol, benzen, kloroform, živu i ugljikov disuflid. Habazit adsorbira NH_3, H_2, CS_2, H_2S, J_2, i Br_2. Kad se zagrije na veće temperature, može čak i adsorbirati pare Hg.[16]

1.9. TEŠKI METALI

Teški metali su elementi atomske težine između 63,5 i 200,6 g cm^{-3}, relativne gustoće veće od 5 g cm^{-3}, a obuhvaćaju Cd, Cu, Co, Mo, Cr, Hg, Zn, Mn, As, Pb i Fe. Prisutni su u zraku, vodi, tlu ili hrani i mogu dospjeti u čovjekov organizam pri čemu svaki od njih djeluje drugačije. Dijelimo ih na esencijalne (željezo, bakar, kobalt, cink, mangan, molibden) i neesencijalne (olovo, živa i kadmij). Izvori teških metala mogu biti prirodnog i antropogenog podrijetla, slika 1.17. Prirodni izvori su stijene, geološki depoziti, rude, produkti vulkanske erupcije. Antropogeni izvori su izvori koji su uzrokovani ljudskim djelovanjem (razne industrije, poljoprivreda). Akumuliraju se u tlu i sedimentima, a ispiranjem dospijevaju u mora i jezera.[2,4]



Slika 1.17. Antropogeni izvori onečišćenja okoliša teškim metalima[4]

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.[2,4]

1.9.1. Bakar

Bakar (lat. *cyprum*), slika 1.18., je metal ružičasto-crvene boje, simbola Cu, atomskog broja 29 te relativne atomske mase 63,54 g mol^{-1}. Osnovna svojstva bakra prikazana su u tablici 1.1. Javlja se u dva oksidacijska stanja Cu^{+} i Cu^{2+}. Zahvaljujući svojim osobinama zauzima jedno od prvih mjesta među tehničkim metalima, prema

raznovrsnosti upotrebe. Nakon srebra najbolji je vodič struje i elektriciteta. Zbog svojstva toplinskog provođenja koristi se kao izmjenjivač topline. Zbog lijepog sjaja i otpornosti na koroziju upotrebljava se za izradu ukrasa i različitih predmeta za domaćinstvo.[2,17]

Tablica 1.1. Fizikalna svojstva bakra[17]

FIZIKALNA SVOJSTVA BAKRA	
Gustoća, g dm^{-3}	8960 (293 K)
Molarni volumen, cm^3 mol^{-1}	7,09 (293 K)
Električna otpornost, μΩ cm	1,673 (293 K)
TOPLINSKA SVOJSTVA BAKRA	
Toplinska vodljivost, W m^{-1} K^{-1}	401
Temperatura taljenja, °C	1084,62
Temperatura vrenja, °C	2562
Toplina taljenja, kJ mol^{-1}	13
Toplina isparavanja, kJ mol^{-1}	306,7
Toplina atomiziranja, kJ mol^{-1}	337,15
RASPROSTRANJENOST ELEMENATA	
Atmosfera, ppm	-
Zemljina kora, ppm	75
Oceani, ppm	0,003



Slika 1.18. Mineral bakra[2]

Bakrovi spojevi se primjenjuju u poljoprivredi te se mogu naći u vodama i tlu u većim koncentracijama. U prirodi se nalazi u elementarnom stanju ili u obliku minerala. Poznato je više od 240 minerala bakra. Stajanjem u atmosferskom okružju se prevlači lijepom zelenom prevlakom baznog karbonata, tzv. "patinom" koja štiti bakar od daljnjeg razaranja. Bakar je esencijalni metal, manje je toksičan u odnosu na većinu teških metala. Neophodan je našem organizmu, ali u većim koncentracijama je štetan te izaziva povraćanje, pospanost, oštećenje bubrega, jetre i sl. Može dovesti do kome i smrti, ali nije zabilježeno kronično trovanje bakrom. Potrebno je pratiti njegovo ispuštanje u ekosustav, jer svim putovima može doći do čovjekovog organizma.[2,17]

2. EKSPERIMENTALNI DIO

2.1. MATERIJALI

U eksperimentalnom dijelu rada korišteni su sljedeći materijali:

- Bakrov(II) nitrat trihidrat: $Cu(NO_3)_2 \cdot 3H_20$ (Kemika), slika 2.1.



Slika 2.1. Bakrov(II) nitrat trihidrat[18]

- Za provođenje procesa sorpcije korišten je uzorak prirodnog zeolita klinoptilolita (Donje Jesenje, Krapina) koji sadrži primjese poput ilita, kvarca i feldspata, a koji je prikazan na slici 2.2.

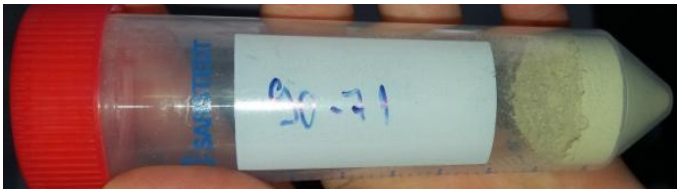


Slika 2.2. Uzorak prirodnog zeolita klinoptilolita

Komponente koje su sadržane u prirodnom zeolitu su prikazane u tablici 2.1.[7] Zeolit je prosijan na veličinu čestica od 71-90 μm, slika 2.3.

Tablica 2.1. Kemijske komponente sadržane u uzorku prirodnog zeolita[7]

Kemijske komponente, mas. %	SiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	CaO	MgO	K_2O	Na_2O	Gubitak žarenjem	Ukupno
Prirodni zeolit	64,93	13,66	2,03	2,99	1,10	1,88	3,66	9,75	100



Slika 2.3. Uzorak prirodnog zeolita klinoptilolita dimenzija čestica 71-90 μm

2.2. INSTRUMENTI

U eksperimentalnom dijelu rada korišteni su sljedeći uređaji:

- Mlin Retsch RM 200, slika 2.4.



Slika 2.4. Mlin

- Aparatura za provedbu granulometrijske analize koja se sastoji od tave te sita otvora 45 μm, 71 μm i 90 μm, slika 2.5.



Slika 2.5. Sita s različitim otvorom očica

- Tresilica Fritsch analysette 3 SPARTAN, slika 2.6.



Slika 2.6. Tresilica sa sitima

- Vodena kupelj s trešnjom Julabo SW22, slika 2.7.



Slika 2.7. Vodena kupelj s trešnjom

- Uređaj za centrifugu Tehnica Centric 322 A, slika 2.8.

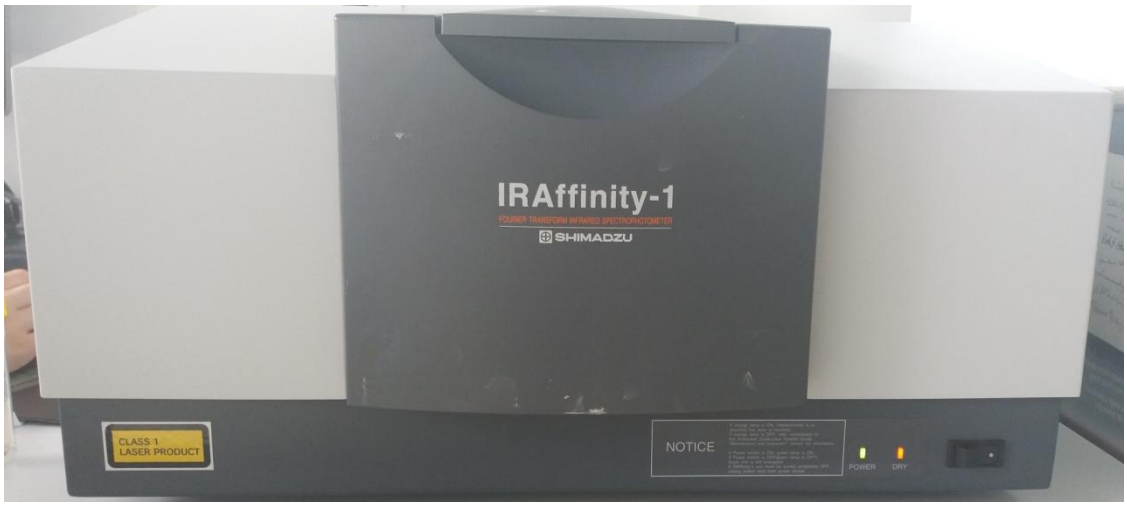


Slika 2.8. Uređaj za centrifugu

- Aparatura za infracrvenu (IR) spektroskopiju. Presa Specac je prikazana na slici 2.9., a uređaj za IR spektroskopiju IRAffinity – 1, SHIMADZU je prikazan na slici 2.10.



Slika 2.9. Presa



Slika 2.10. Uređaj za IR spektroskopiju

- UV/VIS spektrofotometar Perkin Elmer Lambda EZ 201 (slika 2.11.).



Slika 2.11. Spektrofotometar Perkin Elmer Lambda EZ 20

2.2.1. Baždarni pravac koncentracija-apsorbancija

data :=

	0	1	2
0	0	1.1	0.011
1	0	2.5	0.031
2	0	5.8	0.069
3	0	9.2	0.11
4	0	14.9	0.177
5	0	20.1	0.241
6	0	35	0.411
7	0	59.6	0.701
8			
9			

$x := data^{\langle 1 \rangle}$ $y := data^{\langle 2 \rangle}$

Linearna regresija

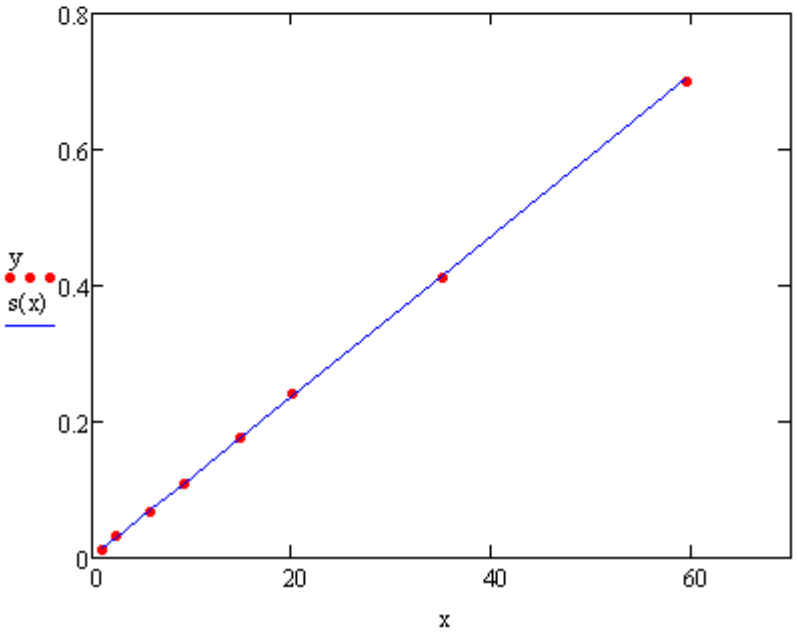
sjeciste $b_0 := intercept(x, y)$

$b_0 = 0.0012$

nagib $b_1 := slope(x, y)$

$b_1 = 0.0118$

$s(x) := 0.0012 + 0.0118 \cdot x$



Slika 2.12. Baždarni pravac ovisnosti koncentracije (x) i apsorbancije (y)

2.3. PROVEDBA EKSPERIMENTA

Za provođenje procesa sorpcije korišten je prirodni zeolit klinoptilolit (Donje Jesenje, Krapina). Uzorak prirodnog zeolita je samljeven u mlinu te prosijan na tresilici preko sita željenih veličina. Odvojena je željena frakcija veličina čestica 71-90 μm koja je zatim raspoređena u šaržne reaktore. U svaki šaržni reaktor je dodano 0,5 g prirodnog zeolita. Otopina koja je korištena kao izvor iona teškog metala je $Cu(NO_3)_2 \cdot 3H_2O$ različitih početnih koncentracija, a koje su prikazane u tablici 2.2. U svaki šaržni reaktor je dodano 0,1 dm^3 otopine odabranog teškog metala. U prvi reaktor je dodana otopina najniže koncentracije, dok je u zadnji reaktor dodana otopina najviše koncentracije. Tako pripremljeni reaktori su stavljeni u vodenu kupelj s trešnjom. Temperatura vodene kupelji je 298 K, a brzina okretaja je 200 okr min^{-1}. Iz šaržnog reaktora uzorci su se uzimali svaka 24 sata kako bi se vidjelo je li uspostavljena ravnoteža. Uzorci su se centrifugirali i filtrirali, a zatim je određena ravnotežna koncentracija bakrovih iona uz pomoć UV/VIS spektrofotometra.

Uzorak prirodnog zeolita prije sorpcije je analiziran pomoću uređaja za IR spektroskopiju.

Tablica 2.2. Koncentracija $Cu(NO_3)_2 \cdot 3H_2O$ u pojedinom šaržnom reaktoru

Broj šaržnog reaktora	Koncentracija $Cu(NO_3)_2 \cdot 3H_2O$ / mmol dm^{-3}
1.	3,627
2.	8,203
3.	11,763
4.	20,661
5.	32,186
6.	40,746

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

Količina sorbiranih bakrovih iona na prirodnom zeolitu klinoptilolitu se izračuna kao razlika početne koncentracije bakrovih iona i koncentracije bakrovih iona nakon uspostave ravnoteže prema jednadžbi:

$$q_e = \frac{(c_0 - c_e) \cdot V}{m} \quad (3)$$

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 prirodnog zeolita klinoptilolita, g.

Učinkovitost sorpcije bakrovih iona primjenom prirodnog zeolita klinoptilolita je izračunata prema jednadžbi:

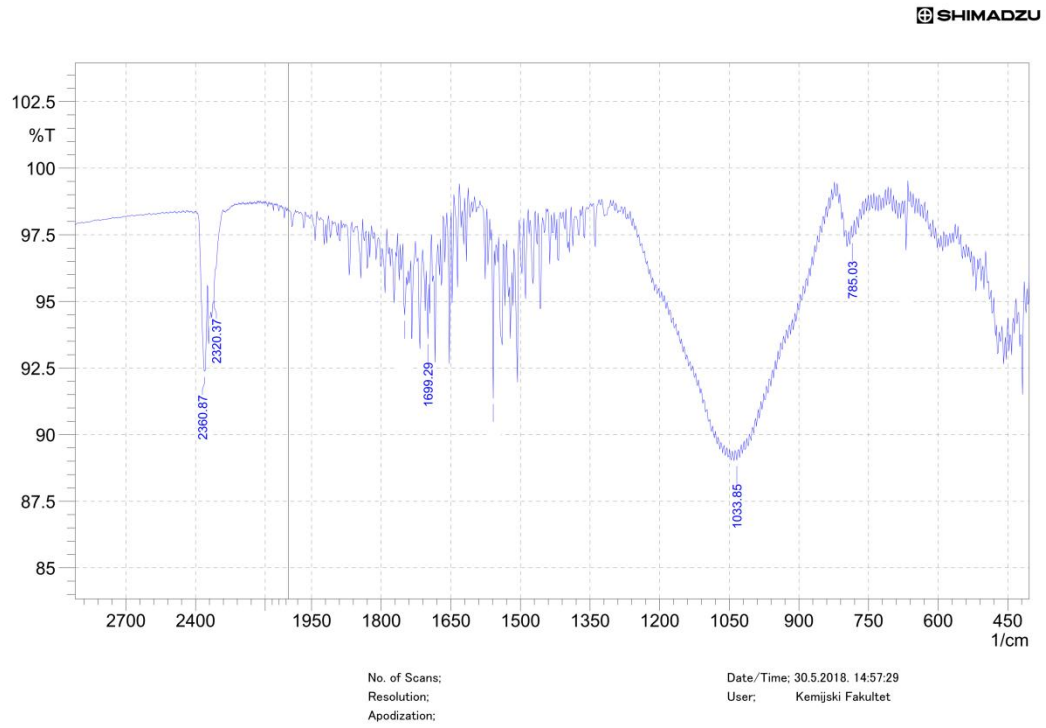
$$\% = \frac{c_0 - c_e}{c_0} \cdot 100 \quad (4)$$

Matematička obrada rezultata je izvršena korištenjem matematičkog programskog paketa MATHCAD.

3. REZULTATI I RASPRAVA

3.1. IR ANALIZA PRIRODNOG ZEOLITA

Na slici 3.1. prikazan je IR spektar prirodnog zeolita klinoptilolita koji se koristio za sorpciju bakra iz vodene otopine bakrovog(II) nitrata trihidrata kao izvora teškog metala.



Slika 3.1. IR spektar prirodnog zeolita klinoptilolita

Najšira vrpca se nalazi na valnoj duljini od 1033,58 cm^{-1} i pripisuje se asimetričnom istezanju Si–O–Si i Al–O–Si vrpca. Vrpca smještena na valnoj duljini od 785,03 cm^{-1}, a koja odgovara savijanju Si–O–Si i O–Si–O veza, upućuje na prisutnost kvarca u sustavu. Može se uočiti i pojava vrpce na valnoj duljini od 1699,29 cm^{-1}, a koja odgovara savijanju H–O–H veze. Ova vrpca upućuju na prisutnost vode koja je zarobljena u šupljinama unutar zeolitne strukture. Na IR spektru su dobivene apsorpcijske vrpce pri valnim duljinama 2320,37 i 2360,87 cm^{-1} koje odgovaraju CO_2 iz zraka.[19]

3.2. ODREĐIVANJE POČETNE KONCENTRACIJE BAKROVIH IONA U OTOPINI

pocetne :=

	0	1
0	0.044	
1	0.098	
2	0.14	
3	0.245	
4	0.381	
5	0.482	
6		

apsorbancije za izračun početnih koncentracija bakrovih iona

$po := pocetne^{\langle 0 \rangle}$ $\quad c0 := \frac{po - 0.0012}{0.0118}$

$$c0 = \begin{pmatrix} 3.627 \\ 8.203 \\ 11.763 \\ 20.661 \\ 32.186 \\ 40.746 \end{pmatrix}$$

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

3.3. ODREĐIVANJE KONCENTRACIJE BAKROVIH IONA U OTOPINI NAKON USPOSTAVE RAVNOTEŽE

ravnotezne72 :=

	0	1
0	0.037	
1	0.092	
2	0.133	
3	0.231	
4	0.375	
5	0.48	
6		

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

$rav72 := ravnotezne72^{\langle 0 \rangle}$

$$ce := \frac{rav72 - 0.0012}{0.0118}$$

$$ce = \begin{pmatrix} 3.034 \\ 7.695 \\ 11.169 \\ 19.475 \\ 31.678 \\ 40.576 \end{pmatrix}$$

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

3.4. ODREĐIVANJE KOLIČINE BAKROVIH IONA SORBIRANIH NA PRIRODNOM ZEOLITU

Količina bakrovih iona sorbiranih na prirodnom zeolitu računa se prema jednadžbi (3).

$$qe = \begin{pmatrix} 0.119 \\ 0.102 \\ 0.119 \\ 0.237 \\ 0.102 \\ 0.034 \end{pmatrix}$$

količina bakrovih iona sorbiranih na prirodnom zeolitu (mmol g^{-1})

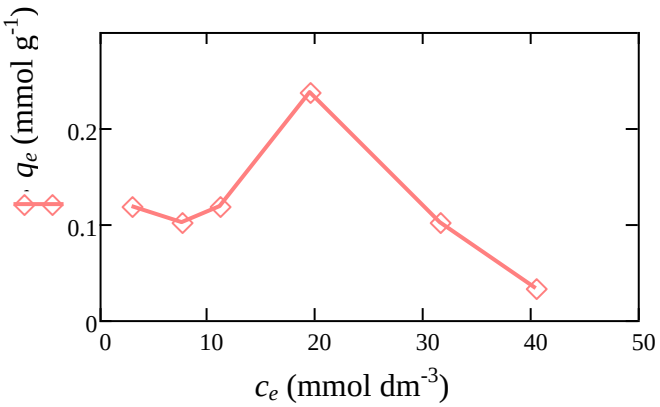
U tablici 3.1. prikazani su eksperimentalni podatci za svaku otopinu, početna koncentracija bakrovih iona (c_0), ravnotežna koncentracija bakrovih iona (c_e) i količina bakrovih iona sorbirana na prirodnom zeolitu (q_e). Eksperimentalni podatci su dobiveni pri temperaturi od 298 K, brzini okretaja od 200 okr min^{-1} i trajanju od 72 h.

Tablica 3.1. Eksperimentalni podatci dobiveni pri 298 K, 200 okr min^{-1} i t = 72 h

c_0 (mmol dm^{-3})	3,627	8,203	11,763	20,661	32,186	40,746
c_e (mmol dm^{-3})	3,034	7,695	11,169	19,475	31,678	40,576
q_e (mmol g^{-1})	0,119	0,102	0,119	0,237	0,102	0,034

3.5. UTJECAJ KONCENTRACIJE OTOPINE TEŠKOG METALA NA RAVNOTEŽNU KOLIČINU SORBIRANIH BAKROVIH IONA

Na slici 3.2. prikazana je ovisnost ravnotežne količine sorbiranih bakrovih iona (q_e) na prirodnom zeolitu klinoptilolitu o ravnotežnoj koncentraciji bakrovih iona u otopini (c_e).



Slika 3.2. Ravnotežna količina bakrovih iona sorbiranih na prirodnom zeolitu klinoptilolitu u ovisnosti o ravnotežnoj koncentraciji bakrovih iona u otopini

U tablici 3.2. prikazana je učinkovitost sorpcije bakrovih iona na prirodnom zeolitu klinoptilolitu izračunata prema jednadžbi (4).

Tablica 3.2. Uspješnost uklanjanja bakrovih iona primjenom prirodnog zeolita

c_0 (mmol dm^{-3})	% sorpcije bakrovih iona
3,627	16,355
8,203	6,198
11,763	5,043
20,661	5,742
32,186	1,580
40,746	0,416

Iz tablice 3.2. uočava se da je najbolji postotak sorpcije bakrovih iona bio pri najnižoj koncentraciji bakrovog(II) nitrata trihidrata (3,627 mmol dm^{-3}) i iznosi 16,355 %. Povećavanjem početne koncentracije otopine bakrovih iona (c_0) učinkovitost sorpcije opada.

Sagledavajući ukupnu učinkovitost sorpcije bakrovih iona na prirodnom zeolitu klinoptilolitu rezultati su niži od očekivanih. Niska učinkovitost uklanjanja bakrovih iona se može prepisati svojstvima prirodnog zeolita i njegovom sastavu. Broj aktivnih centara klinoptilolita je mali, što se može uočiti preko Si/Al omjera. Zbog nižeg broja aktivnih centara i raznih primjesa koje su prisutne u korištenom uzorku klinoptilolita i učinkovitost sorpcije je znatno niža.

Iz slike 3.2. uočava se da količina sorbiranih bakrovih iona raste s porastom početne koncentracije bakrovog(II) nitrata trihidrata te postiže svoj maksimum za koncentraciju od 20,661 mmol dm^{-3}, a nakon toga naglo pada na vrijednosti koje su niže od ranije postignutih što je najvjerojatnije povezano s količinom aktivnih centara unutar klinoptilolita koji su nejednoliko raspoređeni unutar uzoraka te raznim primjesa koje prirodni zeolit sadrži.

4. ZAKLJUČAK

Provedena je sorpcija bakrovih iona iz otopina bakrovog(II) nitrata trihidrata, različitih početnih koncentracija (3,627 mmol dm^{-3}, 8,203 mmol dm^{-3}, 11,763 mmol dm^{-3}, 20,661 mmol dm^{-3}, 32,186 mmol dm^{-3} i 40,746 mmol dm^{-3}), primjenom prirodnog zeolita klinoptilolita kao sorbensa u šaržnom reaktoru pri ravnotežnim uvjetima: temperatura od 298 K, brzina okretaja od 200 okr min^{-1} i trajanje od 72 h. Temeljem eksperimentalno dobivenih te izračunatih podataka može se zaključiti:

- Najučinkovitija sorpcija bakrovih iona je postignuta pri najnižoj koncentraciji otopine $Cu(NO_3)_2 \cdot 3H_2O$. Cjelokupno gledano učinci sorpcije su manji nego što se očekivalo, najvjerojatnije zbog nižeg broja aktivnih centara u klinoptilolitu, kao i zbog raznih primjesa unutar sastava prirodnog zeolita.

- Količina sorbiranih bakrovih iona q_e, na većini uzoraka klinoptilolita je približno jednaka (≈ 0,1 mmol g^{-1}), osim pri koncentraciji od 20,661 mmol dm^{-3} kada dostiže dvostruko veću vrijednost, a koja iznosi 0,237 mmol g^{-1} te predstavlja maksimalnu količinu sorbiranih bakrovih iona koja se može vezati na prirodni zeolit pri odabranim uvjetima rada.

5. LITERATURA

1. http://www.svijetzeolita.eu/zeolit/sto-su-zeoliti-2/. (4.6.2018.)
2. *K. Dostal,* Istraživanje ravnoteže sorpcije bakrovih iona na zeolitu A, Završni rad, Kemijsko-tehnološki fakultet u Splitu (2017.) str. 4, 7-8, 11-17.
3. *M. Miletić,* Analiza uzastopnog vezivanja cinka i regeneracije zeolita postupkom u koloni, Diplomski rad, Kemijsko-tehnološki fakultet u Splitu (2015.) str. 7-11, 13-15.
4. *L. Tomić,* Vezivanje mangana na prirodni i Fe(III)-modificirani zeolit - utjecaj početne vrijendnosti otopine, Završni rad, Kemijsko-tehnološki fakultet u Splitu (2016.) str. 3, 11.
5. *I. Nuić,* Istraživanje procesa u koloni s nepomičnim slojem u sustavu prirodni zeolit-vodena otopina olovova i cinkova nitrata, Doktorski rad, Kemijsko-tehnološki fakultet u Splitu (2013.) str. 8-15, 20-24.
6. http://www.panaceo.hr/zeolit-i-medicina/detoksikacija/. (21.6.2018.)
7. *D.Barbir, P. Dabić, A. Lisica*, Effects of Mud from a Zinc-plating Plant and Zeolite Saturated with Zinc on Portland Cement Hydration and Properties of Hardened Cement Pastes, Chem. Biochem. Eng. Q. **30** (2016.) 401-409.
8. *P. Čerina,* UV stabilnost termokromne boje, Završni rad, Grafički fakultet u Zagrebu (2014.) str. 7-8, 11.
9. *D. Barbir,* Sinteza zeolita A hidrotermalnim postupkom, Diplomski rad, Kemijsko-tehnološki fakultet u Splitu (2016.) str. 5.
10. www.pbf.unizg.hr/content/download/.../eZeoliti+cudo+koje+dolazi+iz+prirode.pdf. (9.6.2018.)
11. *B. Vojnović, K. Margeta, M. Šiljeg, Š. Cerjan Stefanović, Lj. Bokić,* Primjena proirodnih zeolita u zaštiti okoliša, Sigurnost **55** (2013.) 209-218.
12. http://alternativa-za-vas.com/index.php/clanak/article/zeolit. (9.6.2018.)
13. *M. Ugrina*, Kemijska modifikacija prirodnog zeolita klinoptiolita - analiza ravnoteže i kinetike vezivanja kadmija i cinka iz vodenih otopina, Doktorski rad, Kemijsko-tehnološki fakultet u Splitu (2014.) str. 13-15, 18-19.
14. *T. Kovačić, B. Andričić,* Kataliza, Kemijsko-tehnološki fakultet u Splitu (2010.) str. 120-130.
15. *P. Krolo, P. Dabić, D. Barbir*, Praktikum iz tehnoloških procesa anorganske industrije, Kemijsko-tehnološki fakultet u Splitu (2014.) str. 214-217.
16. *M. Rožić, Z. Bolanča, Š. Cerjan-Stefanović,* Prirodni zeoliti i mogućnost njihove primjene u kontroli polutanata grafičke industrije, Kem. Ind. **53** (2004.) 449-458.

17. *I. Banozić,* Ravnoteža sorpcije bakrovih iona na geopolimeru, Diplomski rad, Kemijsko-tehnološki fakultet u Splitu (2016.) str. 23-24.

18. https://sh.wikipedia.org/wiki/Bakar(II)_nitrat#/media/File:Copper(II)-nitrate-trihydrate-sample.jpg. (11.7.2018.)

19. *M. N. Mužek, S. Svilović, J. Zelić,* Kinetic studies of cobalt ion removal from aqueous solutions using fly ash-based geopolymer and zeolite NaX as sorbents, Sep. Sci. Technol. **51** (2016) 2868-2875.