

Kemijska modifikacija prirodnog zeolita klinoptilolita - analiza ravnoteže i kinetike vezivanja kadmija i cinka iz vodenih otopina

Ugrina, Marin

Doctoral thesis / Disertacija

2014

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:167:019084>

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

Download date / Datum preuzimanja: **2024-08-17**

Repository / Repozitorij:

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



UNIVERSITY OF SPLIT

The logo for 'dabar', featuring a stylized bird or wing shape above the word 'dabar' in a lowercase, sans-serif font.

DIGITALNI AKADEMSKI ARHIVI I REPOZITORIJI

SVEUČILIŠTE U SPLITU
KEMIJSKO-TEHNOLOŠKI FAKULTET

Marin Ugrina

**KEMIJSKA MODIFIKACIJA PRIRODNOG ZEOLITA
KLINOPTILOLITA - ANALIZA RAVNOTEŽE I KINETIKE
VEZIVANJA KADMIJA I CINKA IZ VODENIH OTOPINA**

Doktorski rad

Split, rujan 2014.

SVEUČILIŠTE U SPLITU
KEMIJSKO-TEHNOLOŠKI FAKULTET
POVJERENSTVO ZA OCJENU DOKTORSKOG RADA

Pristupnik dipl. ing. Marin Ugrina predao je izrađen doktorski rad dana

_____ .

Povjerenstvo u sastavu:

Prof. dr. sc. Jelena Perić, Kemijsko-tehnološkog fakulteta u Splitu

Izv. prof. dr. sc. Ana Lončarić Božić, Fakulteta kemijskog inženjerstva i tehnologije u Zagrebu

Izv. prof. dr. sc. Nediljka Vukojević Medvidović, Kemijsko-tehnološkog fakulteta u Splitu

prihvatilo je izrađeni doktorski rad dana _____.

Obrana doktorskog rada održat će se dana _____.

Predsjednica Povjerenstva:

Prof. dr. sc. Jelena Perić

SVEUČILIŠTE U SPLITU
KEMIJSKO-TEHNOLOŠKI FAKULTET

Potvrđuje se Povjerenstvo za obranu doktorskog rada pristupnika dipl. ing. Marina Ugrine,
u sastavu:

Prof. dr. sc. Jelena Perić, Kemijsko-tehnološkog fakulteta u Splitu

Izv. prof. dr. sc. Ana Lončarić Božić, Fakulteta kemijskog inženjerstva i tehnologije u Zagrebu

Izv. prof. dr. sc. Nediljka Vukojević Medvidović, Kemijsko-tehnološkog fakulteta u Splitu

Ujedno se potvrđuje da je doktorski rad obranjen dana _____.

Dekan:

Prof. dr. sc. Zoran Grubač

| | |
|-------------------------------------|---|
| UDK: | 628.3:549.67(043.3) |
| Znanstveno područje: | Tehničke znanosti |
| Znanstveno polje: | Kemijsko inženjerstvo |
| Znanstvena grana: | Zaštita okoliša u kemijskom inženjerstvu |
| Institucija u kojoj je rad izrađen: | Kemijsko-tehnološki fakultet Zavod za inženjerstvo okoliša |
| Voditeljica rada: | Izv. prof. dr. sc. Nediljka Vukojević Medvidović |
| Broj stranica: | 219 |
| Broj slika: | 101 |
| Broj tablica: | 78 |
| Broj literaturnih referenci: | 205 |
| Broj priloga: | 2 |

Rad je pohranjen u:

- Knjižnici Kemijsko-tehnološkog fakulteta u Splitu, Teslina 10/V
- Sveučilišnoj knjižnici u Splitu, Ruđera Boškovića 31
- Nacionalnoj i sveučilišnoj knjižnici u Zagrebu, Hrvatske bratske zajednice 4 p.p. 550.

Tema rada prihvaćena je na 5. sjednici Fakultetskog vijeća
Kemijsko-tehnološkog fakulteta u Splitu održanoj dana
20. siječnja 2012.

SAŽETAK

Provedena je kemijska modifikacija prirodnog zeolita (PZ) porijeklom iz Vranjske Banje s vodenom otopinom $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ u acetatnom puferu pri $\text{pH}=3,6$ te s otopinom NaOH i NaNO_3 . Dobiveni Fe(III)-modificirani zeolit (FeZ) pokazao je 3-4 puta veći kapacitet vezivanja cinka i kadmija u odnosu na prirodni. Modifikacijom nije došlo do promjena u strukturi i mineraloškom sastavu, a povećao se volumen pora i količina natrijevih iona kao rezultat ionske izmjene i neutralizacije negativnog naboja nastalog tijekom modifikacije. Upravo povećana količina natrijevih iona povećava kapacitet FeZ prema ionima cinka i kadmija. Ispitan je utjecaj pH i koncentracije otopine metalnih iona, veličine čestica i mase zeolita izražene preko S/L omjera (engl. *solis/liquid*), te vremena kontakta zeolit-otopina na vezivanje cinka i kadmija na PZ i FeZ. Ravnotežni rezultati za različite koncentracije otopina cinka i kadmija i dvije veličine čestica PZ i FeZ su testirani prema izotermnim modelima: Langmuir, Freundlich, Temkin, Dubinin-Radeuskevich, Sips, Toth i Hill. Dimenzijskom analizom dobile su se vrijednosti ravnotežnih parametara koji su neovisni o S/L omjeru i početnim koncentracijama. Kinetički rezultati su testirani prema reakcijskim (Lagergren-ov model pseudo prvog reda i Ho-ov model pseudo drugog reda) i difuzijskim kinetičkim modelima (Dvostruko-eksponencijalni, Weber-Morris, Bangham, Vermeulen-ova aproksimacija i Model difuzije kroz laminarni film). Ustanovljeno je da je difuzija kroz česticu najsporiji stupanj koji određuje brzinu procesa. Iz izračunatih parametara modela dobivene su modelne krivulje ovisnosti količine vezanog metalnog iona po gramu zeolita o vremenu. Dvostruko-eksponencijalni model i model prema Vermeulen-ovoj aproksimaciji pokazali su slaganje u cijelom ispitivanom vremenskom intervalu te su odabrani za predviđanje količine vezanja cinka i kadmija za proizvoljno odabranu početnu koncentraciju. Ispitivanjem desorpcije cinka i kadmija iz zasićenih uzoraka modificiranih zeolita u ultračistoj vodi različitih početnih pH , utvrđeno je da ne dolazi do desorpcije cinka i kadmija, dok je desorpcija značajna u otopinama NaCl , NaNO_3 i KCl . Tijekom četiri uzastopna ciklusa zasićivanja i regeneracije iste mase FeZ nije došlo do smanjenja kapaciteta što ukazuje na izvrsna sorpcijsko-regeneracijska svojstva FeZ.

Ključne riječi: kadmij, cink, Fe(III)-modificirani zeolit, ravnoteža, kinetika, desorpcija, regeneracija.

ABSTRACT

Chemical modification of natural zeolite (NZ) originated from the Vranjska Banja deposit has been performed with the aqueous solution of $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ at $\text{pH}=3.6$ and with NaOH and NaNO_3 solutions. Fe(III)-modified zeolite (FeZ) has shown 3-4 times higher capacity towards cadmium and zinc compare to the natural zeolite. The modification did not cause changes in the structure and mineralogical composition, but it increased the pore volume and the amount of sodium as a result of ion exchange and neutralization of the negative charge created during the modification. The increased sodium content is responsible for the higher removal capacity of FeZ toward zinc and cadmium. The effect of pH and concentration of the metal ions solution, the particle size and the mass of zeolite expressed by S/L ratio (solid/liquid), and the contact time of zeolite-solution, on zinc and cadmium removal on NZ and FeZ have been investigated. Equilibrium results for different concentrations of Zn and Cd and two particle sizes of NZ and FeZ have been tested according to the isothermal models: Langmuir, Freundlich, Temkin, Sips, Toth, Dubinin-Radeuskevich and Hill. The dimensional analysis has been applied and equilibrium parameters which are independent of S/L ratio and the initial concentrations have been obtained. Kinetic results were tested according to the reaction kinetic model (Lagergren's pseudo-first-order and Ho's pseudo-second-order) and diffusion kinetic models (Double-exponential, Weber-Morris, Bangham, Vermeulen's approximation and diffusion through the laminar film). It has been found that the diffusion through the particle is the rate limiting step of process. The model curves for metal ions uptake per gram of zeolite vs. time were obtained from the calculated parameters of the models. It has been found that the Double-exponential model and Vermeulen's approximation fit throughout the whole examined time interval. Hence, these models have been selected for predicting the quantity of zinc and cadmium uptake at chosen time and at chosen initial concentration. The investigation of desorption of zinc and cadmium from saturated modified zeolites in ultrapure water of different initial pH has shown that saturated zeolites do not release zinc and cadmium, while they are released in NaCl , KCl and NaNO_3 solutions. During four consecutive cycles of saturation and regeneration of the same FeZ mass the capacity remained unchanged, indicating excellent sorption-regeneration properties of FeZ.

Keywords: cadmium, zinc, Fe(III)-modified zeolite, equilibrium, kinetics, desorption, regeneration.

Doktorski rad je izrađen u Zavodu za inženjerstvo okoliša Kemijsko-tehnološkog fakulteta u Splitu uz financijsku podršku Ministarstva znanosti obrazovanja i sporta Republike Hrvatske u sklopu projekta br. 011-0000000-2239 "Prirodni zeoliti u zaštiti voda".

Veliko hvala mojoj mentorici izv. prof. dr. sc. Nediljki Vukojević Medvidović što me uputila u vrlo zanimljivo područje svijeta zeolita. Na zanimljivom izboru teme, stručnom vodstvu, osmišljavanju i praćenju eksperimentalnog rada, te korisnim savjetima tijekom izrade doktorskog rada.

Posebno se zahvaljujem prof. dr. sc. Jeleni Perić na stvaranju poticajnog radnog okruženja, prenošenju znanja, iskustava, stručnim i vrijednim sugestijama i savjetima, te plodonosnim raspravama vezanim uz istraživački rad.

Također, želim se zahvaliti izv. prof. dr. sc. Marini Trgo na aktivnom sudjelovanju u znanstvenim raspravama.

Hvala izv. prof. dr. sc. Ani Lončarić Božić na lijepoj suradnji, stručnim primjedbama i sugestijama koje su doprinjele kvaliteti ovog doktorskog rada.

Iskreno se zahvaljujem svima koji su na bilo koji način sudjelovali u mom istraživanju i bez čijeg doprinosa ne bi bilo moguće izraditi ovaj rad.

Rad na bilateralnom projektu "Development of new Fe(III) modified natural zeolite for environmental application" omogućio mi je suradnju s djelatnicima Instituta za tehnologiju nuklearnih i drugih mineralnih sirovina i Laboratorija za skenirajuću elektronsku mikroskopiju s energo-disperzionom spektrometrijom Rudarsko-geološkog fakulteta Univerziteta u Beogradu kojima se posebno zahvaljujem za izvršene XRD, SEM-EDXS i FTIR analize.

Veliko hvala dr. sc. Marijanu Vučku koji mi je omogućio boravak u istraživačkom laboratoriju Schaefer Kalk GmbH & Co KG, Diez, Savezna Republika Njemačka i provedbu BET, TG/DTG, XRD i SEM-EDXS analiza.

Osobito hvala mojoj obitelji i svim prijateljima na podršci i razumijevanju.

“Teorija vodi, eksperiment odlučuje”

I. M. Kolthoff

*"Hvaljen budi, Gospodine moj,
Po sestrici Vodi,
Ona je korisna, ponizna, draga i čista"*

sv. Franjo Asiškí

SADRŽAJ

| | |
|---|----|
| 1. UVOD | 1 |
| 2. OPĆI DIO | 4 |
| 2.1. Teški metali u biosferi i njihov utjecaj na čovjeka i okoliš | 5 |
| 2.1.1. Upotreba cinka i njegov utjecaj na ljudsko zdravlje..... | 8 |
| 2.1.2. Upotreba kadmija i njegov utjecaj na ljudsko zdravlje..... | 9 |
| 2.2. Metode uklanjanja teških metala iz industrijskih otpadnih voda ... | 10 |
| 2.3. Uklanjanje teških metala na prirodnom zeolitu | 12 |
| 2.3.1. Zeoliti..... | 12 |
| 2.3.2. Struktura prirodnih zeolita..... | 13 |
| 2.3.2.1. <i>Struktura klinoptilolita</i> | 16 |
| 2.3.3. Adsorpcijska i ionoizmjenjivačka svojstva zeolita..... | 18 |
| 2.4. Modifikacija prirodnog zeolita | 20 |
| 2.4.1. Fizikalna modifikacija..... | 20 |
| 2.4.1.1. <i>Termička obrada prirodnog zeolita</i> | 20 |
| 2.4.1.2. <i>Tribomehanička aktivacija zeolita</i> | 20 |
| 2.4.2. Kemijska modifikacija zeolita..... | 21 |
| 2.4.2.1. <i>Modifikacija s kiselinama/lužinama</i> | 21 |
| 2.4.2.2. <i>Modifikacija s organskim površinski aktivnim tvarima</i> | 21 |
| 2.4.2.3. <i>Modifikacija s anorganskim solima</i> | 23 |
| 2.4.2.3.1. <i>Ponašanje Fe(III)-modificiranog zeolita u otopinama različitih pH vrijednosti</i> | 27 |
| 2.5. Postupci uklanjanja metalnih iona na zeolitu | 29 |
| 2.5.1. Šaržni postupak..... | 29 |
| 2.5.2. Postupak u koloni..... | 30 |
| 2.6. Ravnoteža vezivanja metalnih iona na zeolitu | 32 |
| 2.6.1. Adsorpcijske izoterme..... | 34 |

| | |
|--|-----------|
| 2.7. Kinetika vezivanja metalnih iona na zeolitu..... | 39 |
| 2.7.1. Kinetički reakcijski modeli..... | 40 |
| 2.7.2. Difuzijski kinetički modeli..... | 43 |
| 2.8. Primjena zeolita..... | 51 |
| 3. METODOLOGIJA..... | 54 |
| 3.1. Priprava uzoraka zeolita..... | 55 |
| 3.1.1. Priprava uzoraka prirodnog zeolita..... | 55 |
| 3.1.2. Priprava uzoraka Fe(III)-modificiranih zeolita..... | 55 |
| 3.2. Fizikalno-kemijska karakterizacija uzoraka zeolita..... | 57 |
| 3.2.1. Kemijske metode i instrumente tehnike fizikalno-kemijske karakterizacije uzoraka zeolita..... | 57 |
| 3.2.2. Kemijsko ponašanje Fe(III)-modificiranog zeolita u otopinama različitih pH..... | 58 |
| 3.2.3. Određivanje točke nultog naboja prirodnog i Fe(III)-modificiranog zeolita..... | 58 |
| 3.3. Ispitivanje utjecaja eksperimentalnih uvjeta na ravnotežu vezivanja cinka i kadmija na uzorke prirodnog i Fe(III)-modificiranog zeolita..... | 59 |
| 3.3.1. Utjecaj pH..... | 59 |
| 3.3.2. Utjecaj početne koncentracije metalnih iona i veličine čestica zeolita.... | 59 |
| 3.3.3. Utjecaj S/L omjera..... | 60 |
| 3.3.4. Utjecaj vremena kontakta – kinetika..... | 60 |
| 3.4. Metode i tehnike praćenja vezivanja cinka i kadmija na prirodnom i Fe(III)-modificiranom zeolitu..... | 61 |
| 3.4.1. Određivanje koncentracije cinka i kadmija metodom kompleksometrijske titracije..... | 61 |
| 3.4.2. Određivanje koncentracije cinka i kadmija metodom ionske kromatografije..... | 62 |

| | |
|---|------------|
| 3.4.3. Određivanje koncentracije izmjenjivih kationa Na, K, Ca i Mg metodom ionske kromatografije..... | 62 |
| 3.4.4. Određivanje koncentracije silicija i aluminijske metode UV-ViS spektrofotometrije..... | 63 |
| 3.5. Desorpcija cinka i kadmija iz zasićenih Fe(III)-modificiranih zeolita..... | 63 |
| 3.6. Uzastopno zasićivanje i regeneracija Fe(III)-modificiranog zeolita | 64 |
| 3.7. Obrada eksperimentalnih rezultata..... | 66 |
| 3.7.1. Izračunavanje karakterističnih parametara šaržnog postupka..... | 66 |
| 3.7.2. Obrada ravnotežnih rezultata..... | 67 |
| 3.7.3. Obrada kinetičkih rezultata..... | 69 |
| 4. REZULTATI..... | 71 |
| 4.1. Fizikalno-kemijska karakterizacija uzoraka zeolita..... | 72 |
| 4.2. Rezultati ispitivanja eksperimentalnih uvjeta na vezivanje cinka i kadmija na uzorke prirodnog i Fe(III)-modificiranog zeolita..... | 81 |
| 4.2.1. Utjecaj pH..... | 81 |
| 4.2.2. Utjecaj početne koncentracije metalnih iona i veličine čestica zeolita... | 83 |
| 4.2.3. Utjecaj S/L omjera..... | 87 |
| 4.2.4. Utjecaj vremena kontakta – kinetika..... | 90 |
| 4.3. Karakterizacija zasićenih uzoraka zeolita..... | 94 |
| 4.4. Rezultati ispitivanja desorpcije cinka i kadmija iz zasićenih Fe(III)-modificiranih zeolita..... | 102 |
| 4.5. Primjena izotermnih modela na eksperimentalne rezultate..... | 108 |
| 4.6. Primjena reakcijskih i difuzijskih kinetičkih modela na eksperimentalne rezultate..... | 113 |
| 4.6.1. Primjena reakcijskih kinetičkih modela..... | 113 |
| 4.6.1.1. Primjena Lagergren-ova modela pseudo prvog reda..... | 113 |
| 4.6.1.2. Primjena Ho-ova modela pseudo drugog reda..... | 115 |

| | |
|---|------------|
| 4.6.2. Primjena difuzijskih kinetičkih modela..... | 118 |
| 4.6.2.1. <i>Primjena modela difuzije kroz laminarni film.....</i> | 118 |
| 4.6.2.2. <i>Primjena Dvostruko-eksponencijalnog difuzijskog modela.....</i> | 120 |
| 4.6.2.3. <i>Primjena Weber-Morris-ova difuzijskog modela.....</i> | 123 |
| 4.6.2.4. <i>Primjena Bangham-ova difuzijskog modela.....</i> | 126 |
| 4.6.2.5. <i>Primjena Vermeulen-ove aproksimacije.....</i> | 128 |
| 5. RASPRAVA..... | 130 |
| 5.1. Analiza rezultata fizikalno-kemijske karakterizacije uzoraka zeolita..... | 131 |
| 5.2. Analiza rezultata ispitivanja eksperimentalnih uvjeta na vezivanje cinka i kadmija na prirodnom i Fe(III)-modificiranom zeolitu..... | 137 |
| 5.2.1. Utjecaj pH..... | 137 |
| 5.2.2. Utjecaj koncentracije otopine i veličine čestica zeolita..... | 144 |
| 5.2.2.1. <i>Obrada ravnotežnih rezultata prema izotermama.....</i> | 148 |
| 5.2.3. Utjecaj S/L omjera..... | 153 |
| 5.2.3.1. <i>Primjena dimenzijske analize na ravnotežne rezultate vezivanja cinka i kadmija na PZ i FeZ pri različitim S/L omjerima.....</i> | 156 |
| 5.2.4. Utjecaj vremena kontakta i početne koncentracije..... | 160 |
| 5.3. Evaluacija i ispitivanje primjenjivosti kinetičkih reakcijskih i difuzijskih modela na vezivanje cinka i kadmija na Fe(III)- modificirani zeolit..... | 163 |
| 5.3.1. Evaluacija kinetičkih modela..... | 163 |
| 5.3.2. Predviđanje kinetike vezivanja cinka i kadmija na Fe(III)-modificirani zeolit..... | 168 |
| 5.4. Analiza rezultata fizikalno-kemijske karakterizacije zasićenih uzoraka zeolita..... | 173 |

| | |
|--|------------|
| 5.5. Analiza rezultata ispitivanje desorpcije cinka i kadmija iz zasićenih Fe(III)-modificiranih zeolita..... | 176 |
| 5.5.1. Desorpcija cinka i kadmija u ultračistoj vodi različitih početnih pH vrijednosti..... | 177 |
| 5.5.2. Desorpcija cinka i kadmija u vodenim otopinama elektrolita..... | 180 |
| 5.5.3. Uzastopno zasićivanje i regeneracija Fe(III)-modificiranog zeolita..... | 184 |
| 6. ZAKLJUČCI..... | 189 |
| 7. LITERATURA..... | 193 |
| 8. PRILOZI..... | 213 |
| 8.1. Lista simbola..... | 214 |
| 8.2. Životopis..... | 218 |

1. UVOD

Voda je najvažniji čimbenik u nastajanju života. Koliko je značenje vode za čovjeka pokazuje i činjenica da naše tijelo sadrži 70% vode. Zemljina površina pokrivena je sa 70% vode, zbog čega se Zemlju često naziva "plavim ili vodenim planetom". Međutim, iako je Zemlja kao planet bogata vodom, svega 1% pitke vode na Zemlji dostupno je za ljudsku upotrebu. Urbanizacija i industrijalizacija, posebno krajem devetnaestog i tijekom dvadesetog stoljeća uz neodgovorno ponašanje, rasipanje i nedovoljnu brigu za vodu dovela je do narušavanja kvalitete vodnih sustava. Između velikog broja štetnih tvari koje se ispuštaju u okoliš, veliki problem predstavljaju teški metali, koji nisu biološki razgradljivi, te pokazuju sklonost nagomilavanja u živim organizmima putem lanca ishrane, pri čemu uzrokuju različite bolesti^{1,2}.

Organizirano i zakonski regulirano zbrinjavanje otpadnih voda podrazumijeva prikupljanje i odvodnju otpadnih voda, te učinkovito pročišćavanje prije ispuštanja u okoliš. Visoke koncentracije teških metala u otpadnim vodama najčešće se uklanjaju klasičnim procesima poput kemijskog taloženja, kemijske oksidacije i redukcije. Međutim, često se ovim metodama obrade ne može postići kvaliteta ispusne vode prema Pravilniku o graničnim vrijednostima emisija otpadnih voda³, te se preostale koncentracije uklanjaju metodama trećeg stupnja obrade poput ionske izmjene i adsorpcije, membranskim i elektrokemijskim procesima. Visoka cijena ovih postupaka često ograničava njihovu primjenu, te su novija istraživanja usmjerena pronalaženju rješenja kojima bi ovi procesi bili ekonomski isplativi. Primjena prirodnih zeolita kao i ionskih izmjenjivača i adsorbenata čini ove procese atraktivnima u obradi otpadnih voda onečišćenih teškim metalima^{2,4}.

Zeoliti su alumosilikatni minerali sastavljeni od SiO_4 i AlO_4 tetraedra međusobno povezanih preko zajedničkog atoma kisika. Negativan naboj zbog izomorfne zamjene četverovalentnog silicija s trovalentnim aluminijem kompenzira se prisustvom izmjenjivih Na, K, Ca i Mg kationa koji su smješteni u šupljine i kanale zeolitne strukture⁵. Upravo ovi izmjenjivi kationi omogućavaju reverzibilnu zamjenu s metalnim ionima iz otopine. Nalazišta prirodnih zeolita široko su rasprostranjena, eksploatacija im je relativno jednostavna i ekonomski isplativa, a zbog svojih adsorpcijskih i ionoizmjenjivačkih svojstava nalaze široku primjenu i od posebnog su interesa mnogih znanstvenih istraživanja. Novija istraživanja su usmjerena na aktivaciju površine čestica zeolita fizikalnom i kemijskom modifikacijom čime se povećavaju adsorpcijska i ionoizmjenjivačka svojstva te proširuje mogućnost njihove primjene. Fizikalna modifikacija provodi se tribomehaničkom aktivacijom i termičkom obradom zeolita.

Kemijska modifikacija prirodnih zeolita provodi se s kiselinama i lužinama, dugolančanim kationskim i anionskim površinski aktivnim tvarima, te s anorganskim solima poput NaCl, Fe(NO₃)₃, FeCl₃ i MnCl₂. Kemijski modificirani zeolit sa željezo (III) solima pokazao je značajan porast kapaciteta vezivanja teških metala u odnosu na prirodni zeolit⁶.

U ovom radu će se provesti modifikacija prirodnog zeolita klinoptilolita u vodenoj otopini Fe(NO₃)₃ × 9 H₂O i NaOH pri 25°C s ciljem dobivanja zeolita s povećanim kapacitetom prema ionima teških metala. Izvršit će se fizikalno-kemijska karakterizacija pripravljenog Fe(III)-modificiranog zeolita te ispitati utjecaj eksperimentalnih uvjeta poput pH i koncentracije otopine metalnih iona, veličina čestica i mase zeolita te vremena kontakta na vezivanja iona cinka i kadmija. Primjenom matematičkih modela na kinetičke rezultate odredit će se najsporiji stupanj procesa te provesti predviđanje kinetike vezivanja cinka i kadmija na FeZ što je značajno u primjeni ovog procesa u praksi. Na kraju će se ispitati desorpcija cinka i kadmija iz zasićenih Fe(III)-modificiranih zeolita te mogućnost višekratnog korištenja iste mase Fe(III)-modificiranog zeolita kroz uzastopno ponavljanje ciklusa zasićenja i regeneracije.

2. OPĆI DIO

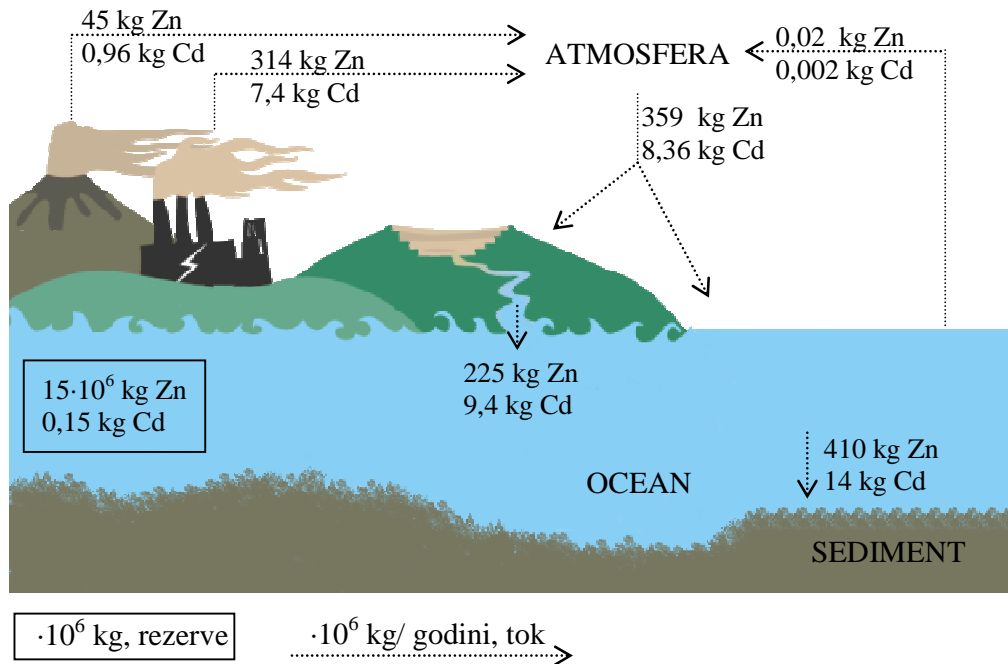
2.1. Teški metali u biosferi i njihov utjecaj na čovjeka i okoliš

Pojam teški metali obuhvaća elemente relativne atomske mase 63,5-200,6 i gustoće veće od 5 g/cm^3 . Neki teški metali poput bakra, cinka, nikla i kroma su neophodni u tragovima - esencijalni za mnogobrojne funkcije u ljudskom organizmu. Stoga, njihov nedostatak u organizmu može uzrokovati ozbiljne zdravstvene probleme poput anemije zbog manjka željeza, dijabetesa zbog manjka kroma, problema u rastu zbog pomanjkanja nikla, smetnje u funkciji hipofize, štitnjače i nadbubrežne žlijezde zbog manjka cinka, itd. Za elemente kao što su kadmij, živa, olovo i arsen dokazano je da imaju toksično djelovanje pri svim koncentracijama^{7,8}.

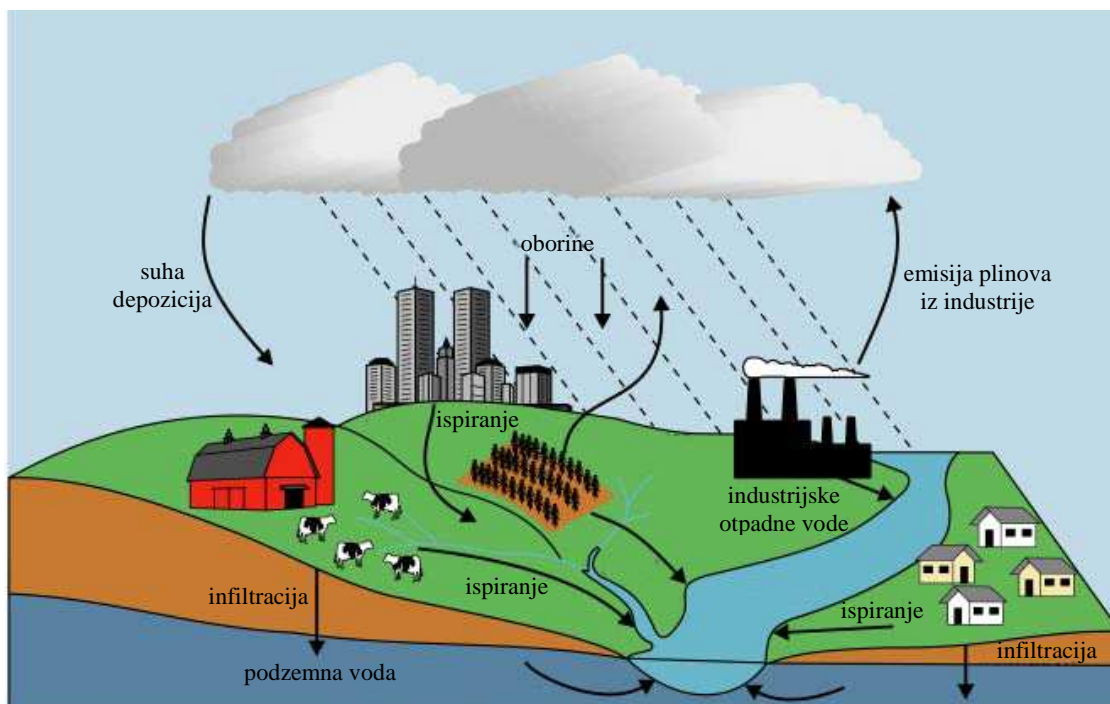
Teški metali u biosferi potječu iz dva glavna izvora, prirodnog i antropogenog. Najvažniji prirodni izvori teških metala su geološki materijali i stijene. U njima se nalaze u vrlo ograničenim količinama, u obliku sulfida, sulfata, karbonata ili silikata, s prosječnim koncentracijama od 50 mg Cu/kg, 0,2 mg Cd/kg, 15 mg Pb/kg, 75 mg Ni/kg i 70 mg Zn/kg. Emisija teških metala ovisi o vrsti stijene i uvjetima u okolišu^{2,8,9}.

Cink i kadmij u prirodne recipiente najčešće dolaze reakcijama otapanja, adsorpcije i taloženja. U kojoj količini će biti prisutni u okolišu ovisi o njihovim svojstvima (ionska vrsta, valencija, ionski radijus, stupanj hidratacije, topljivost, stabilnost), fizikalno-kemijskim svojstvima okoliša (vrsta i pH vrijednost medija, temperatura i redoks potencijal), kao i o prisutnosti drugih metala i njihovim interakcijama u okolnom mediju⁷.

Biogeokemijski ciklusi cinka i kadmija iz prirodnih izvora (slika 2.1) usko su povezani, jer prirodni minerali cinka sadrže i male količine kadmija. Kiša, snijeg, led, vjetar i Sunčeva energija djeluju na otapanje stijena i tla. Otapanjem iz tla kadmij stvara različite komplekse (CdCl^+ , CdCl_3^- , CdCl_4^{2-} , CdOH^+ , $\text{Cd}(\text{OH})_3^-$, $\text{Cd}(\text{OH})_4^{2-}$) te organske kelate, dok se cink pojavljuje u obliku ZnCl^+ , ZnCl_4^{2-} , ZnOH^+ , ZnHCO_3^+ , $\text{Zn}(\text{OH})_3^-$, ZnO_2^{2-} , ZnO_2^- . Nošeni vodom, cink i kadmij dolaze u jezera, rijeke i mora, gdje se sakupljaju u sedimentu ili se prenose dalje. Isparavanjem, kao i prirodnim pojavama poput vulkanskih erupcija, šumskih požara, pješčanih oluja dolaze u atmosferu, nakon čega oborinama dopijevaju na tlo i u vodu. Time je zaokružen biogeokemijski ciklus cinka i kadmija iz prirodnih izvora¹⁰⁻¹².

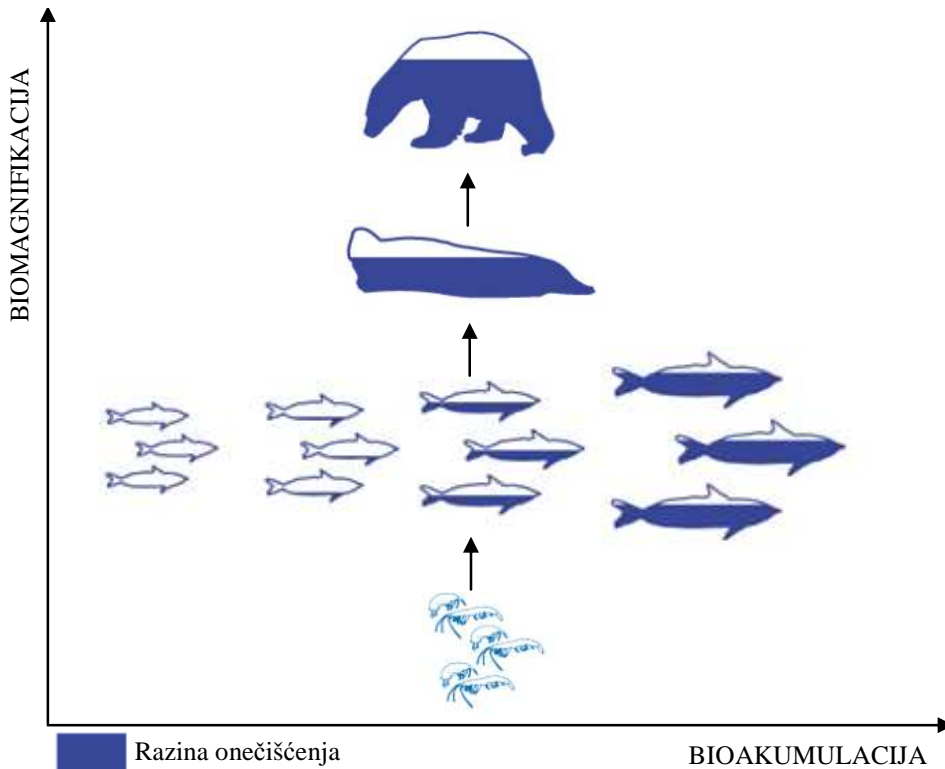
Slika 2.1. Biogeokemijski ciklus cinka i kadmija^{11,13}.

Tehnologija i industrijalizacija modernog doba dovela je do porasta onečišćenja iz antropogenih izvora i povećanog sadržaja teških metala u atmosferi, tlu i vodi. Metalurška industrija i rudarstvo (obrada i taljenje metala), industrija boja i lakova, industrija prerade plastike, tekstilna industrija, industrija obrade drva i proizvodnje papira kao i izgaranje fosilnih goriva u termoelektranama, glavni su antropogeni izvori teških metala. Ostali izvori teških metala iz ovih izvora uključuju zbrinjavanje i spaljivanje otpada kao i onečišćenje iz prometa^{2,7,9}. U atmosferu se teški metali ispuštaju u obliku pare ili plinova, te putem otpadnih voda nastalih kao rezultat navedenih industrijskih procesa. Pare metala s vodom u atmosferi stvaraju aerosol, te putem oborina dopijevaju na tlo i u vodne sustave, a vjetrom nošeni i na udaljenija područja^{2,8,9,12,14}. Slika 2.2. prikazuje glavne izvore onečišćenja i aktivnosti iz antropogenih izvora.



Slika 2.2. Antropogeni izvori teških metala u okolišu¹⁵.

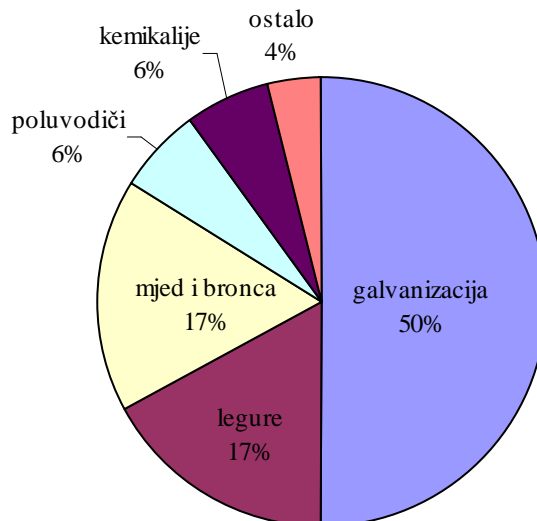
Cink i kadmij prolaze biogeokemijski ciklus s različitim vremenom zadržavanja u atmosferi, hidrosferi i litosferi. Tako se u atmosferi zadržavaju od nekoliko dana do nekoliko tjedana, u hidrosferi mjesecima i godinama, dok u litosferi i stotinama godina. Porast koncentracije cinka i kadmija u biosferi dovodi do porasta njihovog sadržaja u tkivima organizama, što je poznato kao proces bioakumulacije i biomagnifikacije^{2,10}. Bioakumulacija je proces nakupljanja određene tvari iz okoliša u tkivima živih organizama koji pripadaju istom lancu ishrane, dok biomagnifikacija predstavlja proces povećanja koncentracije tvari u organizmima kroz hranidbeni lanac što je prikazano na slici 2.3¹⁶. Porast koncentracije teških metala u tkivima organizama može biti uzrok nastanka autoimunih oboljenja poput alergija te akutnih i kroničnih trovanja.



Slika 2.3. Primjer bioakumulacije i biomagnifikacije u tkivu organizama¹⁷.

2.1.1. Upotreba cinka i njegov utjecaj na ljudsko zdravlje

Glavna ruda za dobivanje cinka je cinkov sulfid. Cink se koristi za sprječavanje korozije (za pocinčavanje), u katodnoj zaštiti, u proizvodnji slitina, za izradu galvanskih članaka i u proizvodnji uljanih boja¹⁸. Na slici 2.4. prikazana je primjena cinka u različitim industrijama.

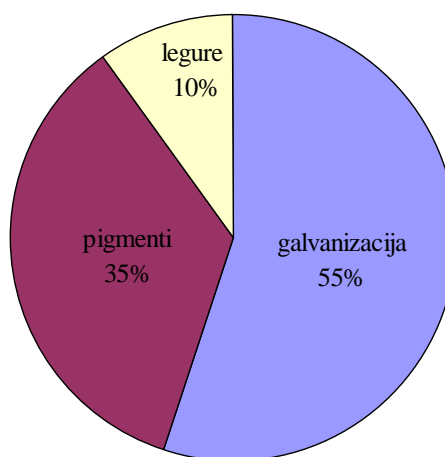


Slika 2.4. Primjena cinka u različitim industrijama¹⁹.

Pri visokim koncentracijama cink je toksičan, dok je pri niskim koncentracijama mikronutrijent, odnosno esencijalan element čiji nedostatak uzrokuje ozbiljne zdravstvene probleme. Ukupna količina cinka u ljudskom organizmu kreće se u granicama 1,4 - 2,3 g. Nalazi se u svim dijelovima tijela, sadržan je u više od 300 enzima i utječe na hormone, diobu stanica, jača imunološki sustav, a najviše ga ima u eritrocitima, leukocitima, kostima, mišićima, jetri, gušterači i prostati. U ekstremnim slučajevima zbog nedostatka cinka javlja se patuljasti rast, odgođena spolna zrelost, sniženi stupanj zgrušavanja krvi i zacjeljivanje rana, kožni poremećaji, povraćanje, poremećena probava i neurološki razvoj u dojenčadi, djece i tinejdžera. Povećana koncentracija cinka u ljudskom organizmu djeluje na bubrege te dovodi do disbalansa mineralnog sastava organizma. Simptomi trovanja cinkom su probavne tegobe, znojenje, drhtavica, bolovi u mišićima i umor^{7,11,18,19}.

2.1.2. Upotreba kadmija i njegov utjecaj na ljudsko zdravlje

Kadmij se dobiva kao nusproizvod kod rafiniranja i prerade cinkove rudače. Koristi se u galvanizaciji pri čemu se dobivaju stabilniji proizvodi na koroziju, za stabilizaciju polimera, u proizvodnji pigmenta i nikal-kadmij baterija (slika 2.5.)^{11,18}. Na slici 2.5. prikazana je primjena kadmija u različitim industrijama.



Slika 2.5. Primjena kadmija u različitim industrijama²⁰.

Za razliku od cinka, kadmij nije esencijalan element. Smatra se da je mnogo toksičniji za ljude od olova, bakra, nikla i cinka. U ljudski organizam uglavnom se unosi disanjem i probavom, dok je apsorpcija kadmijevih spojeva kroz kožu zanemariva^{9,10}.

Nakuplja se u mnogim tkivima, a posebice u bubrezima, jetri i plućima. Djeluje i na kardiovaskularni, imunološki i reproduktivni sustav²¹. Kadmij se dugo zadržava u ljudskom organizmu uz vrijeme poluraspada od 10 do 30 godina te utječe na strukturu kostiju izazivajući njihovu deformaciju. Ozbiljan slučaj trovanja kadmijem dogodio se u Japanu 1955. godine, kada su otpadne vode iz lokalnog rudnika dospjele u sustav za navodnjavanje rižinih polja, pri čemu se kadmij akumulirao u zrnu riže. Kod velikog broja žena razvilo se oštećenje bubrega i deformacija kostiju. Oboljenje je poznato kao "itai-itai" bolest što doslovno znači "jao-jao" zbog bolova kao posljedica oštećenja i višestrukih prijeloma kostiju^{7,9-11}. Simptomi toksičnosti kadmija su identificirani i kod biljaka, gubitkom pigmenta i zaostajanjem u rastu²².

Dakle, teški metali su zbog svoje stabilnosti, visoke toksičnosti i sklonosti akumulacije u ekosustavu opasni za žive organizme. Kako su vode najugroženiji dio ekosustava, a u cilju njihove zaštite, nužno je ukloniti ove teške metale iz otpadnih voda prije ispuštanja u sustave javne odvodnje i/ili prirodne recipijente.

2.2. Metode uklanjanja teških metala iz industrijskih otpadnih voda

Uobičajene metode uklanjanja teških metala iz industrijskih otpadnih voda su^{4,8,23-25}:

- neutralizacija i kemijsko taloženje
- oksidacija/redukcija i kemijsko taloženje
- koagulacija/flokulacija
- adsorpcija i ionska izmjena
- membranske tehnike (mikrofiltracija, ultrafiltracija, nanofiltracija i reverzna osmoza)
- elektrokemijske tehnike (elektrodijaliza, elektrokoagulacija i elektrodepozicija).

U tablici 2.1. prikazane su najznačajnije metode obrade otpadnih voda onečišćenih teškim metalima.

Tablica 2.1. Metode obrade otpadnih voda onečišćenih teškim metalima^{4,8,23-25}.

| Metoda | γ , mg/l | pH _{opt} | η , % | Prednosti | Nedostaci |
|---|--------------------|-------------------|---------------|---|---|
| neutralizacija i kemijsko taloženje | >1000 | 7,5-11 | 71-99 | jednostavnost izvedbe procesa, efikasnost kod visokih koncentracija, niski investicijski troškovi | ovisnost o pH, neprimjenjivost za koncentracije niže od topljivosti taloga, stvaranje taloga, dodatni troškovi za zbrinjavanje taloga, spora brzina taloženja |
| oksidacija/ redukcija i kemijsko taloženje | visoke c_o | - | - | jednostavnost izvedbe procesa, efikasnost kod visokih koncentracija | ovisnost o pH, neprimjenjivost za koncentracije niže od topljivosti taloga, stvaranje taloga, stvaranje mulja |
| koagulacija/ flokulacija | >1000 | 10-11,5 | 95-100 | kratko vrijeme taloženja koje se postiže dodatkom koagulansa/flokulansa | osjetljivost provedbe procesa, stvaranje taloga, dodatni troškovi za zbrinjavanje taloga |
| adsorpcija/ ionska izmjena | 10-100 | 2-6 | 100 | nema stvaranja taloga, relativno brz proces, mogućnost regeneracije izmjenjivača/adsorbenta, efikasna za niske koncentracije | visoki cijena izmjenjivača/adsorbenta, različita selektivnost izmjenjivača prema teškim metalima |
| membranske tehnike | 10-2000 | 3-11 | 94-100 | manji zahtjev za prostorom, visoka efikasnost, dobivanje koncentriranih otopina pogodnih za daljnju uporabu | cijena koštanja membrana, visoka potrošnja energije, membrane sklone obraštaju |
| elektrokemijske tehnike | >1000 | 2-11 | 77-100 | visoka učinkovitost | visoka potrošnja energije |

γ - masena koncentracija iona teškog metala, pH_{opt} - optimalni pH, η - efikasnost uklanjanja.

Izbor najprikladnije metode obrade otpadne vode ovisi o velikom broju čimbenika poput sastava otpadne vode, početne koncentracije metalnih iona, efikasnosti uklanjanja, fleksibilnosti postrojenja, investicijskih i operativnih troškova^{4,8,23-25}. Iz tablice 2.1. vidljivo je da su ionska izmjena i adsorpcija efikasne za uklanjanje nižih koncentracija

metalnih iona, ali i da visoka cijena izmjenjivača i adsorbenata ograničava njihovu primjenu. Stoga su novija znanstvena istraživanja usmjerena ka pronalaženju rješenja kojima bi ionska izmjena i adsorpcija bile ekonomski prihvatljive. Među materijalima koji imaju ionoizmjenjivačka i adsorpcijska svojstva zeolit se pokazao kao obećavajući materijal za pročišćavanje otpadnih voda onečišćenih teškim metalima. Prednost zeolita u odnosu na druge materijale je njegova relativno niska cijena zbog široke rasprostranjenosti prirodnih depozita i jednostavnosti eksploatacije. Imaju izražen kapacitet prema ionima teških metala i radionuklidima, te vezivanjem teških metala otpuštaju izmjenjive katione (Na^+ , K^+ , Ca^{2+} i Mg^{2+}) koji nisu toksični. Stoga, uporaba prirodnih zeolita čini adsorpciju i ionsku izmjenu vrlo atraktivnom metodom tercijarnih postupaka obrade otpadnih voda.

2.3. Uklanjanje teških metala na prirodnom zeolitu

2.3.1. Zeoliti

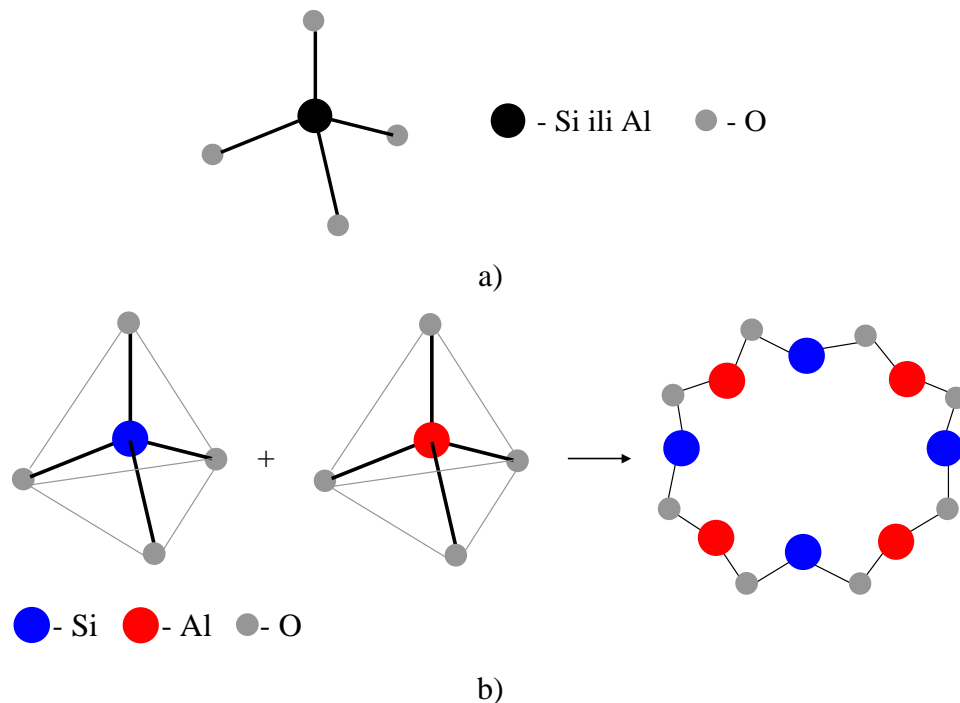
Zeoliti su alumosilikatna skupina minerala koji se nalaze u velikim količinama u prirodi, posebno u vulkanskim sedimentnim stijenkama, slanim alkalnim jezerima i tlima, dubokim morskim sedimentima i hidrotermalnim alternacijskim sustavima. Nastali su međudjelovanjem vulkanskog stakla, pepela i vode pri različitim uvjetima tlaka i temperature složenim višefaznim reakcijama otapanja i taloženja najčešće u lužnatim uvjetima²⁶⁻²⁹. Prvi prirodni zeolitni mineral stilbit otkrio je švedski mineralog Freiherr Axel Fredrick Cronstedt 1756. godine, čime započinje povijest zeolita. Budući da je mineral bubrio zagrijavanjem pri visokim temperaturama, nazvao ga je zeolit, što dolazi od grčkih riječi ζειν - zein što znači vriti ili kipjeti i λιθος - lithos što znači stijena^{30,31}. U prirodi je pronađeno gotovo 50 zeolitnih minerala, od toga ih šest ima u znatnim količinama u sedimentnim naslagama, a to su kabazit, klinoptilolit, mordenit, erionit, heulandit i filipsit³². Do danas je otkriveno oko 40 vrsta prirodnih zeolita, a 118 zeolita je katalogizirao *Structure Committee of the International Zeolite Association*³³.

Od 1950-te godine porastao je interes za anorganske ionske izmjenjivače, zeolite, a povezan je s razvojem nuklearne industrije i potrebe za pronalaskom pogodnih ionskih izmjenjivača za obradu voda kontaminiranih radionuklidima³². Korištenje njihovih prirodnih oblika u katalitičke svrhe je ograničeno jer uglavnom sadrže neželjene nečistoće, a ovisno o nalazištu imaju različit kemijski sastav. Sintetski zeoliti su se pojavili 1948. zahvaljujući radu Barrera i Miliona³⁴, te su ovi porozni materijali počeli igrati važnu ulogu

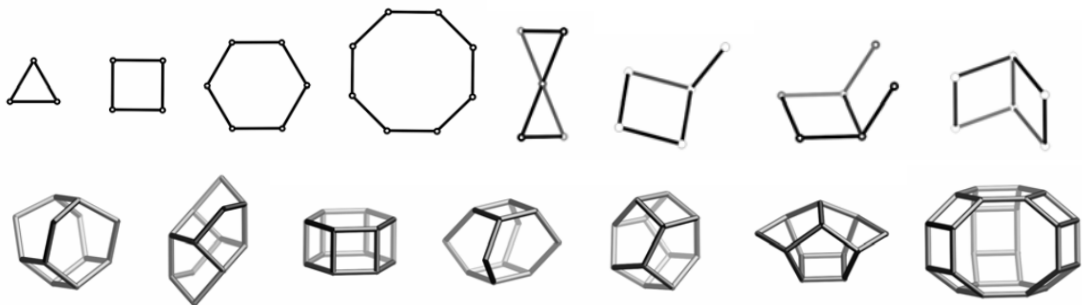
u katalizi. Znameniti događaj bio je otkriće sintetskog Faujasite-a (zeolit X i Y) za procese prerade nafte³⁴.

2.3.2. Struktura prirodnih zeolita

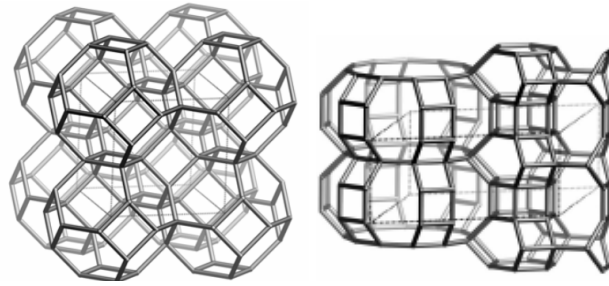
Zeoliti su hidratizirane alumosilikatne, mikroporozne kristalinične čvrste tvari jedinstvene prostorno-mrežne strukture sastavljene od SiO_4 i AlO_4 tetraedara spojenih preko zajedničkog atoma kisika^{5,35,36}. Primarne strukturne jedinice, $[\text{SiO}_4]^{4-}$ i $[\text{AlO}_4]^{5-}$ tetraedri, međusobnim povezivanjem stvaraju sekundarne i tercijarne strukturne jedinice čijom kombinacijom nastaju prostorno mrežne strukture zeolita (slike 2.6. - 2.8.)^{34,37,38}.



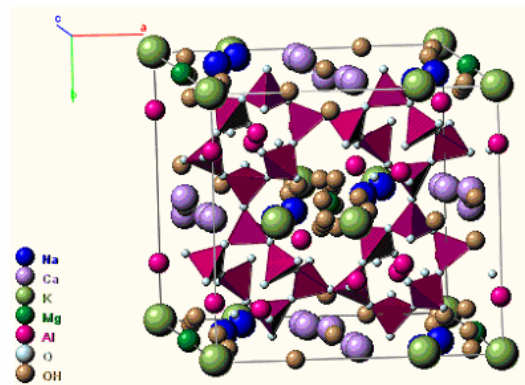
Slika 2.6. a) Primarna strukturna jedinica zeolita. b) Shematski prikaz međusobnog povezivanja primarnih strukturnih jedinica.



Slika 2.7. Sekundarne i tercijarne strukturne jedinice zeolita³⁹.

Slika 2.8. Prostorne mrežne strukture zeolita³⁹.

Negativan naboj kristalne strukture, uzrokovan izomorfnom zamjenom Si^{4+} s Al^{3+} , kompenzira se izmjenjivim hidratiziranim alkalijskim i zemnoalkalijskim kationima (Na^+ , K^+ , Ca^{2+} i Mg^{2+}) koji su smješteni u kanale i šupljine strukture zeolita (slika 2.9.). Ovi izmjenjivi kationi su pokretljivi i omogućuju primjenu zeolita kao ionskih izmjenjivača.

Slika 2.9. Prostorna struktura klinoptilolita⁴⁰.

Jedinična ćelija zeolita može se prikazati sljedećom bruto formulom^{30,32}:



gdje je:

I - izmjenjivi kation naboja m


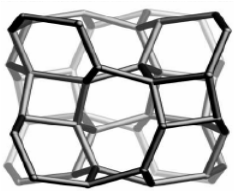

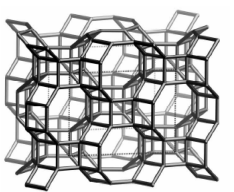

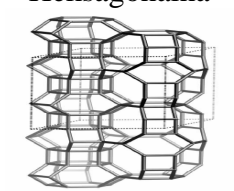
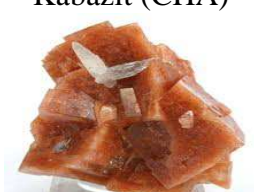
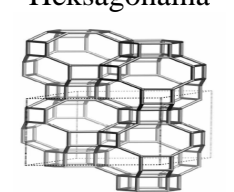

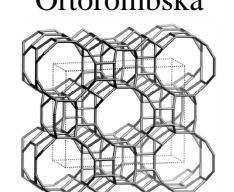

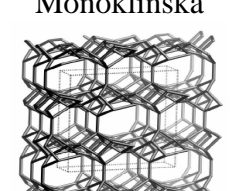

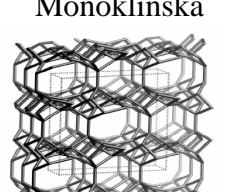
(x+y) - broj tetraedara po kristalografskoj jediničnoj ćeliji

x/y - omjer Si/Al, od 1 do 5

w - broj molekula vode.

Struktura zeolita razlikuje se od ostalih alumosilikata i drugih kristalnih materijala u postojanju strukturnih šupljina međusobno povezanih kanalima određenog oblika i veličine. Raspodjela, oblik i veličina pora, šupljina i kanala kao i njihovi međusobni odnosi su konstantni i točno definirani kao strukturni parametri određenog tipa zeolita³⁶. Tablica 2.2. prikazuje bruto kemijske formule i strukture nekih važnijih prirodnih zeolita.

Tablica 2.2. Bruto kemijske formule i strukturna svojstva nekih prirodnih zeolita⁴⁰⁻⁴³.

| Zeolit | Kristalni sustav Struktura | Bruto formula jedinične ćelije Izmjenjivi kationi *CEC, meq/g |
|--|---|--|
| Analcim (ANA)  | Kubična  | $\text{Na}_{16}(\text{Al}_{16}\text{Si}_{32}\text{O}_{96}) \cdot 16 \text{H}_2\text{O}$ Na, K, Ca, Rb, Cs 4,5 |
| Filipsit (PHI)  | Monoklinska  | $\text{K}_2(\text{Ca}_{0,5}\text{Na})(\text{Al}_6\text{Si}_{10}\text{O}_{32}) \cdot 12 \text{H}_2\text{O}$ Na, K, Ca 4,5 |
| Erionit (ERI)  | Heksagonalna  | $\text{NaK}_2\text{MgCa}_{1,5}(\text{Al}_8\text{Si}_{28}\text{O}_{72}) \cdot 28 \text{H}_2\text{O}$ Na, K, Ca, Mg 2,8 |
| Kabazit (CHA)  | Heksagonalna  | $\text{Ca}_2(\text{Al}_4\text{Si}_8\text{O}_{24}) \cdot 12 \text{H}_2\text{O}$ Na, Ca, K 3,9 |
| Mordenit (MOR)  | Ortorombska  | $\text{Na}_3\text{KCa}_2(\text{Al}_8\text{Si}_{40}\text{O}_{96}) \cdot 28 \text{H}_2\text{O}$ Na, Ca, K 2,2 |
| Heulandit (HEU)  | Monoklinska  | $(\text{Na,K})\text{Ca}_4(\text{Al}_9\text{Si}_{27}\text{O}_{72}) \cdot 24 \text{H}_2\text{O}$ Na, Ca, K, Sr, Ba 3,2 |
| Klinoptilolit (CLI)  | Monoklinska  | $(\text{Na,K})_6(\text{Al}_6\text{Si}_{30}\text{O}_{72}) \cdot 24 \text{H}_2\text{O}$ Na, Ca, K, Sr, Ba 2,2 |

*CEC - kationski kapacitet izmjene izračunat iz kemijske formule na temelju odnosa broja molova Al i broja ekvivalenata izmjenjivih kationa.

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 i kristalna voda pri temperaturi 350 - 400°C^{34,44,45}.

Zeoliti se odlikuju toplinskom stabilnošću, kemijskom otpornošću, svojstvima molekulskih sita i katalizatora, kao i sposobnošću adsorpcije i ionske izmjene. Zbog ovih svojstava imaju veliku primjenu i njihova važnost stalno raste.

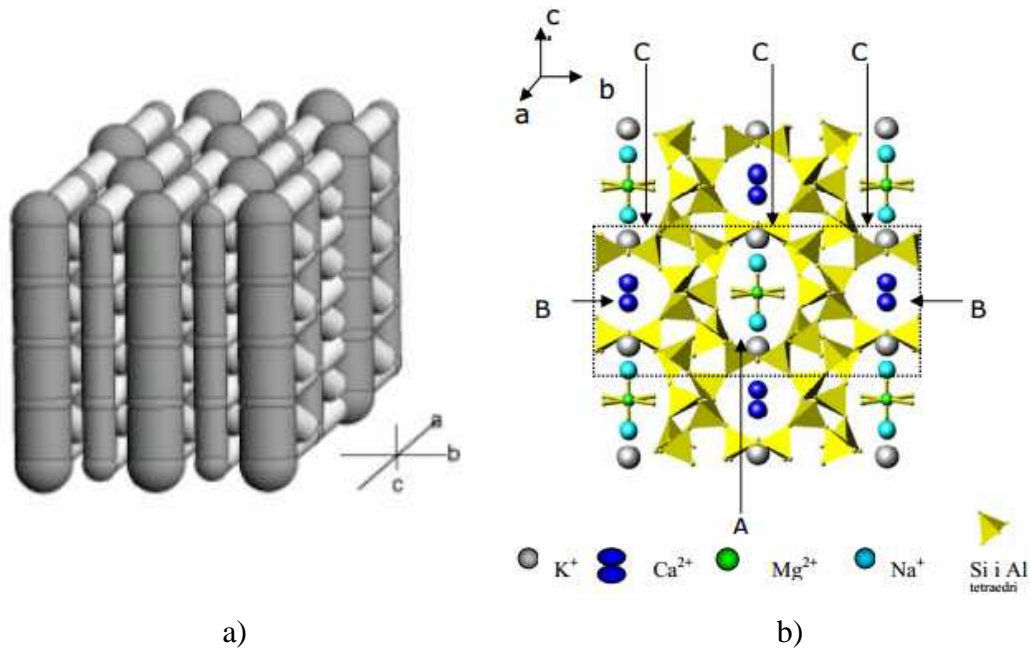
2.3.2.1. Struktura klinoptilolita

Klinoptilolit, najrasprostranjeniji i najviše korišteni mineral prirodnog zeolita pripada heulanditnoj grupi zeolita (HEU). Klinoptilolit i heulandit imaju istu kristalnu strukturu, ali se razlikuju u omjeru Si/Al koji je za heulandit $Si/Al < 4$, a za klinoptilolit $Si/Al > 4$. Još jedna važna razlika između klinoptilolita i heulandita je njegova toplinska stabilnost, klinoptilolit je stabilan iznad 500°C, a heulandit do 350°C^{45,46}.

Bruto formula klinoptilolita je $(Na,K)_6Si_{30}Al_6O_{72} \cdot 24 H_2O$. Sadržaj izmjenjivih kationa (Na^+ , K^+ , Ca^{2+} i Mg^{2+}) kao i Si/Al omjer može se mijenjati ovisno o nalazištu minerala. Sedimentne stijene vulkanskog porijekla najbogatije su klinoptilolitom, s udjelom klinoptilolita 60 - 90% uz mineralne nečistoće feldspate, gline i kvarc. Rasprostranjeni su po cijelom svijetu, a najvećim dijelom u istočnoj Europi (Bugarskoj, Grčkoj, Mađarskoj, Italiji, Rumunjskoj, Slovačkoj, Sloveniji, Hrvatskoj, Turskoj i Srbiji) kao i u Rusiji, Kini, Japanu, Australiji, te u mnogim državama Amerike (Argentini, Kubi, Meksiku i SAD-u). 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 mineralošku komponentu klinoptilolit, a uz njega analcim, mordenit, glinene minerale, kvarc i feldspate^{32,46-49}.

Kristali klinoptilolita su monoklinskog oblika, C2/m grupe s parametrima jedinične ćelije: $a=17,62 \text{ \AA}$, $b=17,91 \text{ \AA}$, $c=7,39 \text{ \AA}$ i $\beta=116^\circ 16'$ ^{46,47}. Kristalna struktura klinoptilolita sastoji se od tri vrste kanala, 10-članog A i 8-članog B koji su međusobno paralelni (uzduž

osi c) i 8-članog C koji je okomit na kanale A i B (uzduž osi a). Model sustava kanala u jediničnoj ćeliji, kao i vrsta i položaj kanala prikazan je na slici 2.10. a) i b).



Slika 2.10. a) Model sustava kanala u jediničnoj ćeliji klinoptilolita⁵⁰. b) Vrsta i položaj kanala i šupljina u strukturi klinoptilolita u kojima su prisutni hidratizirani kationi (Na⁺, K⁺, Ca²⁺, Mg²⁺)⁵¹.

U kanalima se smještaju hidratizirani kationi Na⁺, K⁺, Ca²⁺ i Mg²⁺ koji mogu zauzeti jedan od četiri moguća kationska mjesta označena kao M(1), M(2), M(3) i M(4)⁵¹. Karakteristike kanala i kationskih mjesta prikazane su u tablici 2.3.

Tablica 2.3. Karakteristike kanala i kationskih mjesta klinoptilolita⁵².

| Kanal | Broj Si ili Al u prstenu/ os kanala | Kationsko mjesto | Glavni kation | Približne dimenzije kanala (nm × nm) |
|-------|--|---------------------|---------------|--|
| A | 10 / c | M(1) | Na, Ca | 0,72 × 0,44 |
| B | 8 / c | M(2) | Ca, Na | 0,47 × 0,41 |
| C | 8 / a | M(3) | K | 0,55 × 0,40 |
| A | 10 / c | M(4) | Mg | 0,72 × 0,44 |

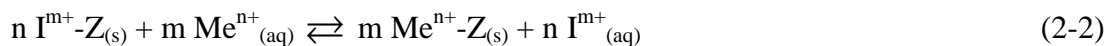
Kationsko mjesto M(1) smješteno u kanalu A, koordinira s dva kisikova atoma, najčešće je zaposjednuto s Ca²⁺ i/ili Na⁺. U kanalu B na mjestu M(2) smješten je kation koji koordinira s tri kisikova atoma. Ovo kationsko mjesto je zaposjednuto s Na⁺ i/ili Ca²⁺.

M(3) kationsko mjesto smješteno je u kanalu C najčešće je zaposjednut s K^+ ili s Ba^{2+} u kojem kation koordinira sa šest kisikovih atoma. U centru kanalu A, na mjestu M(4) smješten je kation koji najčešće odgovara Mg^{2+} . Istovremena zaposjednutost oba mjesta M(1) i M(4) nije moguća zbog međusobne male udaljenosti^{52,53}.

Ovako smješteni kationi se zbog prirode veze, tj. pokretljivosti u strukturi, mogu zamijeniti s drugim kationima iz otopine, te se na tom svojstvu temelje ionoizmjenjivačka svojstva zeolita¹⁰.

2.3.3. Adsorpcijska i ionoizmjenjivačka svojstva zeolita

Zeoliti pokazuju jedinstvena adsorpcijska i ionoizmjenjivačka svojstva koja proizlaze iz njihove jedinstvene kristalne strukture. Adsorpcijska svojstva zeolita temelje se na Brønsted-Lewis-ovoj teoriji postojanja kiselih i baznih mjesta u zeolitnoj strukturi. Kisikov atom u $\equiv Si-O-Al \equiv$ je proton akceptor te ima negativan naboj i predstavlja potencijalno adsorpcijsko mjesto za pozitivne ione ili polarne organske molekule⁵⁴. Ionoizmjenjivačka svojstva zeolita temelje se na postojanju izmjenjivih kationa koji su vezani slabim elektrostatskim vezama za alumosilikatnu strukturu, što omogućuje njihovu pokretljivost u i izvan zeolitne strukture i mogućnost zamjene s kationima iz otopine. Ionska izmjena na zeolitu je reverzibilan proces kod kojeg se kationi iz zeolita izmjenjuju s kationima iz otopine u stehiometrijskom odnosu⁵⁵. Reakcija ionske izmjene na zeolitu može se prikazati jednadžbom (2-2):



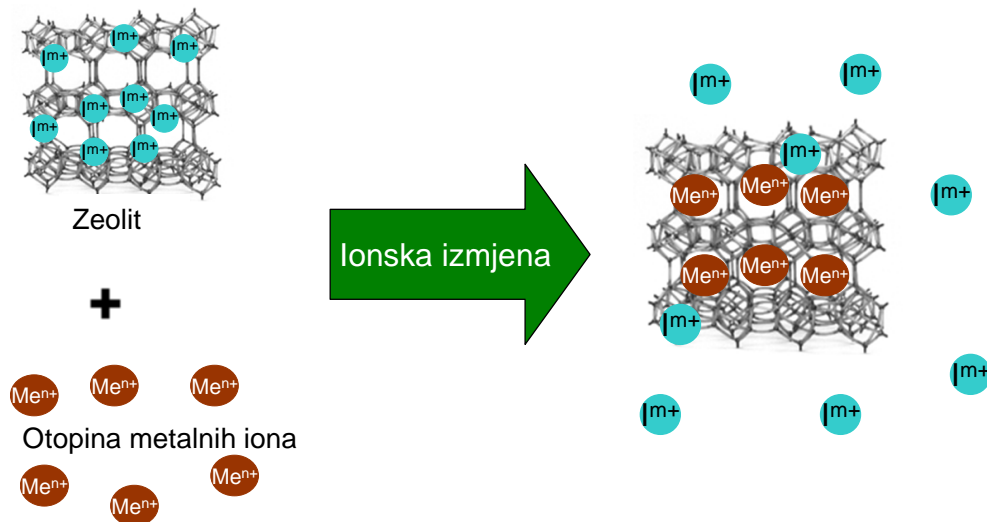
gdje je:

Z - matrica zeolita

I^{m+} - izmjenjivi kationi iz zeolitne strukture (Na, K, Ca, Mg) naboja m

Me^{n+} - metalni kation u vodenoj otopini naboja n.

Na slici 2.11. prikazan je proces izmjene metalnih kationa iz vodene otopine sa izmjenjivim kationima u zeolitu.



Slika 2.11. Prikaz procesa ionske izmjene metalnog iona iz otopine s izmjenjivim kationima iz strukture zeolita³⁹.

Ionska izmjena na prirodnom zeolitu ovisi o nekoliko čimbenika, uključujući strukturu i gustoću naboja rešetke, vrstu i veličinu iona, koncentraciju, pH i temperaturu elektrolitne otopine, selektivnosti, kapacitet i brzinu izmjene³².

Kapacitet izmjene je kvantitativno mjerilo sposobnosti izmjene iona, a označava količinu protuiona koju izmjenjivač može izmijeniti po jedinici svoje mase ili volumena. Razlikujemo ukupni (teorijski) i radni (korisni) kapacitet. Ukupni kapacitet označava ukupnu količinu iona koja se teorijski može izmijeniti po jedinici mase ili volumena izmjenjivača, dok radni kapacitet označava mjeru stvarno iskoristivog kapaciteta u provedbi izmjene^{56,57}.

Selektivnost je svojstvo prema kojem zeolit različite ione iz otopine veže različitom jačinom, dok se svojstvo prema kojem se ioni vežu različitom jačinom na zeolit zove ionski afinitet. Selektivnost ovisi o vrsti zeolita, prirodi izmjenjivih kationa (naboj, hidratizirani radijus, koncentracija), Si/Al omjeru i o temperaturi. Selektivnost kationskih izmjenjivačima se povećava s porastom naboja kationa (elektroselektivnost): $\text{Na}^+ < \text{Mg}^{2+} < \text{Al}^{3+}$, a opada s rastućim promjerom hidratiziranog iona. Zeoliti s većim Si/Al omjerima pokazuju veću selektivnost prema većim kationima, kao što su Cs^+ , Rb^+ i K^+ , dok oni s manjim Si/Al omjerom imaju sklonost za pokretljivije, manje katione, poput Li^+ i Na^+ ^{55,56}.

2.4. Modifikacija prirodnog zeolita

U novije vrijeme se sve više provodi modifikacija zeolita s ciljem povećanja adsorpcijskih i ionoizmjenivačkih svojstava te pronalaska novih načina njihove primjene. Do danas su razvijena dva osnovna načina modifikacije zeolita, i to fizikalna i kemijska modifikacija.

2.4.1. Fizikalna modifikacija

Fizikalna modifikacija zeolita dovodi do promjene površinskih svojstava zeolita kao i do migracije kationa čime mogu utjecati na otvor pora i položaj kationa u strukturi zeolita. Provodi se termičkom i tribomehaničkom aktivacijom.

2.4.1.1. Termička obrada prirodnog zeolita

Termička obrada provodi se zagrijavanjem zeolita pri temperaturama do 400°C čime se povećava volumen pora uklanjanjem molekula vode iz pora i kanala, te se mijenja tekstura i specifična površina zeolita. Uz visoke temperature, Brönsted-ovi kiseli centri se prevode u Lewis-ove kisele centre dehidroksilacijom i prihvaćanjem elektrona. Ovako nastali Lewis-ovi kiseli centri sudjeluju u selektivnim oksidacijama organskih tvari^{43,58}.

2.4.1.2. Tribomehanička aktivacija zeolita

Tribomehanička aktivacija je postupak usitnjavanja čestica zeolita u mikro i nanočestice. Tribomehaničkom aktivacijom ne aktivira se samo vanjska površina, već i struktura materijala ispod same površine čestica i to kao posljedica promjene energijskog stanja čestica uslijed izmjene njihovih unutrašnjih energija^{59,60}. Pri tome se ne izazivaju promjene u kemijskom sastavu, ali se mijenjaju određena fizikalno-kemijska svojstva, odnosno povećava se elektrostatski naboj, kapacitet ionske izmjene, specifična aktivna površina i kapacitet adsorpcije tekućine, a iz unutrašnjosti kristalne strukture oslobađa se voda. Nanočestice sadržane u jednom gramu tribomehanički aktiviranog klinoptilolita imaju ukupnu površinu od 50 000 m², a protkane su sa 50 milijuna km filtarskih mikrokanaala koji su veoma dobri mikrofiltri^{60,61}.

2.4.2. Kemijska modifikacija zeolita

Kemijske modifikacije prirodnih zeolita izvode se s kiselinama, lužinama, kationskim i anionskim površinski aktivnim tvarima, kao i s anorganskim solima.

2.4.2.1. Modifikacija s kiselinama/lužinama

Zeolitna struktura, kao i njegova kemijska i fizikalna svojstva mogu se mijenjati bilo s anorganskim kiselinama (HCl, HNO₃) ili lužinama (NaOH, Ca(OH)₂). Modifikacija s kiselinama je jedna od najčešćih i jednostavnijih metoda modifikacije zeolita. Učinkovitost ovisi o kemijskom sastavu, strukturi i čistoći zeolita, te radnim uvjetima provedbe modifikacije. Općenito, djelovanje kiseline na prirodne zeolite utječe na uklanjanje nečistoća koje blokiraju pore, progresivnu dealkationizaciju (zamjenom zeolitnih kationa s H⁺ ionima iz kiseline), i konačno dealuminaciju strukture. Dealuminacija se odvija kod nižih vrijednosti pH, u kojoj proton, H⁺, napada slabe Al-O veze, uzrokujući otkidanje formiranih AlOH²⁺ specija, skeletne praznine i deformacije, kao i gubitak kristaliničnosti, posebice kod zeolita s niskim Si/Al omjerom. Slobodna mjesta i deformacije uzrokuju povećanje otvora pora zeolita, povećavaju površinu i sposobnosti sorpcije. Porast volumena pora i porast površine zeolita je značajan uslijed djelovanja kiseline^{6,43,62,63}.

Za razliku od kiselina koje djeluju na Al-O veze, lužine djeluju na Si-O veze. Ovisno o koncentraciji, lužine mogu uzrokovati površinske, strukturne i kemijske promjene. Poznato je da silicij u svim kemijskim oblicima reagira vrlo lako s lužinama, čak i pri niskoj koncentraciji. Hidroksidni ioni uzrokuju pucanje Si-O veza, pri čemu se povećava negativan naboj strukture, Si-O⁻, koji predstavlja potencijalna sorpcijska mjesta⁶⁴⁻⁶⁶.

Različite koncentracije kiselina i lužina kao i vrijeme reakcije u različitoj mjeri utječu na svojstva konačnog produkta.

2.4.2.2. Modifikacija s organskim površinski aktivnim tvarima

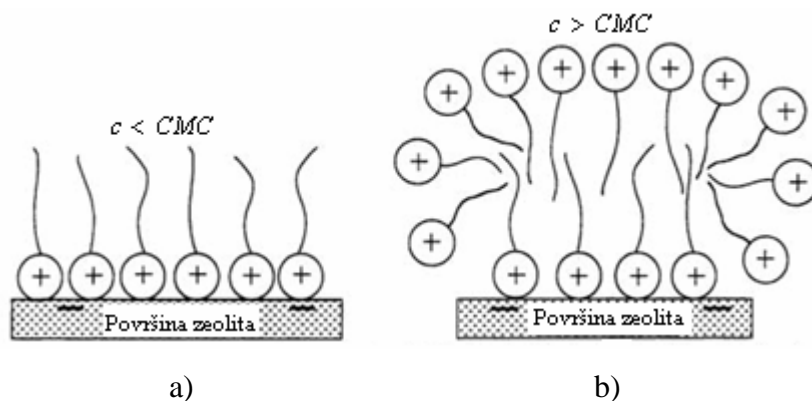
Prirodni zeoliti imaju negativno nabijenu hidrofilnu površinu i kao takvi ne pokazuju afinitet prema hidrofobnim slabo polarnim i nepolarnim organskim molekulama kao ni prema anionima. Da bi se omogućilo uklanjanje nepolarnih i slabo polarnih organskih i anionskih anorganskih tvari nužna je modifikacija vanjskih kristalnih površina zeolita s ionskim organskim površinski aktivnim tvarima⁶⁷⁻⁷². Površinski aktivne organske tvari (u

daljnjem tekstu PAOT), još se nazivaju i surfaktanti ili tenzidi, pri kritičnoj micelarnoj koncentraciji (engl. *critical micelle concentration*, CMC) tvore micle, električno nabijene čestice sastavljene od nakupina površinski aktivnih tvari⁷¹.

Najčešće korištene površinski aktivne tvari su kvaterni amini:

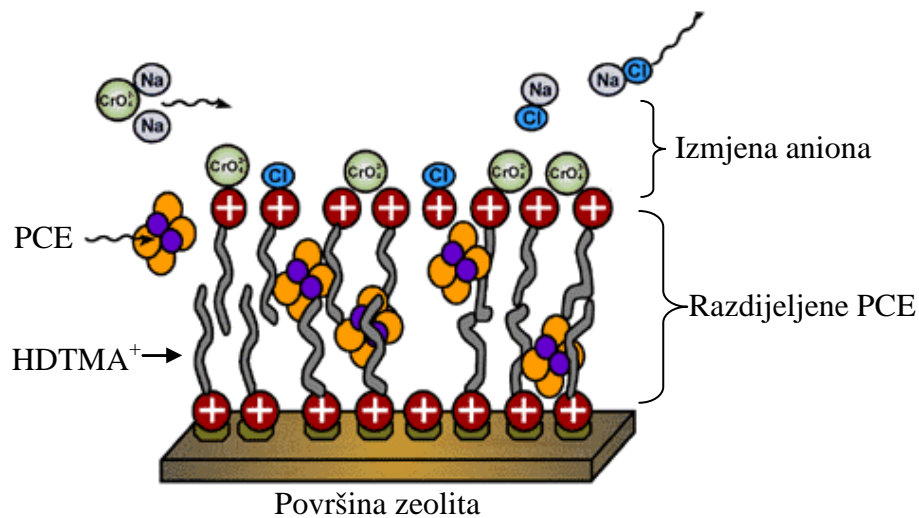
- heksadeciltrimetilamonijev ion, HDTMA⁺ 67,68,72-76
- dodeciltrimetilamonijev ion, DDTMA⁺ 71
- oktiltrimetilamonijev ion, OTMA⁺ 71
- cetiltrimetilamonijev ion, CTMA⁺ 77
- oktadecildimetilbenzilamonijev ion, ODMBA⁺ 69,78
- benzildimetiltetradecilamonijev ion, BDTDA⁺ 79
- sterildimetilbenzilamonijev ion, SDBAC⁺ 80,81
- N,N,N, N', N', N'-heksametil-1,9-nonanediamonijev ion⁸²
- n-cetilpiridijev ion, CPD⁺ 83
- poliheksametilen-guanidin⁸⁴
- natrijevdodecilsulfat anion, SDS⁻ 83.

Vezivanje PAOT zbiva se na međupovršini zeolit/otopina pri čemu se PAOT izmjenjuje s izmjenjivim kationima (Na⁺, K⁺, Ca²⁺, Mg²⁺) ireverzibilno do zasićenja vanjske površine. Dodatak PAOT u kontroliranoj koncentraciji mjenja površinski naboj čestice iz negativne (hidrofilne), neutralne do pozitivne (hidrofobne)^{71,72,77,83,85}. Opći model modifikacije površine zeolita s PAOT zbiva se nastajanjem monosloja (hemimicela) i admicela na međupovršini zeolit/otopina preko jakih elektrostatskih privlačnih Coulonovih sila. Pri koncentraciji PAOT koja je manja od kritične micelarne koncentracije nastaje hemimicela (slika 2.12.a). U stanju monoslojne hidrofobne konfiguracije, zeolit veže neutralne i nepolarne organske molekule⁷⁰.



Slika 2.12. a) Hemimicela. b) Admicela⁷³.

Ako je koncentracija PAOT u otopini veća od CMC, onda se hidrofobni repovi molekula PAOT udružuju (asociraju) u obliku dvosloja tvoreći admicelle u prostoru međupovršine zeolit/otopina pri čemu se drugi sloj PAOT veže hidrofobnim interakcijama na prvi koji je vezan na površinu zeolita kationskom izmjenom (slika 2.12.b). Dvosloj kationske PAOT stabiliziran je sa slabo vezanim protuionima (Br^- , Cl^-) koji se izmjenjuju s anionima, te modificirani zeolit poprima svojstvo anionskog izmjenjivača^{67,69-72,77,83}. Prikaz vezivanja heksadeciltrimetilamonijeva iona, HDTMA^+ na površinu zeolita koja je stabilizirana s protuionima, (Cl^-), te vezivanje aniona (CrO_4^{2-}) i organskih molekula perkloretilena, (PCE) prikazan je na slici 2.13.



Slika 2.13. Prikaz vezivanja površinski aktivne tvari HDTMA^+ koja stvara dvosloj na površini zeolita. Nepolarne molekule perkloretilen, (PCE) se razdjeljuju unutar dvosloja, anioni (CrO_4^{2-}) se izmjenjuju s anionima (Cl^-)⁸⁶.

Modifikacijom površine zeolita s površinski aktivnim tvarima smanjuje se mogućnost izmjene kationa jer su izmjenjivi kationi unutar kristalne rešetke zbog vanjskih steričkih smetnji samo djelomično na raspolaganju za kationsku izmjenu s metalnim ionima iz otopine⁷¹.

2.4.2.3. Modifikacija s anorganskim solima

Premda prirodni zeoliti pokazuju izražen kapacitet prema ionima teških metala, mnogi istraživači modificiraju njihovu površinu da bi dobili materijale većeg kapaciteta od polaznog materijala. Jedna od modifikacija je prevođenje zeolita u homoionski oblik s NaCl ⁸⁷⁻⁹⁵ i CaCl_2 ⁹⁶. Željezovi, manganovi i aluminijevi oksidi imaju veliku specifičnu

površinu i veliki afinitet prema metalnim ionima. Međutim, oni su dostupni isključivo u praškastom obliku i njihovom primjenom u tehnologijama obrade voda nastaju problemi prilikom separacije zbog stvaranja gelova i taloga⁹⁷. Stoga, ove okside je potrebno na pogodan način imobilizirati na fiksnu podlogu, nosač, kako ne bi zajedno sa sorbiranim materijalom onečistili pročišćenu vodu⁹⁸. Modifikacije prevlačenjem ili nanošenjem sloja oksida na površinu zeolita najčešće se provode s anorganskim solima poput $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ ⁹⁹⁻¹⁰⁵, FeCl_3 ^{97,106-116} i MnCl_2 ¹¹⁵⁻¹²⁰. Posebnu pozornost zauzima kemijska modifikacija prirodnog zeolita sa željezovim (III) solima, koja je pokazala značajan porast učinkovitosti uklanjanja teških metala u odnosu na prirodni zeolit. Međutim, postupci modifikacije se razlikuju od autora do autora. Tako, početna koncentracija željeza varira od 20 mmol/l do 1 mol/l, kao i pH od 3,6 do 10, dok temperatura modifikacije varira od 25 do 500°C^{97,99-120}. U tablici 2.4. dat je literaturni pregled metoda modifikacija zeolita s Fe (III) solima, te usporedba kapaciteta zeolita prije i nakon modifikacije.

Tablica 2.4. Pregled metoda modifikacije prirodnog zeolita sa Fe(III) solima.

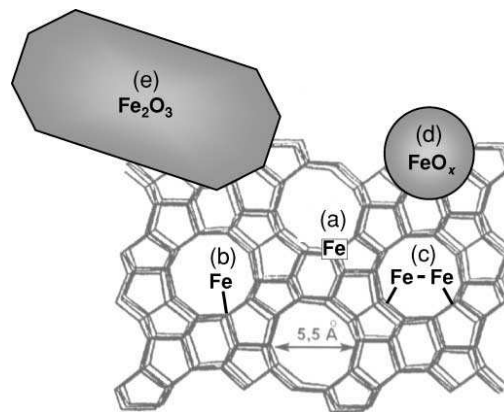
| Zeolit | Modifikacija | Ion | q_{\max} (mg/g) | | Literatura |
|---------------|----------------------------------|------------------|---------------------|----------------------|------------|
| | | | Prirodni | Modificirani | |
| klinoptilolit | FeCl_3 i NaOH | Cu^{2+} | 3,88 | 5,14 | 97 |
| klinoptilolit | FeCl_3 i KOH | Pb^{2+} | 66 | 133 | 106 |
| klinoptilolit | $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ i KOH | Cu^{2+} | 13,6 | 37,5 | 102 |
| klinoptilolit | $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ i KOH | Zn^{2+} | 71,38 | 94,8 | 101 |
| klinoptilolit | $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ i KOH | Mn^{2+} | 7,69 | 27,12 | 99 |
| klinoptilolit | FeCl_3 i NaOH | As(V) | - | 0,68 | 107 |
| klinoptilolit | FeCl_3 | As(V) | - | $7,81 \cdot 10^{-3}$ | 115 |
| klinoptilolit | FeCl_3 | As(III) | - | 0,05 | 116 |
| | | As(V) | - | 0,1 | |
| klinoptilolit | FeCl_3 i NaOH | As(III) | - | 0,1 | 108 |
| | | As(V) | - | 0,05 | |
| klinoptilolit | FeCl_3 i NaOH | As(V) | - | $44 \cdot 10^{-3}$ | 109 |
| klinoptilolit | FeCl_3 | As(V) | $1,5 \cdot 10^{-3}$ | $9,2 \cdot 10^{-3}$ | 111 |
| klinoptilolit | FeCl_3 i NaOH | Cr(VI) | - | 0,082 | 113 |
| stilbit | FeCl_3 | F^- | - | 2,31 | 114 |
| natrolit | $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ i KOH | CN^- | - | 6,21 | 105 |

q_{\max} - kapacitet zeolita, mg/g

Uočava se da za razliku od prirodnih zeolita koji imaju afinitet isključivo prema kationima, modificirani zeolit pokazuje sklonost vezivanja i kationa i aniona. Očito je da se

modifikacijom mijenjaju svojstva zeolita, a kapacitet modificiranih zeolita se povećao u odnosu na prirodni zeolit.

Dio istraživanja je usmjeren na određivanje mehanizma vezivanja Fe specija u pore i kanale zeolitne strukture^{99-104,121-125}. Tako su Pérez-Ramírez i suradnici¹²¹ u svojim istraživanjima strukturnih karakteristika Fe(III)-modificiranog zeolita pretpostavili vjerojatna mjesta vezivanja željeza, odnosno izmjene na zeolitnu površinu i u njegovu strukturu (slika 2.14.).

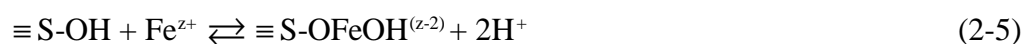


2.14. Shematski prikaz vezivanja željeza u strukturi zeolita¹²¹.

Prema njima različiti oblici željeza mogu se naći na različitim mjestima u strukturi zeolita:

- u strukturnim mjestima zeolita (izomorfna supstitucija)
- na kationskim mjestima u kanalima zeolita (izmjena željeza s izmjenjivim kationima iz strukture zeolita)
- na površini zeolita stvaranjem binuklearnih i općenito oligonuklearnih kompleksa
- u kanalima zeolitne strukture sorpcijom nanočestica (< 2 nm) željezovih oksida, FeO_x
- na površini zeolita nakupljanjem velikih čestica Fe_2O_3 (do 25 nm).

Doušová i suradnici¹²² u svom istraživanju objedinjuju saznanja više autora koji su sustavno radili na istraživanju mehanizma vezivanja Fe specija u pore i kanale zeolitne strukture, odnosno na površini. Mehanizam vezivanja željezovih iona opisali su sljedećim reakcijama:



gdje je:

S - atomi Si ili Al

z – naboj željeza.

Ovaj mehanizam pretpostavlja izmjenu H^+ iz hidroksilnih (OH^-) skupina vezanih za strukturne katione (Si, Al) s ionima željeza iz otopine. Međutim, zbog ograničenog prostora na većini aktivnih mjesta u kanalima zeolita, nije moguć samo čisti ionoizmjenjivački proces kojeg je opisala Doušová, jer je radijus hidratiziranog Fe^{3+} iona relativno velik i iznosi 4,57 Å. Zato se najčešće Fe specije vežu na površinu zeolita na ionoizmjenjivim mjestima preko jednog ili dva kisikova atoma i mogu kompenzirati jedan ili dva negativna naboja zeolitne strukture ovisno o broju OH^- skupina koje koordiniraju željezovi ioni¹⁰⁰. El-Malki i suradnici¹²³ smatraju da na ovaj način nastaju binuklearni klasteri $[HO-Fe-O-Fe-OH]^{2+}$, koji pod utjecajem pH otopine predstavljaju potencijalna sorpcijska mjesta. Ako nije strukturno hidroksilirano, željezo na površini se hidroksilira u reakciji s vodom. Prema njima prvi potreban korak za stvaranje binuklearnih klastera je hidroliza Fe^{3+} specija tijekom modifikacije.

Yokomichi i sudranici¹²⁴ smatraju da se jedan dio Fe iona prilikom modifikacije zeolita sa željezo (III) solima može zadržati na vanjskoj površini čestica zeolita, na izmjenjivim mjestima, dok Gervasini¹²⁵ smatra da amorfni željezovi kationi mogu biti smješteni i na vanjskoj i na unutrašnjoj površini zeolita.

Doula i Dimirkou⁹⁹⁻¹⁰⁴ u svojim istraživanjima navode da modifikacijom zeolita sa željezo (III) solima nastaju različiti Fe-oblici koji ne uravnotežuju negativni naboj zeolitne strukture, već predstavljaju aktivne specije ($-Fe-OH$) i pod utjecajem pH otopine stvaraju potencijalna sorpcijska mjesta. Formiranjem različitih Fe-specija na zeolitu, raste broj aktivnih mjesta zbog prisustva $Fe-OH$ grupa na vanjskoj i unutarnjoj površini zeolita. Prema njima mala količina Fe^{3+} iona može biti smještena na kationska mjesta, dodatni Fe^{3+} ioni uglavnom formiranju okso ili hidrokso katione koji nastaju u složenim kemijskim transformacijama u vodi. Kemisorpcija vode dovodi do potpune hidroksilacije površine, a hidroksilirani oksidni površinski oblici dodatno adsorbiraju molekule vode vodikovim vezama ovisno o vrsti Fe-oksida. Doula i Dimirkou⁹⁹⁻¹⁰⁴ u svojim istraživanjima također objašnjavaju porast kapaciteta modificiranog zeolita prema ionima teških metala zbog hidroksilirane oksidne površine zeolita kao i zbog porasta specifične površine i broja površinskog negativnog naboja modificiranog zeolita. Prema njima, $-SiO^-$, $-AlO^-$ i $-FeO^-$

aktivne specije dominiraju na površini zeolita tvoreći negativan naboj koji je odgovoran za sorpcijska svojstva.

Mnogi istraživači su pokušali identificirati strukturu Fe-specija u modificiranom zeolitu u cilju analize aktivnosti ovih vrsta. Općenito, kao što je kemija željeza u otopini kompleksna i određena mnogim čimbenicima sustava (pH, oksido-redukcijski uvjeti, koncentracija željeza...), tako postoji istovremeno stvaranje različitih struktura željezovih specija na površini, u porama i kanalima zeolita. Zbog različitog kemijskog sastava Fe-specija, čija vrsta ovisi o metodi modifikacije, njihova struktura je vrlo varijabilna i nije jednoznačno utvrđena. Očito je moguće istovremeno prisustvo jedno-, dvo-, i tro-valentnih iona željeza, okso- i hidrokso-kompleksa, polimernih oksidnih specija i specija amorfnih željezovih oksida, FeO_x, općenito Fe-kompleksa u modificiranoj zeolitnoj strukturi¹⁰⁴. Međutim, bez obzira na vrstu željezovih specija u strukturi zeolita, zajedničko svim željezo(III)-modificiranim zeolitima je značajno povećanje kapaciteta prema kationima i anionima.

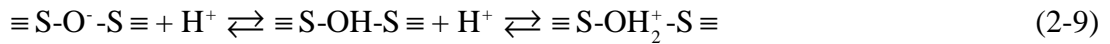
2.4.2.3.1. Ponašanje Fe(III)-modificiranog zeolita u otopinama različitih pH vrijednosti

Ponašanje željezo(III)-modificiranog zeolita u otopinama različitih pH vrijednosti (u kiselim i lužnatim medijima) može poslužiti za bolje razumijevanje procesa vezivanja metalnih kationa na površinu odnosno u strukturu željezo(III)-modificiranog zeolita. Poslužit ćemo se Lewisov-om i Brønsted-Lowryjeva-om teorijom kiselina i baza¹²⁶⁻¹²⁷. Lewis-ove baze su tvari koje mogu dati elektronski par, a kiseline ga mogu primiti, dok su Brønsted-Lowryjeve baze tvari koje primaju proton (proton akceptori), a kiseline ga daju (proton donori). Poznato je da pri povišenoj koncentraciji H⁺ ili OH⁻ može doći do pucanja ≡Si-O-Al≡ veza i otapanja zeolitne strukture. Tako u izrazito kiselom mediju dolazi do dealuminacije, odnosno u izrazito lužnatom do desilikacije zeolitne strukture.

Ellizde-Gonzales i suradnici¹²⁸ definirali su mehanizam vezivanja i ionske izmjene na Fe-modificiranom zeolitu pretpostavljajući prethodnu protonaciju, odnosno deprotonaciju Fe-specija u vodenom mediju ovisno o pH vrijednosti medija. U kiselom mediju površina postaje pozitivna zbog protoniranja, dok u lužnatom postaje negativna reakcijom deprotoniranja¹⁰⁷:



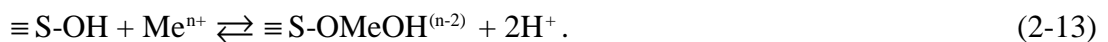
Također površinske aktivne grupe zeolitne čestice mogu biti protonirane ili deprotonirane u kiselom ili lužnatom mediju^{96,129,130}:



gdje je: S - atomi Si ili Al.

Poznato je da $\equiv\text{Si-OH-Al}\equiv$ površinske grupe kao i $\equiv\text{Al-OH}$, $\equiv\text{Si-OH}$ i $\equiv\text{Fe-OH}$ pod utjecajem pH postaju aktivna mjesta zeolita. Ove grupe su povezane s reakcijama ionske izmjene i reakcijama površinskog kompleksiranja koje se odvijaju uklanjanjem ili dodavanjem H^+ iona.

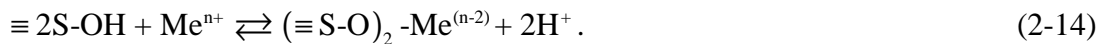
Adsorpcija se najčešće zbiva na površini zeolita formiranjem unutar sferičnih kompleksa (engl. *inner-sphere complexation*). Tijekom kompleksiranja, H^+ se otpušta i uzrokuje smanjenje pH otopine prema reakciji^{12,104}:



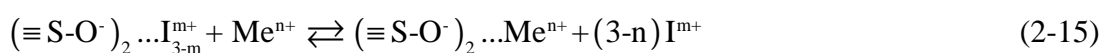
gdje je: S - atomi Si, Al ili Fe

Me^{n+} - metalni kation naboja n.

Također postoji mogućnost stvaranja i bidentantnih kompleksa:



Metalni ioni mogu se izmijeniti s protuionima (Na^+ , K^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+}) reakcijom ionske izmjene, a također se mogu i kompleksirati na vanjskoj površini čestice (engl. *outer-sphere complexation*), prema reakciji¹⁰⁴:



gdje je:

I^{m+} - izmjenjivi kation koji uravnotežava naboj zeolitne čestice (m=1 ili 2).

Rad May-a i suradnika¹³¹ objašnjava da se osim prije spomenutih procesa može zbivati i proces heterogene nukleacije koji se ne može zanemariti kad je čvrsta faza (zeolit) u kontaktu s vodenim otopinama. Budući da većina specifično sorbiranih metalnih iona može formirati okside i oksihidrokside (engl. *inner-sphere complexation*). Mogućnost heterogenog taloženja uvijek će biti prisutna u vodenim sustavima zbog prisustva OH⁻ kao i metalnih iona koordiniranih molekulama vode na površini čestice.

Prema Hui i suradnicima¹³² površina zeolita može biti pod utjecajem pH otopine koji ne mora biti jednak unutar kanala kao i na površini zeolita, tako da pri povišenim pH može doći do precipitacije na površini i u kanalima zeolita.

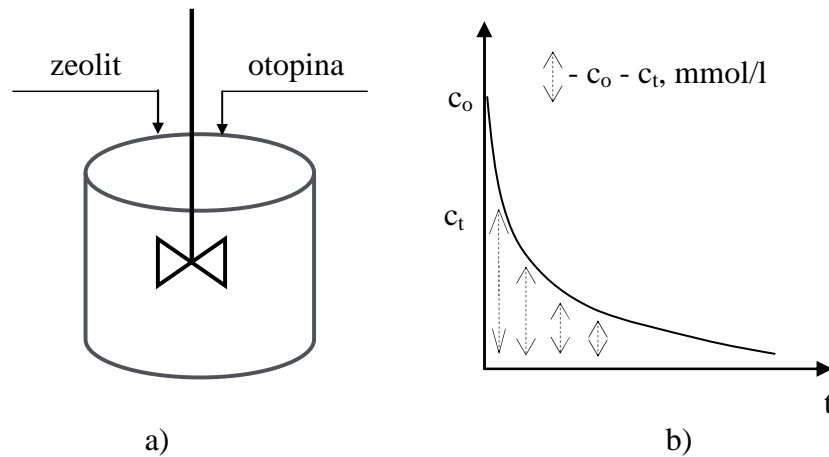
Stoga se može zaključiti da je pH kontrolirajući čimbenik, jer osim što utječe na stupanj ionizacije površinske aktivne grupe utječe i na vrstu metalnih specija.

2.5. Postupci uklanjanja metalnih iona na zeolitu

Uklanjanje iona teških metala iz vodenih otopina na zeolitu može se provesti šaržnim postupkom i postupkom u koloni.

2.5.1. Šaržni postupak

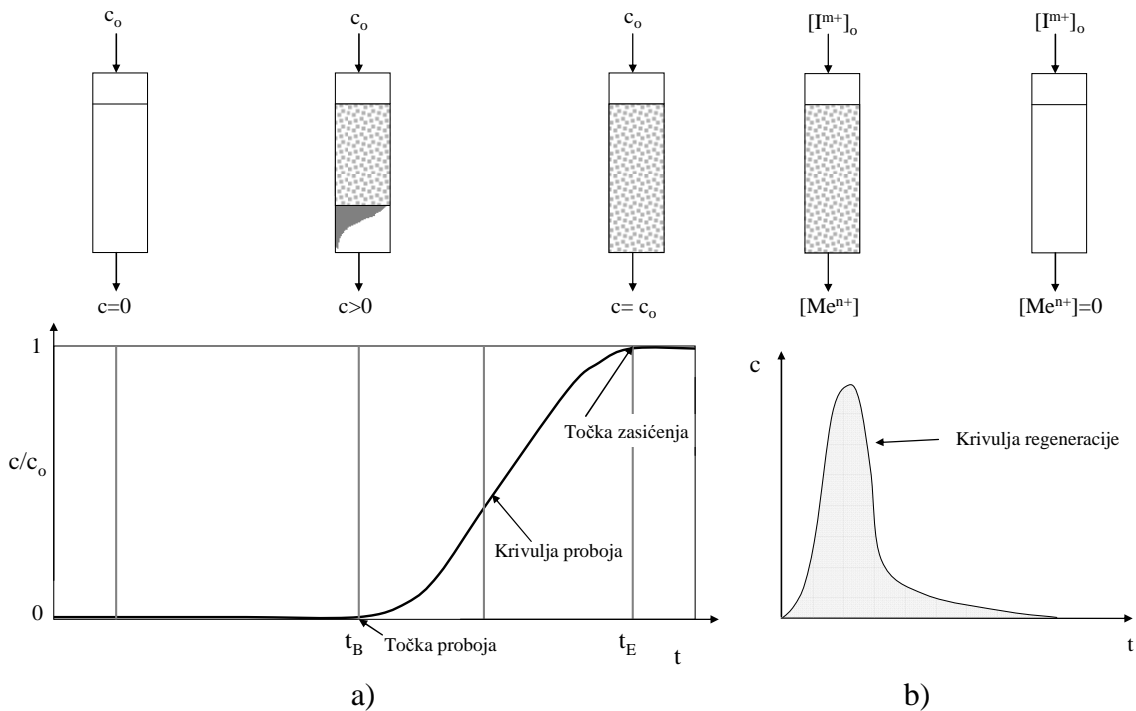
U šaržnom postupku zeolit se miješa s otopinom metalnih iona u zatvorenom reaktoru do uspostave ravnoteže (slika 2.15. a). Ako se grafički prikaže promjena koncentracije metalnog iona u otopini s vremenom, dobije se krivulja prikazana na slici 2.15. b. Što je početna koncentracija metalnih iona u otopini veća, veća je pokretačka sila procesa ($c_0 - c_t$) koja se s vremenom smanjuje. Stoga je šaržni postupak efikasan za uklanjanje visokih koncentracija metalnih iona. Zbog visokih investicijskih troškova ovaj postupak se koristi samo u slučajevima obrade manje količine otpadne vode. Ako je zeolit u obliku granula potrebno je dulje vrijeme kontakta s otopinom metalnih iona. Radi bolje efikasnosti procesa zeolit se koristi u praškastom obliku što može predstavljati dodatne probleme prilikom odjeljivanja zeolita od vodene faze filtracijom. Nakon što se zeolit zasiti provodi se regeneracija s otopinom soli alkalijskih ili zemnoalkalijskih metala¹³³.



Slika 2.15. a) Prikaz izvedbe šaržnog postupka. b) Prikaz promjene koncentracije metalnog iona u otopini s vremenom.

2.5.2. Postupak u koloni

Postupkom u koloni otopina metalnih iona se propušta kroz nepomični sloj zeolita od vrha prema dnu (down flow mode) ili od dna prema vrhu (up flow mode). Propuštanje otopine kroz sloj se provodi sve dok se koncentracija metalnih iona u izlaznoj otopini ne izjednači s koncentracijom metalnih iona na ulazu što ukazuje da je zeolit zasićen. Time je završen radni ciklus. Na slici 2.16. a shematski je prikazano zasićenje sloja zeolita s vremenom i opis tipične krivulje proboja. Nakon radnog ciklusa provodi se ciklus regeneracije s koncentriranom otopinom alkalijskih ili zemnoalkalijskih soli. Regeneracijom se provodi obnavljanje zeolita za novi radni ciklus, a regenerirana otopina sadrži visoku koncentraciju metalnih iona koji se mogu izdvojiti različitim postupcima, te ponovo upotrijebiti. Tipični opis krivulje regeneracije prikazan je na slici 2.16. b.



gdje je:

c – koncentracija metalnih iona u vremenu, t

c_o – početna koncentracija metalnih iona

Slika 2.16. a) Shematski prikaz provedbe postupka u koloni i opis tipične krivulje proboja. b) Shematski prikaz provedbe regeneracije i opis tipične krivulje regeneracije.

Postupak u koloni je prikladan za obradu otpadne vode onečišćene nižom koncentracijom metalnih iona, a uzastopnim ponavljanjem ciklusa zasićenja i regeneracije omogućava se obrada veće količine otpadne vode. Izbor optimalne veličine čestica zeolita je od iznimnog značaja. Naime, s manjom veličinom čestica raste kompaktnost i smanjuje se poroznost sloja, zbog čega može doći do porasta hidrauličkog otpora i stvaranja kanalića u sloju. Pri većoj veličini čestica dolazi do brzog protjecanja otopine kroz sloj zeolita čime se smanjuje vrijeme kontakta zeolit-otopina, a što se može odraziti na smanjenje efikasnosti uklanjanja metalnog iona¹³³.

2.6. Ravnoteža vezivanja metalnih iona na zeolitu

Budući da se u ovom radu planira provesti modifikacija prirodnog zeolita klinoptilolita te ispitati ravnoteža, kinetika, te desorpcija nakon vezivanja iona cinka i kadmija, odabran je šaržni postupak. Budući da se proces uklanjanja metalnih iona iz vodenih otopina na zeolitu odvija i ionskom izmjenom i adsorpcijom, zajedničkim imenom se nazivaju sorpcija.

Ionska izmjena na zeolitu je proces izmjene izmjenjivih kationa iz zeolita s kationima iz otopine u stehiometrijskom odnosu. Primjenom zakona o djelovanju masa na reakciju ionske izmjene (2-2), termodinamička konstanta ravnoteža opisuje se formulom^{55,134}:

$$K_a = \frac{(Me^{n+})_Z^m (I^{m+})_{aq}^n}{(I^{m+})_Z^n (Me^{n+})_{aq}^m} \quad (2-16)$$

gdje je:

K_a - termodinamička konstanta ravnotežne

$(Me^{n+})_Z^m$ - aktivitet Me^{n+} u zeolitu

$(I^{m+})_Z^n$ - aktivitet I^{m+} u zeolitu

$(Me^{n+})_{aq}^m$ - aktivitet Me^{n+} u otopini

$(I^{m+})_{aq}^n$ - aktivitet I^{m+} u otopini.

Za razrijeđene otopine koeficijenti aktiviteta se mogu zanemariti, a koeficijenti aktiviteta iona u zeolitu se ne mogu odrediti. Zato se umjesto prave termodinamičke konstante ravnoteže koristi koncentracijska konstanta ravnoteže¹³⁴:

$$K_c = \frac{[Me^{n+}]_Z^m [I^{m+}]_{aq}^n}{[I^{m+}]_Z^n [Me^{n+}]_{aq}^m} \quad (2-17)$$

gdje je:

K_c - koncentracijska konstanta ravnoteže, -

$[Me^{n+}]_Z^m$ - koncentracija Me^{n+} u zeolitu, mmol/l

$[I^{m+}]_Z^n$ - koncentracija I^{m+} u zeolitu, mmol/l

$[Me^{n+}]_{aq}^m$ - koncentracija Me^{n+} u otopini, mmol/l

$[I^{m+}]_{aq}^n$ - koncentracija I^{m+} u otopini, mmol/l.

Konstanta ravnoteže K_a uvijek je različita od jedinice, što znači da se jedan od iona jače veže na zeolit, to jest ima veći afinitet prema zeolitu. Stoga konstanta ravnoteže može poslužiti kao mjera afiniteta iona prema zeolitu.

Selektivnost zeolita prema ionima se izražava se preko kvocijenta selektivnosti, Q_s , a izračunava se određivanjem koncentracija iona u otopini i na zeolitu nakon uspostave ravnoteže. Za reakciju (2-2), Q_s će biti jednak¹³⁴:

$$Q_s = \frac{[Me^{n+}]_Z [I^{m+}]_{aq}}{[I^{m+}]_Z [Me^{n+}]_{aq}} \quad (2-18)$$

Veza između koncentracijske konstante ravnoteže i kvocijenta selektivnosti je:

$$K_c = Q_s \left(\frac{[I^{m+}]_{aq}}{[I^{m+}]_Z} \right)^{n-1} \quad (2-19)$$

gdje je:

n - naboj iona metala koji se veže na zeolit.

Kada je:

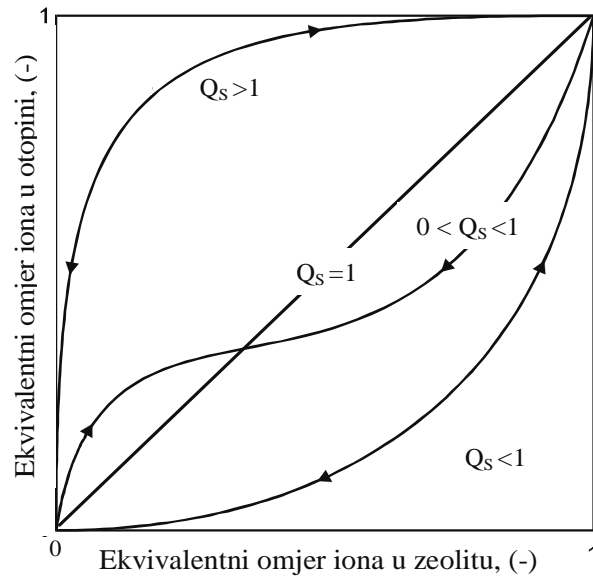
$Q_s > 1$ - zeolit pokazuje selektivnost prema Me^{n+} i govorimo o favoriziranoj ravnoteži

$Q_s < 1$ - zeolit pokazuje selektivnost prema I^{m+} i govorimo o nefavoriziranoj ravnoteži

$Q_s = 1$ - selektivnost zeolita prema oba iona je jednaka

$Q_s \geq 1$ ili $Q_s \leq 1$ - zeolit pokazuje selektivno reverzibilno ponašanje^{134,135}.

Ovi odnosi se mogu grafički prikazati teorijskim izotermama, što je prikazano na slici 2.17.



Slika 2.17. Tipične teorijske izoterme za slučajeve: a) neselektivnog, b) selektivnog i c) selektivno reverzibilnog ponašanja zeolita prema ionima u otopini¹³⁵.

2.6.1. Adsorpcijske izoterme

Ravnoteža u sustavu otopina metalnih iona-zeolit može se opisati adsorpcijskim izotermama čiji parametri opisuju svojstva površine i selektivnost zeolita prema metalnim ionima¹³⁶. U cilju optimizacije i dizajniranja adsorpcijskog sustava, važno je utvrditi najprikladniju korelaciju među ravnotežnim rezultatima¹³⁷. U tu svrhu prilično uspješno se primjenjuju različite dvoparametarske (Langmuir, Freundlich, Temkin i Dubinin-Radushkevich) i troparametarske (Sips, Toth i Hill) izoterme izvedene za različite adsorbente. U ovom radu će biti primijenjene na sustav otopina metalnih iona-zeolit.

Langmuir-ova izotema je empirijski model koji pretpostavlja adsorpciju u monomolekulskom sloju na specifičnim homogenim mjestima unutar zeolita^{138,139}. Matematički nelinearni izraz Langmuir-ove izoterme dan je izrazom:

$$q_e = \frac{q K_L c_e}{1 + K_L c_e} \quad (2-20)$$

gdje je:

q_e - ravnotežna količina metalnih iona na zeolitu određena eksperimentom, mmol/g

q - ukupna količina metalnih iona na zeolitu izračunata iz modela, mmol/g

c_e - ravnotežna koncentracija metalnih iona u otopini, mmol/l

K_L - Langmuir-ova konstanta koja ovisi o vrsti adsorbata, l/mmol.

Vrijednost K_L je povezana sa faktorom separacije, prema izrazu¹³⁹:

$$R_L = \frac{1}{1 + K_L c_o} \quad (2-21)$$

gdje je:

R_L - faktor separacije, -

c_o - početna koncentracija metalnih iona u otopini, mmol/l.

Faktor separacije je važan parametar Langmuir-ove izoterme, te se koristiti za provjeru je li adsorpcija u sustavu nefavorizirana ($R_L > 1$), linearna ($R_L = 1$), favorizirana ($0 < R_L < 1$) ili ireverzibilna ($R_L = 0$)¹³⁹.

Langmuir-ova izoterma može se linearizirati u najmanje četiri različita tipa što je prikazano u tablici 2.5¹⁴⁰⁻¹⁴².

Tablica 2.5. Linearni oblici Langmuir-ove izoterme.

| Tip – autori | Formula | Linearna ovisnost |
|----------------------|--|-------------------------------------|
| I - Langmuir | $\frac{c_e}{q_e} = \frac{1}{K_L q} + \frac{c_e}{q}$ | $\frac{c_e}{q_e}$ vs. c_e |
| II - Lineweaver-Burk | $\frac{1}{q_e} = \frac{1}{K_L q c_e} + \frac{1}{q}$ | $\frac{1}{q_e}$ vs. $\frac{1}{c_e}$ |
| III - Eadie-Hofstee | $q_e = q - \left(\frac{1}{K_L}\right) \frac{q_e}{c_e}$ | q_e vs. $\frac{q_e}{c_e}$ |
| IV – Schatchard | $\frac{q_e}{c_e} = K_L q - K_L q_e$ | $\frac{q_e}{c_e}$ vs. q_e |

Freundlich-ova izoterma opisuje neidealnu i reverzibilnu višeslojnu adsorpciju na heterogenu površinu zeolita pretpostavljajući da se lakše dostupna mjesta prva zasićuju, nakon čega vezivanje eksponencijalno opada^{138,139}. Nelinearni oblik Freundlich-ove izoterme dan je izrazom:

$$q_e = K_F (c_e)^{1/n_F} \quad (2-22)$$

gdje su:

K_F i n_F - konstante Freundlich-ove izoterme.

Logaritmiranjem jednadžbe (2-22) dobiva se linearni oblik Freundlich-ove izoterme:

$$\log q_e = \log K_F + \frac{1}{n_F} \log c_e \quad (2-23)$$

Konstanta n_F , poznata je i kao faktor heterogenosti. Njena vrijednost ukazuje na intenzitet adsorpcije i/ili na heterogenost površine. Ako je $n_F = 1$ to ukazuje da je ovisnost q_e vs. c_e linearna, za $n_F < 1$ radi se o kemisorpciji, a za $n_F > 1$ o fizikalnoj adsorpciji^{143,144}.

Temkin-ova izoterma pretpostavlja da se toplina adsorpcije svih molekula češće smanjuje linearno nego logaritamski sa stupnjem zasićenja zeolita zbog interakcija zeolit-toplina metalnih iona, te da adsorpciju karakterizira ravnomjerna raspodjela energije^{138,139,145}. Nelinearni i linearni oblik Temkin-ove izoterme dan je izrazima:

$$q_e = \frac{RT}{b} \ln(K_T c_e) \quad (2-24)$$

$$q_e = \frac{RT}{b} \ln K_T + \frac{RT}{b} \ln c_e \quad (2-25)$$

gdje je:

R - opća plinska konstanta, 8,314 kJ/(mol K)

T - temperatura, K

b - konstanta koja se odnosi na toplinu adsorpcije, kJ/mol

K_T - konstanta Temkin-ove izoterme, l/g.

Dubinin-Radushkevich-ova izoterma je empirijski model koji se primjenjuje za opisivanje adsorpcijskog mehanizma s Gauss-ovom distribucijom energije na heterogenim površinama^{138,139}. Nelinearni oblik izoterme prikazan je jednadžbom:

$$q_e = q e^{(-K_D \varepsilon^2)} \quad (2-26)$$

gdje je:

K_D - konstanta Dubinin-Radushkevich-ove izotermne, mol²/kJ²

ε - Polanyi-jev potencijal.

Polanyi-jev potencijal dan je izrazom:

$$\varepsilon = RT \ln \left(1 + \frac{1}{c_e} \right) . \quad (2-27)$$

Logaritmiranjem jednadžbe (2-26) dobiva se linearni oblike izoterme:

$$\ln q_e = \ln q - K_D \varepsilon^2 \quad (2-28)$$

Za razlikovanje mehanizma vezivanja metalnih iona na zeolit izračuna se vrijednost srednje slobodne energije po molekuli adsorbata prema izrazu:

$$E = \frac{1}{\sqrt{2K_D}} \quad (2-29)$$

gdje je:

E - srednja slobodna energija adsorpcije, kJ/mol.

Vrijednosti $E < 8$ kJ/mol ukazuju da je adsorpcijski proces fizikalne prirode, a za $E > 8$ kJ/mol kemijske prirode^{145,146}.

Sips-ova izoterma je kombinacija Langmuir-ove i Freundlich-ove izoterme, a opisuje heterogene adsorpcijske sustave. Pri niskim koncentracijama metalnih iona poprima oblik Freundlich-ove izoterme, dok pri visokim koncentracijama predviđa adsorpciju u monosloju kao i Langmuir-ova izoterma¹³⁸. Nelinearni oblik Sips-ove izoterme dan je izrazom^{137,143}:

$$q_e = \frac{q(K_S c_e)^\beta}{1 + (K_S c_e)^\beta} \quad (2-30)$$

gdje je:

K_S - Sipsova konstanta odnosi se na energiju adsorpcije, l/g
 β - eksponent Sipsove izoterme.

Toth-ova izoterma je empirijska jednadžba razvijena u cilju poboljšanja Langmuir-ove izoterme. Uspješno opisuje adsorpciju u heterogenim sustavima za visoke i niske koncentracije metalnih iona^{138,139,147}. Nelinearni oblik Toth-ove izoterme dan je izrazom¹⁴⁷:

$$q_e = \frac{q K_t c_e}{\left[1 + (K_t c_e)^{\frac{1}{a}}\right]^a} \quad (2-31)$$

gdje je:

K_t - konstantna Toth-ove izoterme, mmol/g
 a - eksponent Toth-ove izoterme, ($0 < a \leq 1$).

Za vrijednost $a = 1$ izoterma poprima oblik Langmuir-ove jednadžbe.

Hill-ova izoterma pretpostavlja vezivanje različitih vrsta na homogene podloge. Model pretpostavlja da vezivanje liganada na jednom mjestu makromolekule može utjecati na različita vezna mjesta na istoj makromolekuli^{138,141}. Nelinearni oblik Hill-ove izoterme dan je izrazom:

$$q_e = \frac{q c_e^{n_H}}{K_H + c_e^{n_H}} \quad (2-32)$$

gdje su:

K_H i n_H -konstante Hill-ove izoterme.

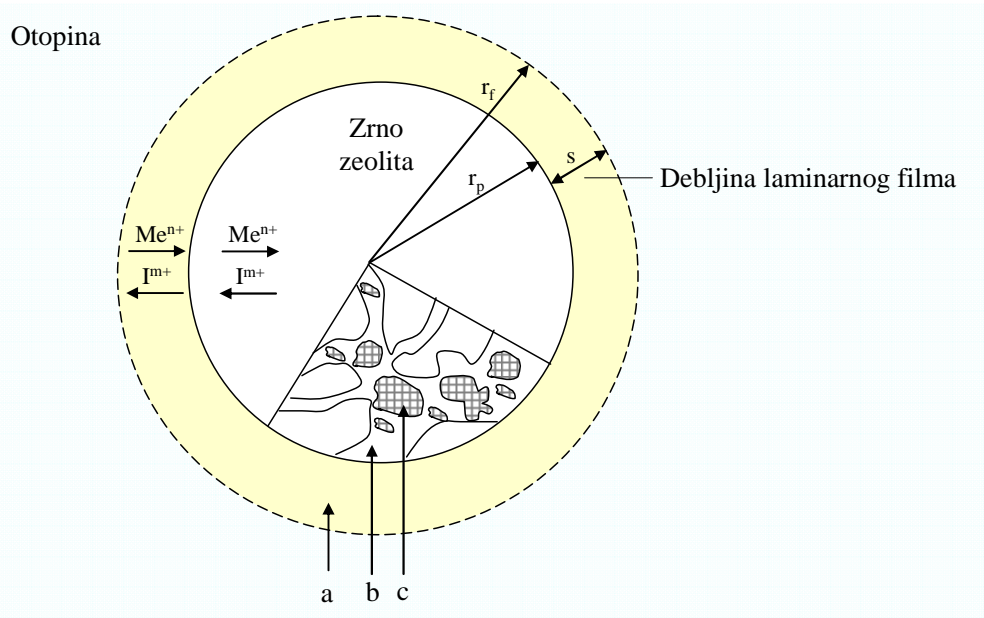
2.7. Kinetika vezivanja metalnih iona na zeolitu

Vezivanje metalnih iona iz vodenih otopina na zeolitnim česticama je složen proces zbog porozne zeolitne strukture, mineraloške heterogenosti te nepravilnosti zeolitne čestice. Stoga su ispitivanja brzine vezivanja metalnih iona na zeolitu vrlo značajna, a samo dizajniranje procesa ovisi o poznavanju i razumijevanju otpora prijenosu tvari.

U kontaktu zeolit-otopina metalnih iona, izmjenjivi ioni iz zeolitne strukture se izmjenjuju s metalnim ionima iz otopine. Pri tome se zbivaju sljedeći pojedinačni procesi¹⁴⁸:

- prijenos metalnih iona iz mase otopine do laminarnog filma
- difuzija metalnih iona kroz laminarni film
- difuzija metalnih iona kroz makro i mikropore
- ionska izmjena metalnih iona s izmjenjivim ionima iz zeolita
- difuzija izmjenjivog iona iz zeolita do površine čestice
- difuzija izmjenjivog iona iz zeolita kroz laminarni film
- prijenos izmjenjivog iona iz zeolita u masu otopine.

Na slici 2.18. shematski je prikazana čestica zeolita idealiziranog oblika kugle s naznačenim otporima pri prijenosu tvari.



Slika 2.18. Shematski prikaz čestice zeolita s tri osnovna otpora prijenosu tvari: a) difuzija iona kroz laminarni film, b) difuzija iona od površine čestice kroz makro pore, c) difuzija iona od površine čestice kroz mikro pore.

Prema Helferich-u¹⁴⁹, kinetiku procesa ionske izmjene mogu kontrolirati sljedeći stupnjevi:

- difuzija iona kroz laminarni film (engl. *film difussion*)
- difuzija iona kroz mikro i makro pore (engl. *particle difussion*)
- ionska izmjena (engl. *ion exchange*).

Ukupna brzina procesa ionske izmjene ovisi o brzini najsporijeg stupnja procesa. Koji će proces biti najsporiji ovisi o fizikalno-kemijskim čimbenicima sustava poput veličine i poroznosti zrna zeolita, prirodi i promjeru izmjenjivih iona, brzini miješanja, temperaturi, koncentraciji otopine, itd.⁵⁵.

Prema literaturi, većina istraživača pretpostavlja da je difuzija iona kroz zeolitnu česticu najsporiji stupanj. S druge strane dio istraživača smatra da je zeolitna struktura dovoljno otvorena te ioni lako dolaze do ionoizmjenjivih mjesta pri čemu je reakcija ionske izmjene sporija u usporedbi s difuzijom^{150,151}. U cilju određivanja najsporijeg stupnja, nužno je provesti eksperiment, te eksperimentalne rezultate testirati prema različitim kinetičkim modelima. U literaturi se može pronaći više reakcijskih i difuzijskih kinetičkih modela za opis prijenosa tvari pri vezivanju metalnih iona na zeolit. Među reakcijskim kinetičkim modelima poznati su Lagergren-ov model pseudo prvog reda, Ho-ov model pseudo drugog reda, te Elovich-ov model, a od difuzijskih modela Model difuzije kroz laminarni film i modeli difuzije kroz česticu (Reichenberg, Power-function, Bangham, Dvostruko-eksponencijalni, Weber-Morris, Homogeni, Heterogeni, Vermeulen-ova aproksimacija i Parabolični)^{148,149,152-165}.

2.7.1. Kinetički reakcijski modeli

Za vezivanje cinka i kadmija na zeolit u ovom radu su se primijenili Lagergren-ov model pseudo prvog reda i Ho-ov model pseudo-drugog reda.

Lagergren-ov model pseudo prvog reda koristi se za opisivanje brzine adsorpcije na temelju kapaciteta¹⁵². Ovaj model se primjenjuje kada je brzina zauzimanja aktivnih mjesta proporcionalna broju slobodnih mjesta uz vezivanje metalnog iona na jedno aktivno mjesto^{153,154}. Lagergren-ov model pseudo prvog reda prikazuje se jednadžbom¹⁵⁵:

$$\frac{dq_t}{dt} = k_1(q_e - q_t) \quad (2-33)$$

gdje je:

q_e - ravnotežna količina metalnih iona na zeolitu određena eksperimentom, mmol/g

q_t - količina metalnih iona na zeolitu u vremenu t , mmol/g

k_1 - konstanta brzine reakcije pseudo prvog reda, 1/min.

Integriranjem izraza (2-33) uz rubne uvjete:

$$t = 0 \text{ do } t = t \quad \text{i} \quad q_t = 0 \text{ do } q_t = q_t,$$

jednadžba (2-33) ima rješenje:

$$q_t = q_e (1 - e^{-k_1 t}) \quad . \quad (2-34)$$

Logaritmiranjem jednadžbe (2-34) dobije se linearan oblik jednadžbe pseudo prvog reda:

$$\log \left(1 - \frac{q_t}{q_e} \right) = - \frac{k_1}{2,303} t \quad . \quad (2-35)$$

Prikazom ovisnosti $\log (1 - q_t/q_e)$ vs. t iz nagiba pravca može se odrediti vrijednost k_1 .

Ho-ov model pseudo drugog reda pretpostavlja da se vezivanje metalnih iona odvija na dva aktivna mjesta. Iz modela pseudo drugog reda izvedena je jednadžba¹⁵⁵:

$$\frac{dq_t}{dt} = k_2 (q - q_t)^2 \quad (2-36)$$

gdje je:

q - ukupna količina metalnih iona na zeolitu izračunata iz modela, mmol/g

k_2 - konstanta brzine reakcije pseudo drugog reda, g/(mmol min).

Separacijom varijabli izraz (2-36) poprima oblik:

$$\frac{dq_t}{(q - q_t)^2} = k_2 dt \quad . \quad (2-37)$$

Integriranjem izraza (2-37) uz rubne uvjete:

$$t = 0 \text{ do } t = t \quad \text{i} \quad q_t = 0 \text{ do } q_t = q_t$$

jednadžba (2-37) ima rješenje:

$$\frac{1}{(q - q_t)} = \frac{1}{q} + k_2 t \quad (2-38)$$

odnosno

$$q_t = \frac{t}{1/k_2 q^2 + t/q} \quad (2-39)$$

$$k_2 q^2 = h \quad (2-40)$$

gdje je:

h - početna brzina sorpcije, mmol/(min g).

Jednadžba (2-39) se može linearizirati u pet linearnih oblika koji su prikazani u tablici 2.6.

Iz odsječka i nagiba pravca mogu se odrediti vrijednosti q i k_2 .

Tablica 2.6. Linearni oblici Ho-ove jednadžbe pseudo-drugog reda^{155,156}.

| Tip | Formula | Linearna ovisnost | Parametri | |
|-----|--|-----------------------------------|---|---|
| I | $\frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_2 q^2} + \frac{1}{q} t$ | $\frac{t}{q_t}$ vs. t | $q = \frac{1}{\text{nagib}}$ | $k_2 = \frac{(\text{nagib})^2}{\text{odsječak}}$ |
| II | $\frac{1}{q_t} = \left(\frac{1}{k_2 q^2} \right) \frac{1}{t} + \frac{1}{q}$ | $\frac{1}{q_t}$ vs. $\frac{1}{t}$ | $q = \frac{1}{\text{odsječak}}$ | $k_2 = \frac{(\text{odsječak})^2}{\text{nagib}}$ |
| III | $\frac{1}{t} = \frac{k_2 q^2}{q_t} - \frac{k_2 q^2}{q}$ | $\frac{1}{t}$ vs. $\frac{1}{q_t}$ | $q = -\frac{\text{nagib}}{\text{odsječak}}$ | $k_2 = \frac{(\text{odsječak})^2}{\text{nagib}}$ |
| IV | $q_t = q - \left(\frac{1}{q} \right) \frac{q_t}{t}$ | q_t vs. $\frac{q_t}{t}$ | $q = \text{odsječak}$ | $k_2 = -\frac{1}{\text{nagib} \cdot \text{odsječak}}$ |
| V | $\frac{q_t}{t} = k_2 q^t + k_2 q q_t$ | $\frac{q_t}{t}$ vs. q_t | $q = -\frac{\text{odsječak}}{\text{nagib}}$ | $k_2 = \frac{(\text{nagib})^2}{\text{odsječak}}$ |

2.7.2. Difuzijski kinetički modeli

Prema literaturi, većina istraživača pretpostavlja da je difuzija iona kroz česticu najsporiji stupanj^{150,151}. Za vezivanje cinka i kadmija na zeolit u ovom radu su se primijenili Model difuzije kroz laminarni film te modeli difuzije kroz česticu (Dvostruko-eksponencijalni, Weber-Morris, Bangham i Vermeulen-ova aproksimacija).

Difuzija kroz laminarni film

Model difuzije kroz laminarni film opisan je prvim Fick-ovim zakonom¹⁴⁸:

$$j = -D_f \left(\frac{\partial c_f}{\partial r} \right)_{r=r_f} \quad (2-41)$$

gdje je:

j - gustoća toka metalnih iona, mol/(cm²s)

D_f - koeficijent difuzije metalnih iona kroz laminarni film, cm²/min

c_f - koncentracija metalnih iona u laminarnom filmu, mmol/l

$\left(\frac{\partial c_f}{\partial r} \right)$ - koncentracijski gradijent metalnih iona kroz laminarni film.

Uzimajući u obzir da je čestica zeolita sferična i da ima radijus, r_p , te da je okružena filmom otopine radijusa, r_f , u kojoj postoji koncentracijski gradijent (slika 2.18.), tada je debljina laminarnog filma jednaka:

$$s = r_f - r_p \quad (2-42)$$

Uz pretpostavku da je:

c_t - koncentracija metalnih iona u otopini u bilo kojem trenutku (konstantna je za uvjet $r \geq r_f$)

c_f - koncentracija metalnih iona u laminarnom filmu, (linearno se mijenja za uvjet

$$c_{f(r=r_f)} = c_t \text{ do } c_{f(r=r_p)} = c_t$$

c_z - koncentracija metalnih iona u zeolitu (pretpostavlja se da je konstantna u području $0 \leq r \leq r_p$).

Ukupna brzina toka metalnih iona kroz laminarni film, dq/dt dana je izrazom:

$$\frac{dq}{dt} = 4\pi r_p^2 D_f \left(\frac{\partial c_f}{\partial r} \right)_{r=r_p} . \quad (2-43)$$

U slučaju linearnog koncentracijskog gradijenta:

$$\left(\frac{\partial c_f}{\partial r} \right) = \frac{(c_t - c_{f(r=r_p)})}{s} . \quad (2-44)$$

Supstitucijom izraza (2-44) u izraz (2-43) dobije se izraz:

$$\frac{dq}{dt} = \frac{4\pi r_p^2 D_f}{s} (c_t - c_{f(r=r_p)}) = \frac{3D_f}{r_p s \kappa} \left[\frac{4\pi r_p^3 c_t \kappa}{3} - q_t \right] \quad (2-45)$$

gdje je:

$$\kappa = \frac{c_z}{c_{f(r=r_p)}} = \frac{q_e}{\frac{4}{3}\pi r_p^3} \quad (2-46)$$

κ - raspodjela metalnog iona u stanju ravnoteže na zeolitu i u otopini, -.

Ako je konstanta brzine difuzije kroz laminarni film jednaka:

$$k_{fd} = \frac{3D_f}{r_p s \kappa} \quad (2-47)$$

gdje je:

k_{fd} - konstanta brzine difuzije kroz laminarni film, 1/min

i količina vezanog metala u ravnoteži, q_e jednaka:

$$q_e = \frac{4\pi r_p^3 c_t \kappa}{3} \quad (2-48)$$

tada se jednadžba (2-45) reducira i dobije jednadžba (2-49):

$$\frac{dq}{dt} = k_{fd} (q_e - q_t) . \quad (2-49)$$

Integriranjem jednadžbe (2-49) uz rubne uvijete $q = 0$ i $t = 0$ dobije se jednadžba:

$$q_t = q_e \left[1 - e^{(-k_{fd}t)} \right] . \quad (2-50)$$

Ako se udio maksimalno izmijenjene količine metalnih iona označi sa $F = \frac{q_t}{q_e}$,

logaritmiranjem jednadžbe (2-50) dobije se jednadžba pravca:

$$\ln(1 - F) = -k_{fd}t . \quad (2-51)$$

Iz grafičkog prikaza ovisnosti $\ln(1-F)$ vs. t iz nagiba pravca može se odrediti konstanta brzine difuzije kroz laminarni film. Primjenom ove jednadžbe na eksperimentalne rezultate može se utvrditi najsporiji stupanj u prijenosu tvari. Ako se dobije linearna ovisnost i ako pravac prolazi kroz ishodište, to je potvrda da je difuzija kroz laminarni film najsporiji stupanj^{157,158}.

Difuzija iona unutar čestice zeolita

Za opis difuzije unutar čestice zeolita primjenjuje drugi Fick-ov zakon nestacionarne difuzije kod kojeg koncentracija metalnih iona ovisi o položaju i vremenu¹⁴⁸:

$$\left(\frac{\partial u}{\partial t} \right) = D_i \left(\frac{\partial^2 u}{\partial r^2} \right) \quad (2-52)$$

pri čemu je:

$$u = c_z r_p$$

r_p - radijus sferične čestice, cm

D_i - koeficijent difuzije kroz česticu, cm^2/min .

Za pretpostavljene rubne uvjete:

$$u = 0 \quad \text{pri } r = 0 \quad \text{za } t \geq 0$$

$$u = r k c_t \quad \text{pri } r = r_p \quad \text{za } t \geq 0$$

$$u = c_{z,0} \quad \text{pri } t = 0 \quad \text{za } 0 < r < r_p$$

rješenje jednadžbe (2-52) je dano izrazom:

$$c_z = \kappa c_t + \frac{1}{r} (\kappa c_t - c_{z,0}) \frac{2r_p}{\pi} \sum_{i=1}^{\infty} \frac{(-1)^i}{i} \sin \frac{i\pi r}{r_p} e^{\left(\frac{-D_i i^2 t}{r_p^2}\right)} \quad (2-53)$$

gdje je:

$c_{z,0}$ - početna koncentracija metalnih iona u zeolitu, mmol/l

t – vrijeme, min

i – broj eksperimentalnih točaka.

Ukupna količina metalnih iona koja prođe kroz jedinicu površine u jedinici vremena dana je izrazom:

$$q = \int_0^t j \cdot dt = - \int_0^t D_i \left(\frac{\partial c_z}{\partial r} \right)_{r=r_p} \cdot dt \quad (2-54)$$

Primjenom jednadžbe (2-53) i uz pretpostavku da je početna koncentracija metalnih iona u zeolitu, $c_{z,0}$, jednaka nuli za uvjet $t = 0$, tada jednadžba (2-54) poprima oblik:

$$q = \frac{2r_p}{\pi^2} \kappa c_t \left[\sum_{i=1}^{\infty} \frac{1}{i^2} e^{\frac{-D_i i^2 \pi^2 t}{r_p^2}} - \sum_{i=1}^{\infty} \frac{1}{i^2} \right] . \quad (2-55)$$

Ukupna količina vezanih metalnih iona u bilo kojem trenutku, q_t jednaka je, $q_t = 4\pi r_p^2 q$, te

ako je $\sum_{i=1}^{\infty} \frac{1}{i^2} = \frac{\pi^2}{6}$, tada se jednadžba (2-55) može napisati:

$$q_t = \frac{4\pi r_p^3 \kappa c_t}{3} \left[1 - \frac{6}{\pi^2} \sum_{i=1}^{\infty} \frac{1}{i^2} e^{\left(\frac{-D_i i^2 \pi^2 t}{r_p^2}\right)} \right] \quad (2-56)$$

odnosno

$$F = 1 - \frac{6}{\pi^2} \sum_{i=1}^{\infty} \frac{1}{i^2} e^{\left(\frac{-D_i i^2 \pi^2 t}{r_p^2}\right)} . \quad (2-57)$$

Dvostruko-eksponencijalni model su predložili Wilczak i Keinath¹⁵⁹ za opis dvostupanjske kinetike vezivanja Cu i Pb na aktivnom ugljenu. Prema njima vezivanje metalnog kationa može se podijeliti u dva stupnja koji se odvijaju istovremeno. Brzi stupanj kontroliran difuzijom kroz laminarni film dominantan je na početku procesa, nakon kojeg slijedi spori stupanj kontroliran difuzijom kroz česticu. Jednadžba Dvostruko-eksponencijalnog modela za opis mehanizma u dva stupnja dana je izrazom^{159,160}:

$$q_t = q - \frac{B_1}{m_z} e^{(-K_{B1}t)} - \frac{B_2}{m_z} e^{(-K_{B2}t)} \quad (2-58)$$

gdje je

B_1 i B_2 – koncentracija vezanog metalnog iona na zeolitu u brzom i sporom stupnju adsorpcije, mmol/l

K_{B1} - parametar brzog stupnja adsorpcije, 1/min

K_{B2} - parametar sporog stupnja adsorpcije, 1/min

m_z – masa zeolita po volumenu V , g/l.

Ako eksponencijalni izraz odgovara brzom procesu, tada se može pretpostaviti da je dio izraza koji opisuje brzi proces zanemariv u cijeloj kinetici (K_{D1} je mnogo veći od K_{D2}). Ovom pretpostavkom se dobiva izraz:

$$q_t = q_e - \frac{B_2}{m_z} e^{(-K_{B2}t)} \quad (2-59)$$

Linearizacijom izraza (2-59) dobije se:

$$\ln(q_e - q_t) = \ln \frac{B_2}{m_z} - K_{B2}t \quad (2-60)$$

Iz linearne ovisnosti $\ln(q_e - q_t)$ vs. t moguće je odrediti B_2 i K_{B2} . Konstante B_1 i K_{B1} mogu se dobiti linearizacijom eksperimentalnih rezultata iz jednadžbe:

$$\ln \left(q_e - q_t - \frac{B_2}{m_z} e^{(-K_{B2}t)} \right) = \ln \frac{B_1}{m_z} - K_{B1}t \quad (2-61)$$

Derivacijom jednadžbe (2-58) moguće je odrediti ukupnu početnu brzinu procesa, r , kao i brzinu brzog, r_1 i sporog stupnja procesa, r_2 .

$$r = \frac{dq_t}{dt} = \frac{B_1}{m_z} K_{B1} e^{(-K_{B1}t)} + \frac{B_2}{m_z} K_{B2} e^{(-K_{B2}t)} \quad (2-62)$$

za početne uvjete $t = 0$

$$r = r_1 + r_2 \quad (2-63)$$

$$r = \frac{B_1}{m_z} K_{B2} + \frac{B_2}{m_z} K_{B2} \quad (2-64)$$

gdje je:

r - ukupna početna brzina procesa, mmol/(min g)

r_1 - početna brzina brzog stupnja procesa, mmol/(min g)

r_2 - početna brzina sporog stupnja procesa, mmol/(min g).

Weber-Morris-ov model omogućava jednostavnim grafičkim putem određivanje je li brzina difuzije kroz česticu najsporiji stupanj. Jednadžba modela dana je izrazom¹⁶¹:

$$q_t = k_{WM} t^{\frac{1}{2}} + I \quad (2-65)$$

gdje je:

k_{WM} - Weber-Morris-ova konstanta brzine difuzije kroz česticu, mmol/(g min)^{1/2}

I - odsječak na osi y proporcionalan debljini laminarnog sloja, mmol/g.

Iz ovisnosti q_t vs. $t^{1/2}$ može se odrediti relativni značaj dva mehanizma prijenosa tvari, difuzije kroz česticu i difuzije kroz laminarni film. Ako je $I = 0$, pravac prolazi kroz ishodište i difuzija kroz česticu je limitirajući stupanj, a ako je $I > 0$, pravac ne prolazi kroz ishodište i difuzija kroz laminarni film i difuzija kroz česticu su limitirajući stupnjevi procesa^{161,162}.

Prema Apiratikul-u i suradnicima¹⁶¹ brojčani iznos odsječka I ne može biti dovoljan kriterij za utvrđivanje difuzije kroz laminarni film kao najsporijeg stupnja, te su za bolje razumijevanje doprinosa difuzije kroz laminarni film odnosno difuzije kroz česticu u cijelom difuzijskom procesu predložili izraz:

$$RC = \frac{I}{q_e} \cdot 100 \quad (2-66)$$

gdje je:

RC - relativni koeficijent, %.

Veće vrijednosti RC, (engl. *relative coefficient*) ukazuju da je veći doprinos difuzije kroz laminarni film, dok male vrijednosti RC ukazuju da je veći doprinos difuzije kroz česticu.

Crank¹⁶¹ je predložio izračun difuzijskog koeficijenta iz parametra Weber-Morris-ova modela dobivenih linearizacijom eksperimentalnih rezultata:

$$D_i = \pi \left(\frac{d_p k_{WM}}{12q_e} \right)^2 \quad (2-67)$$

gdje je:

D_i - koeficijent difuzije kroz česticu, cm^2/min

d_p - promjer čestice, cm.

Bangham-ov model¹⁶³⁻¹⁶⁵ reprezentativno opisuje kinetičke rezultate ako je difuzija kroz česticu najsporiji stupanj procesa. Bangham-ov model prikazan je jednadžbom:

$$q_t = \frac{1}{m_z} \left[c_o - \frac{c_o}{10^{\left(\frac{10 \cdot m_z}{2,303 \cdot V} \right) \cdot t^{\alpha_b}}} \right] \quad (2-68)$$

Logaritmiranjem jednadžbe (2-68) dobije se linearan oblik jednadžbe:

$$\log \log \left(\frac{c_o}{c_o - m_z q_t} \right) = \log \left(\frac{k_b m_z}{2,303 V} \right) + \alpha_b \log t \quad (2-69)$$

gdje je:

V - volumen otopine, l

k_b - Bangham-ova konstanta, 1/g

α_b - Bangham-ov koeficijent $\alpha < 1$.

Iz linearne ovisnosti $\log\log\left(\frac{c_o}{c_o - m_2 q_t}\right)$ vs. $\log t$ moguće je odrediti parametre modela.

Vermeulen-ova aproksimacija omogućava primjenu jednadžbe (2-57), uz uvjet konstantnosti koeficijenta difuzije, a dana je izrazom¹⁴⁹:

$$F = \frac{q_t}{q_e} = \left[1 - e^{-\left(\frac{D_i \pi^2 t}{r_p^2}\right)} \right]^{\frac{1}{2}} . \quad (2-70)$$

Linearizacijom jednadžbe (2-70) dobije se jednadžba pravca:

$$\ln(1-F^2) = -\frac{D_i \pi^2}{r_p^2} t \quad (2-71)$$

te se iz nagiba pravca izračuna koeficijent difuzije kroz česticu, D_i :

$$D_i = -\frac{\text{nagib} \cdot r_p^2}{\pi^2} \quad (2-72)$$

gdje je:

D_i - koeficijent difuzije kroz česticu, cm^2/min .

r_p - polumjer čestice, cm .

2.8. Primjena zeolita

Primjena zeolita temelji se na njihovim adsorpcijskim i ionoizmjenjivačkim, katalitičkim, kemijskim, biološkim, mehaničkim i toplinskim svojstvima. Regenerabilni su, i ne uvode dodatna onečišćenja u okoliš. Međutim cijena je često ograničavajući faktor odabira zeolita u pojedinim primjenama, pri čemu su prirodni zeoliti neusporedivo jeftiniji od sintetskih. Prije 25 godina primjenjivalo se približno 300 000 t, da bi već 1997. godine proizvodnja i potrošnja zeolita dosegla 3,6 milijuna tona godišnje, a danas se potrošnja zeolita povećala na 6 milijuna tona godišnje. Pretpostavlja se da će u budućnosti zeoliti biti najtraženiji proizvod, kod nas i u svijetu¹⁶⁶⁻¹⁶⁹.

Industrijska primjena zeolita

Prirodni zeoliti su učinkoviti adsorbenti pri pročišćavanju onečišćenog zraka s opasnim tvarima. Primjenjuju za uklanjanje plinova poput CO₂, SO_x, NO_x, H₂S, NH₃ i merkaptana iz zraka, pročišćavanje prirodnog plina i dimnih plinova termoelektrana i procesa sagorijevanja. Prirodni zeoliti su našli primjenu i za odjeljivanje zraka iz prirodnog plina, kisika i dušika iz zraka, vlage iz zraka, argona od kisika dobivenog destilacijom ili kriogenim postupkom^{170,171-173}.

Zeoliti su korišteni prije 2 000 godina kao lagani građevni kamen. Njihova niska gustoća, velika poroznost i homogenost pridonijela je jednostavnom piljenju i rezanju u izradi građevnih blokova. Tako su mnoge zgrade u blizini Meksika i u Napulju izgrađene od blokova klinoptilolitnog tufa, koji se još i danas koristi u iste svrhe. Brojne katedrale i javne zgrade u središnjoj Europi, Meksiku i Japanu su građene od zeolitnog tufa.

Prirodni zeoliti se koriste kao dodatak u proizvodnji cementa. Visoki sadržaj silicija u zeolitu neutralizira višak vapna zbog čega se poboljšava čvrstoća betonu, smanjuje propusnost očvrstlog betona i poboljšava kemijska otpornost. Zeolit zasićen s Ag⁺ ionima ima antibakterijsku aktivnost te se može primijeniti u izradi zidne opeke, cigle i sanitarne armature^{170,171,174}.

Higroskopna priroda zeolita u kombinaciji s egzotermnom reakcijom hidratacije dehidratiziranog zeolita čini prirodne zeolite djelotvornima u pohrani solarne energije i energije otpada¹⁷¹. Istraživanja predstavljaju zeolit kao neopasan nosač za inkapsulaciju vodika koji se koristi u industriji te u različitim granama tehnologije. Predviđa se da će u budućnosti apsorpcija vodika na prirodnom zeolitu biti značajna alternativa skladištenja energija iz vodika¹⁷¹.

Primjena zeolita u obradi otpadnih voda

Prirodni zeoliti izmjenjuju katione, a modificirani oblici katione, anione i organske spojeve. U industriji i kućanstvu nastaju velike količine otpadnih voda s visokim sadržajem amonijaka koji se učinkovito može ukloniti primjenom prirodnih zeolita. Od prirodnih zeolitnih minerala, klinoptilolit ima najveću djelotvornost u pročišćavanju voda koje sadrže amonijeve ione^{168,171,175,176}. Zeolit je učinkovit za vezivanje metalnih kationa (olovo, srebro, kadmij, kobalt, cink, bakar, živa, mangan, željezo, aluminij, krom) iz industrijskih otpadnih voda. Modificirani zeoliti su našli primjenu u uklanjanju organskih onečišćenja iz industrijskih otpadnih voda¹⁷¹. Prirodni zeoliti imaju izrazitu selektivnost prema pojedinim radionuklidima, npr. ⁹⁰Sr, ¹³⁷Cs, ⁶⁰Co, ⁴⁵Ca i ⁵¹Cr. U usporedbi s organskim smolama jeftiniji su i otporniji na razgradnju pod djelovanjem nuklearnog otpada. Klinoptilolit se koristio i za uklanjanje ⁹⁰Sr, ¹³⁷Cs iz otpadnih voda nuklearne elektrane Sellafield, Velika Britanija prije ispusta u Irsko more^{170,171}. Tako zasićeni zeolit se može stabilizirati u cementu ili cementu sličnim materijalima.

Primjena zeolita u remedijaciji okoliša

Teški metali, za razliku od organskih štetnih tvari nisu biorazgradljivi. Jedna od mogućnosti sanacije tla je smanjenje mobilnosti metala primjenom *in situ* tehnika, kao što je dodatak zeolita onečišćenom tlu. Primjer takve primjene je neutralizacija radioaktivnog otpada nastalog nakon Černobilske katastrofe 1986. godine^{171,177,178}.

Zeoliti se koriste kao materijali za permeabilnu reaktivnu barijeru u sanaciji onečišćenja podzemnih i procjednih voda^{166,179,180}. Posebno je zanimljiva primjena zeolita kao potencijalnih materijala za ispunu biofiltra u biološkoj obradi otpadnih voda¹⁶⁶.

Primjena zeolita u poljoprivredi

Zeoliti se primjenjuju u stočarstvu kao mineralni dodatak stočnoj hrani jer imaju pozitivan učinak na smanjenje probavnih smetnji uzrokovanih alfatoksinom, smanjuju neugodni miris i čuvaju zdravlje životinja^{168,181}.

Selektivnost klinoptilolita prema NH_4^+ , K^+ i Ca^{2+} iskorištena je u poljoprivredne svrhe kao dopuna za kalcifikaciju siromašnog tla. Zeolit zasićen s hranjivim tvarima ima svojstvo sporog otpuštanja hranjivih tvari, te se koristi kao kemijsko gnojivo. Kontrolirano otpuštanje hranjivih tvari iz zeolita ostvaruje se reakcijom ionske izmjene i/ili mineralnog otapanja^{168,170}.

Biomedicinska primjena zeolita

Prirodni zeolit je našao brojne primjene u medicini, a njegova svojstva se multipliciraju nakon tribomehaničke aktivacije. Američka "Food and Drug Administration", svrstala ga je u grupu proizvoda sigurnih za uporabu. Zeolit nije u antagonizmu s klasičnim medicinskim lijekovima, nema toksičnu ni letalnu dozu, ne postoji mogućnost od predoziranja, ne nagomilava se i ne zadržava u organizmu. Na ovim svojstvima se temelji primjena zeolita u medicini. Istraživanja su pokazala da djeluje kao detoksikator i dekontaminator organizma uklanjanjem teških metala, pesticida, kemijskih toksina, mikotoksina, virusa i alergena. Kako zeolit ima amfoterna svojstva, u organizmu može djelovati na uravnoteženje pH vezivanjem viška kiseline u želucu. Prirodni filipsit je razvijen za uklanjanje NH_4^+ tijekom hemodijalize bubrežnih bolesnika. Još se koriste kao biosenzori, za formiranje kosti, kao kontrast u magnetskoj rezonanci i kao antitumori agensi^{170,182,183}.

Zeoliti se koriste u proizvodnji lijekova koji imaju funkciju detoksikatora. U organizmu pokazuju svojstva poboljšanja metabolizma, prevencije za virusne upalne infekcije, smanjenja iscrpljenosti, smanjenja rasta tumora uz bolju podnošljivost kemoterapije. Reguliraju razinu šećera i masnoće u krvi, sprečavaju razvoj arterioskleroze, reguliraju povišen krvni tlak, sprečavaju komplikacije dijabetesa, smanjuju ukočenost i poboljšavaju pokretljivost zglobova, povoljno utječu na kvalitetu i vlažnost kože, eliminiraju gljivična oboljenja kože.

Zeoliti su komercijalizirani u kozmetici, koriste se pri proizvodnji dezodoransa s antimikrobnim djelovanjem. Antimikrobna svojstva prirodnih zeolita uvjetovana su uglavnom srebrom i cinkom. Također se koriste u kozmetičkim pripravcima u zaštiti od ultraljubičastog zračenja^{169,183,184}. Literaturna istraživanja pokazuju mogućnost korištenja klinoptilolita zasićenog cinkom kao nosača za antibiotik eritromicin u liječenju akni i kožne patologije. Cink djeluje na zacjeljivanje rana, a antibiotik na kožna oboljenja¹⁸⁴.

Ostale primjene zeolita

Brojni proizvodi prirodnog zeolita nalaze se na tržištu u SAD-u, Japanu, Mađarskoj, Kubi i u Njemačkoj, kao proizvodi za uklanjanje mirisa od kućnih ljubimaca, deodoraciju neugodnih mirisa iz obuće, kanti za smeće i hladnjaka¹⁷³. Koriste se u proizvodnji deterdženta kao zamjena za polifosfate koji u vodama uzrokuju eutrofikaciju¹⁷¹. U Japanu su našli primjenu kao punila u proizvodnji papira, boja i plastike¹⁷¹.

3. METODOLOGIJA

3.1. Priprava uzoraka zeolita

3.1.1. Priprava uzoraka prirodnog zeolita

Uzorak prirodnog zeolita potječe iz nalazišta Zlatokop u Vranjskoj Banji, Srbija. U laboratoriju je usitnjen i mokrim postupkom klasiranja prosijan na dvije frakcije veličina čestica: 0,6-0,8 mm i < 0,043 mm. Uzorci su zatim isprani u ultračistoj vodi u cilju uklanjanja zaostalih onečišćenja, osušeni pri 60°C i pohranjeni u eksikator. Dio uzoraka je preveden u Fe(III)-modificirani oblik, a oznake uzoraka zeolita prije i poslije zasićivanja s cinkom i kadmijem prikazane su u tablici 3.1.

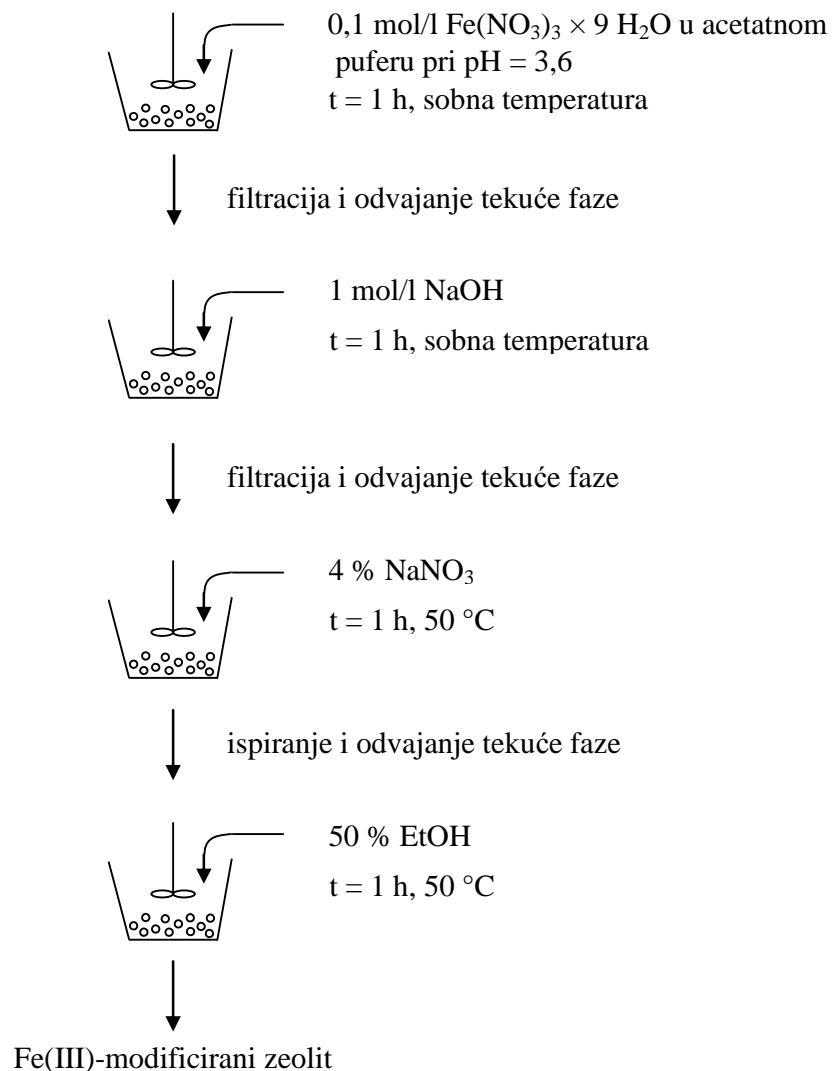
Tablica 3.1. Uzorci zeolita.

| Oznaka uzorka | Opis uzorka |
|---------------|---|
| PZ | prirodni zeolit, veličine čestica 0,6-0,8 mm |
| PZ1 | prirodni zeolit, veličine čestica < 0,043 mm |
| FeZ | Fe(III)-modificirani zeolit, veličine čestica 0,6-0,8 mm |
| FeZ1 | Fe(III)-modificirani zeolit, veličine čestica < 0,043 mm |
| PZZn | prirodni zeolit zasićen s cinkom, veličine čestica 0,6-0,8 mm |
| FeZZn | Fe(III)-modificirani zeolit zasićen s cinkom, veličine čestica 0,6-0,8 mm |
| PZCd | prirodni zeolit zasićen s kadmijem, veličine čestica 0,6-0,8 mm |
| FeZCd | Fe(III)-modificirani zeolit zasićen s kadmijem, veličine čestica 0,6-0,8 mm |

3.1.2. Priprava uzoraka Fe(III)-modificiranih zeolita

Modifikacija uzoraka prirodnih zeolita dviju veličina čestica, PZ i PZ1 izvedena je miješanjem 20,0 g prirodnih zeolita sa 100 ml svježije pripremljenom otopinom 0,1 mol/l $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \times 9 \text{H}_2\text{O}$ u acetatnom puferu pri pH = 3,6 tijekom 2 sata pri sobnoj temperaturi. Uzorci su filtrirani, te miješani još jedan sat s 90 ml 1 mol/l otopine NaOH. Nakon filtriranja uzorcima je dodano 50 ml 4%-tne otopine NaNO_3 i miješani su pri 50°C jedan sat. Zatim su uzorci zeolita isprani u ultračistoj vodi (do negativne reakcije na NO_3^-) te miješani još jedan sat s 50 ml 50%-tne otopine etanola pri 50°C. Nakon filtriranja, uzorci su sušeni 24 sata pri 40°C, a potom pohranjeni u eksikator¹⁸⁵.

Postupak kemijske modifikacije prirodnog zeolita prikazan je na slici 3.1.



Slika 3.1. Shematski prikaz provedbe kemijske modifikacije prirodnog zeolita.

3.2. Fizikalno-kemijska karakterizacija uzoraka zeolita

3.2.1. Kemijske metode i instrumente tehnike fizikalno-kemijske karakterizacije uzoraka zeolita

Kemijski sastav uzoraka zeolita određen je klasičnom kemijskom analizom alumosilikata i metodom atomske apsorpcijske spektroskopije na atomskom apsorpcijskom spektrofotometru (AAS) *Analytic Jena Spekol 300*¹⁸⁶.

Specifična adsorpcijska površina i udio volumena pora određene su porozimetrom *Micrometrics Gemini 2360 Surface Area Analyser*, uz otplinjavanje uzoraka tijekom 12 sati, pri 20°C.

Rendgenska difrakcijska analiza praškastog uzorka (engl. *X-Ray Powder Diffraction, XRPD*) izvedena je u svrhu određivanja kvalitativnog mineraloškog sastava uzoraka zeolita. Uzorci veće granulometrije usitnjeni su prije analize, a snimanje difraktograma provedeno je na uređaju “*Diffractometer Philips PW-1710*” refleksijskom tehnikom, korištenjem zakrivljenog grafitnog monokromatora i scintilacijskog brojača. Inteziteti difraktiranog monokromatskog $\text{CuK}\alpha$ rendgenskog zračenja ($\lambda=1,54178\text{\AA}$) mjereni su na sobnoj temperaturi u području $2\theta = 4 - 65^\circ$, brzinom snimanja $2\theta = 0,02^\circ$ u vremenu od 0,5 s. Rendgenska cijev je bila opterećena naponom od 40 kV i strujom od 30 mA, dok su prorezi za usmjeravanje primarnog i difraktiranog snopa bili 1° i 0,1 mm. Kvalitativna mineraloška analiza izvedena je korištenjem baze podataka *JCPDS – International Canter for Diffraction Data*.

Pretražna elektronska mikroskopija (engl. *Scanning Electronic Microscopy SEM*) u kombinaciji s *energijsko disperzivnom rendgenskom spektroskopijom* (engl. *Energy Dispersive X-Ray Spectroscopy*, EDXS, EDS ili EDX) uzoraka zeolita izvedena je na uređajima JEOL JSM-6610 i Zeiss Germany DSM 962. Uzorci zeolita analizirani pretražnom elektronskom mikroskopijom fiksirani su na sloj epoksi smole i napareni tankim slojem zlata ili ugljika.

Elektronska mikroskopija je izvedena pri povećanjima od 500 do 50 000 puta. Analiza SEM snimki je kombinirana s EDXS analizom na način da je semi-kvantitativna elementarna analiza provedena na odabranoj površini ili u točki SEM snimke. Kvalitativna identifikacija elemenata elektronskom difrakcijom izvršena je na osnovi $\text{K}\alpha$ energije zračenja elektrona karakterističnih za svaki element.

Infracrvena spektroskopija s Fouier-ovom transformacijom (engl. *Fourier transform infrared spectroscopy, FTIR*) izvedena je u cilju određivanja međumolekulskih interakcija u uzorcima zeolita. FTIR analiza provedena je korištenjem Thermo Nicoleta FTIR spektrometra 6 500 u rasponu valnih brojeva od 4 000 do 400 cm^{-1} . Uzorci su pripremljeni po standardnoj metodi KBr kuglica.

Termogravimetrijska analiza, TG/DTG izvedena je s ciljem određivanja toplinske stabilnosti uzoraka zeolita. Analiza uzoraka zeolita izvedena je na uređaju Perkin Elmer STA 6000. Uzorci su grijani pri temperaturi od 20 do 1 000°C u atmosferi zraka uz brzinu zagrijavanja od 10°C/min.

3.2.2. Kemijsko ponašanje Fe(III)-modificiranog zeolita u otopinama različitih pH

Ispitivanje kemijskog ponašanja u sustavu Fe(III)-modificirani zeolit - ultračista voda uključuje ispitivanje procesa hidrolize, te praćenje razaranja i otapanja zeolitne strukture.

Izvedba eksperimenta. Ispitivanje kemijskog ponašanja uzorka FeZ provedeno je u suspenziji FeZ - ultračista voda pri različitim početnim pH vrijednostima. Suspenzija je pripravljena miješanjem 5,0000 g uzorka FeZ, veličine čestica 0,6-0,8 mm s 500 ml ultračiste vode u zatvorenoj reakcijskoj posudi s dvostrukom stjenkom. Mjerenja su izvedena uz konstantne hidrodinamičke uvjete, uz brzinu vrtnje 200 min^{-1} i pri temperaturi od $20 \pm 1^\circ\text{C}$. Početna pH vrijednost ultračiste vode (pH = 5,08; 3,80; 2,85 i 1,71) namještena je dodatkom 0,1 mol/l HCl. Mjerenja pH vrijednosti suspenzija provedena su u odabranim vremenima u vremenskom intervalu 0-1440 minuta. U istim vremenima uzorkovano je 10 ml suspenzije koje su filtrirane, a u filtratu su određene koncentracije izmjenjivih kationa Na, K, Ca i Mg metodom ionske kromatografije, kao i koncentracije Si i Al metodom UV-ViS spektrofotometrije. Ukupan volumen svih uzorkovanih volumena suspenzije nije prelazio 5% od ukupnog volumena suspenzije.

3.2.3. Određivanje točke nultog naboja prirodnog i Fe(III)-modificiranog zeolita

Određivanje točke nultog naboja (pH_{pzc}) prirodnog i Fe(III)-modificiranog zeolita veličine čestica 0,6-0,8 mm, provedeno je šaržnim postupkom u vodenim otopinama KNO_3 , koncentracija 0,001 - 0,1 mol/l, kao pozadinskog elektrolita⁷⁹. Početna pH vrijednost svake otopine namještena je dodatkom 0,1 mol/l KOH ili 0,1 mol/l HNO_3 .

Izvedba eksperimenta. 0,1000 g svakog uzorka miješan je s 50 ml otopine KNO_3 različitih početnih koncentracija i pH vrijednosti ($\text{pH} = 2-12$) pri sobnoj temperaturi i uz brzinu vrtnje 200 min^{-1} . Nakon 24 sata, suspenzije su filtrirane, a u filtratima su određene pH vrijednosti.

3.3. Ispitivanje utjecaja eksperimentalnih uvjeta na ravnotežu vezivanja cinka i kadmija na uzorke prirodnog i Fe(III)-modificiranog zeolita

3.3.1. Utjecaj pH

Vezivanje cinka i kadmija na prirodnom i Fe(III)-modificiranom zeolitu, veličine čestica 0,6-0,8 mm, ispitano je šaržnim postupkom. Pripremljena vodena otopina cinka, koncentracije 3,052 mmol/l i kadmija, koncentracije 2,942 mmol/l podijeljena je u šest jednakih dijelova, a u svakoj je namješten početni pH u rasponu od $\text{pH} = 2 - 8$ dodatkom 0,1 mol/l HNO_3 ili 0,1 mol/l KOH.

Izvedba eksperimenta. 1,0000 g zeolita, prirodnog ili Fe(III)-modificiranog, veličine čestica 0,6 - 0,8 mm miješan je sa 100 ml pripremljene otopine cinka ili kadmija poznate početne pH vrijednosti (za cink $\text{pH}_0 = 2 - 7$, za kadmij $\text{pH}_0 = 2 - 8$). Suspenzije su miješane 48 h na laboratorijskoj tresilici uz brzinu vrtnje od $230-250 \text{ min}^{-1}$ pri 25°C . U odabranim vremenima u vremenskom intervalu 0-48 h, provedeno je mjerenje pH vrijednosti suspenzija. Nakon uravnoteženja suspenzije su filtrirane, a u filtratima su određene ostatne koncentracije cinka ili kadmija kompleksometrijskom metodom, kao i koncentracije Na, K, Ca i Mg iona metodom ionske kromatografije.

3.3.2. Utjecaj početne koncentracije metalnih iona i veličine čestica zeolita

Vezivanje cinka i kadmija iz vodenih otopina različitih početnih koncentracija na prirodnom i Fe(III)-modificiranom zeolitu, veličine čestica $<0,043 \text{ mm}$ i 0,6-0,8 mm provedeno je šaržnim postupkom u vremenu od 48 h sati pri sobnoj temperaturi i uz brzinu vrtnje od $230-250 \text{ min}^{-1}$.

Izvedba eksperimenta. 1,0000 g uzorka zeolita je miješan sa 100 ml vodene otopine cinka ili kadmija, početnih koncentracija u rasponu od 1,978 do 13,287 mmol Zn/l, odnosno 2,076 do 13,942 mmol Cd/l. Nakon uravnoteženja, suspenzije su filtrirane, a u

filtratu su određene koncentracije cinka i kadmija kompleksometrijskom titracijom i metodom ionske kromatografije, kao i koncentracije Na, K, Ca i Mg metodom ionske kromatografije. Ovim eksperimentom je određen i iskoristivi kapacitet zeolita.

3.3.3. Utjecaj S/L omjera

Vezivanje cinka i kadmija na prirodnom i Fe(III)-modificiranom zeolitu, veličine čestica 0,6-0,8 mm, ispitano je šaržnim postupkom pri različitim omjerima zeolit/vodena otopina cinka ili kadmija, S/L (engl. *solid/liquid*).

Izvedba eksperimenta. Ispitivanje vezivanja cinka provedeno je miješanjem odvagane mase PZ ili FeZ od 0,2500 do 12,0000 g (S/L = 2,5 - 120 g/l) sa 100 ml pripremljene vodene otopine cinka koncentracije 3,334 mmol/l. Ispitivanje vezivanja kadmija na PZ ili FeZ provedeno je miješanjem odvaganih masa zeolita, od 0,2500 do 10,0000 g (S/L = 2,5 - 100 g/l) sa 100 ml pripremljene vodene otopine kadmija koncentracije 2,968 mmol/l. Eksperimenti su provedeni u inkubatorskoj tresilici pri brzini vrtnje od 230-250 min⁻¹ i temperaturi od 25°C. Nakon 48 h suspenzije su filtrirane, a u filtratima određene koncentracije cinka ili kadmija kompleksometrijskom titracijom, pH i koncentracije Na, K, Ca i Mg metodom ionske kromatografije.

3.3.4. Utjecaj vremena kontakta – kinetika

Ispitivanje utjecaja vremena kontakta na vezivanje cinka iz otopina različitih početnih koncentracija ($c_0 = 5,647; 7,099; 8,727$ i $14,821$ mmol Zn/l) odnosno kadmija iz otopina različitih početnih koncentracija ($c_0 = 6,147; 7,705; 10,367$ i $14,510$ mmol Cd/l) na Fe(III)-modificiranom zeolitu veličine čestica 0,6-0,8 mm provedeno je šaržnim postupkom. Tijekom vremena u odabranim vremenima u vremenskim intervalima 0-1440 minuta određivan je pH suspenzija i koncentracija cinka odnosno kadmija u otopini kompleksometrijskom titracijom.

Izvedba eksperimenta. U staklenu čašu od 5 l stavljeno je 35,0000 g FeZ i 3,5 l otopine cinka ili kadmija poznate koncentracije, te miješano laboratorijskom miješalicom pri brzini vrtnje od 500-550 min⁻¹ i pri 25°C. U odabranim vremenima u vremenskom intervalu 0-1440 minuta uzorkuje se 15 ml suspenzije, filtrira, a u svim filtratima određena je koncentracija cinka, odnosno kadmija kao i pH vrijednost. Nakon uravnoteženja

određene su koncentracije Na, K, Ca i Mg metodom ionske kromatografije. Ukupan volumen svih uzorkovanih suspenzija iznosio je 6-7% od ukupnog volumena suspenzije. U cilju predviđanja količine vezanog cinka ili kadmija na FeZ, isti eksperiment je proveden pri početnoj koncentraciji otopine cinka od 11,553 mmol Zn/l odnosno otopine kadmija od 12,002 mmol Cd/l.

3.4. Metode i tehnike praćenja vezivanja cinka i kadmija na prirodnom i Fe(III)-modificiranom zeolitu

Praćenje vezivanja cinka i kadmija na prirodnom i Fe(III)-modificiranom zeolitu provedeno je određivanjem Cd, Zn, Na, K, Ca, Mg, Si i Al u vodenim otopinama. Pri tome su se koristile sljedeće metode i tehnike:

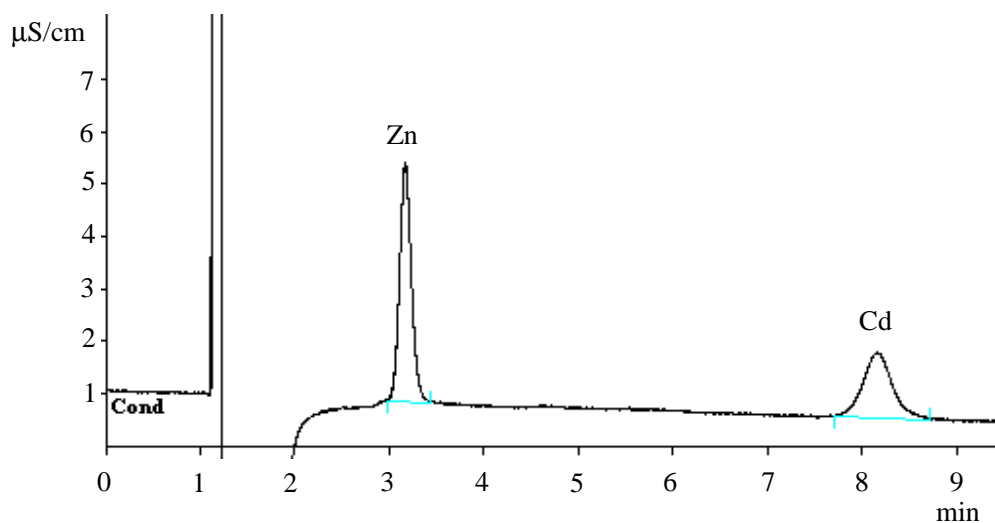
- metoda kompleksometrijske titracije, metoda ionske kromatografije - određivanje koncentracije Cd i Zn prije, tijekom i nakon provedbe procesa ionske izmjene
- elektrokemijska metoda - praćenje pH vrijednosti prije, tijekom i nakon provedbe procesa ionske izmjene
- metoda ionske kromatografije - određivanje koncentracije izmjenjivih kationa (Na, K, Ca i Mg) tijekom i nakon provedbe procesa ionske izmjene
- metoda spektrofotometrije u UV-Vis području - određivanje koncentracije silicija i aluminijska tijekom i nakon provedbe procesa ionske izmjene.

3.4.1. Određivanje koncentracije cinka i kadmija metodom kompleksometrijske titracije

Metodom kompleksometrijske titracije korištenjem titranta EDTA koncentracije 0,005 mol/l, određivanje koncentracije cinka provodi se pri pH=5-6 uz indikator 3,3-dimetilnaftidin, dok se uz indikator xylenol orange određuje koncentracija kadmija pri pH=6,75-6,80. Navedeni indikatori su selektivni za određivanje metala, jer pri navedenim pH vrijednostima ioni kalcija i magnezija ne interferiraju¹⁸⁷.

3.4.2. Određivanje koncentracije cinka i kadmija metodom ionske kromatografije

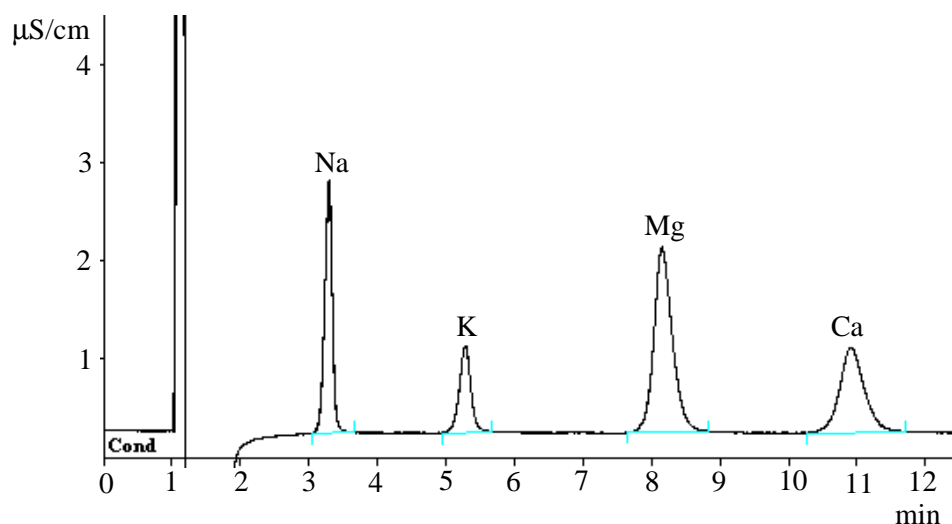
Određivanje koncentracije cinka i kadmija, provedeno je metodom ionske kromatografije na ionskom kromatografu Metrohm 761 Compact IC, uz detektor konduktometar. Mjerenje je izvedeno korištenjem kolone "Nucleosil 5SA " uz eluens (mobilna faza) sastava: 4 mmol/l tartarna kiselina i 0,5 mmol/l limunska kiselina uz dodatak 5 vol. % acetona u ultračistoj vodi. Električna provodnost eluensa je 550 $\mu\text{S}/\text{cm}$, a protok 1 ml/min. Kromatografskom analizom dobije se kromatogram (slika 3.2.) iz kojeg se očitavaju kvalitativne (vrijeme eluiranja) i kvantitativne veličine (površina ispod pika).



Slika 3.2. Primjer kromatograma određivanja cinka i kadmija.

3.4.3. Određivanje koncentracije izmjenjivih kationa Na, K, Ca i Mg metodom ionske kromatografije

Određivanje koncentracije izmjenjivih kationa, Na, K, Ca i Mg, provedeno je metodom ionske kromatografije na ionskom kromatografu Metrohm 761 Compact IC, uz detektor konduktometar. Mjerenje je izvedeno korištenjem kationske kolone "Cation Column Metrosep C2 250" uz eluens (mobilna faza) sastava: 4 mmol/l tartarna kiselina i 0,75 mmol/l dipikolinska kiselina uz dodatak 5 vol. % acetona u ultračistoj vodi. Električna provodnost eluensa je 700 $\mu\text{S}/\text{cm}$, a protok 1 ml/min. Primjer tipičnog kromatograma prikazan je na slici 3.3.



Slika 3.3. Primjer kromatograma određivanja izmjenjivih kationa.

3.4.4. Određivanje koncentracije silicija i aluminija metodom UV-Vis spektrofotometrije

Određivanje koncentracije silicija i aluminija izvedeno je metodom UV-Vis spektrofotometrije na UV-Vis spektrofotometru tipa Perkin Elmer - Lambda 201. Silicij je određivan u području vidljivog dijela spektra, pri valnim duljinama od 620 ili 820 nm s amonijevim molibdatom, a aluminij pri valnoj duljini od 525 nm uz aluminon¹⁸⁸.

3.5. Desorpcija cinka i kadmija iz zasićenih Fe(III)-modificiranih zeolita

Uzorak Fe(III)-modificiranog zeolita, veličine čestica 0,6-0,8 mm zasićen je otopinom cinka koncentracije $c_o(\text{Zn}) = 8,727 \text{ mmol/l}$ ili otopinom kadmija $c_o(\text{Cd}) = 10,376 \text{ mmol/l}$ šržnim postupkom prethodno opisanim ($S/L = 10 \text{ g/l}$, 25°C , 24 h). Nakon zasićivanja uzorci su isprani s ultračistom vodom, sušeni 24 sata pri 40°C , pohranjeni u eksikator i označeni kao FeZZn i FeZCd.

Desorpcija cinka i kadmija iz zasićenih Fe(III)-modificiranih zeolita u ultračistoj vodi različitih početnih pH vrijednosti

Desorpcija zasićenih FeZZn i FeZCd provedena je u ultračistoj vodi $pH_0 = 3 - 9$ namještenih dodatkom 0,1 mol/l HNO_3 ili 0,1 mol/l KOH. Radi usporedbe ista ispitivanja su provedena i s uzorkom PZ i FeZ.

Izvedba eksperimenta. 1,0000 g FeZZn i FeZCd miješa se sa 100 ml ultračiste vode različitih pH_0 u inkubatorskoj tresilici uz brzinu vrtnje od 230-250 min^{-1} i pri 25°C. Tijek procesa desorpcije praćen je određivanjem pH suspenzija u odabranim vremenima u vremenskom intervalu 0 - 48 h. Nakon provedene desorpcije, u filtratima su određene koncentracije cinka ili kadmija kompleksometrijski, a koncentracije izmjenjivih Na, K, Ca i Mg kationa metodom ionske kromatografije.

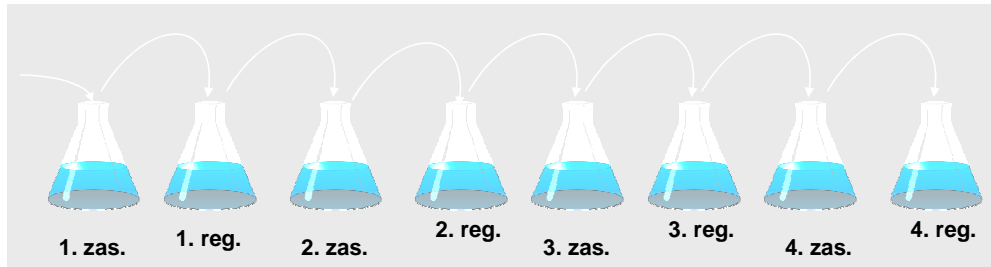
Desorpcija cinka i kadmija iz zasićenih Fe(III)-modificiranih zeolita u vodenim otopinama elektrolita

Desorpcija FeZZn i FeZCd je provedena u vodenim otopinama elektrolita, 0,1-5 mol/l NaCl, 0,1-5 mol/l $NaNO_3$ i 0,1-4 mol/l KCl bez namještanja početne pH vrijednosti.

Izvedba eksperimenta. 1,0000 g FeZZn i FeZCd miješa se sa 100 ml vodene otopine elektrolita u inkubatorskoj tresilici uz brzinu vrtnje od 230 - 250 min^{-1} pri 25°C. Tijek procesa desorpcije praćen je određivanjem pH suspenzija u vremenima u vremenskom intervalu 0-48 h. Nakon provedene desorpcije, određene su koncentracije cinka i kadmija kompleksometrijski, a koncentracije izmjenjivih Na, K, Ca i Mg kationa metodom ionske kromatografije.

3.6. Uzastopno zasićivanje i regeneracija Fe(III)-modificiranog zeolita

Ispitivanje uzastopnog zasićivanja i regeneracije Fe(III)-modificiranog zeolita veličine čestica 0,6-0,8 mm provedeno je u cilju određivanja mogućnosti višekratnog korištenja uzorka FeZ. Izvedena su četiri uzastopna ciklusa zasićivanja i regeneracije FeZ uzorka i shematski su prikazani na slici 3.4.



Slika 3.4. Shematski prikaz uzastopnih ciklusa zasićivanja i regeneracije FeZ uzorka.

Zasićivanje Fe(III)-modificiranog zeolita

Zasićivanje FeZ provedeno je vodenom otopinom cinka, $c_0(\text{Zn})=10,515$ mmol/l ili kadmija, $c_0(\text{Cd})=10,063$ mmol/l šaržnim postupkom.

Izvedba eksperimenta. 1,0000 g FeZ miješa se sa 100 ml pripremljene otopine cinka ili kadmija u inkubatorskoj tresilici uz brzinu vrtnje $230 - 250 \text{ min}^{-1}$ pri 25°C . Tijek procesa zasićivanja praćen je mjerenjem pH suspenzija u odabranim vremenima u vremenskom intervalu 0-48 h. Nakon provedenog procesa zasićivanja, suspenzije su filtrirane, a u filtratu su određene koncentracije cinka, odnosno kadmija kompleksometrijski. Zasićeni zeoliti su isprani tri puta u ultračistoj vodi, osušeni pri 40°C , te je izvagana masa suhih uzoraka označenih kao FeZZn i FeZCd.

Regeneracija zasićenih Fe(III)-modificiranih zeolita

Regeneracija FeZZn je provedena u vodenim otopinama elektrolita 5 mol/l NaCl, 3 mol/l NaNO_3 i 3 mol/l KCl, dok je regeneracija FeZCd provedena s 5 mol/l NaCl, 5 mol/l NaNO_3 i 4 mol/l KCl.

Izvedba eksperimenta. 1,0000 g zasićenog FeZ miješa se sa 100 ml vodene otopine elektrolita NaCl, NaNO_3 i KCl u inkubatorskoj tresilici uz brzinu vrtnje $230 - 250 \text{ min}^{-1}$ pri 25°C . Tijek procesa regeneracije praćen je mjerenjem pH suspenzija u vremenima u vremenskom intervalu 0 - 48 h. Nakon 48 h, suspenzija se filtrira, a u filtratu se određuje koncentracija desorbiranog cinka ili kadmija. Regenerirani zeolit se ispere tri puta s ultračistom vodom, osuši pri 40°C i izvaže. Postupak uzastopnog zasićivanja i regeneracije istog uzorka zeolita ponovljen je četiri puta (4 ciklusa zasićenja i 4 ciklusa regeneracije).

3.7. Obrada eksperimentalnih rezultata

3.7.1. Izračunavanje karakterističnih parametara šaržnog postupka

Količina vezanog cinka ili kadmija po jedinici mase zeolita, te stupanj vezivanja, izračunat je prema izrazima (3-1) i (3-2):

$$q_e = (c_o - c_e) \cdot \frac{V}{1000 \cdot m} \qquad q_t = (c_o - c_t) \cdot \frac{V}{1000 \cdot m} \qquad (3-1)$$

$$\alpha_e = \frac{c_o - c_e}{c_o} \cdot 100 \qquad (3-2)$$

gdje je:

q_e - ravnotežna količina metalnih iona na zeolitu, mmol/g

q_t - količina metalnih iona na zeolitu u vremenu t , mmol/g

c_o - početna koncentracija metalnih iona, mmol/l

c_e - ravnotežna koncentracija metalnih iona, mmol/l

c_t - koncentracija metalnih iona u vremenu t , mmol/l

V - volumen otopine, l

m - masa zeolita, g

α_e - ravnotežni stupanj vezivanja, %.

Količina desorbiranog cinka ili kadmija po jedinici mase zeolita, te stupanj desorpcije, izračunat je prema izrazima (3-3) i (3-4):

$$q_d = c_d \cdot \frac{V}{1000 \cdot m} \qquad (3-3)$$

$$\alpha_d = \frac{q_d}{q_e} \cdot 100 \qquad (3-4)$$

gdje je:

q_d - količina desorbiranih metalnih iona po gramu zeolita, mmol/g

c_d - koncentracija desorbiranih metalnih iona, mmol/l

α_d - ravnotežni stupanj desorpcije, %.

3.7.2. Obrada ravnotežnih rezultata

Ravnotežni eksperimentalni rezultati su obrađeni prema adsorpcijskim izotermama navedenim u općem dijelu. U tablici 3.2. dat je pregled korištenih jednadžbi modela, te njihovi parametri koji se izračunavaju.

Tablica 3.2. Jednadžbe izotermnih modela.

| Model | Nelinearni oblik | Linearni oblik | Linearna ovisnost | Parametri modela |
|----------------------|--|---|-------------------------------|------------------|
| Langmuir | $q_e = \frac{q K_L c_e}{1 + K_L c_e}$ | v. Tablica 2.5. | v. Tablica 2.5. | q, K_L |
| Freundlich | $q_e = K_F (c_e)^{1/n_F}$ | $\log q_e = \log K_F + \frac{1}{n_F} \log c_e$ | $\log q_e$ vs. $\log c_e$ | K_F, n_F |
| Temkin | $q_e = \frac{RT}{b} \ln(K_T c_e)$ | $q_e = \frac{RT}{b} \ln K_T + \frac{RT}{b} \ln c_e$ | q_e vs. c_e | b, K_T |
| Dubinin-Radushkevich | $q_e = q e^{(-K_D \varepsilon^2)}$ | $\ln q_e = \ln q - K_D \varepsilon^2$ | $\ln q_e$ vs. ε^2 | q, K_D |
| Sips | $q_e = \frac{q (K_S c_e)^\beta}{1 + (K_S c_e)^\beta}$ | - | - | q, K_S, β |
| Toth | $q_e = \frac{q K_t c_e}{\left[1 + (K_t c_e)^a\right]^a}$ | - | - | q, K_t, a |
| Hill | $q_e = \frac{q c_e^{n_H}}{K_H + c_e^{n_H}}$ | - | - | q, K_H, n_H |

Linearna regresijska analiza provedena je metodom najmanjih kvadrata korištenjem programskog alata MS Excela, a nelinearna regresijska analiza korištenjem programskog alata MathCAD 14. Opća formula algoritma za izračun parametara nelinearnom regresijskom analizom prikazana je izrazom:

$$\frac{d}{dy} \sum_{i=1}^i [x - y^2] = 0 \quad (3-5)$$

gdje je:

x – vrijednost dobivena eksperimentom

y – vrijednost izračunata iz modela

i – broj eksperimentalnih točaka.

Za procjenu slaganja eksperimentalnih rezultata s modelima korišteni su¹⁸⁹:

Linearni koeficijent korelacije:

$$R^2 = \frac{\left(\sum_{i=1}^i (x - \bar{x})(y - \bar{y}) \right)^2}{\left(\sum_{i=1}^i (x - \bar{x})^2 \sum_{i=1}^i (y - \bar{y})^2 \right)} \quad (3-6)$$

gdje je:

R^2 – linearni koeficijent korelacije

\bar{x} – srednja vrijednost dobivena eksperimentom

\bar{y} – srednja vrijednost izračunata iz modela.

Nelinearni koeficijent korelacije:

$$r^2 = \frac{\sum_{i=1}^i (y - \bar{x})^2}{\sum_{i=1}^i (x - \bar{x})^2} \quad (3-7)$$

gdje je:

r^2 - nelinearni koeficijent korelacije.

RMSE srednja kvadratna pogreška (engl. *root mean square error*)¹⁴⁷:

$$\text{RMSE} = \sqrt{\frac{1}{i-2} \sum_{i=1}^i (x - y)^2} \quad (3-8)$$

Male vrijednosti RMSE ukazuju na dobro slaganje eksperimentalnih rezultata prema modelu.

Hi-kvadrat test (χ^2 - test)

Hi-kvadrat test je statistički alat koji je potreban za procjenu najboljeg slaganja eksperimentalnih rezultata prema odabranom modelu. Mala vrijednost χ^2 - testa ukazuje na veliko slaganje eksperimentalno dobivenih i izračunatih parametara iz modela¹³⁸.

$$\chi^2 = \sum_{i=1}^i \frac{(x - y)^2}{y} . \quad (3-9)$$

3.7.3. Obrada kinetičkih rezultata

Kinetički eksperimentalni rezultati su obrađeni prema kinetičkim reakcijskim i difuzijskim modelima navedenim u općem dijelu. U tablici 3.3. dat je pregled korištenih jednadžbi modela, te parametri modela koji se izračunavaju. Linearna regresijska analiza provedena je metodom najmanjih kvadrata korištenjem programskog alata MS Excela, a nelinearna regresijska analiza korištenjem programskog alata MathCAD 14. Opća formula algoritma za izračun parametara nelinearnom regresijskom analizom prikazana je jednadžbom (3-5).

Tablica 3.3. Jednadžbe kinetičkih modela.

| Model | Nelinearni oblik | Linearni oblik | Linearna ovisnost | Parametri modela |
|------------------------------|--|---|---|---------------------------------|
| Lagergren | $q_t = q_e (1 - e^{-k_1 t})$ | $\log(q_e - q_t) = \log(q_e) - \frac{k_1}{2,303} t$ | $\log(q_e - q_t)$ vs. t | k_1 |
| Ho | $q_t = \frac{t}{1/k_2 q^2 + t/q}$ | v. Tablica 2.6. | v. Tablica 2.6. | q, k_2 |
| Difuzija kroz laminarni film | $q_t = q_e [1 - e^{(-k_{fd} t)}]$ | $\ln(1 - F) = -k_{fd} t$ | $\ln(1 - F)$ vs. t | k_{fd} |
| Dvostruko-eksponencijalni | $q_t = q - \frac{B_1}{m_z} e^{(-K_{B1} t)} - \frac{B_2}{m_z} e^{(-K_{B2} t)}$ | $\ln(q_e - q_t) = \ln \frac{B_2}{m_z} - K_{B2} t$ $\ln\left(q_e - q_t - \frac{B_2}{m_z} e^{(-K_{B2} t)}\right) = \ln \frac{B_1}{m_z} - K_{B1} t$ | $\ln(q_e - q_t)$ vs. t $\ln\left(q_e - q_t - \frac{B_2}{m_z} e^{(-K_{B2} t)}\right)$ vs. t | $B_1, B_2,$ K_{B1}, K_{B2} |
| Weber-Morris | - | $q_t = k_{WM} t^{\frac{1}{2}} + I$ | q_t vs. $t^{1/2}$ | k_{WM}, I |
| Bangham | $q_t = \frac{1}{m_z} \left[c_o - \frac{c_o}{10 \left(\frac{10 m_z}{2,303 V} \right)^{t^{\alpha_b}}} \right]$ | $\log \log \left(\frac{c_o}{c_o - m_z q_t} \right) = \log \left(\frac{k_b m_z}{2,303 V} \right) + \alpha_b \log t$ | $\log \log \left(\frac{c_o}{c_o - m_z q_t} \right)$ vs. t | k_b, α_b |
| Vermeulen | $F = \frac{q_t}{q_e} = \left[1 - e^{\left(-\frac{D_i \pi^2 t}{r_p^2} \right)} \right]^{\frac{1}{2}}$ | $\ln(1 - F^2) = -\frac{D_i \pi^2}{r_p^2} t$ | $\ln(1 - F^2)$ vs. t | D_i |

4. REZULTATI

4.1. Fizikalno-kemijska karakterizacija uzoraka zeolita

Rezultati kemijskog sastava i porozimetrijske analize uzoraka zeolita prikazani su u tablicama 4.1 i 4.2.

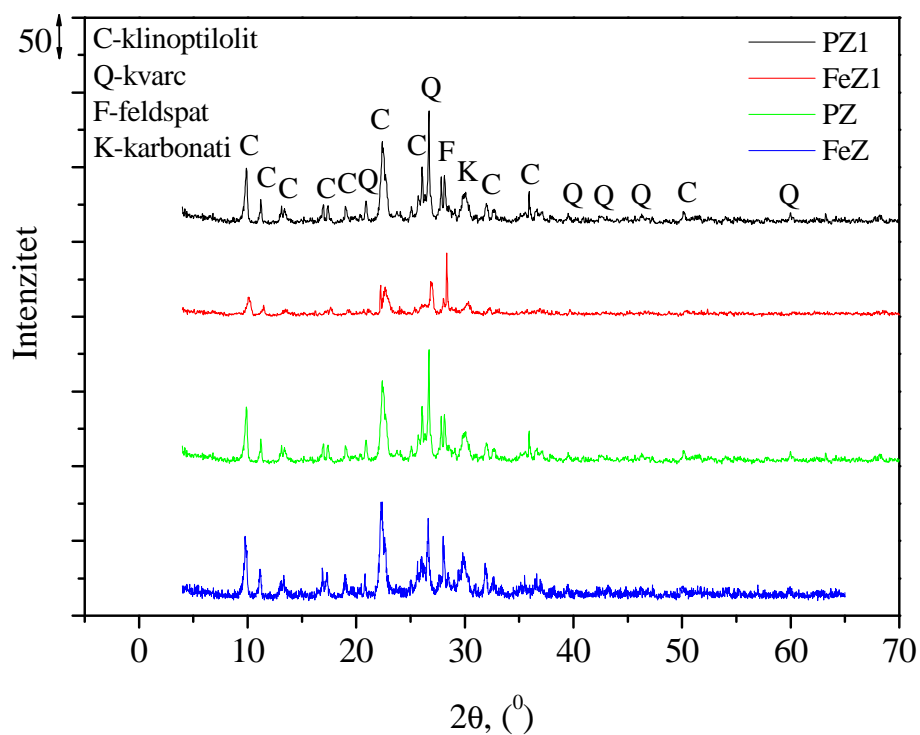
Tablica 4.1. Rezultati kemijskog sastava uzoraka zeolita.

| Komponenta mas. % | Uzorak | | | |
|--------------------------------|--------|-------|-------|-------|
| | PZ1 | PZ | FeZ1 | FeZ |
| SiO ₂ | 66,57 | 65,40 | 60,10 | 62,80 |
| Al ₂ O ₃ | 12,13 | 14,00 | 14,84 | 13,90 |
| Fe ₂ O ₃ | 2,30 | 2,16 | 3,36 | 2,22 |
| Na ₂ O | 1,27 | 1,50 | 3,73 | 3,68 |
| K ₂ O | 1,17 | 1,10 | 1,04 | 0,94 |
| CaO | 3,85 | 3,56 | 4,00 | 3,85 |
| MgO | 0,56 | 0,85 | 0,85 | 0,80 |
| TiO ₂ | 0,00 | 0,32 | 0,34 | 0,17 |
| Gubitak žarenjem | 11,05 | 11,09 | 11,81 | 11,56 |

Tablica 4.2. Rezultati specifične adsorpcijske površine te volumena i promjera pora uzoraka zeolita.

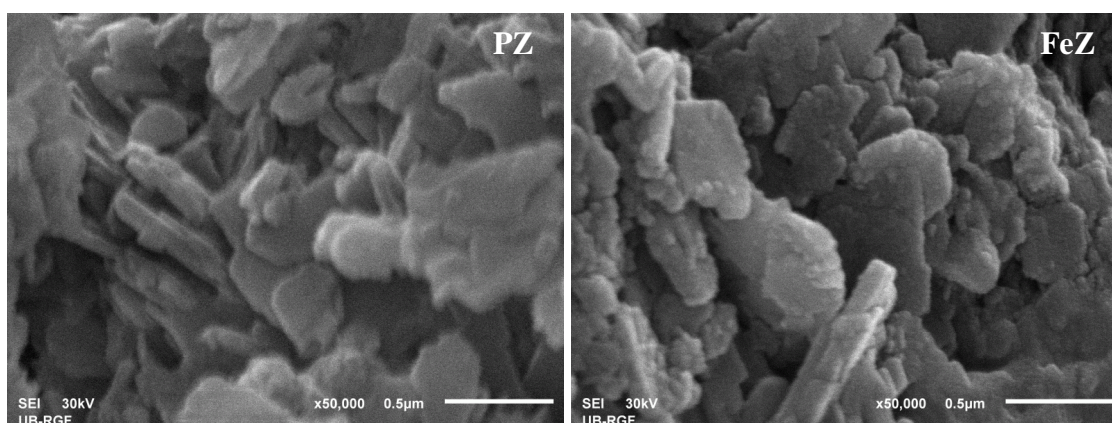
| Uzorak | BET površina m ² /g | Volumen pora cm ³ /g | Promjer pora nm |
|--------|-----------------------------------|------------------------------------|--------------------|
| PZ1 | 22,561 | 0,047 | 4,141 |
| PZ | 20,171 | 0,065 | 4,171 |
| FeZ1 | 25,705 | 0,114 | 4,144 |
| FeZ | 19,903 | 0,083 | 3,943 |

Rezultati kvalitativnog mineraloškog sastava uzoraka zeolita prikazani su na slici 4.1.

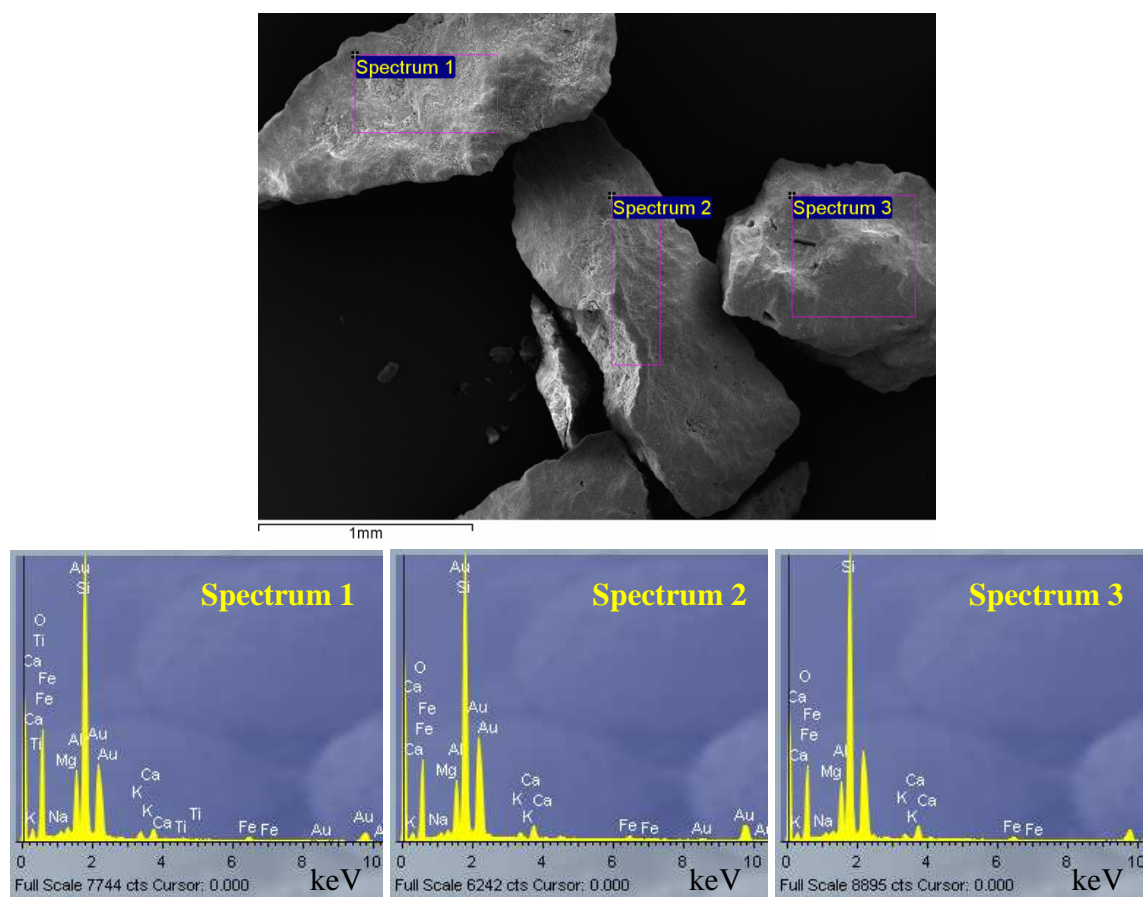


Slika 4.1. Difraktogrami rendgenske difrakcijske analize (XRPD) ispitivanih uzoraka zeolita.

SEM snimke i EDXS analize odabranih uzoraka zeolita prikazani su na slikama od 4.2. do 4.5 kao i odgovarajući rezultati semi-kvantitativnih EDXS analiza u tablicama od 4.3 do 4.5.



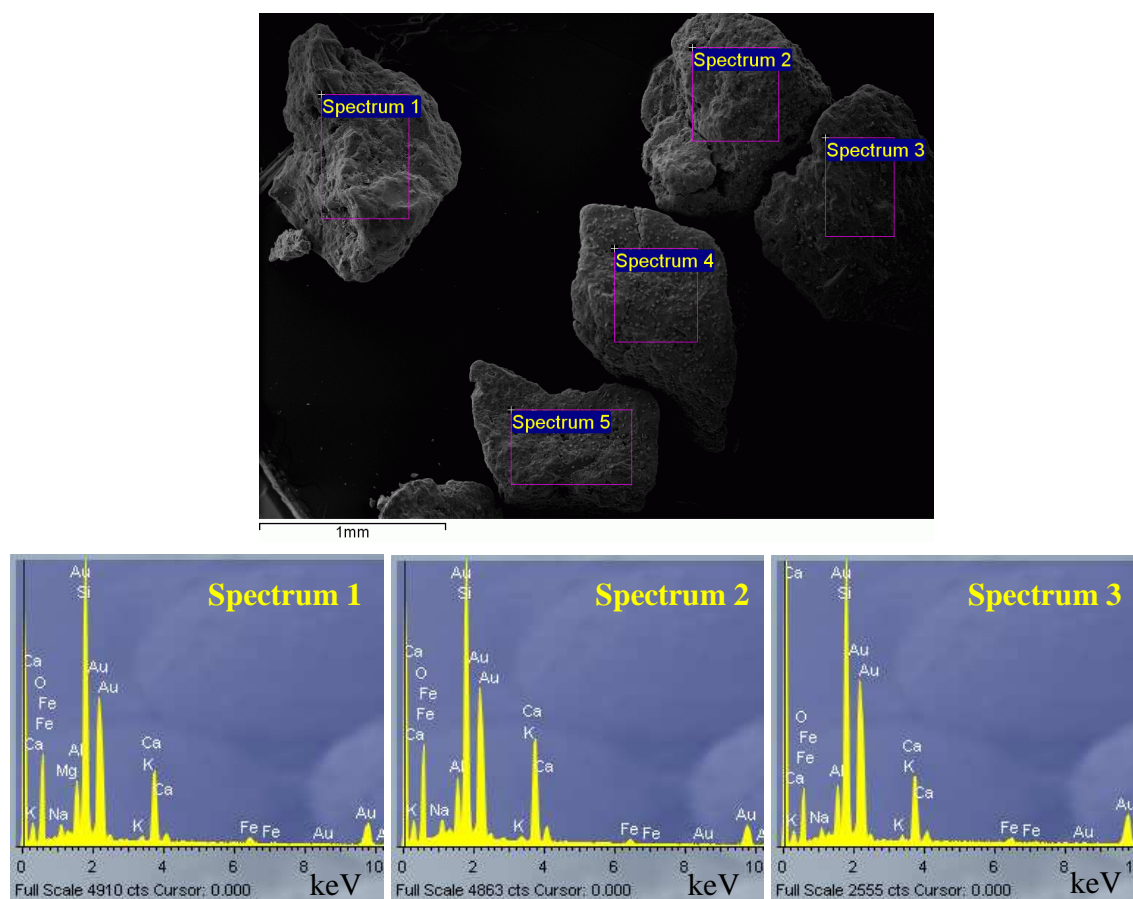
Slika 4.2. SEM snimke uzoraka zeolita pri uvećanju od 50 000 puta.



Slika 4.3. SEM snimka i EDXS spektrogrami za tri označene površine uzorka PZ.

Tablica 4.3. Rezultati semi-kvantitativne EDXS analize za tri označene površine uzorka PZ.

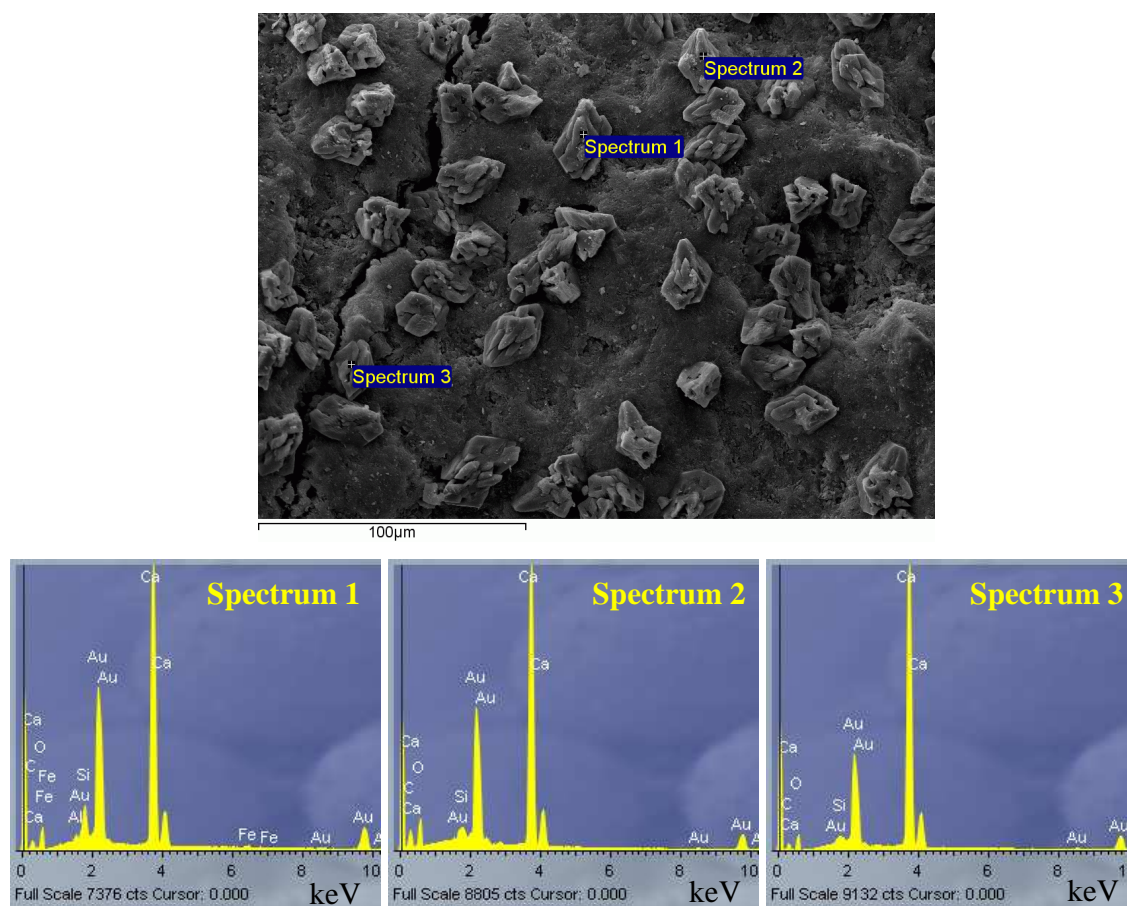
| Analiza | Element, mas. % | | | | | | | |
|--------------------|-----------------|------|------|------|------|-------|------|-------|
| | Na | K | Ca | Mg | Fe | Si | Al | O |
| Spectrum 1 | 0,95 | 1,44 | 2,31 | 0,89 | 2,07 | 35,02 | 7,15 | 49,63 |
| Spectrum 2 | 0,80 | 1,38 | 2,82 | 0,73 | 1,63 | 36,00 | 6,29 | 49,83 |
| Spectrum 3 | 0,82 | 0,99 | 3,04 | 0,65 | 1,64 | 36,59 | 6,23 | 50,05 |
| Srednja vrijednost | 0,86 | 1,27 | 2,72 | 0,76 | 1,78 | 35,87 | 6,56 | 49,84 |



Slika 4.4. SEM snimka i EDXS spektrogrami za tri označene površine uzorka FeZ.

Tablica 4.4. Rezultati semi-kvantitativne EDXS analize za pet označenih površina uzorka FeZ.

| Analiza | Element, mas. % | | | | | | | |
|--------------------|-----------------|------|-------|------|------|-------|------|-------|
| | Na | K | Ca | Mg | Fe | Si | Al | O |
| Spectrum 1 | 2,62 | 0,71 | 13,28 | 0,69 | 2,76 | 28,72 | 5,27 | 45,63 |
| Spectrum 2 | 2,90 | 0,59 | 18,40 | 0,42 | 1,83 | 26,53 | 5,06 | 44,27 |
| Spectrum 3 | 1,58 | 0,76 | 13,58 | 0,46 | 2,56 | 30,05 | 4,89 | 46,12 |
| Spectrum 4 | 2,25 | 0,75 | 18,47 | 0,60 | 1,67 | 26,98 | 4,83 | 44,46 |
| Spectrum 5 | 2,04 | 0,83 | 16,59 | 0,75 | 1,60 | 28,29 | 4,77 | 45,14 |
| Srednja vrijednost | 2,28 | 0,73 | 16,05 | 0,58 | 2,08 | 28,11 | 4,96 | 45,12 |

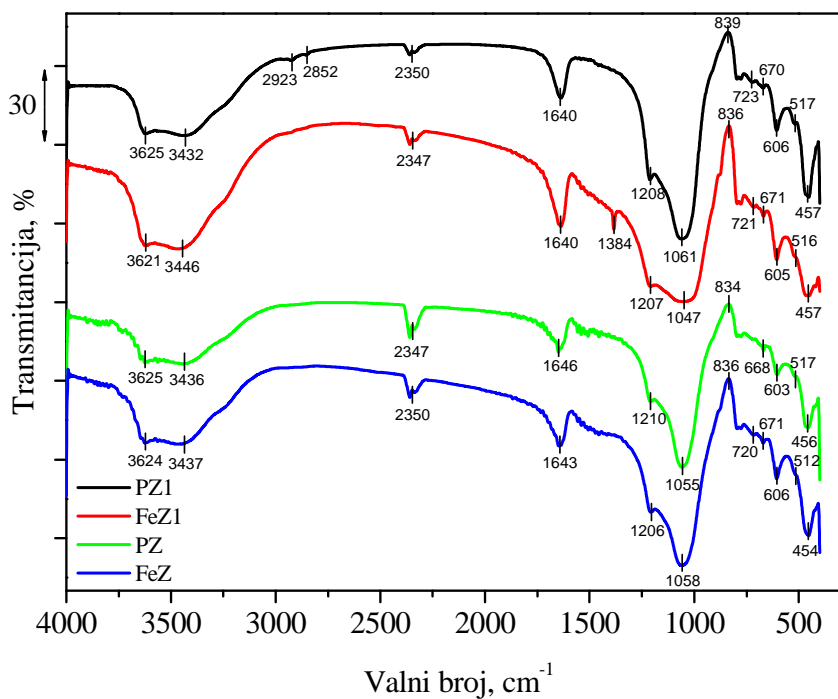


Slika 4.5. SEM snimka i EDXS spektrogrami za tri odabrane točke na površini uzorka FeZ.

Tablica 4.5. Rezultati semi-kvantitativne EDXS analize za tri odabrane točke na površini uzorka FeZ.

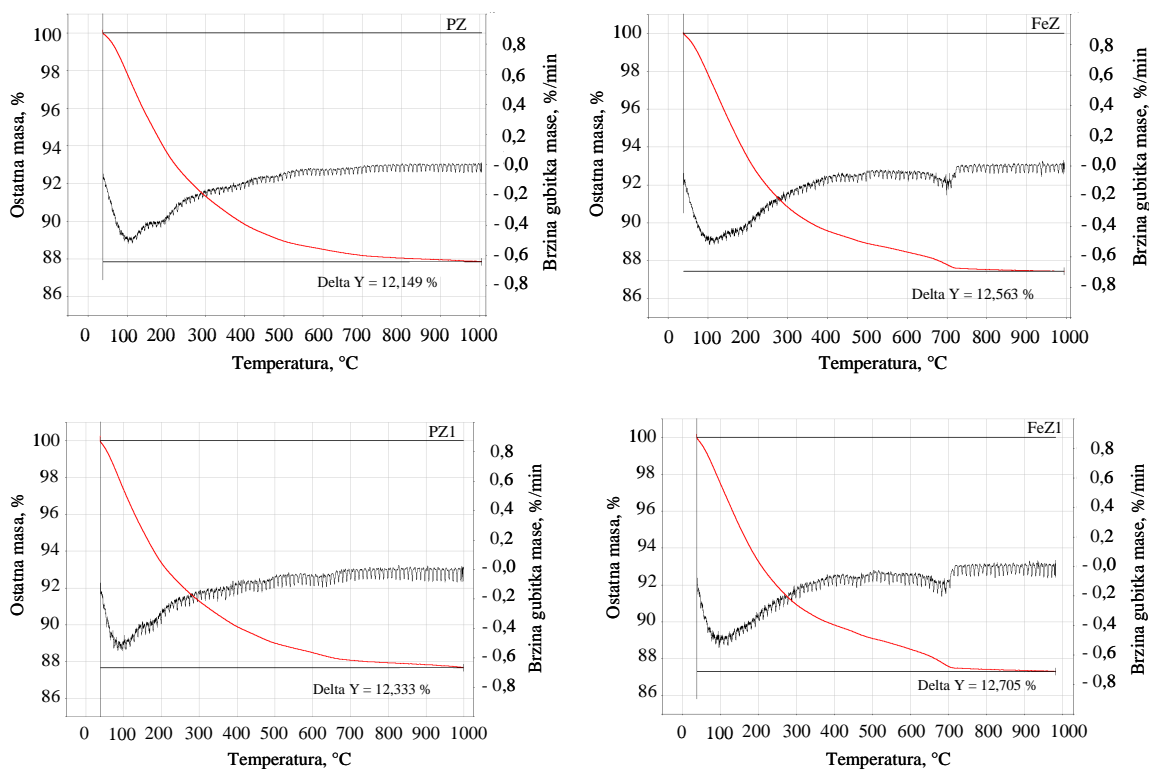
| Analiza | Element, mas. % | | | | | | | |
|--------------------|-----------------|------|-------|------|------|------|------|-------|
| | Na | K | Ca | Mg | Fe | Si | Al | O |
| Spectrum 1 | 0,00 | 0,00 | 62,32 | 0,32 | 1,13 | 4,27 | 0,80 | 31,15 |
| Spectrum 2 | 0,00 | 0,00 | 68,96 | 0,00 | 0,00 | 1,27 | 0,42 | 29,35 |
| Spectrum 3 | 0,00 | 0,00 | 70,45 | 0,00 | 0,00 | 0,67 | 0,00 | 28,88 |
| Srednja vrijednost | 0,00 | 0,00 | 67,25 | 0,11 | 0,38 | 2,07 | 0,41 | 29,79 |

Rezultati snimanja infracrvenih spektara uzorka zeolita prikazani su na slici 4.6.



Slika 4.6. FTIR spektrogrami uzoraka zeolita.

Rezultati TG i DTG uzoraka zeolita prikazani su na slici 4.7.



Slika 4.7. TG i DTG uzoraka zeolita.

Rezultati određivanja točke nultog naboja uzoraka PZ i FeZ prikazani su u tablicama 4.6 i 4.7.

Tablica 4.6. Rezultati određivanja točke nultog naboja uzorka PZ.

| c(KNO ₃) = 0,1 mol/l | | c(KNO ₃) = 0,01 mol/l | | c(KNO ₃) = 0,001 mol/l | |
|----------------------------------|-----------------|-----------------------------------|-----------------|------------------------------------|-----------------|
| pH _o | pH _e | pH _o | pH _e | pH _o | pH _e |
| 2,06 | 2,19 | 2,04 | 2,07 | 2,07 | 2,22 |
| 3,07 | 3,25 | 2,99 | 3,09 | 3,08 | 3,23 |
| 3,88 | 4,40 | 3,93 | 4,76 | 3,88 | 4,20 |
| 4,99 | 5,61 | 4,95 | 6,20 | 4,97 | 5,20 |
| 5,70 | 6,01 | 5,71 | 6,25 | 5,80 | 5,70 |
| 6,18 | 6,13 | 6,34 | 6,30 | 6,36 | 6,18 |
| 6,90 | 6,44 | 6,95 | 6,44 | 6,88 | 6,43 |
| 7,07 | 6,34 | 7,03 | 6,47 | 7,09 | 6,62 |
| 7,45 | 6,32 | 7,54 | 6,61 | 7,58 | 6,67 |
| 8,26 | 6,40 | 8,27 | 6,62 | 8,28 | 6,71 |
| 9,11 | 6,53 | 9,14 | 6,62 | 9,02 | 6,80 |
| 10,07 | 7,05 | 10,04 | 6,99 | 10,16 | 7,80 |
| 11,08 | 10,48 | 11,06 | 10,48 | 11,05 | 10,52 |
| 12,10 | 11,93 | 12,03 | 11,95 | 12,01 | 11,80 |

Tablica 4.7. Rezultati određivanja točke nultog naboja uzorka FeZ.

| c(KNO ₃) = 0,1 mol/l | | c(KNO ₃) = 0,01 mol/l | | c(KNO ₃) = 0,001 mol/l | |
|----------------------------------|-----------------|-----------------------------------|-----------------|------------------------------------|-----------------|
| pH _o | pH _e | pH _o | pH _e | pH _o | pH _e |
| 2,04 | 2,12 | 2,05 | 2,30 | 2,03 | 2,12 |
| 3,09 | 5,99 | 3,09 | 6,36 | 3,04 | 6,36 |
| 3,92 | 9,13 | 3,89 | 7,92 | 3,89 | 9,68 |
| 4,99 | 9,42 | 4,94 | 8,65 | 4,92 | 9,89 |
| 5,81 | 9,47 | 5,86 | 9,21 | 5,82 | 9,94 |
| 6,35 | 9,40 | 6,32 | 9,32 | 6,36 | 9,96 |
| 6,90 | 9,64 | 6,89 | 9,22 | 6,92 | 10,02 |
| 7,09 | 9,62 | 7,09 | 9,57 | 7,10 | 10,02 |
| 7,57 | 9,68 | 7,57 | 9,56 | 7,57 | 10,07 |
| 8,29 | 9,62 | 8,20 | 9,37 | 8,24 | 10,10 |
| 9,15 | 9,62 | 9,16 | 8,96 | 9,18 | 10,05 |
| 10,09 | 9,89 | 10,01 | 9,50 | 10,05 | 10,04 |
| 11,01 | 10,62 | 11,00 | 10,63 | 11,10 | 10,64 |
| 12,01 | 11,86 | 12,01 | 11,80 | 12,03 | 11,68 |

Rezultati kontinuiranog praćenja pH vrijednosti uzorka FeZ i koncentracija Na, K, Ca, Mg, Si i Al u otopinama ultračiste vode različitih početnih pH vrijednosti u suspenzijama tijekom 24 sata prikazane su u tablicama 4.8 i 4.9.

Tablica 4.8. Rezultati vremenske promijene pH vrijednosti tijekom kontakta uzorka FeZ u otopinama ultračiste vode različitih početnih pH vrijednosti.

| t, min | pH _o = 1,71 | pH _o = 2,85 | pH _o = 3,80 | pH _o = 5,08 |
|--------|------------------------|------------------------|------------------------|------------------------|
| | pH | | | |
| 1 | 1,71 | 2,85 | 4,02 | 7,60 |
| 2 | 1,72 | 2,84 | 5,19 | 8,43 |
| 4 | 1,72 | 2,86 | 5,99 | 8,86 |
| 6 | 1,73 | 2,92 | 8,30 | 9,00 |
| 10 | 1,73 | 2,96 | 9,04 | 9,15 |
| 14 | 1,74 | 3,09 | 9,17 | 9,31 |
| 20 | 1,75 | 3,29 | 9,35 | 9,60 |
| 30 | 1,75 | 3,72 | 9,52 | 9,54 |
| 40 | 1,76 | 5,12 | 9,73 | 9,65 |
| 50 | 1,76 | 5,67 | 9,82 | 9,69 |
| 60 | 1,77 | 5,94 | 9,89 | 9,78 |
| 80 | 1,77 | 6,12 | 9,93 | 9,82 |
| 110 | 1,78 | 6,25 | 10,04 | 9,92 |
| 120 | 1,78 | 6,62 | 10,09 | 10,31 |
| 210 | 1,79 | 6,70 | 10,17 | 10,37 |
| 300 | 1,80 | 7,31 | 10,23 | 10,42 |
| 1260 | 1,88 | 8,29 | 10,14 | 10,40 |
| 1320 | 1,88 | 8,98 | 10,17 | 10,46 |
| 1380 | 1,88 | 9,03 | 10,32 | 10,48 |
| 1440 | 1,88 | 9,05 | 10,36 | 10,46 |

Tablica 4.9. Rezultati vremenske promijene koncentracija Na, K, Ca, Mg, Si i Al tijekom kontakta uzoraka FeZ u otopinama ultračiste vode različitih početnih pH vrijednosti.

| pH ₀ = 1,71 | | | | | | |
|------------------------|--------------|-------------|--------------|--------------|--------------|--------------|
| t min | Na mmol/l | K mmol/l | Ca mmol/l | Mg mmol/l | Si mmol/l | Al mmol/l |
| 10 | 1,188 | 0,000 | 0,702 | 0,139 | 0,018 | 0,053 |
| 20 | 1,770 | 0,000 | 0,792 | 0,233 | 0,073 | 0,086 |
| 90 | 2,898 | 0,000 | 0,820 | 0,287 | 0,065 | 0,210 |
| 210 | 3,353 | 0,077 | 0,813 | 0,327 | 0,097 | 0,359 |
| 300 | 3,176 | 0,096 | 0,807 | 0,325 | 0,100 | 0,388 |
| 1440 | 3,587 | 0,126 | 0,723 | 0,434 | 0,118 | 0,488 |
| pH ₀ = 2,85 | | | | | | |
| 10 | 0,368 | 0,000 | 0,233 | 0,035 | 0,009 | 0,023 |
| 20 | 0,525 | 0,000 | 0,221 | 0,038 | 0,000 | 0,014 |
| 90 | 1,035 | 0,000 | 0,296 | 0,045 | 0,015 | 0,017 |
| 210 | 1,447 | 0,000 | 0,255 | 0,078 | 0,032 | 0,020 |
| 300 | 1,868 | 0,044 | 0,215 | 0,102 | 0,072 | 0,033 |
| 1440 | 2,481 | 0,046 | 0,229 | 0,171 | 0,117 | 0,034 |
| pH ₀ = 3,80 | | | | | | |
| 10 | 0,244 | 0,000 | 0,072 | 0,000 | 0,005 | 0,010 |
| 20 | 0,327 | 0,000 | 0,097 | 0,000 | 0,064 | 0,015 |
| 90 | 0,701 | 0,000 | 0,182 | 0,057 | 0,053 | 0,037 |
| 210 | 0,969 | 0,000 | 0,198 | 0,042 | 0,052 | 0,038 |
| 300 | 1,194 | 0,052 | 0,145 | 0,040 | 0,053 | 0,043 |
| 1440 | 1,711 | 0,031 | 0,099 | 0,087 | 0,105 | 0,043 |
| pH ₀ = 5,08 | | | | | | |
| 10 | 0,157 | 0,000 | 0,054 | 0,000 | 0,000 | 0,017 |
| 20 | 0,229 | 0,000 | 0,059 | 0,000 | 0,009 | 0,010 |
| 90 | 0,528 | 0,000 | 0,104 | 0,000 | 0,018 | 0,011 |
| 210 | 0,680 | 0,000 | 0,053 | 0,000 | 0,014 | 0,010 |
| 300 | 0,811 | 0,000 | 0,080 | 0,000 | 0,019 | 0,013 |
| 1440 | 1,098 | 0,000 | 0,101 | 0,024 | 0,102 | 0,012 |

4.2. Rezultati ispitivanja eksperimentalnih uvjeta na vezivanje cinka i kadmija na uzorke prirodnog i Fe(III)-modificiranog zeolita

4.2.1. Utjecaj pH

Rezultati utjecaja pH vrijednosti otopina cinka i kadmija na vezivanje cinka ili kadmija na uzorke zeolita prikazani su u tablicama od 4.10. do 4.13.

Tablica 4.10. Rezultati ispitivanja utjecaja početne pH vrijednosti otopine cinka početne koncentracije $c_0 = 3,053$ mmol Zn/l na vremensku promjenu pH suspenzije i ravnotežnu koncentraciju cinka u otopini za uzorke PZ i FeZ.

| PZ | | | | | |
|----------------------------|-------------------|-------------------|--------------------|--------------------|--------------------------|
| pH _{vrijeme, min} | | | | | c _e mmol/l |
| pH ₀ | pH ₁₂₀ | pH ₄₈₀ | pH ₁₄₄₀ | pH ₂₈₈₀ | |
| 2,14 | 2,39 | 2,43 | 2,47 | 2,50 | 2,557 |
| 3,05 | 3,78 | 3,90 | 4,06 | 4,56 | 2,339 |
| 4,04 | 5,43 | 5,52 | 5,76 | 5,90 | 2,148 |
| 5,07 | 5,64 | 5,68 | 6,00 | 6,34 | 2,089 |
| 6,01 | 5,76 | 5,77 | 6,04 | 6,44 | 1,975 |
| 7,04 | 5,73 | 5,92 | 6,06 | 6,71 | 1,336 |
| FeZ | | | | | |
| pH _{vrijeme, min} | | | | | c _e mmol/l |
| pH ₀ | pH ₁₂₀ | pH ₄₈₀ | pH ₁₄₄₀ | pH ₂₈₈₀ | |
| 2,14 | 3,09 | 3,17 | 3,27 | 3,19 | 2,200 |
| 3,05 | 6,19 | 6,60 | 6,57 | 6,52 | 0,514 |
| 4,04 | 6,24 | 6,61 | 6,59 | 6,70 | 0,315 |
| 5,07 | 6,33 | 6,47 | 6,57 | 6,53 | 0,395 |
| 6,01 | 6,15 | 6,53 | 6,54 | 6,51 | 0,303 |
| 7,04 | 6,54 | 6,56 | 6,60 | 6,83 | 0,000 |

Tablica 4.11. Rezultati ispitivanja utjecaja početne pH vrijednosti otopine kadmija početne koncentracije $c_0 = 2,968$ mmol Cd/l na vremensku promjenu pH suspenzije i ravnotežnu koncentraciju kadmija u otopini za uzorke PZ i FeZ.

| PZ | | | | | | |
|-----------------------------|------------------|-------------------|-------------------|--------------------|--------------------|--------------------------|
| pH _{vrijeme} , min | | | | | | c _e mmol/l |
| pH ₀ | pH ₆₀ | pH ₁₂₀ | pH ₄₈₀ | pH ₁₄₄₀ | pH ₂₈₈₀ | |
| 2,17 | 2,41 | 2,42 | 2,27 | 2,45 | 2,48 | 2,837 |
| 3,01 | 3,43 | 3,59 | 3,50 | 3,67 | 4,11 | 2,440 |
| 4,15 | 4,80 | 4,92 | 4,86 | 4,92 | 5,30 | 2,361 |
| 5,12 | 5,28 | 5,20 | 5,19 | 5,25 | 5,53 | 2,300 |
| 6,09 | 5,78 | 5,53 | 5,52 | 5,55 | 5,79 | 2,340 |
| 7,25 | 5,79 | 5,55 | 5,48 | 5,55 | 5,80 | 2,335 |
| 8,07 | 6,83 | 6,35 | 6,09 | 6,15 | 6,13 | 2,132 |
| FeZ | | | | | | |
| pH _{vrijeme} , min | | | | | | c _e mmol/l |
| pH ₀ | pH ₆₀ | pH ₁₂₀ | pH ₄₈₀ | pH ₁₄₄₀ | pH ₂₈₈₀ | |
| 2,17 | 2,64 | 2,90 | 2,97 | 3,02 | 3,12 | 2,405 |
| 3,01 | 5,44 | 5,54 | 6,27 | 6,31 | 6,18 | 0,982 |
| 4,15 | 5,97 | 5,94 | 6,39 | 6,38 | 6,37 | 0,726 |
| 5,12 | 7,04 | 6,07 | 6,44 | 6,44 | 6,34 | 0,664 |
| 6,09 | 7,21 | 6,41 | 6,48 | 6,48 | 6,38 | 0,686 |
| 7,25 | 7,21 | 6,44 | 6,50 | 6,54 | 6,41 | 0,686 |
| 8,07 | 7,32 | 6,57 | 6,50 | 6,58 | 6,25 | 0,587 |

Tablica 4.12. Rezultati koncentracija Na, K, Ca i Mg nakon uravnoteženja PZ i FeZ uzoraka zeolita u otopinama cinka različitih početnih pH vrijednosti.

| pH ₀ | PZ | | | | FeZ | | | |
|-----------------|--------------|-------------|--------------|--------------|--------------|-------------|--------------|--------------|
| | Na mmol/l | K mmol/l | Ca mmol/l | Mg mmol/l | Na mmol/l | K mmol/l | Ca mmol/l | Mg mmol/l |
| 2,14 | 1,099 | 0,142 | 0,897 | 0,385 | 5,171 | 0,064 | 0,876 | 0,482 |
| 3,05 | 0,616 | 0,054 | 0,438 | 0,243 | 4,573 | 0,036 | 0,675 | 0,260 |
| 4,04 | 0,551 | 0,048 | 0,378 | 0,207 | 4,375 | 0,025 | 0,686 | 0,234 |
| 5,07 | 0,570 | 0,043 | 0,343 | 0,196 | 4,733 | 0,027 | 0,508 | 0,230 |
| 6,01 | 1,245 | 0,663 | 0,912 | 0,309 | 5,689 | 0,425 | 1,055 | 0,295 |
| 7,04 | 1,044 | 0,379 | 0,672 | 0,254 | 5,131 | 0,226 | 0,841 | 0,305 |

Tablica 4.13. Rezultati koncentracija Na, K, Ca i Mg nakon uravnoteženja PZ i FeZ uzoraka zeolita u otopinama kadmija različitih početnih pH vrijednosti.

| pH ₀ | PZ | | | | FeZ | | | |
|-----------------|--------------|-------------|--------------|--------------|--------------|-------------|--------------|--------------|
| | Na mmol/l | K mmol/l | Ca mmol/l | Mg mmol/l | Na mmol/l | K mmol/l | Ca mmol/l | Mg mmol/l |
| 2,17 | 1,079 | 0,125 | 0,904 | 0,392 | 6,291 | 0,000 | 0,790 | 0,453 |
| 3,01 | 0,668 | 0,061 | 0,461 | 0,202 | 5,025 | 0,008 | 0,000 | 0,233 |
| 4,15 | 0,598 | 0,048 | 0,332 | 0,132 | 4,787 | 0,029 | 0,068 | 0,211 |
| 5,12 | 0,561 | 0,045 | 0,311 | 0,121 | 4,609 | 0,019 | 0,000 | 0,203 |
| 6,09 | 0,822 | 0,055 | 0,353 | 0,126 | 4,752 | 0,037 | 0,000 | 0,222 |
| 7,25 | 0,618 | 0,062 | 0,345 | 0,130 | 4,562 | 0,023 | 0,079 | 0,202 |
| 8,07 | 0,701 | 0,081 | 0,389 | 0,136 | 4,554 | 0,066 | 0,000 | 0,199 |

4.2.2. Utjecaj početne koncentracije metalnih iona i veličine čestica zeolita

Rezultati utjecaja početne koncentracije otopine cinka ili kadmija i veličine čestica uzoraka zeolita prikazani su u tablicama od 4.14 - 4.17.

Tablica 4.14. Rezultati c_e , q_e , pH₀ i pH_e za vezivanje cinka na uzorcima zeolita iz otopina cinka različitih početnih koncentracija.

| c_o mmol/l | c_e mmol/l | q_e mmol/g | pH ₀ | pH _e |
|-----------------|-----------------|-----------------|-----------------|-----------------|
| PZ | | | | |
| 1,978 | 1,421 | 0,056 | 6,70 | 6,76 |
| 4,030 | 3,230 | 0,080 | 6,33 | 6,44 |
| 6,207 | 5,270 | 0,094 | 6,13 | 6,26 |
| 8,051 | 7,054 | 0,100 | 6,05 | 6,10 |
| 10,246 | 9,176 | 0,107 | 5,92 | 6,13 |
| 12,371 | 11,271 | 0,110 | 5,64 | 6,08 |
| PZ1 | | | | |
| 2,331 | 1,498 | 0,083 | 5,99 | 6,49 |
| 4,262 | 3,224 | 0,104 | 5,57 | 6,39 |
| 6,850 | 5,628 | 0,122 | 5,28 | 6,33 |
| 8,649 | 7,458 | 0,119 | 5,59 | 6,37 |
| 10,624 | 9,316 | 0,131 | 6,34 | 6,31 |
| 13,287 | 11,966 | 0,132 | 5,59 | 6,36 |

nastavak tablice 4.14.

| FeZ | | | | |
|--------|-------|-------|------|------|
| 1,978 | 0,115 | 0,186 | 6,70 | 7,57 |
| 4,030 | 0,742 | 0,329 | 6,33 | 7,07 |
| 6,207 | 2,252 | 0,395 | 6,13 | 6,82 |
| 8,051 | 4,065 | 0,399 | 6,05 | 6,62 |
| 10,246 | 6,055 | 0,419 | 5,92 | 6,62 |
| 12,371 | 8,044 | 0,433 | 5,64 | 6,60 |
| FeZ1 | | | | |
| 2,331 | 0,028 | 0,230 | 5,99 | 7,99 |
| 4,262 | 0,648 | 0,361 | 5,57 | 7,28 |
| 6,850 | 2,507 | 0,434 | 5,28 | 6,92 |
| 8,649 | 4,177 | 0,447 | 5,59 | 6,79 |
| 10,624 | 6,094 | 0,453 | 6,34 | 6,72 |
| 13,287 | 8,716 | 0,457 | 5,59 | 6,65 |

Tablica 4.15. Rezultati c_e , q_e , pH_o i pH_e za vezivanje kadmija na uzorcima zeolita iz otopina kadmija različitih početnih koncentracija.

| c_o mmol/l | c_e mmol/l | q_e mmol/g | pH_o | pH_e |
|-----------------|-----------------|-----------------|--------|--------|
| PZ | | | | |
| 2,076 | 1,790 | 0,064 | 6,84 | 6,06 |
| 4,024 | 3,644 | 0,084 | 6,52 | 5,86 |
| 5,988 | 5,556 | 0,096 | 5,78 | 5,83 |
| 8,084 | 7,610 | 0,108 | 5,57 | 5,95 |
| 9,940 | 9,456 | 0,112 | 5,67 | 5,83 |
| 11,967 | 11,454 | 0,117 | 5,52 | 5,83 |
| 13,942 | 13,450 | 0,118 | 5,77 | 5,82 |
| PZ1 | | | | |
| 2,076 | 1,924 | 0,068 | 6,84 | 6,30 |
| 4,024 | 3,829 | 0,088 | 6,52 | 5,91 |
| 5,988 | 5,792 | 0,095 | 5,78 | 6,03 |
| 8,084 | 7,883 | 0,099 | 5,57 | 5,95 |
| 9,940 | 9,743 | 0,101 | 5,67 | 5,90 |
| 11,967 | 11,770 | 0,104 | 5,52 | 5,66 |
| 13,942 | 13,749 | 0,107 | 5,77 | 5,59 |

nastavak tablice 4.15.

| FeZ | | | | |
|--------|--------|-------|------|------|
| 2,076 | 0,376 | 0,185 | 6,84 | 6,55 |
| 4,024 | 1,512 | 0,292 | 6,52 | 6,08 |
| 5,988 | 3,237 | 0,328 | 5,78 | 6,17 |
| 8,084 | 5,146 | 0,356 | 5,57 | 5,82 |
| 9,940 | 6,972 | 0,367 | 5,67 | 5,71 |
| 11,967 | 8,933 | 0,384 | 5,52 | 5,98 |
| 13,942 | 10,961 | 0,381 | 5,77 | 5,79 |
| FeZ1 | | | | |
| 2,076 | 0,165 | 0,204 | 6,84 | 6,96 |
| 4,024 | 1,151 | 0,327 | 6,52 | 6,15 |
| 5,988 | 2,879 | 0,368 | 5,78 | 6,05 |
| 8,084 | 4,752 | 0,402 | 5,57 | 5,90 |
| 9,940 | 6,670 | 0,422 | 5,67 | 5,84 |
| 11,967 | 8,580 | 0,429 | 5,52 | 5,88 |
| 13,942 | 10,572 | 0,434 | 5,77 | 5,85 |

Tablica 4.16. Rezultati koncentracija Na, K, Ca i Mg nakon uravnoteženja uzoraka zeolita u otopinama cinka različitih početnih koncentracija.

| c ₀ mmol/l | PZ1 | | | | FeZ1 | | | |
|--------------------------|--------------|-------------|--------------|--------------|--------------|-------------|--------------|--------------|
| | Na mmol/l | K mmol/l | Ca mmol/l | Mg mmol/l | Na mmol/l | K mmol/l | Ca mmol/l | Mg mmol/l |
| 2,331 | 0,927 | 0,000 | 0,459 | 0,305 | 5,086 | 0,051 | 0,260 | 0,104 |
| 4,262 | 0,881 | 0,000 | 0,584 | 0,301 | 5,857 | 0,105 | 0,740 | 0,182 |
| 6,850 | 0,779 | 0,000 | 0,675 | 0,219 | 6,119 | 0,000 | 0,938 | 0,249 |
| 8,649 | 0,861 | 0,000 | 0,802 | 0,292 | 6,305 | 0,000 | 1,369 | 0,302 |
| 10,624 | 1,038 | 0,000 | 1,032 | 0,000 | 6,602 | 0,000 | 1,393 | 0,355 |
| 13,287 | 0,729 | 0,000 | 1,297 | 0,000 | 6,506 | 0,000 | 1,515 | 0,393 |
| c ₀ mmol/l | PZ | | | | FeZ | | | |
| | Na mmol/l | K mmol/l | Ca mmol/l | Mg mmol/l | Na mmol/l | K mmol/l | Ca mmol/l | Mg mmol/l |
| 1,978 | 0,645 | 0,000 | 0,213 | 0,141 | 4,308 | 0,029 | 0,169 | 0,098 |
| 4,030 | 0,601 | 0,000 | 0,305 | 0,209 | 5,138 | 0,079 | 0,580 | 0,200 |
| 6,207 | 0,582 | 0,000 | 0,376 | 0,000 | 5,339 | 0,336 | 0,878 | 0,276 |
| 8,051 | 0,652 | 0,000 | 0,453 | 0,000 | 5,389 | 0,000 | 0,954 | 0,271 |
| 10,246 | 0,737 | 0,000 | 0,497 | 0,000 | 5,434 | 0,000 | 1,030 | 0,303 |
| 12,371 | 0,897 | 0,000 | 0,452 | 0,000 | 5,802 | 0,000 | 1,299 | 0,000 |

Tablica 4.17. Rezultati koncentracija Na, K, Ca i Mg nakon uravnoteženja uzoraka zeolita u otopinama kadmija različitih početnih koncentracija.

| c_0 mmol/l | PZ1 | | | | FeZ1 | | | |
|-----------------|--------------|-------------|--------------|--------------|--------------|-------------|--------------|--------------|
| | Na mmol/l | K mmol/l | Ca mmol/l | Mg mmol/l | Na mmol/l | K mmol/l | Ca mmol/l | Mg mmol/l |
| 2,076 | 0,743 | 0,072 | 0,342 | 0,184 | 4,647 | 0,103 | 0,070 | 0,057 |
| 4,024 | 0,817 | 0,086 | 0,468 | 0,212 | 6,116 | 0,128 | 0,210 | 0,187 |
| 5,988 | 0,861 | 0,140 | 0,522 | 0,234 | 6,578 | 0,084 | 0,340 | 0,233 |
| 8,084 | 0,868 | 0,087 | 0,551 | 0,234 | 6,777 | 0,110 | 0,444 | 0,248 |
| 9,940 | 0,927 | 0,077 | 0,572 | 0,245 | 7,070 | 0,266 | 0,677 | 0,270 |
| 11,967 | 0,929 | 0,082 | 0,598 | 0,248 | 7,100 | 0,151 | 0,619 | 0,279 |
| 13,942 | 0,919 | 0,060 | 0,620 | 0,253 | 7,206 | 0,182 | 0,696 | 0,278 |
| c_0 mmol/l | PZ | | | | FeZ | | | |
| | Na mmol/l | K mmol/l | Ca mmol/l | Mg mmol/l | Na mmol/l | K mmol/l | Ca mmol/l | Mg mmol/l |
| 2,076 | 0,664 | 0,079 | 0,236 | 0,116 | 3,589 | 0,071 | 0,060 | 0,088 |
| 4,024 | 0,747 | 0,079 | 0,324 | 0,138 | 4,754 | 0,087 | 0,207 | 0,203 |
| 5,988 | 0,790 | 0,065 | 0,378 | 0,145 | 5,113 | 0,139 | 0,295 | 0,229 |
| 8,084 | 0,846 | 0,141 | 0,447 | 0,160 | 5,367 | 0,082 | 0,371 | 0,248 |
| 9,940 | 0,836 | 0,104 | 0,471 | 0,164 | 4,951 | 0,156 | 0,431 | 0,268 |
| 11,967 | 0,877 | 0,277 | 0,495 | 0,163 | 5,854 | 0,192 | 0,523 | 0,286 |
| 13,942 | 0,857 | 0,089 | 0,521 | 0,163 | 5,868 | 0,098 | 0,546 | 0,287 |

4.2.3. Utjecaj S/L omjera

Rezultati utjecaja S/L omjera na vezivanje cinka ili kadmija na uzorke zeolita prikazani su u tablicama od 4.18 - 4.21.

Tablica 4.18. Rezultati utjecaja S/L omjera na vezivanje cinka na uzorke PZ i FeZ iz otopine Zn, $c_0 = 3,334$ mmol/l.

| S/L, g/l | c_e , mmol/l | q_e , mmol/g | pH _e |
|----------|----------------|----------------|-----------------|
| PZ | | | |
| 0 | 3,334 | - | 4,92 |
| 2,5 | 3,134 | 0,080 | 6,07 |
| 5 | 3,034 | 0,060 | 5,98 |
| 10 | 2,750 | 0,059 | 6,01 |
| 15 | 2,461 | 0,058 | 6,05 |
| 20 | 2,305 | 0,051 | 6,10 |
| 25 | 2,119 | 0,048 | 6,10 |
| 30 | 1,941 | 0,046 | 6,13 |
| 40 | 1,662 | 0,042 | 6,16 |
| 60 | 1,288 | 0,034 | 6,18 |
| 80 | 0,982 | 0,029 | 6,09 |
| 100 | 0,892 | 0,024 | 6,02 |
| 120 | 0,848 | 0,021 | 5,96 |
| FeZ | | | |
| 0 | 3,334 | - | 4,92 |
| 2,5 | 2,477 | 2,477 | 5,82 |
| 5 | 1,604 | 1,604 | 6,02 |
| 10 | 0,747 | 0,747 | 6,48 |
| 15 | 0,166 | 0,166 | 6,77 |
| 20 | 0,000 | 1,000 | 7,04 |
| 30 | 0,000 | 1,000 | 7,26 |
| 60 | 0,000 | 1,000 | 7,31 |

Tablica 4.19. Rezultati utjecaja S/L omjera na vezivanje kadmija na uzorke PZ i FeZ iz otopine Cd, $c_0 = 2,968$ mmol/l.

| S/L, g/l | c_e , mmol/l | q_e , mmol/g | pH_e |
|----------|----------------|----------------|--------|
| PZ | | | |
| 0 | 2,968 | - | 5,89 |
| 2,5 | 2,713 | 0,102 | 5,62 |
| 10 | 2,262 | 0,071 | 5,84 |
| 20 | 1,889 | 0,054 | 6,00 |
| 30 | 1,694 | 0,042 | 5,97 |
| 60 | 1,231 | 0,029 | 6,02 |
| 80 | 1,077 | 0,024 | 6,04 |
| 100 | 0,910 | 0,021 | 6,02 |
| FeZ | | | |
| 0 | 2,968 | - | 5,89 |
| 2,5 | 2,073 | 0,358 | 5,91 |
| 5 | 1,385 | 0,317 | 6,19 |
| 10 | 0,657 | 0,231 | 6,18 |
| 15 | 0,350 | 0,174 | 6,64 |
| 20 | 0,203 | 0,138 | 6,70 |
| 30 | 0,138 | 0,094 | 7,24 |
| 60 | 0,066 | 0,048 | 9,24 |
| 80 | 0,000 | 1,000 | 9,54 |
| 100 | 0,000 | 1,000 | 9,71 |

Tablica 4.20. Rezultati koncentracija Na, K, Ca i Mg nakon uravnoteženja PZ i FeZ uzoraka u otopinama cinka pri različitim S/L omjerima.

| S/L g/l | PZ | | | | FeZ | | | |
|------------|--------------|-------------|--------------|--------------|--------------|-------------|--------------|--------------|
| | Na mmol/l | K mmol/l | Ca mmol/l | Mg mmol/l | Na mmol/l | K mmol/l | Ca mmol/l | Mg mmol/l |
| 2,5 | 0,307 | 0,023 | 0,134 | 0,054 | 1,748 | 0,030 | 0,271 | 0,092 |
| 5 | 0,491 | 0,034 | 0,205 | 0,094 | 3,153 | 0,037 | 0,352 | 0,167 |
| 10 | 0,731 | 0,048 | 0,290 | 0,189 | 5,724 | 0,049 | 0,546 | 0,316 |
| 15 | 0,977 | 0,062 | 0,448 | 0,270 | 7,680 | 0,083 | 0,717 | 0,368 |
| 20 | 1,156 | 0,069 | 0,507 | 0,321 | 8,651 | 0,000 | 0,651 | 0,414 |
| 25 | 1,287 | 0,081 | 0,604 | 0,383 | - | - | - | - |
| 30 | 1,453 | 0,082 | 0,702 | 0,457 | 10,441 | 0,049 | 0,779 | 0,523 |
| 40 | 1,525 | 0,078 | 0,744 | 0,457 | - | - | - | - |
| 60 | 1,894 | 0,093 | 0,866 | 0,584 | 10,995 | 0,000 | 0,769 | 0,514 |
| 80 | 2,173 | 0,107 | 0,952 | 0,638 | - | - | - | - |
| 100 | 2,358 | 0,111 | 1,020 | 0,678 | - | - | - | - |
| 120 | 2,508 | 0,112 | 1,078 | 0,693 | - | - | - | - |

Tablica 4.21. Rezultati koncentracija Na, K, Ca i Mg nakon uravnoteženja PZ i FeZ uzoraka zeolita u otopinama kadmija pri različitim S/L omjerima.

| S/L g/l | PZ | | | | FeZ | | | |
|------------|--------------|-------------|--------------|--------------|--------------|-------------|--------------|--------------|
| | Na mmol/l | K mmol/l | Ca mmol/l | Mg mmol/l | Na mmol/l | K mmol/l | Ca mmol/l | Mg mmol/l |
| 2,5 | 1,405 | 0,028 | 0,212 | 0,088 | 1,548 | 0,039 | 0,146 | 0,108 |
| 5 | - | - | - | - | 2,778 | 0,000 | 0,177 | 0,151 |
| 10 | 0,599 | 0,050 | 0,381 | 0,172 | 4,512 | 0,033 | 0,161 | 0,222 |
| 15 | - | - | - | - | 5,443 | 0,000 | 0,147 | 0,211 |
| 20 | 1,096 | 0,001 | 0,719 | 0,339 | 6,269 | 0,031 | 0,195 | 0,196 |
| 30 | 1,257 | 0,065 | 0,806 | 0,396 | 6,886 | 0,000 | 0,308 | 0,205 |
| 60 | 1,515 | 0,080 | 1,002 | 0,498 | 8,877 | 0,000 | 0,384 | 0,208 |
| 80 | 1,682 | 0,082 | 1,120 | 0,594 | 8,992 | 0,000 | 0,402 | 0,207 |
| 100 | 1,864 | 0,099 | 1,207 | 0,637 | 9,987 | 0,000 | 0,398 | 0,213 |

4.2.4. Utjecaj vremena kontakta – kinetika

Rezultati utjecaja vremena kontakta na vezivanje cinka ili kadmija na uzorak FeZ prikazani su u tablicama od 4.22. do 4.24.

Tablica 4.22. Rezultati vremenskog praćenja vezivanja cinka na uzorak FeZ iz otopina cinka različitih početnih koncentracija.

| t, min | c_t , mmol/l | q_t , mmol/g | pH |
|---|----------------|----------------|------|
| $c_o(\text{Zn}) = 5,674 \text{ mmol/l}$ | | | |
| 0 | 5,674 | 0,000 | 5,22 |
| 5 | 5,154 | 0,052 | 6,00 |
| 10 | 5,000 | 0,067 | 6,17 |
| 15 | 4,853 | 0,082 | 6,18 |
| 20 | 4,804 | 0,087 | 6,30 |
| 30 | 4,577 | 0,110 | 6,28 |
| 40 | 4,411 | 0,126 | 6,31 |
| 60 | 4,202 | 0,147 | 6,41 |
| 120 | 3,935 | 0,174 | 6,45 |
| 240 | 3,506 | 0,217 | 6,50 |
| 480 | 3,045 | 0,263 | 6,47 |
| 600 | 2,935 | 0,274 | 6,51 |
| 1380 | 2,709 | 0,297 | 6,50 |
| 1440 | 2,701 | 0,297 | 6,51 |
| $c_o(\text{Zn}) = 7,099 \text{ mmol/l}$ | | | |
| 0 | 7,099 | 0,000 | 5,29 |
| 5 | 6,412 | 0,069 | 5,97 |
| 10 | 6,233 | 0,087 | 6,07 |
| 15 | 6,136 | 0,096 | 6,16 |
| 20 | 6,028 | 0,107 | 6,21 |
| 30 | 5,824 | 0,128 | 6,26 |
| 40 | 5,596 | 0,150 | 6,28 |
| 60 | 5,399 | 0,170 | 6,29 |
| 120 | 5,165 | 0,193 | 6,29 |
| 240 | 4,747 | 0,235 | 6,37 |
| 480 | 4,363 | 0,274 | 6,34 |
| 600 | 4,237 | 0,286 | 6,37 |
| 1380 | 4,089 | 0,301 | 6,36 |
| 1440 | 4,031 | 0,307 | 6,38 |

nastavak tablice 4.22.

| $c_o(\text{Zn}) = 8,727 \text{ mmol/l}$ | | | |
|--|--------|-------|------|
| 0 | 8,727 | 0,000 | 4,62 |
| 5 | 7,870 | 0,086 | 5,71 |
| 10 | 7,869 | 0,086 | 6,00 |
| 15 | 7,726 | 0,100 | 6,06 |
| 20 | 7,687 | 0,104 | 6,16 |
| 30 | 7,466 | 0,126 | 6,20 |
| 40 | 7,274 | 0,145 | 6,23 |
| 60 | 6,960 | 0,177 | 6,33 |
| 120 | 6,541 | 0,219 | 6,37 |
| 240 | 6,231 | 0,250 | 6,41 |
| 480 | 5,807 | 0,292 | 6,42 |
| 600 | 5,703 | 0,302 | 6,41 |
| 1380 | 5,462 | 0,327 | 6,43 |
| 1440 | 5,460 | 0,327 | 6,44 |
| $c_o(\text{Zn}) = 11,553 \text{ mmol/l}$ | | | |
| 0 | 11,553 | 0,000 | 5,12 |
| 5 | 10,752 | 0,080 | 5,89 |
| 10 | 10,521 | 0,103 | 6,05 |
| 15 | 10,206 | 0,135 | 6,08 |
| 20 | 10,137 | 0,142 | 6,10 |
| 30 | 10,043 | 0,151 | 6,15 |
| 40 | 9,905 | 0,165 | 6,18 |
| 60 | 9,825 | 0,173 | 6,15 |
| 120 | 9,385 | 0,217 | 6,13 |
| 240 | 8,838 | 0,271 | 6,13 |
| 480 | 8,345 | 0,321 | 6,13 |
| 600 | 8,225 | 0,333 | 6,12 |
| 1380 | 8,055 | 0,350 | 6,18 |
| 1440 | 8,054 | 0,350 | 6,22 |
| $c_o(\text{Zn}) = 14,821 \text{ mmol/l}$ | | | |
| 0 | 14,821 | 0,000 | 5,04 |
| 5 | 14,021 | 0,080 | 5,89 |
| 10 | 13,837 | 0,098 | 6,07 |
| 15 | 13,791 | 0,103 | 6,12 |
| 20 | 13,557 | 0,126 | 6,19 |
| 30 | 13,420 | 0,140 | 6,20 |
| 40 | 13,338 | 0,148 | 6,20 |

nastavak tablice 4.22.

| | | | |
|------|--------|-------|------|
| 60 | 13,110 | 0,171 | 6,25 |
| 120 | 12,580 | 0,224 | 6,21 |
| 240 | 11,886 | 0,294 | 6,20 |
| 480 | 11,509 | 0,331 | 6,20 |
| 600 | 11,452 | 0,337 | 6,22 |
| 1380 | 11,281 | 0,354 | 6,20 |
| 1440 | 11,244 | 0,358 | 6,22 |

Tablica 4.23. Rezultati vremenskog praćenja vezivanja kadmija na uzorak FeZ iz otopina različitih početnih koncentracija.

| t, min | c_t , mmol/l | q_t , mmol/g | pH |
|---|----------------|----------------|------|
| $c_0(\text{Cd}) = 6,147 \text{ mmol/l}$ | | | |
| 0 | 6,147 | 0,000 | 6,07 |
| 5 | 5,539 | 0,061 | 6,26 |
| 10 | 5,304 | 0,084 | 6,28 |
| 15 | 5,229 | 0,092 | 6,40 |
| 20 | 5,075 | 0,107 | 6,49 |
| 30 | 4,903 | 0,124 | 6,45 |
| 40 | 4,704 | 0,144 | 6,44 |
| 60 | 4,363 | 0,178 | 6,44 |
| 120 | 4,122 | 0,203 | 6,40 |
| 240 | 3,698 | 0,245 | 6,46 |
| 480 | 3,435 | 0,271 | 6,48 |
| 600 | 3,388 | 0,276 | 6,47 |
| 1380 | 3,253 | 0,289 | 6,44 |
| 1440 | 3,160 | 0,299 | 6,44 |
| $c_0(\text{Cd}) = 7,705 \text{ mmol/l}$ | | | |
| 0 | 7,705 | 0,000 | 6,54 |
| 5 | 7,088 | 0,062 | 6,55 |
| 10 | 6,786 | 0,092 | 6,57 |
| 15 | 6,671 | 0,103 | 6,58 |
| 20 | 6,485 | 0,122 | 6,61 |
| 30 | 6,287 | 0,142 | 6,65 |
| 40 | 6,143 | 0,156 | 6,64 |
| 60 | 5,947 | 0,176 | 6,64 |
| 120 | 5,649 | 0,206 | 6,65 |
| 240 | 5,166 | 0,254 | 6,63 |
| 480 | 4,972 | 0,273 | 6,66 |

nastavak tablice 4.23.

| | | | |
|--|--------|-------|------|
| 600 | 4,896 | 0,281 | 6,64 |
| 1380 | 4,746 | 0,296 | 6,60 |
| 1440 | 4,702 | 0,300 | 6,60 |
| $c_0(\text{Cd}) = 10,376 \text{ mmol/l}$ | | | |
| 0 | 10,376 | 0,000 | 5,30 |
| 5 | 9,858 | 0,052 | 5,97 |
| 10 | 9,601 | 0,078 | 6,06 |
| 15 | 9,479 | 0,090 | 6,11 |
| 20 | 9,369 | 0,101 | 6,25 |
| 30 | 9,097 | 0,128 | 6,26 |
| 40 | 8,975 | 0,140 | 6,21 |
| 60 | 8,708 | 0,167 | 6,20 |
| 120 | 8,378 | 0,200 | 6,24 |
| 240 | 7,848 | 0,253 | 6,29 |
| 480 | 7,433 | 0,294 | 6,24 |
| 600 | 7,360 | 0,302 | 6,29 |
| 1380 | 7,334 | 0,304 | 6,12 |
| 1440 | 7,304 | 0,307 | 6,12 |
| $c_0(\text{Cd}) = 12,002 \text{ mmol/l}$ | | | |
| 0 | 12,002 | 0,000 | 6,21 |
| 5 | 11,658 | 0,034 | 6,39 |
| 10 | 11,155 | 0,085 | 6,41 |
| 15 | 10,814 | 0,119 | 6,49 |
| 20 | 10,672 | 0,133 | 6,52 |
| 30 | 10,451 | 0,155 | 6,50 |
| 40 | 10,306 | 0,170 | 6,46 |
| 60 | 10,020 | 0,198 | 6,49 |
| 120 | 9,614 | 0,239 | 6,49 |
| 240 | 9,067 | 0,294 | 6,54 |
| 480 | 8,818 | 0,318 | 6,57 |
| 600 | 8,786 | 0,322 | 6,19 |
| 1380 | 8,749 | 0,325 | 6,12 |
| 1440 | 8,755 | 0,325 | 6,12 |
| $c_0(\text{Cd}) = 14,510 \text{ mmol/l}$ | | | |
| 0 | 14,510 | 0,000 | 5,79 |
| 5 | 14,007 | 0,050 | 6,22 |
| 10 | 13,601 | 0,091 | 6,54 |
| 15 | 13,368 | 0,114 | 6,46 |

nastavak tablice 4.23.

| | | | |
|------|--------|-------|------|
| 20 | 13,233 | 0,128 | 6,58 |
| 30 | 13,197 | 0,131 | 6,43 |
| 40 | 12,936 | 0,157 | 6,45 |
| 60 | 12,551 | 0,196 | 6,36 |
| 120 | 11,995 | 0,252 | 6,30 |
| 240 | 11,516 | 0,299 | 6,29 |
| 480 | 11,338 | 0,317 | 6,42 |
| 600 | 11,331 | 0,318 | 6,38 |
| 1380 | 11,291 | 0,322 | 6,34 |
| 1440 | 11,259 | 0,325 | 6,30 |

Tablica 4.24. Rezultati koncentracija Na, K, Ca i Mg nakon uravnoteženja FeZ uzoraka u otopinama cinka ili kadmija različitih početnih koncentracija.

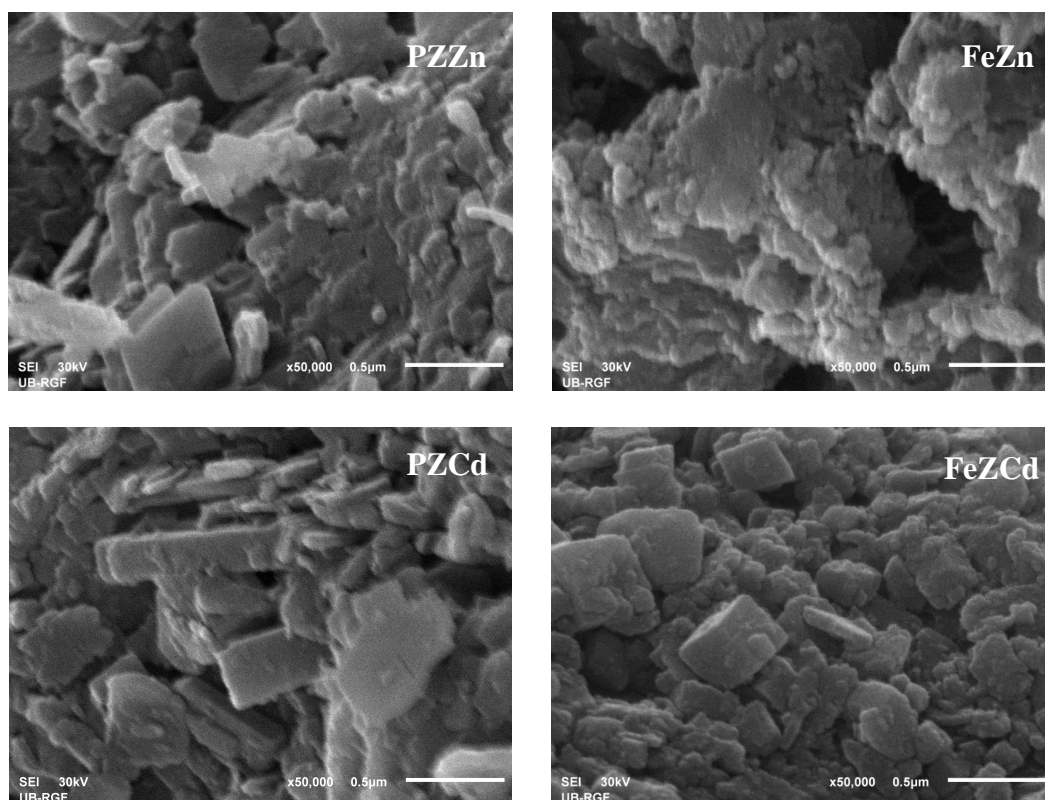
| $c_0(\text{Zn})$ mmol/l | Na mmol/l | K mmol/l | Ca mmol/l | Mg mmol/l |
|----------------------------|--------------|-------------|--------------|--------------|
| 5,674 | 4,064 | 0,163 | 0,986 | 0,262 |
| 7,099 | 4,102 | 0,174 | 1,137 | 0,279 |
| 8,727 | 4,008 | 0,189 | 1,202 | 0,305 |
| 11,553 | 4,096 | 0,168 | 1,223 | 0,271 |
| 14,821 | 4,213 | 0,175 | 1,353 | 0,281 |
| $c_0(\text{Cd})$ mmol/l | Na mmol/l | K mmol/l | Ca mmol/l | Mg mmol/l |
| 6,147 | 5,655 | 0,050 | 0,243 | 0,278 |
| 7,705 | 5,723 | 0,055 | 0,260 | 0,286 |
| 10,376 | 6,360 | 0,049 | 0,355 | 0,282 |
| 12,002 | 6,007 | 0,069 | 0,353 | 0,292 |
| 14,510 | 6,221 | 0,074 | 0,414 | 0,305 |

4.3. Karakterizacija zasićenih uzoraka zeolita

Uzorci nakon zasićenja, PZZn, FeZZn, PZCd i FeZCd analizirani su pretražnom elektronskom mikroskopijom uz energijsko disperzivnu rendgensku spektroskopiju SEM-EDXS, a uzorcima PZZn i FeZZn određen je i kemijski sastav. Snimanje je izvršeno u proizvoljno odabranoj točki ili površini uzorka zeolitne čestice. Kemijski sastav PZZn i FeZZn prikazan je u tablici 4.25., a SEM snimke na slici 4.8.

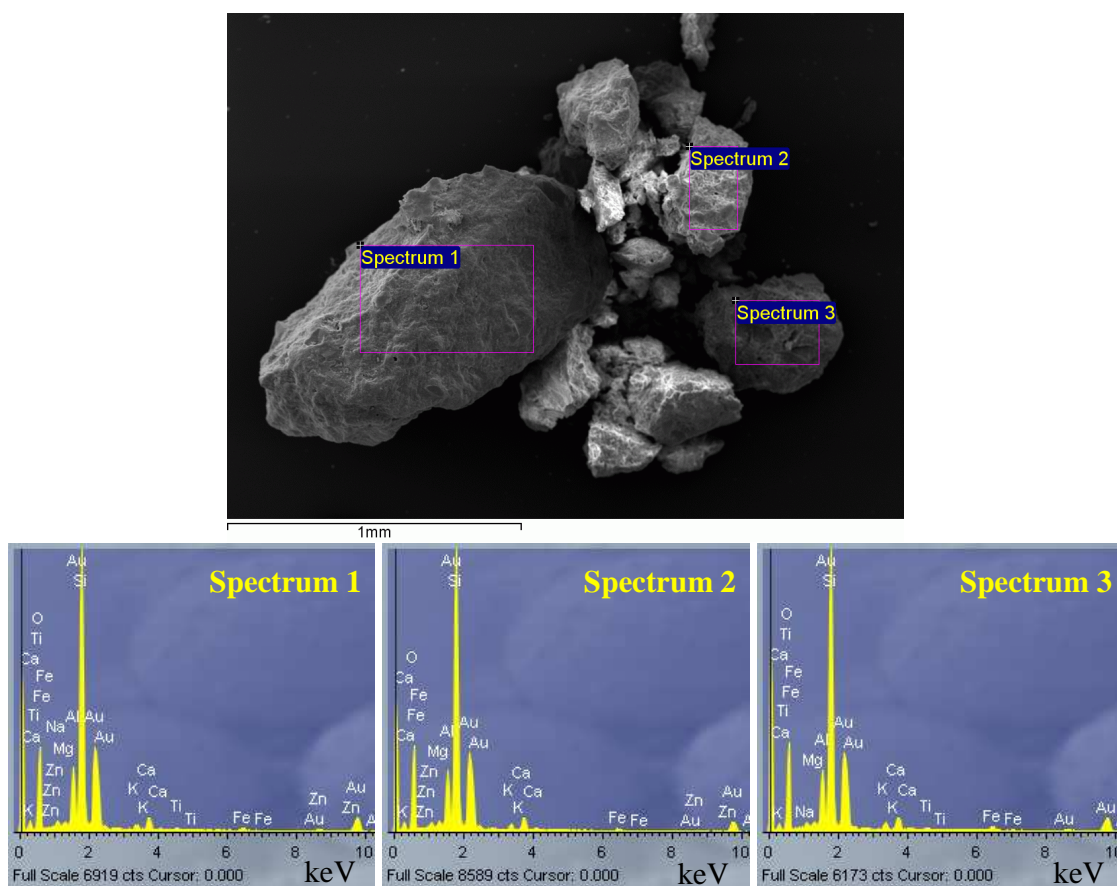
Tablica 4.25. Rezultati kemijskog sastava uzoraka PZZn i FeZZn.

| Komponenta mas. % | Uzorak | |
|--------------------------------|--------|-------|
| | PZZn | FeZZn |
| SiO ₂ | 64,50 | 63,00 |
| Al ₂ O ₃ | 15,03 | 14,30 |
| Fe ₂ O ₃ | 2,10 | 2,40 |
| Na ₂ O | 1,23 | 2,04 |
| K ₂ O | 1,10 | 0,94 |
| CaO | 3,70 | 3,56 |
| MgO | 0,80 | 0,72 |
| TiO ₂ | 0,17 | 0,30 |
| Zn | 0,61 | 1,85 |
| Gubitak žarenjem | 10,73 | 11,00 |



Slika 4.8. SEM snimke zasićenih uzoraka zeolita.

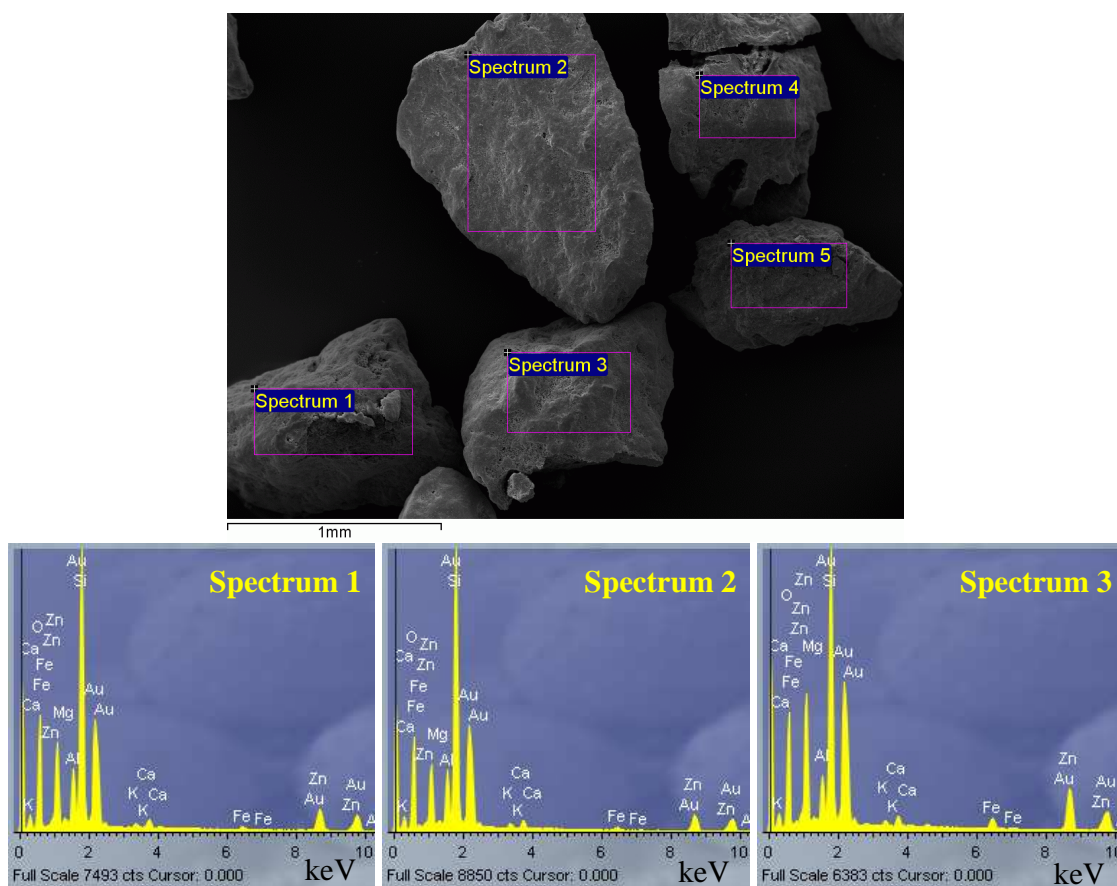
Na slikama od 4.9. - 4.15. prikazane su SEM snimke i EDXS spektrogrami u odabranim točkama ili površinama uzoraka zeolita, dok su odgovarajući rezultati EDXS analiza prikazani u tablicama 4.26. - 4.30.



Slika 4.9. SEM snimka i EDXS spektrogrami za tri označene površine uzorka PZZn.

Tablica 4.26. Rezultati semi-kvantitativne EDXS analize za tri označene površine uzorka PZZn sa SEM snimke prikazane na slici 4.9.

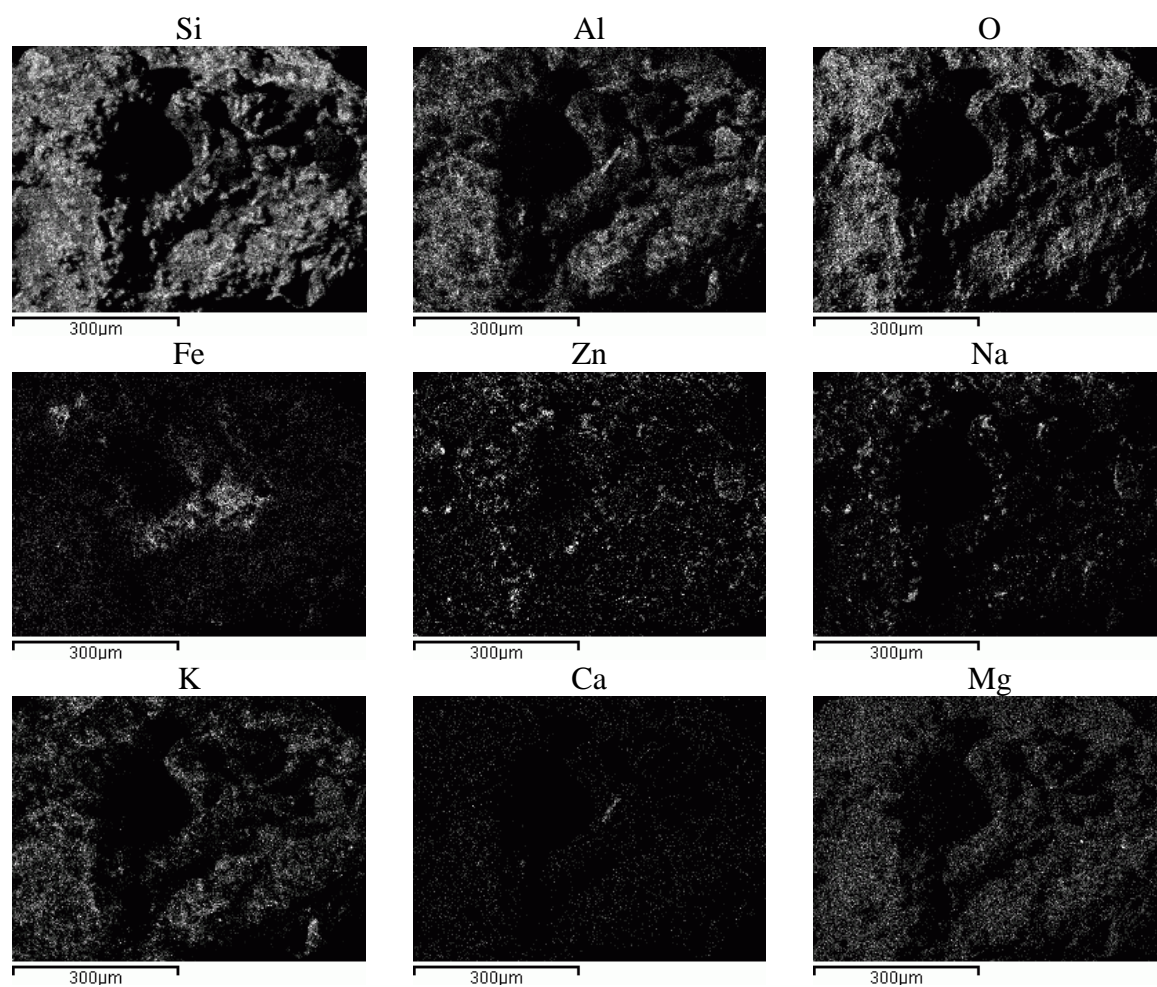
| Analiza | Element, mas. % | | | | | | | | |
|--------------------|-----------------|------|------|------|------|-------|------|-------|------|
| | Na | K | Ca | Mg | Fe | Si | Al | O | Zn |
| Spectrum 1 | 0,99 | 1,07 | 2,82 | 0,56 | 1,21 | 35,14 | 6,61 | 49,28 | 1,78 |
| Spectrum 2 | 0,00 | 1,23 | 2,83 | 0,82 | 1,12 | 36,22 | 6,32 | 49,81 | 1,37 |
| Spectrum 3 | 0,68 | 1,37 | 2,85 | 0,75 | 1,97 | 34,92 | 6,19 | 49,12 | 1,43 |
| Srednja vrijednost | 0,56 | 1,22 | 2,83 | 0,71 | 1,43 | 35,43 | 6,37 | 49,40 | 1,53 |



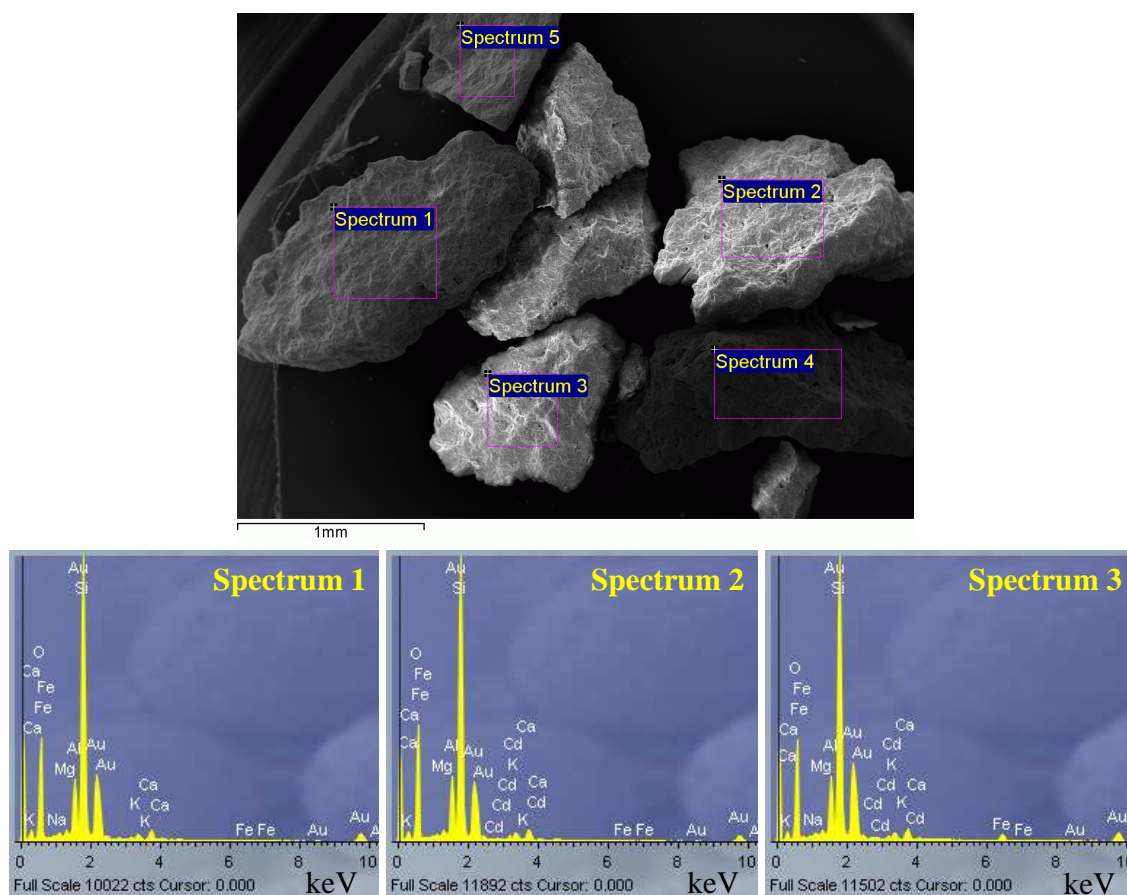
Slika 4.10. SEM snimka i EDXS spektrogrami za tri označene površine uzorka FeZZn.

Tablica 4.27. Rezultati semi-kvantitativne EDXS analize pet označenih površina uzorka FeZZn sa SEM snimke prikazane na slici 4.10.

| Analiza | Element, mas. % | | | | | | | | |
|--------------------|-----------------|------|------|------|------|-------|------|-------|-------|
| | Na | K | Ca | Mg | Fe | Si | Al | O | Zn |
| Spectrum 1 | 3,53 | 0,57 | 1,28 | 0,75 | 1,15 | 26,62 | 5,17 | 42,33 | 18,59 |
| Spectrum 2 | 2,78 | 0,70 | 1,28 | 0,57 | 1,24 | 28,95 | 5,36 | 43,98 | 15,15 |
| Spectrum 3 | 3,62 | 0,52 | 1,06 | 0,44 | 2,88 | 21,83 | 3,71 | 38,36 | 27,30 |
| Spectrum 4 | 2,24 | 0,64 | 1,09 | 0,00 | 1,29 | 21,64 | 4,24 | 38,12 | 30,10 |
| Spectrum 5 | 1,23 | 0,34 | 0,28 | 0,62 | 5,10 | 31,64 | 4,06 | 45,59 | 7,85 |
| Srednja vrijednost | 2,68 | 1,16 | 1,00 | 0,47 | 2,33 | 26,14 | 4,51 | 41,68 | 19,80 |



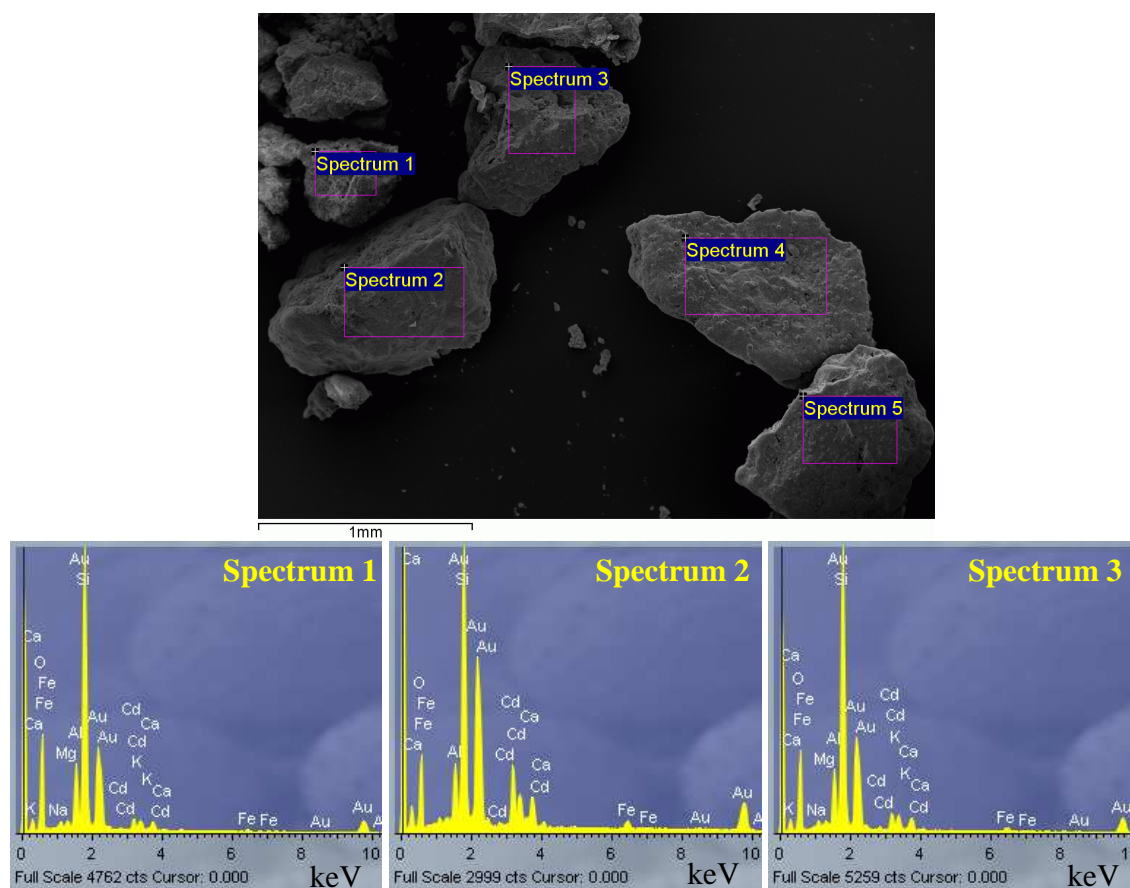
Slika 4.11. EDXS analiza površine Spectruma 5 uzorka FeZn sa SEM snimke prikazane na slici 4.10 (mapping analiza).



Slika 4.12. SEM snimka i EDXS spektrogrami pet označenih površina uzorka PZCd.

Tablica 4.28. Rezultati semi-kvantitativne EDXS analize pet označenih površina uzorka PZCd sa SEM snimke prikazane na slici 4.12.

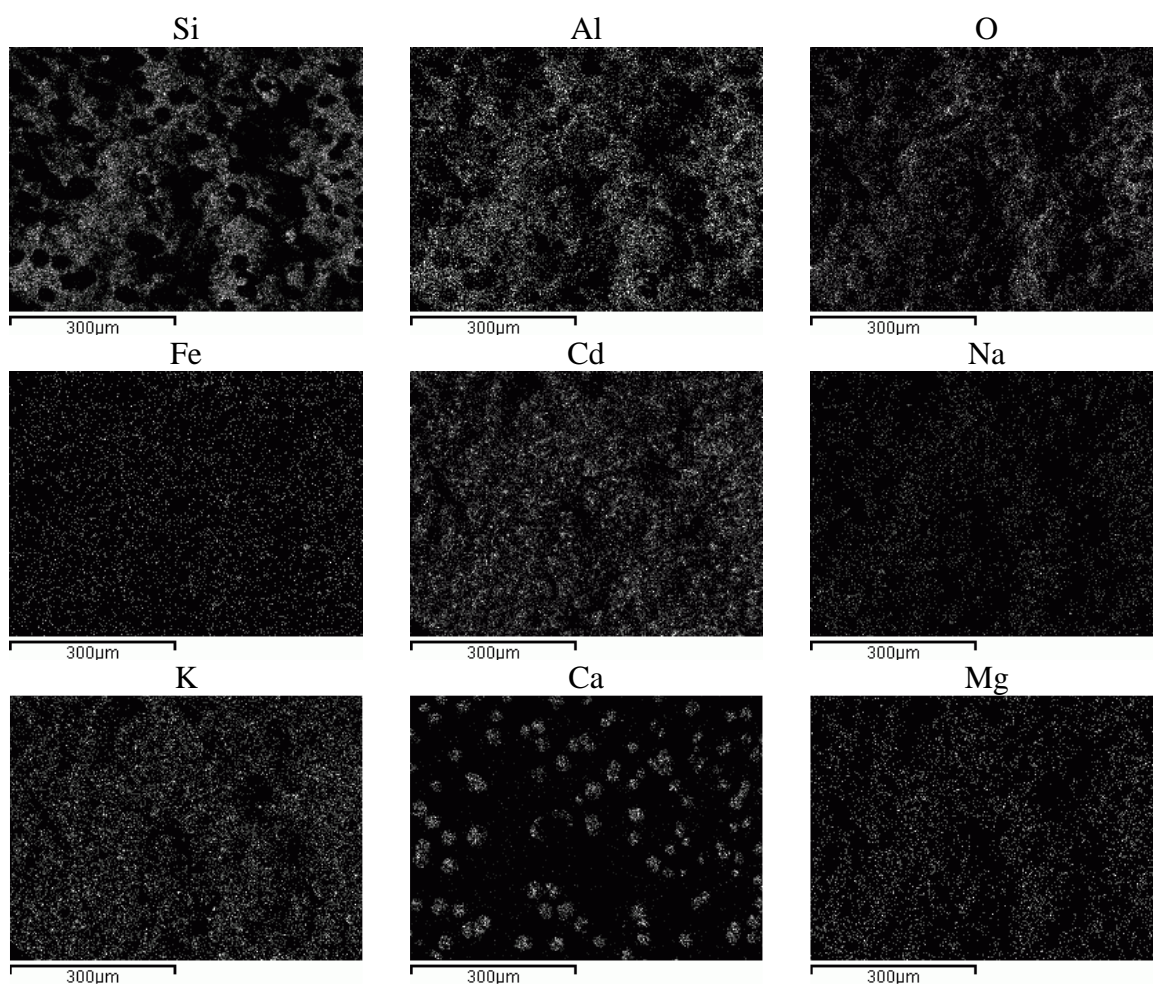
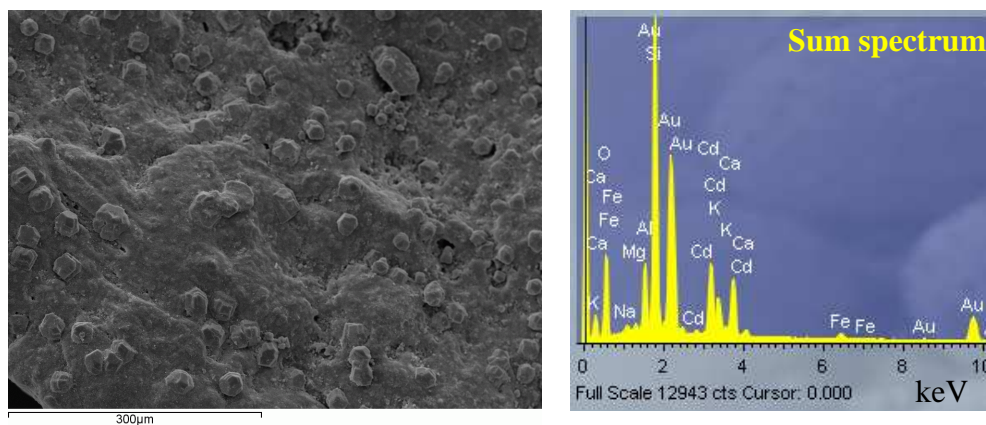
| Analiza | Element, mas. % | | | | | | | | |
|--------------------|-----------------|------|------|------|------|-------|------|-------|------|
| | Na | K | Ca | Mg | Fe | Si | Al | O | Cd |
| Spectrum 1 | 0,48 | 1,10 | 2,38 | 0,79 | 0,68 | 36,92 | 6,44 | 50,23 | 0,71 |
| Spectrum 2 | 0,32 | 1,30 | 2,39 | 0,68 | 0,66 | 36,55 | 6,76 | 49,92 | 1,42 |
| Spectrum 3 | 0,63 | 1,13 | 2,27 | 0,62 | 3,91 | 34,57 | 6,34 | 48,86 | 1,37 |
| Spectrum 4 | 0,58 | 0,85 | 2,62 | 0,62 | 2,59 | 35,94 | 5,73 | 49,24 | 1,83 |
| Spectrum 5 | 0,71 | 0,84 | 1,80 | 0,70 | 4,87 | 34,81 | 5,95 | 48,86 | 1,44 |
| Srednja vrijednost | 0,54 | 1,05 | 2,29 | 0,68 | 2,54 | 35,76 | 6,24 | 49,42 | 1,35 |



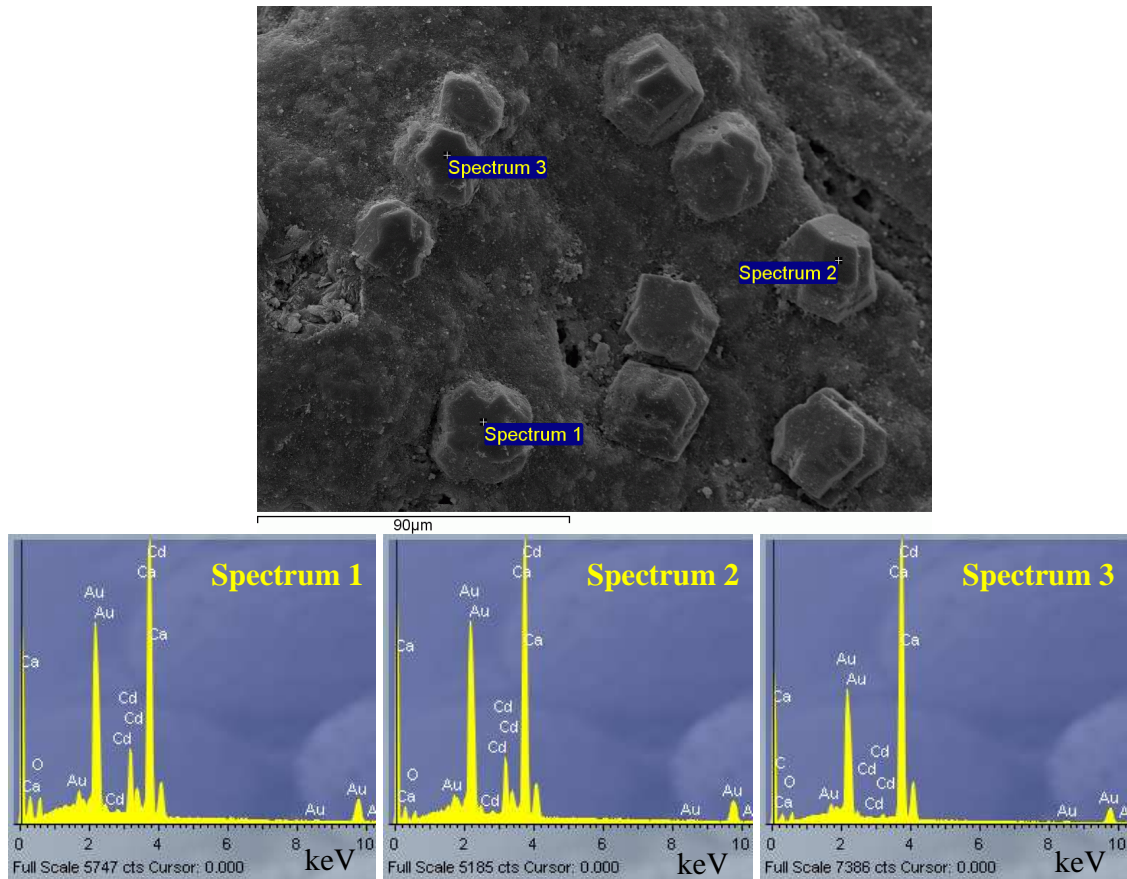
Slika 4.13. SEM snimka i EDXS spektrogrami za tri označene površine uzorka FeZCd.

Tablica 4.29. Rezultati semi-kvantitativne EDXS analize pet označenih površina uzorka FeZCd sa SEM snimke prikazane na slici 4.13.

| Analiza | Element, mas. % | | | | | | | | |
|--------------------|-----------------|------|------|------|------|-------|------|-------|-------|
| | Na | K | Ca | Mg | Fe | Si | Al | O | Cd |
| Spectrum 1 | 1,09 | 0,95 | 2,16 | 0,92 | 1,20 | 33,81 | 6,48 | 47,66 | 5,73 |
| Spectrum 2 | 1,02 | 0,84 | 4,64 | 0,50 | 3,28 | 24,58 | 4,91 | 39,44 | 20,79 |
| Spectrum 3 | 1,36 | 1,34 | 2,68 | 0,60 | 1,82 | 32,38 | 5,94 | 46,25 | 7,63 |
| Spectrum 4 | 0,63 | 0,75 | 7,75 | 0,54 | 2,01 | 24,07 | 4,22 | 38,87 | 21,16 |
| Spectrum 5 | 1,00 | 0,60 | 5,84 | 0,53 | 2,05 | 23,47 | 4,45 | 38,14 | 23,91 |
| Srednja vrijednost | 1,02 | 0,90 | 4,61 | 0,62 | 2,07 | 27,66 | 5,20 | 42,07 | 15,84 |



Slika 4.14. SEM snimka, EDXS spektrogram i EDXS analiza površine uzorka FeZCd (mapping analiza) spektra 4 sa SEM snimke prikazane na slici 4.13.



Slika 4.15. SEM snimka i EDXS spektrogrami odabrane tri točke uzorka FeZCd (detalj spektra 4 sa SEM snimke prikazane na slici 4.14).

Tablica 4.30. Rezultati semi-kvantitativne EDXS analize za tri odabrane točke uzorka FeZCd sa SEM snimke prikazane na slici 4.15.

| Analiza | Element, mas. % | | | | | | | | |
|--------------------|-----------------|------|-------|------|------|------|------|-------|-------|
| | Na | K | Ca | Mg | Fe | Si | Al | O | Cd |
| Spectrum 1 | 0,00 | 0,00 | 51,37 | 0,00 | 0,00 | 0,00 | 0,39 | 24,27 | 23,97 |
| Spectrum 2 | 0,00 | 0,00 | 52,04 | 0,00 | 0,00 | 0,77 | 0,60 | 25,22 | 21,37 |
| Spectrum 3 | 0,00 | 0,00 | 70,02 | 0,00 | 0,00 | 0,00 | 0,00 | 28,20 | 1,78 |
| Srednja vrijednost | 0,00 | 0,00 | 57,81 | 0,00 | 0,00 | 0,26 | 0,33 | 25,90 | 15,71 |

4.4. Rezultati ispitivanja desorpcije cinka i kadmija iz zasićenih Fe(III)-modificiranih zeolita

Rezultati ispitivanja desorpcije cinka i kadmija iz zasićenih Fe(III)-modificiranih zeolita u ultračistoj vodi različitih početnih pH vrijednosti prikazani su u tablicama od 4.31. do 4.34.

Tablica 4.31. Rezultati praćenja pH suspenzija tijekom desorpcije cinka i kadmija iz FeZZn i FeZCd u ultračistoj vodi različitih početnih pH vrijednosti.

| FeZZn | | | | | | FeZCd | | | |
|-----------------------------|------------------|-------------------|-------------------|--------------------|--------------------|-----------------------------|-------------------|--------------------|--------------------|
| pH _{vrijeme} , min | | | | | | pH _{vrijeme} , min | | | |
| pH ₀ | pH ₆₀ | pH ₁₂₀ | pH ₂₄₀ | pH ₂₅₂₀ | pH ₂₈₈₀ | pH ₆₀ | pH ₂₄₀ | pH ₂₈₈₀ | pH ₂₈₈₀ |
| 3,18 | 6,83 | 6,27 | 6,33 | 6,63 | 6,63 | 3,29 | 4,07 | 6,28 | 6,50 |
| 4,04 | 8,39 | 8,25 | 8,16 | 8,15 | 7,96 | 4,34 | 5,62 | 6,76 | 7,03 |
| 5,08 | 8,86 | 8,63 | 8,53 | 8,44 | 8,42 | 5,24 | 6,28 | 7,04 | 7,11 |
| 6,20 | 9,06 | 8,85 | 8,71 | 8,57 | 8,53 | 5,68 | 6,44 | 7,24 | 7,16 |
| 7,17 | 9,02 | 8,88 | 8,74 | 8,59 | 8,59 | 5,72 | 6,38 | 7,19 | 7,19 |
| 8,16 | 8,83 | 8,73 | 8,62 | 8,27 | 8,42 | 8,16 | 5,94 | 6,48 | 7,23 |
| 9,21 | 9,21 | 8,82 | 8,65 | 8,52 | 8,44 | 6,29 | 6,35 | 7,33 | 7,27 |

Tablica 4.32. Rezultati koncentracija Na, K, Ca i Mg nakon desorpcije cinka i kadmija iz FeZZn i FeZCd u ultračistoj vodi različitih početnih pH vrijednosti.

| pH ₀ | FeZZn | | | | FeZCd | | | |
|-----------------|--------------|-------------|--------------|--------------|-------------|--------------|--------------|-------------|
| | Na mmol/l | K mmol/l | Ca mmol/l | Mg mmol/l | K mmol/l | Ca mmol/l | Mg mmol/l | K mmol/l |
| 3,18 | 0,762 | 0,021 | 0,112 | 0,079 | 0,693 | 0,022 | 0,017 | 0,015 |
| 4,04 | 0,352 | 0,009 | 0,095 | 0,059 | 0,271 | 0,019 | 0,000 | 0,000 |
| 5,08 | 0,302 | 0,010 | 0,086 | 0,044 | 0,195 | 0,009 | 0,000 | 0,000 |
| 6,20 | 0,284 | 0,007 | 0,085 | 0,045 | 0,157 | 0,007 | 0,006 | 0,000 |
| 7,17 | 0,275 | 0,005 | 0,078 | 0,044 | 0,217 | 0,009 | 0,000 | 0,000 |
| 8,16 | 0,320 | 0,007 | 0,087 | 0,047 | 0,225 | 0,008 | 0,008 | 0,000 |
| 9,21 | 0,277 | 0,008 | 0,091 | 0,046 | 0,167 | 0,007 | 0,000 | 0,000 |

Tablica 4.33. Rezultati promijene pH tijekom kontakta PZ i FeZ uzorka u otopinama ultračiste vode različitih početnih pH vrijednosti.

| PZ | | | | | FeZ | | | | |
|-----------------------------|------------------|-------------------|--------------------|-----------------|-----------------------------|-------------------|-------------------|--------------------|--------------------|
| pH _{vrijeme} , min | | | | | pH _{vrijeme} , min | | | | |
| pH ₀ | pH ₆₀ | pH ₂₄₀ | pH ₂₈₈₀ | pH ₀ | pH ₆₀ | pH ₁₂₀ | pH ₂₄₀ | pH ₂₅₂₀ | pH ₂₈₈₀ |
| 3,18 | 3,28 | 5,41 | 4,83 | 3,18 | 8,66 | 9,72 | 9,77 | 9,96 | 9,99 |
| 4,04 | 4,12 | 6,63 | 6,04 | 4,04 | 10,39 | 10,38 | 10,43 | 10,41 | 10,35 |
| 5,08 | 7,80 | 8,03 | 6,58 | 5,08 | 10,47 | 10,50 | 10,48 | 10,42 | 10,40 |
| 6,20 | 8,54 | 8,65 | 6,67 | 6,20 | 10,53 | 10,45 | 10,40 | 10,54 | 10,42 |
| 7,17 | 7,99 | 8,31 | 6,81 | 7,17 | 10,30 | 10,50 | 10,40 | 10,53 | 10,41 |
| 8,16 | 7,90 | 8,14 | 6,96 | 8,16 | 10,41 | 10,49 | 10,47 | 10,02 | 10,02 |
| 9,21 | 8,55 | 8,60 | 6,71 | 9,21 | 10,47 | 10,45 | 10,46 | 10,49 | 10,48 |

Tablica 4.34. Rezultati koncentracija cinka i kadmija nakon desorpcije iz FeZZn i FeZCd u ultračistoj vodi različitih početnih pH vrijednosti.

| pH ₀ | 3,18 | 4,04 | 5,08 | 6,20 | 7,17 | 8,16 | 9,21 |
|-----------------------------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|
| c _d (Zn), mmol/l | 0,000 | 0,000 | 0,000 | 0,000 | 0,000 | 0,000 | 0,000 |
| c _d (Cd), mmol/l | 0,127 | 0,078 | 0,074 | 0,135 | 0,073 | 0,067 | 0,069 |

Rezultati ispitivanja desorpcije cinka i kadmija iz zasićenih Fe(III)-modificiranih zeolita u vodenim otopinama elektrolita prikazani su u tablicama 4.35 i 4.36. Rezultati za četiri ciklusa zasićivanja i regeneracije prikazani su u tablicama od 4.37 do 4.42.

Tablica 4.35. Koncentracija cinka i promjena pH suspenzija tijekom desorpcije cinka iz FeZZn u vodenim otopinama elektrolita.

| Otopine elektrolita c, mol/l | | pH _{vrijeme, min} | | | | | | c _d (Zn) mmol/l |
|---------------------------------|-----|----------------------------|------------------|-------------------|-------------------|--------------------|--------------------|-------------------------------|
| | | pH ₀ | pH ₆₀ | pH ₁₂₀ | pH ₂₄₀ | pH ₁₂₆₀ | pH ₂₈₈₀ | |
| NaCl | 0,1 | 6,08 | 6,08 | 6,05 | 6,03 | 6,17 | 6,26 | 1,314 |
| | 1,0 | 6,05 | 6,36 | 5,92 | 5,78 | 6,23 | 6,15 | 2,077 |
| | 3,0 | 5,98 | 6,75 | 6,25 | 6,43 | 6,65 | 6,34 | 2,238 |
| | 5,0 | 5,90 | 7,41 | 6,89 | 7,17 | 7,25 | 6,69 | 2,500 |
| NaNO ₃ | 0,1 | 6,02 | 6,29 | 6,04 | 6,19 | 6,39 | 6,26 | 1,321 |
| | 1,0 | 5,45 | 6,13 | 5,89 | 5,92 | 6,21 | 6,08 | 1,797 |
| | 3,0 | 5,59 | 5,93 | 5,59 | 5,81 | 5,97 | 5,81 | 1,808 |
| | 5,0 | 5,55 | 5,76 | 5,57 | 5,72 | 5,84 | 5,67 | 1,639 |
| KCl | 0,1 | 5,71 | 6,26 | 6,26 | 6,50 | 6,47 | 6,20 | 1,753 |
| | 1,0 | 5,31 | 6,67 | 6,60 | 6,79 | 6,85 | 6,40 | 2,177 |
| | 3,0 | 3,96 | 7,40 | 7,40 | 7,52 | 7,46 | 6,79 | 2,544 |
| | 4,0 | 3,70 | 7,40 | 7,44 | 7,63 | 7,59 | 7,04 | 2,509 |

Tablica 4.36. Koncentracija kadmija i promjena pH suspenzija tijekom desorpcije kadmija iz FeZCd u vodenim otopinama elektrolita.

| Otopine elektrolita c, mol/l | | pH _{vrijeme, min} | | | | | | c _d (Cd) mmol/l |
|---------------------------------|-----|----------------------------|-------------------|-------------------|--------------------|--------------------|--------------------|-------------------------------|
| | | pH ₀ | pH ₁₂₀ | pH ₂₄₀ | pH ₁₄₄₀ | pH ₂₆₄₀ | pH ₂₈₈₀ | |
| NaCl | 0,1 | 6,08 | 6,39 | 6,69 | 6,86 | 7,57 | 7,57 | 1,624 |
| | 1,0 | 6,05 | 6,52 | 6,88 | 7,61 | 7,81 | 7,81 | 1,856 |
| | 3,0 | 5,98 | 6,39 | 7,28 | 8,19 | 7,82 | 7,82 | 1,953 |
| | 5,0 | 5,90 | 7,76 | 7,92 | 8,22 | 7,94 | 7,94 | 2,055 |
| NaNO ₃ | 0,1 | 6,02 | 5,49 | 6,21 | 6,59 | 6,34 | 6,34 | 1,461 |
| | 1,0 | 5,45 | 5,67 | 6,07 | 6,68 | 6,26 | 6,26 | 1,738 |
| | 3,0 | 5,59 | 5,64 | 5,84 | 6,60 | 6,22 | 6,22 | 1,819 |
| | 5,0 | 5,55 | 5,52 | 5,55 | 6,50 | 6,64 | 6,64 | 1,826 |
| KCl | 0,1 | 5,71 | 6,12 | 6,21 | 6,84 | 6,48 | 6,48 | 1,736 |
| | 1,0 | 5,31 | 6,58 | 6,44 | 6,64 | 5,96 | 5,96 | 1,799 |
| | 3,0 | 3,96 | 8,30 | 8,09 | 8,53 | 8,65 | 8,65 | 1,978 |
| | 4,0 | 3,70 | 8,70 | 8,57 | 8,68 | 8,27 | 8,27 | 2,073 |

Tablica 4.37. Rezultati promjene pH suspenzija za četiri ciklusa zasićivanja uzorka FeZ s otopinom cinka, c₀ = 10,515 mmol/l.

| Sredstvo za regeneraciju | Broj ciklusa | pH _{vrijeme, min} | | | | | |
|------------------------------|--------------|----------------------------|-------------------|-------------------|-------------------|--------------------|--------------------|
| | | pH ₀ | pH ₁₂₀ | pH ₂₄₀ | pH ₃₆₀ | pH ₁₄₄₀ | pH ₂₈₈₀ |
| NaCl 5 mol/l | 1 | 5,32 | 5,62 | 5,74 | 5,93 | 5,85 | 5,94 |
| | 2 | 5,32 | 5,77 | 5,88 | 5,93 | 5,99 | 5,83 |
| | 3 | 5,32 | 6,45 | 6,45 | 6,45 | 6,49 | 6,34 |
| | 4 | 5,32 | 6,29 | 6,57 | 6,63 | 6,43 | 6,31 |
| NaNO ₃ 3 mol/l | 1 | 5,32 | 5,58 | 5,72 | 5,91 | 5,89 | 5,86 |
| | 2 | 5,32 | 5,75 | 5,78 | 5,88 | 5,70 | 5,90 |
| | 3 | 5,32 | 6,28 | 6,28 | 6,29 | 6,33 | 6,42 |
| | 4 | 5,32 | 6,16 | 6,60 | 6,62 | 6,40 | 6,36 |
| KCl 3 mol/l | 1 | 5,32 | 5,59 | 5,70 | 5,88 | 5,82 | 5,97 |
| | 2 | 5,32 | 5,34 | 5,41 | 5,57 | 5,90 | 5,98 |
| | 3 | 5,32 | 6,41 | 6,42 | 6,41 | 6,44 | 6,38 |
| | 4 | 5,32 | 6,33 | 6,52 | 6,56 | 6,30 | 6,25 |

Tablica 4.38. Rezultati promjene pH suspenzija za četiri ciklusa regeneracije FeZZn s različitim sredstvima za regeneraciju.

| Sredstvo za regeneraciju | pH _{vrijeme, min} | | | | | | |
|------------------------------|----------------------------|-----------------|-------------------|-------------------|-------------------|--------------------|--------------------|
| | Broj ciklusa | pH ₀ | pH ₁₂₀ | pH ₂₄₀ | pH ₃₆₀ | pH ₁₄₄₀ | pH ₂₈₈₀ |
| NaCl 5 mol/l | 1 | 5,90 | 6,99 | - | 7,05 | 7,06 | 7,12 |
| | 2 | 5,90 | 6,70 | 6,73 | 6,86 | 7,21 | 7,23 |
| | 3 | 5,90 | 6,55 | 7,11 | 7,30 | 7,27 | 7,25 |
| | 4 | 5,90 | 6,65 | 7,06 | 7,09 | 7,07 | 7,24 |
| NaNO ₃ 3 mol/l | 1 | 5,59 | 5,60 | - | 5,19 | 5,59 | 5,61 |
| | 2 | 5,59 | 5,54 | 5,62 | 5,75 | 6,15 | 6,15 |
| | 3 | 5,59 | 6,13 | 6,21 | 6,29 | 6,29 | 6,30 |
| | 4 | 5,59 | 6,30 | 6,38 | 6,38 | 6,31 | 6,22 |
| KCl 3 mol/l | 1 | 3,96 | 6,97 | - | 6,56 | 7,12 | 7,17 |
| | 2 | 3,96 | 6,88 | 6,90 | 6,96 | 7,32 | 7,34 |
| | 3 | 3,96 | 7,01 | 7,18 | 7,46 | 7,49 | 7,53 |
| | 4 | 3,96 | 6,99 | 6,99 | 7,13 | 7,17 | 7,10 |

Tablica 4.39. Rezultati promjene pH suspenzija za četiri ciklusa zasićivanja uzorka FeZ s otopinom kadmija, $c_0 = 10,063$ mmol/l.

| Sredstvo za regeneraciju | pH _{vrijeme, min} | | | | | | |
|------------------------------|----------------------------|-----------------|-------------------|-------------------|-------------------|--------------------|--------------------|
| | Broj ciklusa | pH ₀ | pH ₁₂₀ | pH ₂₄₀ | pH ₃₆₀ | pH ₁₄₄₀ | pH ₂₈₈₀ |
| NaCl 5 mol/l | 1 | 5,18 | 5,64 | 5,69 | 5,74 | 5,53 | 5,32 |
| | 2 | 5,18 | 5,46 | 5,54 | 5,64 | 5,61 | 5,90 |
| | 3 | 5,18 | 6,09 | 6,16 | 6,23 | 6,37 | 6,40 |
| | 4 | 5,18 | 6,17 | 6,20 | 6,16 | 6,40 | 6,43 |
| NaNO ₃ 5 mol/l | 1 | 5,18 | 5,64 | 5,78 | 5,85 | 5,55 | 5,34 |
| | 2 | 5,18 | 5,16 | 5,30 | 5,37 | 5,37 | 5,44 |
| | 3 | 5,18 | 5,88 | 5,93 | 6,03 | 6,14 | 6,24 |
| | 4 | 5,18 | 5,88 | 5,78 | 6,02 | 6,16 | 6,20 |
| KCl 4 mol/l | 1 | 5,18 | 5,62 | 5,72 | 5,78 | 5,58 | 5,38 |
| | 2 | 5,18 | 5,47 | 5,60 | 5,77 | 5,77 | 5,65 |
| | 3 | 5,18 | 6,17 | 6,23 | 6,32 | 6,49 | 6,46 |
| | 4 | 5,18 | 6,22 | 6,46 | 6,48 | 6,56 | 6,54 |

Tablica 4.40. Rezultati promjene pH suspenzija za četiri ciklusa regeneracije FeZCd s različitim sredstvima za regeneraciju.

| Sredstvo za regeneraciju | pH _{vrijeme, min} | | | | | | |
|------------------------------|----------------------------|-----------------|-------------------|-------------------|-------------------|--------------------|--------------------|
| | Broj ciklusa | pH ₀ | pH ₁₂₀ | pH ₂₄₀ | pH ₃₆₀ | pH ₁₄₄₀ | pH ₂₈₈₀ |
| NaCl 5 mol/l | 1 | 5,90 | 8,04 | 7,90 | - | 8,14 | 8,23 |
| | 2 | 5,90 | 7,37 | 7,57 | 7,65 | 7,93 | 7,90 |
| | 3 | 5,90 | 8,11 | 8,13 | 8,14 | 8,24 | 8,30 |
| | 4 | 5,90 | 7,32 | 7,59 | 7,71 | 7,87 | 7,95 |
| NaNO ₃ 5 mol/l | 1 | 5,55 | 5,11 | 4,93 | - | 5,20 | 5,36 |
| | 2 | 5,55 | 5,14 | 5,54 | 5,61 | 5,74 | 5,52 |
| | 3 | 5,55 | 6,29 | 6,24 | 6,20 | 6,29 | 6,35 |
| | 4 | 5,55 | 6,24 | 6,39 | 6,29 | 6,31 | 6,32 |
| KCl 4 mol/l | 1 | 3,70 | 8,68 | 8,45 | - | 8,40 | 8,50 |
| | 2 | 3,70 | 8,43 | 8,53 | 8,57 | 8,60 | 8,62 |
| | 3 | 3,70 | 8,09 | 8,21 | 8,41 | 8,52 | 8,57 |
| | 4 | 3,70 | 5,46 | 6,18 | 6,57 | 7,14 | 7,46 |

Tablica 4.41. Rezultati dobiveni za četiri ciklusa zasićivanja uzorka FeZ s otopinom cinka, $c_0 = 10,515$ mmol/l i regeneracije s različitim sredstvima za regeneraciju.

| Sredstvo za regeneraciju | Broj ciklusa | Zasićivanje | | | | Regeneracija | | | |
|------------------------------|--------------|-------------|-----------------|-----------------|-----------------|--------------|-----------------|-----------------|-----------------|
| | | m g | c_e mmol/l | q_e mmol/g | α_e % | m g | c_d mmol/l | q_d mmol/g | α_d % |
| NaCl 5 mol/l | 1 | 1,0000 | 7,0507 | 0,3464 | 32,95 | 1,0090 | 1,2308 | 0,1220 | 35,21 |
| | 2 | 1,0120 | 7,9102 | 0,2574 | 24,77 | 1,0049 | 2,3690 | 0,2358 | 91,60 |
| | 3 | 0,9934 | 7,8317 | 0,2701 | 25,52 | 0,9935 | 2,6471 | 0,2665 | 98,64 |
| | 4 | 0,9855 | 7,6900 | 0,2867 | 26,87 | 0,9836 | 2,7938 | 0,2840 | 99,08 |
| NaNO ₃ 3 mol/l | 1 | 1,0000 | 7,0611 | 0,3454 | 32,85 | 1,0086 | 0,9657 | 0,0958 | 27,72 |
| | 2 | 1,0094 | 8,0713 | 0,2421 | 23,24 | 1,0060 | 2,3186 | 0,2305 | 95,20 |
| | 3 | 0,9902 | 7,7687 | 0,2773 | 26,12 | 0,9959 | 2,6700 | 0,2681 | 96,67 |
| | 4 | 0,9835 | 7,7537 | 0,2808 | 26,26 | 0,9956 | 2,7574 | 0,2770 | 98,64 |
| KCl 3 mol/l | 1 | 1,0000 | 7,0685 | 0,3447 | 32,78 | 1,0081 | 1,3038 | 0,1293 | 37,52 |
| | 2 | 1,0084 | 9,3814 | 0,1124 | 10,78 | 1,0020 | 1,0836 | 0,1081 | 96,21 |
| | 3 | 0,9966 | 9,3925 | 0,1126 | 10,68 | 0,9886 | 1,0471 | 0,1059 | 94,03 |
| | 4 | 0,9852 | 9,2643 | 0,1270 | 11,89 | 0,9925 | 1,1915 | 0,1201 | 94,57 |

Tablica 4.42. Rezultati dobiveni za četiri ciklusa zasićivanja uzorka FeZ s otopinom kadmija, $c_0 = 10,063$ mmol/l i regeneracije s različitim sredstvima za regeneraciju.

| Sredstvo za regeneraciju | Broj ciklusa | Zasićivanje | | | | Regeneracija | | | |
|------------------------------|--------------|-------------|-----------------|-----------------|-----------------|--------------|-----------------|-----------------|-----------------|
| | | m g | c_e mmol/l | q_e mmol/g | α_e % | m g | c_d mmol/l | q_d mmol/g | α_d % |
| NaCl 5 mol/l | 1 | 1,0000 | 6,9460 | 0,3117 | 30,98 | 1,0357 | 2,6198 | 0,2530 | 81,15 |
| | 2 | 1,0062 | 6,7433 | 0,3299 | 32,99 | 1,0274 | 3,3886 | 0,3298 | 99,97 |
| | 3 | 0,9859 | 6,5629 | 0,3550 | 34,78 | 1,0108 | 3,3128 | 0,3278 | 92,32 |
| | 4 | 0,9702 | 6,1173 | 0,4067 | 39,21 | 0,9899 | 3,4631 | 0,3498 | 86,02 |
| NaNO ₃ 5 mol/l | 1 | 1,0000 | 6,9557 | 0,3107 | 30,88 | 1,0341 | 2,2637 | 0,2189 | 70,45 |
| | 2 | 1,0130 | 6,7712 | 0,3250 | 32,71 | 1,0370 | 3,2976 | 0,3180 | 97,86 |
| | 3 | 1,0065 | 6,5631 | 0,3478 | 34,78 | 1,0291 | 3,3471 | 0,3252 | 93,52 |
| | 4 | 0,9966 | 6,1811 | 0,3895 | 38,58 | 1,0161 | 3,4412 | 0,3387 | 86,94 |
| KCl 4 mol/l | 1 | 1,0000 | 6,9721 | 0,3091 | 30,72 | 1,0344 | 2,6802 | 0,2591 | 83,83 |
| | 2 | 1,0060 | 8,6436 | 0,1411 | 14,11 | 1,0148 | 1,8056 | 0,1779 | 99,98 |
| | 3 | 0,9899 | 8,4898 | 0,1589 | 15,63 | 0,9978 | 1,6519 | 0,1656 | 98,23 |
| | 4 | 0,9774 | 8,1849 | 0,1922 | 18,66 | 0,9785 | 1,6128 | 0,1648 | 85,78 |

4.5. Primjena izotermnih modela na eksperimentalne rezultate

Izračunati parametri modela metodama linearne i nelinearne regresijske analize kao i pokazatelji slaganja eksperimentalnih rezultata prema modelima prikazani su u tablicama 4.43. - 4.50., a vrijednosti koje pokazuju najbolje slaganje prema modelu su istaknute.

Tablica 4.43. Parametri modela dobiveni linearnom i nelinearnom regresijskom analizom za vezivanje cinka na PZ1 uzorak.

| Izoterma | | Parametri | | | Pokazatelji slaganja | | |
|--------------------------------|---------|------------------------|------------------------|-------------------------|----------------------|----------------------------|----------------------------|
| | | | | | R ² | RMSE | χ^2 - test |
| q _e = 0,132 mmol/g | | | | | | | |
| Linearna regresijska analiza | | | | | | | |
| Langmuir | Tip I | q = 0,145 | K _L = 0,831 | R _L = 0,169 | 0,999 | 3,9·10 ⁻³ | 1,1·10 ⁻⁵ |
| | Tip II | q = 0,142 | K _L = 0,920 | R _L = 0,156 | 0,981 | 3,7·10⁻³ | 2,6·10 ⁻⁵ |
| | Tip III | q = 0,143 | K _L = 0,917 | R _L = 0,157 | 0,956 | 3,7·10⁻³ | 1,5·10 ⁻⁵ |
| | Tip IV | q = 0,144 | K _L = 0,876 | R _L = 0,163 | 0,956 | 3,7·10⁻³ | 3,9·10⁻⁶ |
| Freundlich | | n _F = 4,466 | | K _F = 0,078 | 0,956 | 4,8·10 ⁻³ | 1,4·10 ⁻⁴ |
| Temkin | | b = 103,720 | | K _T = 25,198 | 0,964 | 4,5·10 ⁻³ | 1,4·10 ⁻⁴ |
| Dubinin-Raduskevich | | q = 0,127 | K _D = 0,277 | E = 1,344 | 0,968 | 6,6·10 ⁻³ | 3,0·10 ⁻⁴ |
| Nelinearna regresijska analiza | | | | | | | |
| Langmuir | | q = 0,143 | K _L = 0,887 | R _L = 0,161 | 0,972 | 3,7·10 ⁻³ | 1,5·10 ⁻⁵ |
| Freundlich | | n _F = 4,670 | | K _F = 0,080 | 0,950 | 4,8·10 ⁻³ | 1,2·10 ⁻⁴ |
| Temkin | | b = 103,900 | | K _T = 23,552 | 0,966 | 3,9·10 ⁻³ | 4,6·10 ⁻⁵ |
| Dubinin-Raduskevich | | q = 0,128 | K _D = 0,292 | E = 1,308 | 0,966 | 6,5·10 ⁻³ | 2,4·10 ⁻⁴ |
| Sips | | q = 0,156 | K _S = 0,749 | β = 0,767 | 0,971 | 3,4·10⁻³ | 9,3·10 ⁻⁷ |
| Toth | | q = 0,158 | K _t = 1,497 | a = 0,699 | 0,971 | 3,5·10 ⁻³ | 1,8·10⁻⁸ |
| Hill | | q = 0,156 | K _H = 1,194 | n _H = 0,767 | 0,971 | 3,4·10⁻³ | 8,9·10 ⁻⁵ |

Tablica 4.44. Parametri modela dobiveni linearnom i nelinearnom regresijskom analizom za vezivanje cinka na PZ uzorak.

| Izoterma | | Parametri | | | Pokazatelji slaganja | | |
|--------------------------------|---------|------------------------|------------------------|------------------------|----------------------|----------------------------|----------------------------|
| | | | | | R ² | RMSE | χ^2 - test |
| q _e = 0,109 mmol/g | | | | | | | |
| Linearna regresijska analiza | | | | | | | |
| Langmuir | Tip I | q = 0,129 | K _L = 0,517 | R _L = 0,257 | 0,999 | 2,1·10 ⁻³ | 1,3·10 ⁻⁴ |
| | Tip II | q = 0,126 | K _L = 0,551 | R _L = 0,246 | 0,999 | 2,4·10 ⁻³ | 1,8·10 ⁻⁴ |
| | Tip III | q = 0,127 | K _L = 0,542 | R _L = 0,249 | 0,996 | 2,3·10 ⁻³ | 1,6·10 ⁻⁴ |
| | Tip IV | q = 0,127 | K _L = 0,540 | R _L = 0,249 | 0,996 | 2,3·10 ⁻³ | 1,7·10 ⁻⁴ |
| Freundlich | | n _F = 3,039 | | K _F = 0,052 | 0,974 | 3,2·10 ⁻³ | 4,8·10⁻⁵ |
| Temkin | | b = 93,540 | | K _T = 6,328 | 0,995 | 1,8·10⁻³ | 5,2·10 ⁻⁵ |
| Dubinin-Raduskevich | | q = 0,104 | K _D = 0,375 | E = 1,155 | 0,962 | 6,6·10 ⁻³ | 6,4·10 ⁻⁴ |
| Nelinearna regresijska analiza | | | | | | | |
| Langmuir | | q = 0,130 | K _L = 0,504 | R _L = 0,262 | 0,994 | 1,9·10 ⁻³ | 9,0·10 ⁻⁵ |
| Freundlich | | n _F = 3,003 | | K _F = 0,052 | 0,985 | 2,9·10 ⁻³ | 1,3·10 ⁻⁵ |
| Temkin | | b = 88,677 | | K _T = 5,265 | 0,996 | 1,4·10⁻³ | 2,4·10⁻⁵ |
| Dubinin-Raduskevich | | q = 0,108 | K _D = 0,292 | E = 1,308 | 0,966 | 6,5·10 ⁻³ | 2,4·10 ⁻⁴ |
| Sips | | q = 0,154 | K _S = 0,336 | β = 0,758 | 0,996 | 1,4·10⁻³ | 3,7·10 ⁻⁵ |
| Toth | | q = 0,164 | K _t = 0,751 | a = 0,626 | 0,996 | 1,4·10⁻³ | 3,6·10 ⁻⁵ |
| Hill | | q = 0,154 | K _H = 2,285 | n _H = 0,758 | 0,996 | 1,4·10⁻³ | 3,6·10 ⁻⁵ |

Tablica 4.45. Parametri modela dobiveni linearnom i nelinearnom regresijskom analizom za vezivanje cinka na FeZ1 uzorak.

| Izoterma | | Parametri | | | Pokazatelji slaganja | | |
|--------------------------------|---------|------------------------|------------------------|--|----------------------|--------------|----------------------------|
| | | | | | R ² | RMSE | χ^2 - test |
| q _e = 0,457 mmol/g | | | | | | | |
| Linearna regresijska analiza | | | | | | | |
| Langmuir | Tip I | q = 0,462 | K _L = 8,250 | R _L = 0,021 | 0,999 | 0,073 | 3,7·10⁻⁶ |
| | Tip II | q = 0,433 | K _L = 40,44 | R _L = 0,004 | 0,951 | 0,034 | 1,5·10 ⁻³ |
| | Tip III | q = 0,436 | K _L = 39,37 | R _L = 0,005 | 0,881 | 0,033 | 1,1·10 ⁻³ |
| | Tip IV | q = 0,441 | K _L = 34,73 | R _L = 0,005 | 0,881 | 0,033 | 6,7·10 ⁻⁴ |
| Freundlich | | n _F = 8,065 | | K _F = 0,369 | 0,974 | 0,019 | 1,3·10 ⁻³ |
| Temkin | | b = 60,020 | | K _T = 126620 | 0,988 | 0,015 | 1,0·10 ⁻³ |
| Dubinin-Raduskevich | | q = 0,454 | K _D = 0,079 | E = 1,155 | 0,990 | 0,119 | 7,8·10 ⁻⁵ |
| Nelinearna regresijska analiza | | | | | | | |
| Langmuir | | q = 0,437 | K _L = 37,03 | R _L = 0,004 | 0,975 | 0,033 | 1,1·10 ⁻³ |
| Freundlich | | n _F = 8,610 | | K _F = 0,371 | 0,969 | 0,018 | 8,4·10 ⁻³ |
| Temkin | | b = 59,969 | | K _T = 1,020·10 ⁴ | 0,988 | 0,011 | 4,0·10 ⁻⁴ |
| Dubinin-Raduskevich | | q = 0,462 | K _D = 0,060 | E = 2,872 | 0,980 | 0,114 | 1,8·10⁻⁵ |
| Sips | | q = 0,448 | K _S = 1,819 | β = 8,708 | 0,838 | 0,115 | 1,8·10 ⁻⁴ |
| Toth | | q = 0,445 | K _t = 11,27 | a = 1,246 | 0,894 | 0,063 | 3,9·10 ⁻⁴ |
| Hill | | q _o = 0,443 | K _H = 283,5 | n _H = 9,910 | 0,808 | 0,214 | 3,7·10 ⁻⁵ |

Tablica 4.46. Parametri modela dobiveni linearnom i nelinearnom regresijskom analizom za vezivanje cinka na FeZ uzorak.

| Izoterma | | Parametri | | | Pokazatelji slaganja | | |
|--------------------------------|---------|------------------------|------------------------|--------------------------|----------------------|----------------------|----------------------------|
| | | | | | R ² | RMSE | χ^2 - test |
| q _e = 0,433 mmol/g | | | | | | | |
| Linearna regresijska analiza | | | | | | | |
| Langmuir | Tip I | q = 0,440 | K _L = 3,967 | R _L = 0,047 | 0,999 | 0,026 | 9,1·10⁻⁵ |
| | Tip II | q = 0,419 | K _L = 6,915 | R _L = 0,028 | 0,992 | 0,016 | 1,2·10 ⁻³ |
| | Tip III | q = 0,421 | K _L = 6,702 | R _L = 0,029 | 0,971 | 0,016 | 8,7·10 ⁻⁴ |
| | Tip IV | q = 0,423 | K _L = 6,508 | R _L = 0,029 | 0,971 | 0,015 | 7,3·10 ⁻³ |
| Freundlich | | n _F = 5,195 | | K _F = 0,309 | 0,928 | 0,032 | 8,8·10 ⁻⁴ |
| Temkin | | b = 43,641 | | K _T = 352,466 | 0,965 | 0,021 | 7,9·10 ⁻⁴ |
| Dubinin-Raduskevich | | q = 0,436 | K _D = 0,025 | E = 4,472 | 0,969 | 0,023 | 1,9·10 ⁻³ |
| Nelinearna regresijska analiza | | | | | | | |
| Langmuir | | q = 0,425 | K _L = 6,076 | R _L = 0,032 | 0,980 | 0,015 | 6,3·10 ⁻⁴ |
| Freundlich | | n _F = 5,996 | | K _F = 0,317 | 0,924 | 0,029 | 5,8·10 ⁻⁴ |
| Temkin | | b = 43,675 | | K _T = 310,862 | 0,966 | 0,019 | 2,9·10 ⁻⁴ |
| Dubinin-Raduskevich | | q = 0,439 | K _D = 0,027 | E = 4,343 | 0,951 | 0,023 | 1,5·10 ⁻³ |
| Sips | | q = 0,458 | K _S = 5,124 | β = 0,707 | 0,995 | 7,2·10 ⁻³ | 6,9·10⁻⁵ |
| Toth | | q = 0,464 | K _t = 13,04 | a = 0,629 | 0,996 | 7,1·10 ⁻³ | 7,3·10 ⁻⁵ |
| Hill | | q = 0,458 | K _H = 0,315 | n _H = 0,707 | 0,995 | 7,2·10 ⁻³ | 6,9·10⁻⁵ |

Tablica 4.47. Parametri modela dobiveni linearnom i nelinearnom regresijskom analizom za vezivanje kadmija na PZ1 uzorak.

| Izoterma | | Parametri | | | Pokazatelji slaganja | | |
|--------------------------------|---------|------------------------|------------------------|--------------------------|----------------------|----------------------------|----------------------------|
| | | | | | R ² | RMSE | χ^2 - test |
| q _e = 0,107 mmol/g | | | | | | | |
| Linearna regresijska analiza | | | | | | | |
| Langmuir | Tip I | q = 0,114 | K _L = 1,012 | R _L = 0,143 | 0,999 | 1,1·10 ⁻³ | 7,3·10⁻⁶ |
| | Tip II | q = 0,113 | K _L = 1,088 | R _L = 0,135 | 0,998 | 9,1·10 ⁻⁴ | 1,8·10 ⁻⁵ |
| | Tip III | q = 0,113 | K _L = 1,085 | R _L = 0,135 | 0,995 | 9,1·10 ⁻⁴ | 1,8·10 ⁻⁵ |
| | Tip IV | q = 0,113 | K _L = 1,080 | R _L = 0,136 | 0,995 | 9,0·10⁻⁴ | 1,5·10 ⁻⁵ |
| Freundlich | | n _F = 5,176 | | K _F = 0,067 | 0,948 | 3,4·10 ⁻³ | 8,2·10 ⁻⁵ |
| Temkin | | b = 55,236 | | K _T = 148,432 | 0,972 | 3,0·10 ⁻³ | 8,3·10 ⁻⁵ |
| Dubinin-Raduskevich | | q = 0,103 | K _D = 0,239 | E = 1,447 | 0,957 | 3,4·10 ⁻³ | 2,1·10 ⁻⁴ |
| Nelinearna regresijska analiza | | | | | | | |
| Langmuir | | q _o = 0,113 | K _L = 1,079 | R _L = 0,136 | 0,993 | 9,1·10 ⁻⁴ | 1,5·10 ⁻⁵ |
| Freundlich | | n _F = 5,500 | | K _F = 0,068 | 0,951 | 3,3·10 ⁻³ | 2,3·10 ⁻⁵ |
| Temkin | | b = 148,112 | | K _T = 49,938 | 0,975 | 2,5·10 ⁻³ | 2,3·10 ⁻⁵ |
| Dubinin-Raduskevich | | q = 0,103 | K _D = 0,248 | E = 1,419 | 0,944 | 3,4·10 ⁻³ | 2,0·10 ⁻⁴ |
| Sips | | q = 0,115 | K _S = 1,079 | β = 0,917 | 0,996 | 8,5·10⁻⁴ | 1,1·10 ⁻⁵ |
| Toth | | q = 0,116 | K _t = 1,278 | a = 0,890 | 0,993 | 9,2·10 ⁻⁴ | 2,9·10⁻⁶ |
| Hill | | q _o = 0,115 | K _H = 0,932 | n _H = 0,917 | 0,996 | 8,5·10⁻⁴ | 1,1·10 ⁻⁵ |

Tablica 4.48. Parametri modela dobiveni linearnom i nelinearnom regresijskom analizom za vezivanje kadmija na PZ uzorak.

| Izoterma | | Parametri | | | Pokazatelji slaganja | | |
|--------------------------------|---------|------------------------|------------------------|------------------------|----------------------|----------------------------|----------------------------|
| | | | | | R ² | RMSE | χ^2 - test |
| q _e = 0,118 mmol/g | | | | | | | |
| Linearna regresijska analiza | | | | | | | |
| Langmuir | Tip I | q = 0,135 | K _L = 0,552 | R _L = 0,227 | 0,998 | 2,7·10 ⁻³ | 2,6·10⁻⁶ |
| | Tip II | q = 0,130 | K _L = 0,655 | R _L = 0,201 | 0,986 | 3,1·10 ⁻³ | 2,9·10 ⁻⁵ |
| | Tip III | q = 0,131 | K _L = 0,628 | R _L = 0,207 | 0,967 | 2,9·10 ⁻³ | 8,9·10 ⁻⁶ |
| | Tip IV | q = 0,132 | K _L = 0,608 | R _L = 0,212 | 0,967 | 2,8·10 ⁻³ | 3,0·10 ⁻⁶ |
| Freundlich | | n _F = 3,470 | | K _F = 0,059 | 0,982 | 3,5·10 ⁻³ | 2,7·10 ⁻⁴ |
| Temkin | | b = 95,707 | | K _T = 8,707 | 0,991 | 2,5·10⁻³ | 1,5·10 ⁻⁴ |
| Dubinin-Raduskevich | | q = 0,112 | K _D = 0,347 | E = 1,199 | 0,992 | 7,9·10 ⁻³ | 5,1·10 ⁻⁴ |
| Nelinearna regresijska analiza | | | | | | | |
| Langmuir | | q = 0,134 | K _L = 0,578 | R _L = 0,220 | 0,984 | 2,7·10 ⁻³ | 4,7·10⁻⁷ |
| Freundlich | | n _F = 3,647 | | K _F = 0,061 | 0,978 | 3,3·10 ⁻³ | 1,9·10 ⁻⁴ |
| Temkin | | b = 95,500 | | K _T = 8,324 | 0,994 | 2,1·10 ⁻³ | 9,2·10 ⁻⁵ |
| Dubinin-Raduskevich | | q = 0,113 | K _D = 0,387 | E = 1,136 | 0,971 | 7,8·10 ⁻³ | 3,5·10 ⁻⁴ |
| Sips | | q _o = 0,160 | K _S = 0,378 | β = 0,692 | 0,994 | 1,7·10⁻³ | 3,2·10 ⁻⁵ |
| Toth | | q = 0,169 | K _t = 1,170 | a = 0,567 | 0,993 | 1,8·10 ⁻³ | 1,7·10 ⁻³ |
| Hill | | q = 0,160 | K _H = 1,96 | n _H = 0,692 | 0,994 | 1,7·10⁻³ | 3,1·10 ⁻⁵ |

Tablica 4.49. Parametri modela dobiveni linearnom i nelinearnom regresijskom analizom za vezivanje kadmija na FeZ1 uzorak.

| Izoterma | | Parametri | | | Pokazatelji slaganja | | |
|--------------------------------|---------|------------------------|------------------------|--------------------------------------|----------------------|----------------------------|----------------------------|
| | | | | | R ² | RMSE | χ^2 - test |
| q _e = 0,434 mmol/g | | | | | | | |
| Linearna regresijska analiza | | | | | | | |
| Langmuir | Tip I | q = 0,442 | K _L = 3,724 | R _L = 0,046 | 0,999 | 0,069 | 3,9·10 ⁻⁵ |
| | Tip II | q = 0,399 | K _L = 27,89 | R _L = 0,006 | 0,938 | 0,036 | 3,4·10 ⁻³ |
| | Tip III | q = 0,403 | K _L = 26,95 | R _L = 0,007 | 0,834 | 0,036 | 2,7·10 ⁻³ |
| | Tip IV | q = 0,410 | K _L = 22,48 | R _L = 0,008 | 0,8334 | 0,036 | 1,7·10 ⁻³ |
| Freundlich | | n _F = 7,252 | | K _F = 0,328 | 0,993 | 9,1·10⁻³ | 3,9·10 ⁻⁴ |
| Temkin | | b = 58,740 | | K _T = 3894,500 | 0,997 | 0,443 | 0,045 |
| Dubinin-Raduskevich | | q = 0,437 | K _D = 0,219 | E = 1,510 | 0,980 | 0,116 | 3,1·10⁻⁵ |
| Nelinearna regresijska analiza | | | | | | | |
| Langmuir | | q = 0,405 | K _L = 24,41 | R _L = 0,007 | 0,846 | 0,035 | 2,4·10 ⁻³ |
| Freundlich | | n _F = 7,546 | | K _F = 0,330 | 0,991 | 8,5·10 ⁻³ | 2,6·10 ⁻⁴ |
| Temkin | | b = 58,670 | | K _T = 3,2·10 ³ | 0,997 | 5,2·10⁻³ | 1,1·10⁻⁵ |
| Dubinin-Raduskevich | | q = 0,423 | K _D = 0,074 | E = 2,607 | 0,933 | 0,092 | 4,2·10 ⁻⁴ |
| Sips | | q = 0,411 | K _S = 1,493 | β = 11,620 | 0,892 | 0,094 | 1,3·10 ⁻³ |
| Toth | | q = 0,497 | K _t = 263,5 | a = 0,365 | 0,977 | 0,015 | 1,4·10 ⁻⁴ |
| Hill | | q = 0,422 | K _H = 458,5 | n _H = 9,635 | 0,776 | 0,173 | 3,7·10 ⁻⁴ |

Tablica 4.50. Parametri modela dobiveni linearnom i nelinearnom regresijskom analizom za vezivanje kadmija na FeZ uzorak.

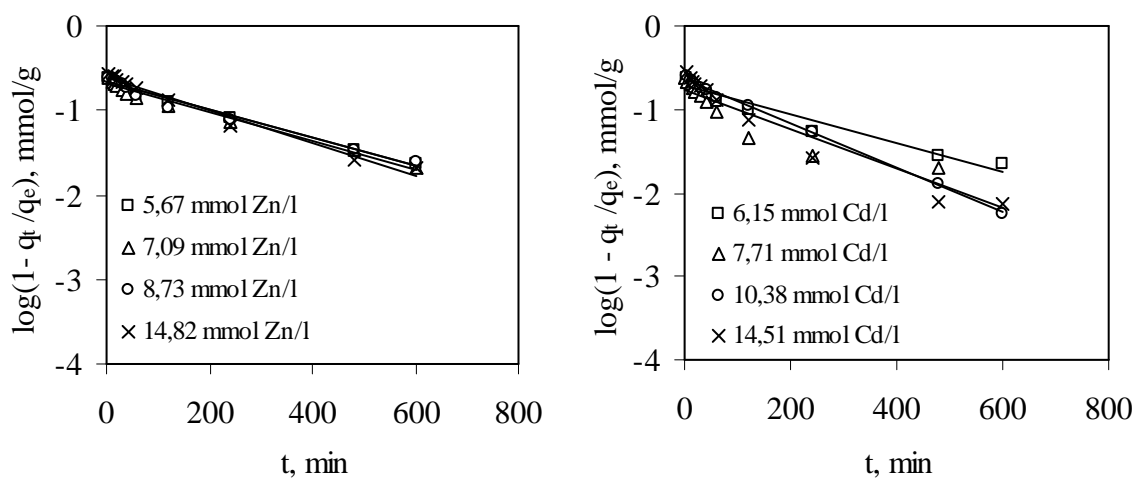
| Izoterma | | Parametri | | | Pokazatelji slaganja | | |
|--------------------------------|---------|------------------------|------------------------|--------------------------|----------------------|----------------------------|----------------------------|
| | | | | | R ² | RMSE | χ^2 - test |
| q _e = 0,381 mmol/g | | | | | | | |
| Linearna regresijska analiza | | | | | | | |
| Langmuir | Tip I | q = 0,397 | K _L = 2,401 | R _L = 0,064 | 0,999 | 0,096 | 7,8·10 ⁻³ |
| | Tip II | q = 0,374 | K _L = 4,228 | R _L = 0,041 | 0,985 | 0,091 | 0,013 |
| | Tip III | q = 0,378 | K _L = 4,665 | R _L = 0,042 | 0,953 | 0,086 | 0,011 |
| | Tip IV | q = 0,380 | K _L = 3,876 | R _L = 0,044 | 0,953 | 0,090 | 0,011 |
| Freundlich | | n = 5,311 | | K _F = 0,262 | 0,954 | 0,070 | 2,8·10⁻³ |
| Temkin | | b = 47,487 | | K _T = 209,203 | 0,983 | 0,379 | 1,806 |
| Dubinin-Raduskevich | | q = 0,359 | K _D = 0,039 | E = 3,585 | 0,936 | 0,100 | 0,016 |
| Nelinearna regresijska analiza | | | | | | | |
| Langmuir | | q = 0,382 | K _L = 3,637 | R _L = 0,046 | 0,967 | 0,014 | 2,4·10 ⁻⁴ |
| Freundlich | | n _F = 5,851 | | K _F = 0,268 | 0,954 | 0,017 | 6,9·10 ⁻⁴ |
| Temkin | | b = 47,503 | | K _T = 186,106 | 0,983 | 0,010 | 3,7·10 ⁻⁴ |
| Dubinin-Raduskevich | | q = 0,362 | K _D = 0,042 | E = 3,467 | 0,907 | 0,024 | 1,1·10 ⁻³ |
| Sips | | q = 0,439 | K _S = 2,644 | β = 0,592 | 0,996 | 5,4·10 ⁻³ | 1,9·10⁻⁵ |
| Toth | | q = 0,453 | K _t = 14,76 | a = 0,494 | 0,996 | 5,1·10⁻³ | 2,6·10 ⁻⁵ |
| Hill | | q = 0,439 | K _H = 0,562 | n _H = 0,592 | 0,996 | 5,4·10 ⁻³ | 1,9·10⁻⁵ |

4.6. Primjena kinetičkih modela na eksperimentalne rezultate

4.6.1. Primjena reakcijskih kinetičkih modela

4.6.1.1. Primjena Lagergren-ova modela pseudo prvog reda

Obradom eksperimentalnih rezultata prema Lagergren-ovom modelu pseudo prvog reda dobivena je linearna ovisnost $\log(q_e - q_t)$ vs. t za svaku početnu koncentraciju cinka i kadmija i prikazana na slici 4.16.



Slika 4.16. Linearizacija eksperimentalnih rezultata prema Lagergren-ovom modelu pseudo prvog reda za vezivanje Zn i Cd na FeZ uzorak.

Parametri modela dobiveni linearnom i nelinearnom regresijskom analizom prikazani su u tablici 4.51.

Tablica 4.51. Parametri Lagergren-ova modela pseudo prvog reda za vezivanje Zn i Cd na FeZ uzorak.

| Linearna regresijska analiza | | | | |
|--------------------------------|-------|-------|-------|-------|
| Zn | | | | |
| c_o , mmol/l | 5,67 | 7,09 | 8,73 | 14,82 |
| k_1 , 1/min | 0,004 | 0,003 | 0,005 | 0,003 |
| R^2 | 0,987 | 0,981 | 0,976 | 0,981 |
| Cd | | | | |
| c_o , mmol/l | 6,15 | 7,71 | 10,38 | 14,51 |
| k_1 , 1/min | 0,002 | 0,003 | 0,004 | 0,003 |
| R^2 | 0,947 | 0,949 | 0,957 | 0,956 |
| Nelinearna regresijska analiza | | | | |
| Zn | | | | |
| c_o , mmol/l | 5,67 | 7,09 | 8,73 | 14,82 |
| q_e , mmol/g | 0,297 | 0,307 | 0,327 | 0,358 |
| q , mmol/g | 0,268 | 0,273 | 0,295 | 0,330 |
| k_1 , 1/min | 0,015 | 0,020 | 0,018 | 0,016 |
| r^2 | 0,946 | 0,938 | 0,944 | 0,947 |
| Cd | | | | |
| c_o , mmol/l | 6,15 | 7,71 | 10,38 | 14,51 |
| q_e , mmol/g | 0,299 | 0,300 | 0,307 | 0,325 |
| q , mmol/g | 0,270 | 0,271 | 0,288 | 0,311 |
| k_1 , 1/min | 0,021 | 0,024 | 0,017 | 0,020 |
| r^2 | 0,959 | 0,950 | 0,963 | 0,977 |

Usporedbom parametara modela testiranih linearnom i nelinearnom regresijskom analizom uočava se da su vrijednosti dobivenih parametara različiti za oba metalna kationa. Vrijednosti konstanta dobivenih nelinearnom regresijskom analizom deset puta su veće od vrijednosti dobivenih linearnom regresijskom analizom. Visoka vrijednost koeficijenta korelacije r^2 i R^2 ukazuje da bi se model mogao primijeniti na kinetičke rezultate vezivanja Zn i Cd na FeZ. Međutim, usporedbom izračunatih vrijednosti kapaciteta iz modela s eksperimentalno dobivenim uočeno je da se razlikuju što ukazuje na neprimjenjivost ovog modela na kinetičke rezultate.

4.6.1.2. Primjena Ho-ova modela pseudo drugog reda

Eksperimentalni rezultati za oba metalna kationa linearizirani su prema pet linearnih jednadžbi Ho-ova modela pseudo drugog reda i prikazani u tablici 4.52.

Tablica 4.52. Parametri dobiveni linearnom regresijskom analizom Ho-ova modela pseudo drugog reda za vezivanje Zn i Cd na FeZ uzorak.

| Zn | | | | |
|----------------------|-------|-------|-------|-------|
| c_o , mmol/l | 5,67 | 7,09 | 8,73 | 14,82 |
| q_e , mmol/g | 0,297 | 0,307 | 0,327 | 0,358 |
| Tip I | | | | |
| q , mmol/g | 0,288 | 0,296 | 0,316 | 0,358 |
| k_2 , g/(mmol min) | 0,072 | 0,089 | 0,080 | 0,063 |
| h , mmol/(min g) | 0,006 | 0,008 | 0,008 | 0,008 |
| R^2 | 0,993 | 0,995 | 0,995 | 0,994 |
| Tip II | | | | |
| q , mmol/g | 0,186 | 0,203 | 0,197 | 0,223 |
| k_2 , g/(mmol min) | 0,363 | 0,431 | 0,568 | 0,418 |
| h , mmol/(min g) | 0,013 | 0,017 | 0,022 | 0,021 |
| R^2 | 0,909 | 0,879 | 0,707 | 0,828 |
| Tip III | | | | |
| q , mmol/g | 0,199 | 0,218 | 0,237 | 0,249 |
| k_2 , g/(mmol min) | 0,288 | 0,328 | 0,276 | 0,274 |
| h , mmol/(min g) | 0,011 | 0,016 | 0,016 | 0,017 |
| R^2 | 0,909 | 0,879 | 0,707 | 0,824 |
| Tip IV | | | | |
| q , mmol/g | 0,225 | 0,235 | 0,232 | 0,267 |
| k_2 , g/(mmol min) | 0,200 | 0,264 | 0,337 | 0,229 |
| h , mmol/(min g) | 0,010 | 0,015 | 0,018 | 0,016 |
| R^2 | 0,758 | 0,742 | 0,571 | 0,642 |
| Tip V | | | | |
| q , mmol/g | 0,252 | 0,259 | 0,277 | 0,312 |
| k_2 , g/(mmol min) | 0,136 | 0,177 | 0,161 | 0,126 |
| h , mmol/(min g) | 0,009 | 0,012 | 0,012 | 0,012 |
| R^2 | 0,758 | 0,742 | 0,571 | 0,642 |

nastavak tablice 4.52.

| Cd | | | | |
|----------------------|-------|-------|--------|-------|
| c_o , mmol/l | 6,15 | 7,71 | 10,38 | 14,51 |
| q_e , mmol/g | 0,299 | 0,300 | 0,307 | 0,325 |
| Tip I | | | | |
| q , mmol/g | 0,289 | 0,292 | 0,3198 | 0,339 |
| k_2 , g/(mmol min) | 0,099 | 0,109 | 0,068 | 0,081 |
| h , mmol/(min g) | 0,008 | 0,009 | 0,007 | 0,009 |
| R^2 | 0,998 | 0,998 | 0,996 | 0,999 |
| Tip II | | | | |
| q , mmol/g | 0,210 | 0,229 | 0,223 | 0,284 |
| k_2 , g/(mmol min) | 0,344 | 0,303 | 0,251 | 0,152 |
| h , mmol/(min g) | 0,015 | 0,016 | 0,013 | 0,012 |
| R^2 | 0,923 | 0,966 | 0,956 | 0,983 |
| Tip III | | | | |
| q , mmol/g | 0,222 | 0,234 | 0,233 | 0,290 |
| k_2 , g/(mmol min) | 0,285 | 0,279 | 0,222 | 0,144 |
| h , mmol/(min g) | 0,014 | 0,015 | 0,012 | 0,012 |
| R^2 | 0,923 | 0,966 | 0,956 | 0,983 |
| Tip IV | | | | |
| q , mmol/g | 0,244 | 0,253 | 0,264 | 0,307 |
| k_2 , g/(mmol min) | 0,214 | 0,213 | 0,149 | 0,121 |
| h , mmol/(min g) | 0,013 | 0,014 | 0,010 | 0,011 |
| R^2 | 0,814 | 0,879 | 0,836 | 0,901 |
| Tip V | | | | |
| q , mmol/g | 0,262 | 0,265 | 0,286 | 0,319 |
| k_2 , g/(mmol min) | 0,162 | 0,179 | 0,115 | 0,105 |
| h , mmol/(min g) | 0,011 | 0,013 | 0,009 | 0,011 |
| R^2 | 0,814 | 0,879 | 0,836 | 0,901 |

Iz tablice 4.52. se uočava da su dobivene vrijednosti q , k_2 i h iz pet linearnih tipova Ho-ovog modela, za oba metalna kationa različiti kao i koeficijenti korelacije R^2 . Za oba metalna kationa vrijednosti koeficijena korelacije su prihvatljivi samo za tip I, $R^2 > 0,99$. Također kapaciteti dobiveni iz jednadžbe tipa I slažu se s eksperimentalno dobivenim kapacitetima. Za oba metalna kationa, za I tip jednadžbe, početna brzina sorpcije, h raste s porastom koncentracije, a konstanta brzine reakcije, k_2 nema konstantnu vrijednost s promjenom koncentracije.

Obzirom da se linearizacijom Ho-ova modela dobije pet linearnih jednadžbi koje daju međusobno različite parametre, kinetički rezultati su obrađeni nelinearnom regresijskom analizom, a dobiveni parametri su prikazani u tablici 4.53.

Tablica 4.53. Parametri dobiveni nelinearnom regresijskom analizom Ho-ova modela pseudo drugog reda za vezivanje Zn i Cd na FeZ.

| Zn | | | | |
|----------------------|-------|-------|-------|-------|
| c_o , mmol/l | 5,67 | 7,09 | 8,73 | 14,82 |
| q_e , mmol/g | 0,297 | 0,307 | 0,327 | 0,358 |
| q , mmol/g | 0,293 | 0,296 | 0,320 | 0,358 |
| k_2 , g/(mmol min) | 0,064 | 0,090 | 0,074 | 0,059 |
| h , mmol/(min g) | 0,006 | 0,008 | 0,008 | 0,008 |
| r^2 | 0,977 | 0,976 | 0,974 | 0,975 |
| Cd | | | | |
| c_o , mmol/l | 6,15 | 7,71 | 10,38 | 14,51 |
| q_e , mmol/g | 0,299 | 0,300 | 0,307 | 0,325 |
| q , mmol/g | 0,291 | 0,292 | 0,312 | 0,335 |
| k_2 , g/(mmol min) | 0,094 | 0,110 | 0,071 | 0,081 |
| h , mmol/(min g) | 0,008 | 0,009 | 0,007 | 0,009 |
| r^2 | 0,988 | 0,985 | 0,988 | 0,991 |

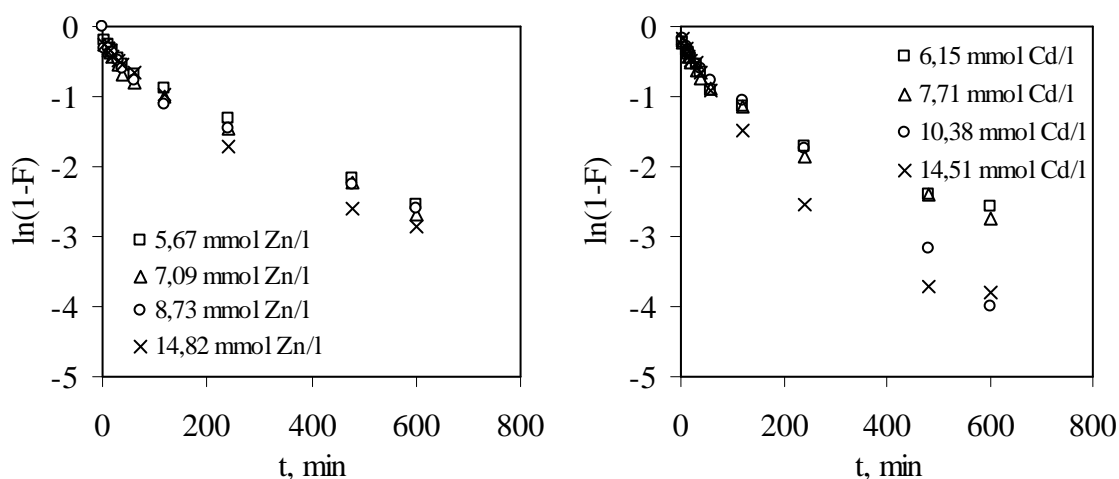
Iz tablice 4.53. se uočava da je za oba metalna kationa koeficijent korelacije, r^2 prihvatljiv. Izračunati kapaciteti iz modela se slažu sa eksperimentalno dobivenim kapacitetima. Konstanta brzine i početna brzina sorpcije nepravilno se mijenjaju s porastom koncentracije.

Za oba metalna kationa koeficijenti korelacije, r^2 za model pseudo drugog reda su veći u usporedbi sa modelom pseudo prvog reda. Izračunati kapaciteti iz modela blizu su eksperimentalno dobivenim kapacitetima. Ovo ukazuje da model pseudo drugog reda dobro opisuje promatrane sustave. Međutim, uz procjenu slaganja eksperimentalnih rezultata prema modelu, nužno je razmotriti i promjenu konstanta brzine, k_2 s promjenom početne koncentracije. Konstanta brzine, k_2 se mijenja s promjenom početne koncentracije za oba metalna kationa što potvrđuje da model nije primjenjiv na eksperimentalne rezultate, a ionska izmjena nije najsporiji stupanj u kinetici^{153,190}.

4.6.2. Primjena difuzijskih kinetičkih modela

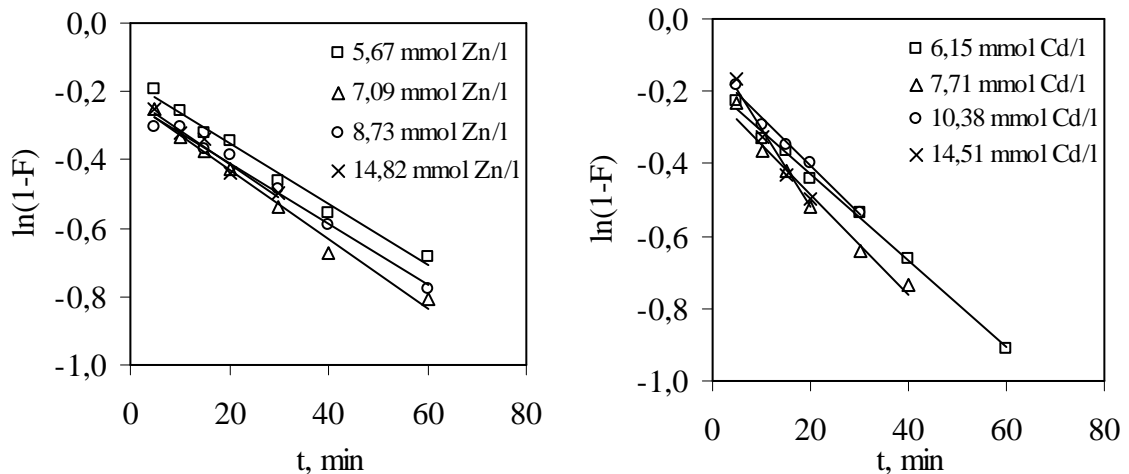
4.6.2.1. Primjena modela difuzije kroz laminarni film

Obradom eksperimentalnih rezultate prema modelu difuzije kroz laminarni film dobiven je dijagram ovisnosti $\ln(1-F)$ vs. t za svaku početnu koncentraciju cinka i kadmija i prikazan na slici 4.17.



Slika 4.17. Prikaz ovisnosti $\ln(1-F)$ vs. t za kinetičke rezultate vezivanja cinka i kadmija na FeZ.

Na slici 4.17. se uočava da u ispitivanom vremenskom području ne postoji linearna ovisnost među eksperimentalnim rezultatima. Stoga je izvršena linearizacija do vremena od 60 minuta gdje je uočena točka infleksije za oba metalna kationa. Linearne ovisnosti u vremenskom intervalu do 60 minuta prikazane su na slici 4.18.



Slika 4.18. Linearizacija eksperimentalnih rezultata prema modelu difuzije kroz laminarni film za vezivanje Zn i Cd na FeZ.

Iz linearnih ovisnosti izračunata je brzina difuzije kroz laminarni film, k_{fd} , te koeficijent korelacije, R^2 , a prikazani su u tablici 4.54.

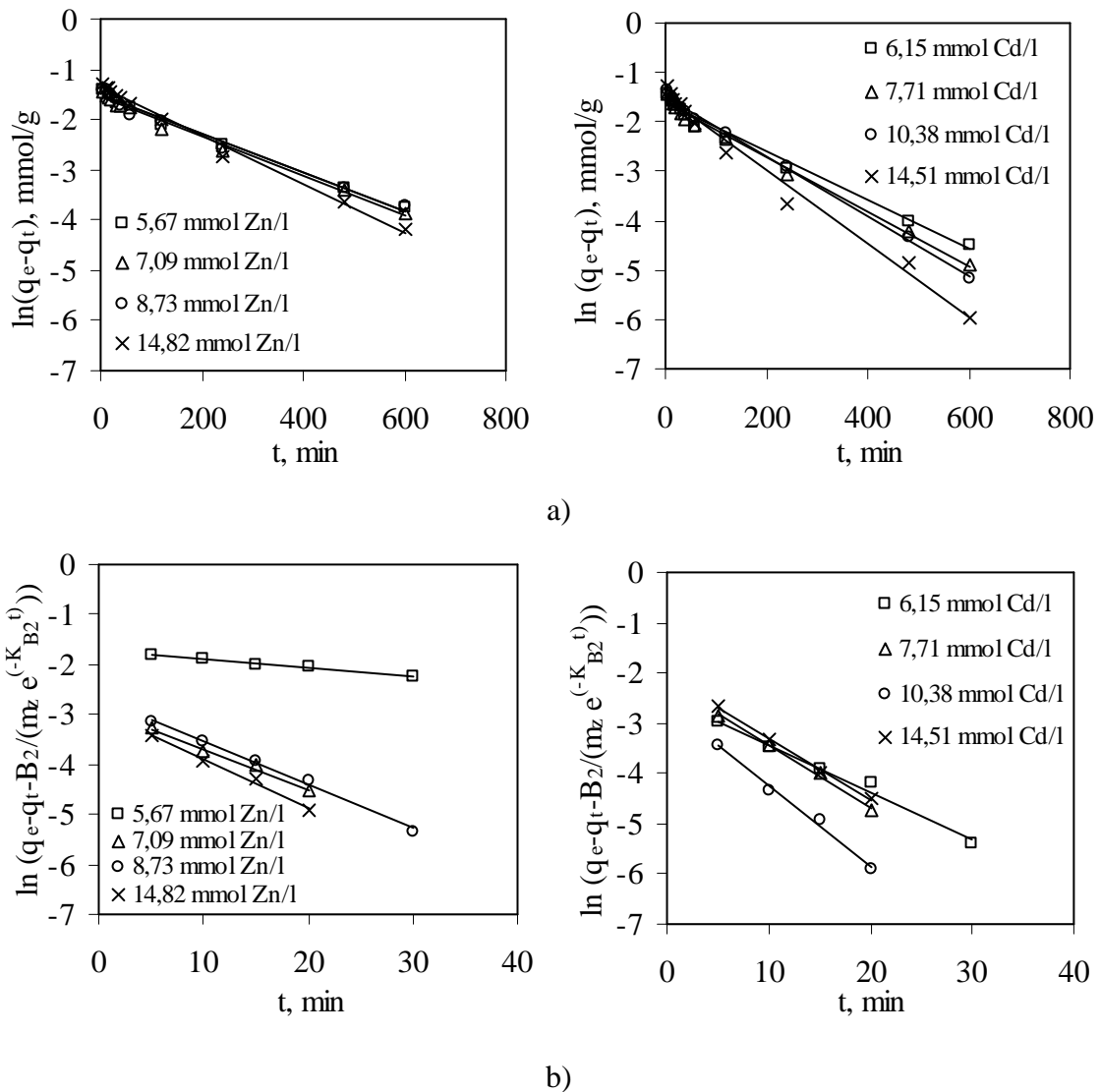
Tablica 4.54. Parametri i koeficijenti korelacije dobiveni iz modela difuzije kroz laminarni film za vezivanje Zn i Cd na FeZ.

| Zn | | | Cd | | |
|-----------------|-------------------|-------|-----------------|-------------------|-------|
| c_o mmol/l | k_{fd} 1/min | R^2 | c_o mmol/l | k_{fd} 1/min | R^2 |
| 5,67 | 0,009 | 0,986 | 6,15 | 0,012 | 0,996 |
| 7,09 | 0,010 | 0,987 | 7,71 | 0,014 | 0,971 |
| 8,73 | 0,009 | 0,989 | 10,38 | 0,014 | 0,987 |
| 14,82 | 0,010 | 0,962 | 14,51 | 0,022 | 0,965 |

Model difuzije kroz laminarni film je korišten za procjenu utjecaja difuzije kroz laminarni film na brzinu cijelog procesa. Eksperimentalni rezultati prikazani na slici 4.18. pokazuju linearnu ovisnost do 60 minuta trajanja procesa uz visoku vrijednost R^2 . Međutim, regresijski pravac ne prolazi kroz ishodište što ukazuje da difuzija kroz laminarni film nije primarno najsporiji stupanj procesa^{157,158}. Vrijednosti konstanti brzina difuzije kroz laminarni film za oba kationa imaju tendenciju porasta s porastom koncentracije ukazujući na bržu difuziju metalnih kationa pri većim koncentracijama. Dakle model je primjenjiv za vremenski interval do 60 minuta nakon čega se mijenja mehanizam prijenosa tvari.

4.6.2.2. Primjena Dvostruko-eksponencijalnog difuzijskog modela

Obradom eksperimentalnih rezultata prema Dvostruko-eksponencijalnom modelu dobiveni su linearni dijagrami ovisnosti $\ln(q_e - q_t)$ vs. t i $\ln\left(q_e - q_t - \frac{B_2}{m_z} e^{-K_{B2}t}\right)$ vs. t za svaku početnu koncentraciju cinka i kadmija i prikazani su na slici 4.19.



Slika 4.19. Linearizacija eksperimentalnih rezultata prema Dvostruko-eksponencijalnom difuzijskom modelu za vezivanje Zn i Cd na FeZ za ovisnosti a) $\ln(q_e - q_t)$ vs. t i b)

$$\ln\left(q_e - q_t - \frac{B_2}{m_z} e^{-K_{B2}t}\right) \text{ vs. } t.$$

Iz linearnih ovisnosti izračunati su odgovarajući parametri modela za Zn i Cd i prikazani u tablici 4.55., dok su parametri dobiveni nelinearnom regresijskom analizom prikazani u tablici 4.56.

Tablica 4.55. Parametri modela dobiveni iz Dvostruko-eksponencijalnog difuzijskog modela za vezivanje Zn i Cd na FeZ.

| Zn | | | | |
|----------------------------------|-------|--------|--------|--------|
| c_o , mmol/l | 5,67 | 7,09 | 8,73 | 14,82 |
| Brzi stupanj | | | | |
| K_{B1} , 1/min | 0,058 | 0,081 | 0,087 | 0,097 |
| B_1 , mmol/l | 0,065 | 0,562 | 0,696 | 0,534 |
| R^2 | 0,995 | 0,990 | 0,995 | 0,991 |
| Spori stupanj | | | | |
| K_{B2} , 1/min | 0,004 | 0,004 | 0,004 | 0,005 |
| B_2 , mmol/l | 2,190 | 2,131 | 2,239 | 2,560 |
| R^2 | 0,990 | 0,990 | 0,990 | 0,992 |
| $r_1 \times 10^3$, mmol/(min g) | 2,743 | 4,573 | 6,084 | 5,166 |
| $r_2 \times 10^3$, mmol/(min g) | 0,832 | 0,852 | 0,873 | 1,229 |
| $r \times 10^3$, mmol/(min g) | 3,575 | 5,426 | 6,957 | 6,394 |
| Cd | | | | |
| c_o , mmol/l | 6,15 | 7,71 | 10,38 | 14,51 |
| Brzi stupanj | | | | |
| K_{B1} , 1/min | 0,094 | 0,125 | 0,161 | 0,123 |
| B_1 , mmol/l | 0,829 | 1,112 | 0,708 | 1,249 |
| R^2 | 0,990 | 0,996 | 0,992 | 0,996 |
| Spori stupanj | | | | |
| K_{B2} , 1/min | 0,005 | 0,006 | 0,006 | 0,008 |
| B_2 , mmol/l | 2,015 | 1,984 | 2,302 | 2,264 |
| R^2 | 0,990 | 0,991 | 0,997 | 0,990 |
| $r_1 \times 10^3$, mmol/(min g) | 7,802 | 13,863 | 11,373 | 15,407 |
| $r_2 \times 10^3$, mmol/(min g) | 1,007 | 1,091 | 1,404 | 1,698 |
| $r \times 10^3$, mmol/(min g) | 8,809 | 14,954 | 12,777 | 17,105 |

Tablica 4.56. Parametri modela dobiveni nelinearnom regresijom analizom iz Dvostruko-eksponencijalnog difuzijskog modela.

| Zn | | | | |
|----------------------------------|-------|--------|-------|--------|
| c_o , mmol/l | 5,67 | 7,09 | 8,73 | 14,82 |
| q_e , mmol/g | 0,297 | 0,307 | 0,327 | 0,358 |
| q , mmol/g | 0,288 | 0,294 | 0,325 | 0,351 |
| K_{B1} , 1/min | 0,057 | 0,088 | 0,080 | 0,274 |
| B_1 , mmol/l | 0,649 | 0,797 | 0,986 | 0,921 |
| K_{B2} , 1/min | 0,004 | 0,005 | 0,005 | 0,006 |
| B_2 , mmol/l | 2,133 | 2,039 | 2,135 | 2,588 |
| r^2 | 0,990 | 0,990 | 0,988 | 0,999 |
| $r_1 \times 10^3$, mmol/(min g) | 3,699 | 6,974 | 7,888 | 25,000 |
| $r_2 \times 10^3$, mmol/(min g) | 0,986 | 1,186 | 1,024 | 1,548 |
| $r \times 10^3$, mmol/(min g) | 4,863 | 8,159 | 8,912 | 27,000 |
| Cd | | | | |
| c_o , mmol/l | 6,15 | 7,71 | 10,38 | 14,51 |
| q_e , mmol/g | 0,299 | 0,300 | 0,307 | 0,325 |
| q , mmol/g | 0,295 | 0,301 | 0,301 | 0,316 |
| K_{B1} , 1/min | 0,074 | 0,129 | 0,131 | 0,124 |
| B_1 , mmol/l | 1,129 | 0,844 | 0,625 | 1,026 |
| K_{B2} , 1/min | 0,005 | 0,007 | 0,007 | 0,009 |
| B_2 , mmol/l | 1,684 | 2,111 | 2,289 | 2,117 |
| r^2 | 0,995 | 0,993 | 0,996 | 0,997 |
| $r_1 \times 10^3$, mmol/(min g) | 8,355 | 11,000 | 8,188 | 13,000 |
| $r_2 \times 10^3$, mmol/(min g) | 0,895 | 1,458 | 1,574 | 1,799 |
| $r \times 10^3$, mmol/(min g) | 9,250 | 12,458 | 9,762 | 14,799 |

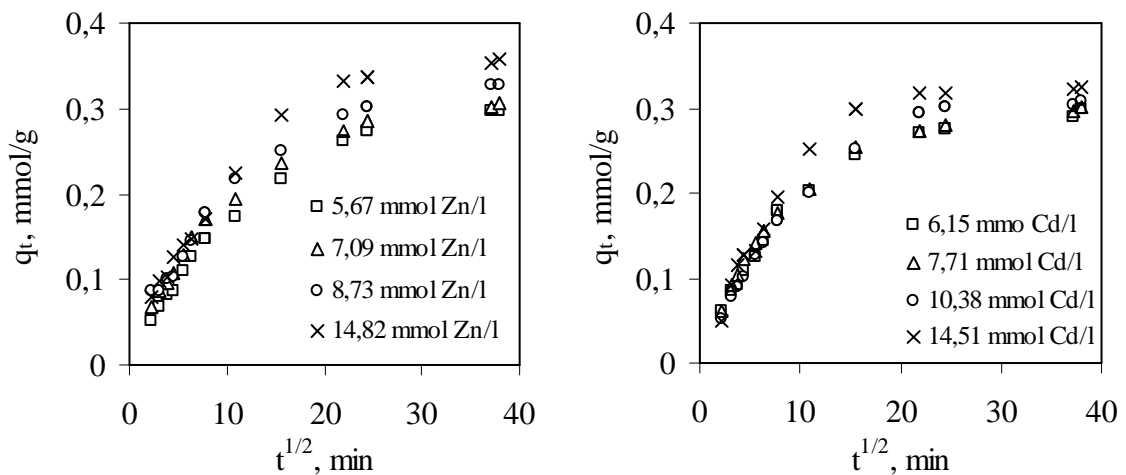
Dvostruko-eksponencijalni model primijenjen na eksperimentalne rezultate ukazuje da se vezivanje metalnih iona odvija u dva stupnja. Tijekom brzog stupnja, vezivanje metalnih iona odvija se pod utjecajem difuzije kroz laminarni film, nakon toga slijedi spori stupanj koji se odvija pod utjecajem difuzije kroz česticu do postizanja ravnoteže.

Usporedbom parametara modela testiranih linearnom i nelinearnom regresijskom analizom uočava se da su vrijednosti dobivenih parametara usporedive, istog su reda veličine i ne pokazuju trend pravilnog rasta ili pada s promjenom koncentracije. Ovo ukazuje da su obje, linearna i nelinearna regresijska analiza primjenjive za obradu eksperimentalnih rezultata prema Dvostruko-eksponencijalnom modelu. Uspoređivanjem ovih parametara za brzi i spori stupanj procesa vrijednosti $K_{B1} > K_{B2}$, dok su vrijednosti B_1

< B_2 . Prema Chiron-u i suradnicima¹⁵⁹ ovakav odnos parametara potvrđuje da je prvi stupanj procesa brži od drugog stupnja. Izračunate ukupne početne brzine procesa, r uglavnom imaju trend rasta s porastom koncentracije za oba metalna kationa. Također je vidljivo da su vrijednosti r_1 veće od r_2 što je u skladu s postavkama modela.

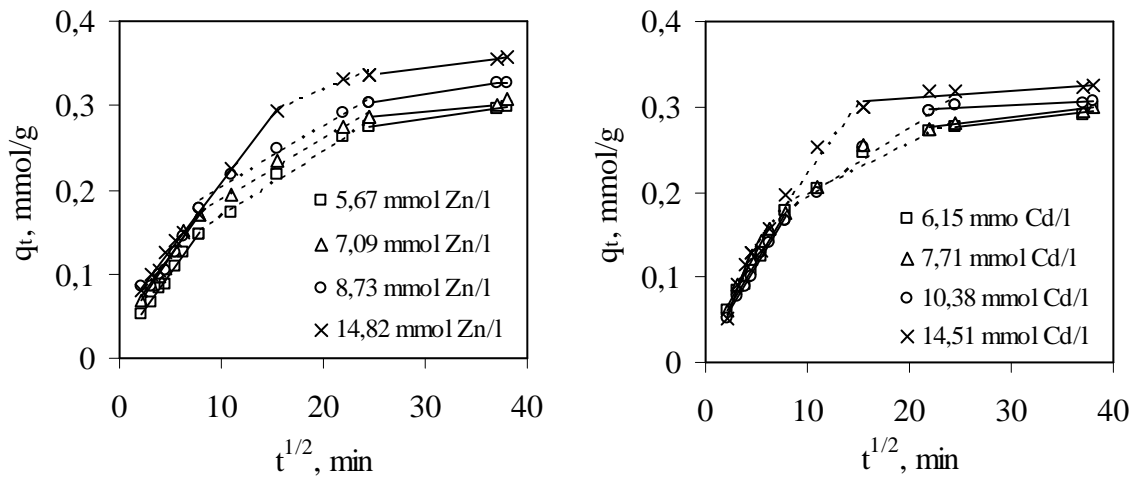
4.6.2.3. Primjena Weber-Morris-ova difuzijskog modela

Obradom eksperimentalnih rezultata prema Weber-Morris-ovom difuzijskom modelu dobiven je dijagram ovisnosti q_t vs. $t^{1/2}$ za svaku početnu koncentraciju cinka i kadmija i prikazan na slici 4.20.



Slika 4.20. Prikaz ovisnosti q_t vs. $t^{1/2}$ prema Weber-Morris-ovom modelu.

Na slici 4.20. se uočava da za sve ispitivane početne koncentracije Zn i Cd ne postoji linearna ovisnost u ispitivanom vremenskom intervalu. Stoga je linearizacija eksperimentalnih rezultata izvršena u tri segmenta od 0 do 60 minuta, od 60 do 600 minuta i od 600 do 1440 minuta za oba metalna kationa. Linearizacija po segmentima za oba metalna kationa je prikazana na slici 4.21., a izračunati parametri modela za dva segmenta su prikazani u tablici 4.57.



Slika 4.21. Linearizacija eksperimentalnih rezultata prema Weber-Morris-ovom difuzijskom modelu po segmentima za vezivanje Zn i Cd na FeZ.

Tablica 4.57. Parametri dobiveni iz Weber-Morris-ova difuzijskog modela za vezivanje Zn i Cd na FeZ uzorak.

| Zn | | | | |
|---|-------|-------|-------|--------|
| c_o , mmol/l | 5,67 | 7,09 | 8,73 | 14,82 |
| I linearni dio | | | | |
| k_{WM1} , mmol/(g min) ^{1/2} | 0,018 | 0,019 | 0,017 | 0,045 |
| $D_{i1} \times 10^7$, cm ² /min | 3,748 | 4,055 | 3,032 | 16,690 |
| I | 0,012 | 0,025 | 0,035 | 0,134 |
| RC, % | 4,07 | 8,28 | 10,71 | 37,32 |
| R^2 | 0,996 | 0,994 | 0,956 | 0,996 |
| II linearni dio | | | | |
| k_{WM2} , mmol/(g min) ^{1/2} | 0,007 | 0,007 | 0,010 | 0,014 |
| $D_{i2} \times 10^7$, cm ² /min | 0,717 | 0,556 | 9,230 | 1,640 |
| R^2 | 0,992 | 0,990 | 0,976 | 0,931 |
| Cd | | | | |
| c_o , mmol/l | 6,15 | 7,71 | 10,38 | 14,51 |
| I linearni dio | | | | |
| k_{WM1} , mmol/(g min) ^{1/2} | 0,021 | 0,023 | 0,021 | 0,045 |
| $D_{i1} \times 10^7$, cm ² /min | 5,200 | 6,236 | 4,869 | 12,36 |
| I | 0,014 | 0,016 | 0,009 | 0,062 |
| RC, % | 4,72 | 5,16 | 3,03 | 19,19 |
| R^2 | 0,994 | 0,987 | 0,994 | 0,982 |
| II linearni dio | | | | |
| k_{WM2} , mmol/(g min) ^{1/2} | 0,006 | 0,008 | 0,009 | 0,017 |
| $D_{i2} \times 10^7$, cm ² /min | 0,442 | 0,687 | 0,941 | 2,760 |
| R^2 | 0,957 | 0,943 | 0,981 | 0,969 |

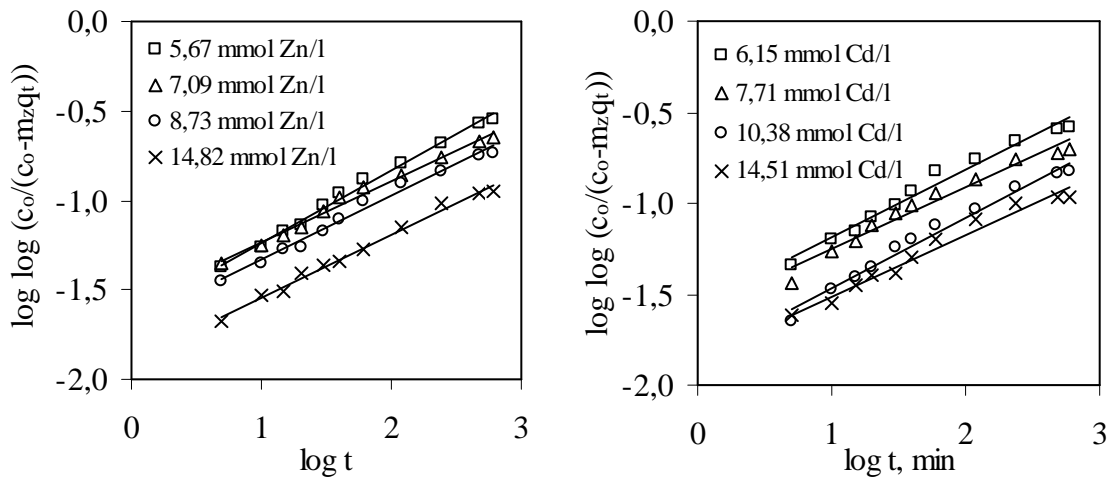
Na slici 4.21. se uočavaju tri linearna područja eksperimentalnih rezultata do postizanja ravnoteže za oba metalna kationa prema Weber-Morris-ovom modelu što ukazuje da difuzija kroz česticu nije jedini proces odgovoran za vezivanje cinka i kadmija na $\text{FeZ}^{158,191}$. Prvi linearni dio se pripisuje difuziji iona Zn i Cd iz otopine do površine čestice, odnosno difuziji kroz laminarni film. Drugi dio opisuje postupno vezivanje, gdje je difuzija kroz česticu najsporiji stupanj, dok se treći dio pripisuje uspostavi ravnoteže^{153,157,158,164,192}. Za oba metalna kationa, pravci koji opisuju prvi linearni dio procesa ne prolaze kroz ishodište, što ukazuje da su i difuzija kroz česticu i difuzija kroz laminarni film od značaja^{151,156}.

Weber-Morris-ova konstanta difuzije kroz česticu $k_{\text{WM1}} > k_{\text{WM2}}$ što ukazuje da je brzina prijenosa tvari u prvom linearnom dijelu, kroz laminarni film brža od difuzije kroz mikro i makro pore. Prema Sheha i El-Zahhar-u¹⁵⁸ to ukazuje da veći broj iona difundira u pore zeolita prije nego se veže. Vrijednost odsječka, I daje informaciju o debljini laminarnog sloja. Iz tablice 4.57. se vidi da s porastom koncentracije raste vrijednost odsječak I, a prema Özer-u i suradnicima¹⁹² to ukazuje da je kod viših koncentracija veći utjecaj difuzije kroz laminarni film na prijenos tvari u prvom linearnom dijelu za oba metalna kationa. Vrijednosti koeficijenta difuzije $D_{i1} > D_{i2}$, što ukazuje da je difuzija kroz česticu najsporiji stupanj prijenosa tvari.

Radi boljeg razumijevanja doprinosa difuzije kroz laminarni film odnosno difuzije kroz česticu u prvom linearnom dijelu prema formuli (2-66) izračunate su vrijednosti RC za prvi linearni dio i prikazane u tablici 4.57. Iz tablice se može vidjeti da u prvih 60 minuta, za prvi linearni dio, s porastom početne koncentracije za Zn i Cd raste vrijednost RC. Ovo ukazuje da s porastom koncentracije raste udio difuzije kroz laminarni film kako za Zn tako i za Cd. Međutim, za oba metalna kationa male vrijednosti RC ukazuju da difuzija kroz česticu ima značajniji doprinos u prijenosu tvari u prvom dijelu procesa, ali se ne može zanemariti ni doprinos difuzije kroz laminarni film. Razlog sličnog ponašanja prijenosa tvari za oba metalna kationa može se pripisati sličnom hidratiziranom ionskom radijusu, 4,26 Å za Zn i 4,30 Å za Cd.

4.6.2.4. Primjena Bangham-ova difuzijskog modela

Obradom eksperimentalnih rezultata prema Bangham-ovom difuzijskom modelu dobiven je dijagram ovisnosti $\log \log \left(\frac{c_o}{c_o - m_z q_t} \right)$ vs. $\log t$ za svaku početnu koncentraciju cinka i kadmija i prikazan na slici 4.22.



Slika 4.22. Linearizacija eksperimentalnih rezultata prema Bangham-ovom difuzijskom modelu za vezivanje Zn i Cd na FeZ.

Dvostruki logaritamski dijagram u funkciji logaritma vremena za svaku početnu koncentraciju cinka i kadmija prikazan na slici 4.22. pokazuje linearnu ovisnost u cijelom promatranom vremenskom intervalu vezivanja cinka i kadmija na FeZ. Iz linearnih ovisnosti izračunati su parametri Bangham-ova modela i prikazani u tablici 4.58.

Tablica 4.58. Parametri i koeficijenti korelacije dobiveni iz Bangham-ova difuzijskog modela za vezivanje Zn i Cd na FeZ.

| Zn | | | | Cd | | | |
|-----------------|------------|-------------|-------|-----------------|------------|-------------|-------|
| c_o mmol/l | α_b | k_b , 1/g | R^2 | c_o mmol/l | α_b | k_b , 1/g | R^2 |
| 5,67 | 0,406 | 0,005 | 0,994 | 6,15 | 0,370 | 0,006 | 0,978 |
| 7,09 | 0,344 | 0,006 | 0,990 | 7,71 | 0,340 | 0,006 | 0,967 |
| 8,73 | 0,358 | 0,005 | 0,987 | 10,38 | 0,390 | 0,003 | 0,982 |
| 14,82 | 0,353 | 0,003 | 0,991 | 14,51 | 0,338 | 0,003 | 0,972 |

Eksperimentalni rezultati pokazuju linearnost u cijelom ispitivanom vremenskom intervalu uz visoku vrijednost koeficijenta korelacije ukazujući da difuzija kroz česticu primarno kontrolira proces¹⁶³⁻¹⁶⁵. Koeficijent Bangham-ova modela, k_b , opada s porastom koncentracije za oba metalna kationa, dok je vrijednost α_b , manja od 1 kako predviđa sam model. Također, dobivene vrijednosti α_b i k_b su istog reda veličine kao i kod Maksim-a i suradnika¹⁶⁴.

Obzirom da je dobivena linearnost eksperimentalnih rezultata u cijelom proučavanom intervalu, Bangham-ov model je testiran i nelinearnom regresijskom analizom, a izračunati parametri modela su prikazani u tablici 4.59.

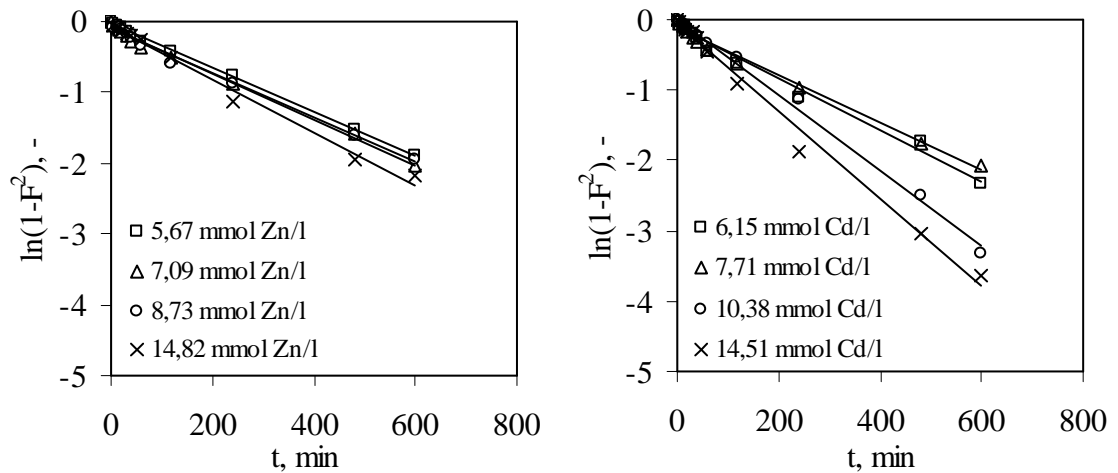
Tablica 4.59. Parametri modela i koeficijenti korelacije dobiveni nelinearnom regresijskom analizom iz Bangham-ovg modela.

| Zn | | | | |
|-----------------------------------|-------|-------|-------|-------|
| c_o , mmol/l | 5,67 | 7,09 | 8,73 | 14,82 |
| q_e , mmol/g | 0,297 | 0,307 | 0,327 | 0,358 |
| q , mmol/g | 0,317 | 0,324 | 0,348 | 0,385 |
| α_b , cm ² /min | 0,339 | 0,282 | 0,282 | 0,273 |
| k_b , 1/g | 0,006 | 0,007 | 0,005 | 0,004 |
| r^2 | 0,986 | 0,983 | 0,980 | 0,971 |
| Cd | | | | |
| c_o , mmol/l | 6,15 | 7,71 | 10,38 | 14,51 |
| q_e , mmol/g | 0,298 | 0,300 | 0,307 | 0,325 |
| q , mmol/g | 0,318 | 0,322 | 0,338 | 0,362 |
| α_b , cm ² /min | 0,287 | 0,257 | 0,281 | 0,250 |
| k_b , 1/g | 0,009 | 0,008 | 0,005 | 0,004 |
| r^2 | 0,971 | 0,972 | 0,960 | 0,935 |

Usporedbom parametara modela testiranih linearnom i nelinearnom regresijskom analizom uočava se da su vrijednosti dobivenih parametara usporedivi i istog reda veličine. Ovo ukazuje da su obje linearna i nelinearna regresijska analiza primjenjive za obradu eksperimentalnih rezultata prema Bangham-ovom modelu.

4.6.2.5. Primjena Vermeulen-ove aproksimacije

Obradom eksperimentalnih rezultata prema modelu Vermeulen-ove aproksimacije dobiven je dijagram ovisnosti $\ln(1 - F^2)$ u funkciji vremena za svaku početnu koncentraciju cinka i kadmija i prikazan na slici 4.23.



Slika 4.23. Linearizacija eksperimentalnih rezultata prema modelu Vermeulen-ove aproksimacije za vezivanje Zn i Cd na FeZ.

Sa slike 4.23. se uočava linearna ovisnost $\ln(1 - F^2)$ vs. t za sve početne koncentracije Zn i Cd u cijelom ispitivanom vremenskom području. Difuzijski koeficijenti i koeficijenti korelacije, R^2 su izračunati i prikazani su u tablici 4.60.

Tablica 4.60. Difuzijski koeficijenti i koeficijenti korelacije dobiveni linearnom regresijskom analizom iz Vermeulen-ove aproksimacije za vezivanje cinka i kadmija na FeZ.

| Zn | | | Cd | | |
|-----------------|---|-------|-----------------|---|-------|
| c_0 mmol/l | $D_i \times 10^7$ cm^2/min | R^2 | c_0 mmol/l | $D_i \times 10^7$ cm^2/min | R^2 |
| 5,67 | 3,848 | 0,999 | 6,15 | 4,096 | 0,990 |
| 7,09 | 3,972 | 0,995 | 7,71 | 4,592 | 0,991 |
| 8,73 | 4,042 | 0,993 | 10,38 | 6,702 | 0,996 |
| 14,82 | 4,717 | 0,992 | 14,51 | 6,192 | 0,990 |

Obzirom da je dobivena linearnost eksperimentalnih rezultata u cijelom proučavanom intervalu, model prema Vermeulen-ovoj aproksimaciji je testiran i nelinearnom regresijskom analizom, a izračunati parametri modela su prikazani u tablici 4.61.

Tablica 4.61. Parametri modela i koeficijenti korelacije dobiveni nelinearnom regresijskom analizom iz Vermeulen-ove aproksimacije za vezivanje cinka i kadmija na FeZ.

| Zn | | | | |
|--|-------|-------|-------|-------|
| c_o , mmol/l | 5,67 | 7,09 | 8,73 | 14,82 |
| q_e , mmol/g | 0,297 | 0,307 | 0,327 | 0,358 |
| q , mmol/g | 0,289 | 0,291 | 0,314 | 0,350 |
| $D_i \times 10^7$, cm^2/min | 5,625 | 5,854 | 6,109 | 6,537 |
| r^2 | 0,994 | 0,989 | 0,990 | 0,993 |
| Cd | | | | |
| c_o , mmol/l | 6,15 | 7,71 | 10,38 | 14,51 |
| q_e , mmol/g | 0,298 | 0,300 | 0,307 | 0,325 |
| q , mmol/g | 0,289 | 0,301 | 0,292 | 0,333 |
| $D_i \times 10^7$, cm^2/min | 7,595 | 7,880 | 7,981 | 8,834 |
| r^2 | 0,994 | 0,991 | 0,996 | 0,996 |

Dobro slaganje eksperimentalnih rezultata prema modelu Vermeulen-ove aproksimacije, kao i visoke vrijednosti R^2 i r^2 ukazuju da je difuzije kroz česticu kontrolirajući stupanj procesa vezivanja cinka i kadmija na FeZ.

5. RASPRAVA

5.1. Analiza rezultata fizikalno-kemijske karakterizacije uzoraka zeolita

Elementarni sastav i empirijske formule zeolita

Na temelju rezultata kemijske analize prikazane u tablici 4.1. izračunat je elementarni sastav uzoraka zeolita uz pretpostavku da cjelokupni gubitak žarenjem odgovara sadržaju zeolitne vode, te je preračunat na 24 atoma kisika. Elementarni sastav uzoraka zeolita, odgovarajuće empirijske formule i Si/Al omjeri prikazani su u tablici 5.1.

Tablica 5.1. Elementarni sastav i empirijske formule uzoraka zeolita.

| Uzorak | Elementarni sastav, mmol/g i empirijske formule | | | | | | | |
|--------|---|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|
| | Na | K | Ca | Mg | Fe | Al | Si | Si/Al |
| PZ1 | 0,356 | 0,216 | 0,597 | 0,121 | 0,250 | 2,239 | 9,631 | 4,301 |
| | $\text{Na}_{0,356}\text{K}_{0,216}\text{Ca}_{0,597}\text{Mg}_{0,121}\text{Al}_{2,239}\text{Fe}_{0,250}\text{Si}_{9,631}\text{O}_{24} \times 5,337 \text{H}_2\text{O}$ | | | | | | | |
| PZ | 0,421 | 0,203 | 0,552 | 0,184 | 0,235 | 2,390 | 9,472 | 3,963 |
| | $\text{Na}_{0,421}\text{K}_{0,203}\text{Ca}_{0,552}\text{Mg}_{0,184}\text{Al}_{2,390}\text{Fe}_{0,235}\text{Si}_{9,472}\text{O}_{24} \times 5,362 \text{H}_2\text{O}$ | | | | | | | |
| FeZ1 | 1,081 | 0,197 | 0,641 | 0,190 | 0,378 | 2,614 | 9,009 | 3,436 |
| | $\text{Na}_{1,081}\text{K}_{0,197}\text{Ca}_{0,641}\text{Mg}_{0,190}\text{Al}_{2,614}\text{Fe}_{0,378}\text{Si}_{9,009}\text{O}_{24} \times 5,892 \text{H}_2\text{O}$ | | | | | | | |
| FeZ | 1,054 | 0,177 | 0,610 | 0,177 | 0,247 | 2,421 | 9,280 | 3,833 |
| | $\text{Na}_{1,054}\text{K}_{0,177}\text{Ca}_{0,610}\text{Mg}_{0,177}\text{Al}_{2,421}\text{Fe}_{0,247}\text{Si}_{9,280}\text{O}_{24} \times 5,702 \text{H}_2\text{O}$ | | | | | | | |

Rezultati pokazuju da kemijska modifikacija prirodnog zeolita uzrokuje lagani pad Si/Al omjera, dok sadržaj željeza lagano raste posebno za uzorak manje veličine čestica, FeZ1. Među izmjenjivim kationima, kalcij dominira u uzorcima prirodnih zeolita, a natrij kod FeZ uzoraka. Ukupna količina izmjenjivih kationa u uzorcima FeZ povećala se za 2 - 3 puta u odnosu na PZ.

Porozimetrijska analiza

Rezultati porozimetrijske analize prikazani u tablici 4.2. ukazuju da je specifična adsorpcijska površina uzorka FeZ ostala gotovo nepromijenjena, dok se volumen pora povećao. Za uzorak FeZ1, uočen je blagi porast specifične adsorpcijske površine i značajan porast volumena pora, što se može pripisati otapanju prisutnih nečistoća u blago kiselim mediju.

Rendgenska difrakcijska analiza, XRPD

Rendgenska difrakcijska analiza uzoraka zeolita prikazana na slici 4.1. pokazuje da svi ispitivani uzorci (PZ, PZ1, FeZ i FeZ1) imaju isti mineralni sastav što je dokaz da modifikacijom nije došlo do promjene u strukturi modificiranih uzoraka zeolita. Glavna mineraloška komponenta je klinoptilolit s udjelom $\approx 80\%$, a ostale čine kvarc, feldspat i karbonati. U usporedbi s prirodnim zeolitom na XRPD difraktogramima je uočen blagi pad intenziteta pika za uzorke modificiranih zeolita koji je izraženiji za FeZ1 uzorak.

SEM-EDXS analiza

SEM snimke PZ i FeZ uzoraka prikazane na slici 4.2. pokazuju tipičnu pločastu morfologiju kristala karakterističnu za klinoptilolit. SEM-EDXS analize uzoraka PZ i FeZ izvedene na odabranoj površini SEM snimke pokazuju ujednačen elementarni sastav određivanih elemenata za tri Spectruma za PZ i pet za FeZ uzorak (slika 4.3. i 4.4.). Usporedbom njihovih srednjih masenih postotaka uočen je lagani porast željeza za FeZ uzorak. Među izmjenjivim kationima na površini FeZ, maseni postotak natrija i kalcija se povećao za tri do šest puta u odnosu na PZ uzorak.

Dodatna SEM i EDXS analiza uzorka FeZ je provedena pri uvećanju od $500\times$ (slika 4.5). Vrijednosti srednjih masenih postotaka određivanih elementa u odabrane tri točke na površini FeZ uzorka za tri Spectruma prikazane su u tablici 4.5. Rezultati pokazuju da je na formiranim nakupinama na površini FeZ uzorka uglavnom zastupljen kalcij.

Infracrvena spektroskopija s Fouier-ovom transformacijom, FTIR

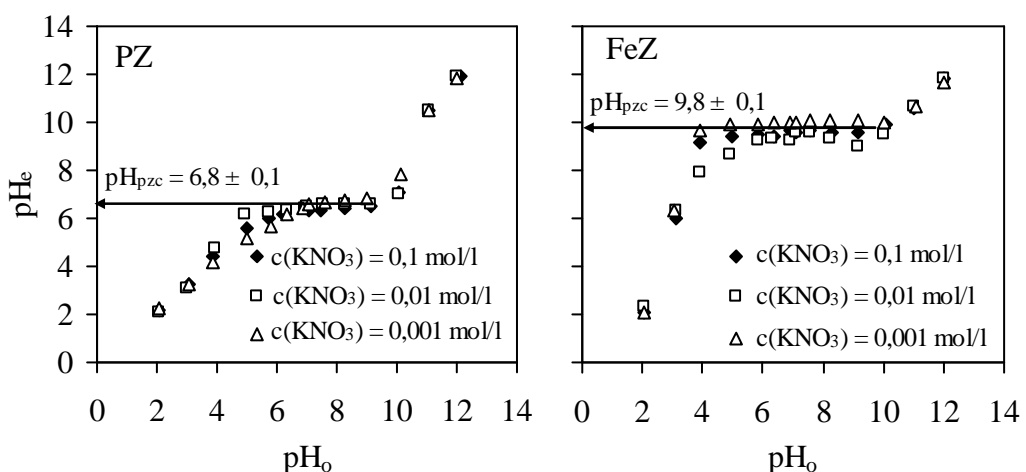
FTIR spektri za sve uzorke zeolita su vrlo slični i pokazuju karakteristične apsorpcijske vrpce za zeolit (slika 4.6.). Hidroksidne vrpce, OH istezanja, ($3621 - 3432\text{ cm}^{-1}$), lagano su povećane za FeZ uzorke obje veličine čestica i odgovaraju povećanju sadržaja zeolitne vode. Vrpce, koje odgovaraju savijanju molekula vode, pojavljuju se u području valnih brojeva $1640-1646\text{ cm}^{-1}$, i izraženije su za FeZ uzorke. Slabljenje i primjetna odsutnost apsorpcijskih vrpca pri 1140 cm^{-1} (asimetrična istezanja) za FeZ1 uzorak ukazuju na smanjenje kristaliničnosti, što može biti posljedica smanjenja sadržaja silicija tijekom modifikacije^{193,194,195}. FTIR spektar FeZ1 uzorka pokazuje vrpcu pri valnim brojevima 1384 cm^{-1} , koja odgovara nitratima apsorbiranim na površini zeolita, što je također posljedica modifikacije¹⁹⁶.

Termogravimetrijska analiza, TG/DTG

TG/DTG dijagrami uzoraka zeolita prikazanih na slici 4.7. pokazuju sličan ukupni gubitak mase. Prvi gubitak mase (60 - 150°C) odgovara slabo vezanoj vodi u zeolitu, a drugi (150 - 250°C) odgovara gubitku vode iz hidratiziranih izmjenjivih kationa¹⁹⁷. Ovaj pik je manje izražen za uzorke FeZ što ukazuje na veću prisutnost Na iona koji imaju manju energiju interakcije s molekulama vode, a time i manju toplinsku stabilnost. Treći gubitak mase (450 - 500°C) također je više izražen za uzorke FeZ i odgovara strukturno vezanoj vodi. Uzorci FeZ pokazuju i četvrti gubitak mase (670 - 720°C) koji se može pripisati razgradnji kalcijeva karbonata nastalog tijekom modifikacije, a što je u skladu s SEM-EDXS analizom uzoraka FeZ (slika 4.5)¹⁹⁸. Tijekom modifikacije, Ca ioni se izmjenjuju s Na ionima koji su prisutni u otopini u većoj koncentraciji (NaOH, NaNO₃). U bazičnim uvjetima kalcijevi ioni koji izlaze iz strukture zeolita brzo stvaraju kalcijev hidroksid na rubovima i prekinutim vezama zeolita koji u prisutnosti ugljikova dioksida prelazi u kalcijev karbonat.

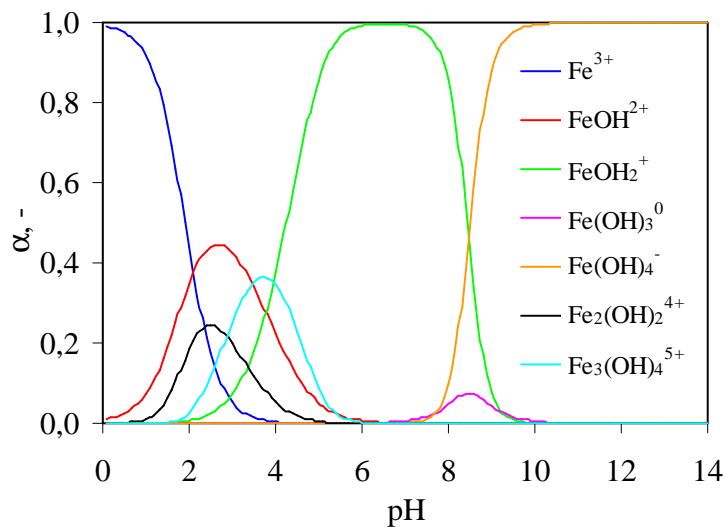
Točka nultoga naboja

Točka nultoga naboja ili izoelektrična točka (pH_{pzc}) definirana je kao pH vrijednost pri kojoj je naboj površine zeolita jednak nuli i od značaja je za razumijevanje mehanizma vezivanja anorganskih i organskih tvari na međupovršini zeolit/otopina⁷⁹. Stoga je pH_{pzc} PZ i FeZ uzorka određena iz platoa krivulja ovisnosti pH_e vs. pH_o otopina elektrolita različite ionske jakosti. Rezultati su prikazani na slici 5.1.



Slika 5.1. pH_e vs. pH_o pri različitim koncentracijama otopina elektrolita za PZ i FeZ.

Za oba uzorka, pH_e se povećava do uspostave platoa, odnosno do postizanja pH_{pzc} . Za uzorak PZ pH_{pzc} iznosi $6,8 \pm 0,1$, a za uzorak FeZ $9,8 \pm 0,1$ što znači da je za oko tri pH jedinice veća u odnosu na PZ i neovisna o ionskoj jakosti elektrolitne otopine⁷⁹. Povećanje pH_{pzc} posljedica je povećanja negativnog naboja površine uzorka modificiranog zeolita. Naime, modifikacija je provedena u prvoj fazi obrade s $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ u acetatnom puferu pH vrijednosti 3,6 pri kojem su Fe ioni dominantno prisutni u obliku kationskih hidroksokompleka (Fe^{3+} , FeOH_2^+ , FeOH^{2+} , $\text{Fe}_2(\text{OH})_2^{4+}$ i $\text{Fe}_3(\text{OH})_4^{5+}$), koji se mogu vezati na negativnu površinu zeolitne čestice^{134,199}. Iz dijagrama Fe specija pri koncentraciji 0,1 mol Fe^{3+}/l u ovisnosti o pH prikazanom na slici 5.2. vidljivo je da je pri $\text{pH} = 3,6$ dominantan $\text{Fe}_3(\text{OH})_4^{5+}$.

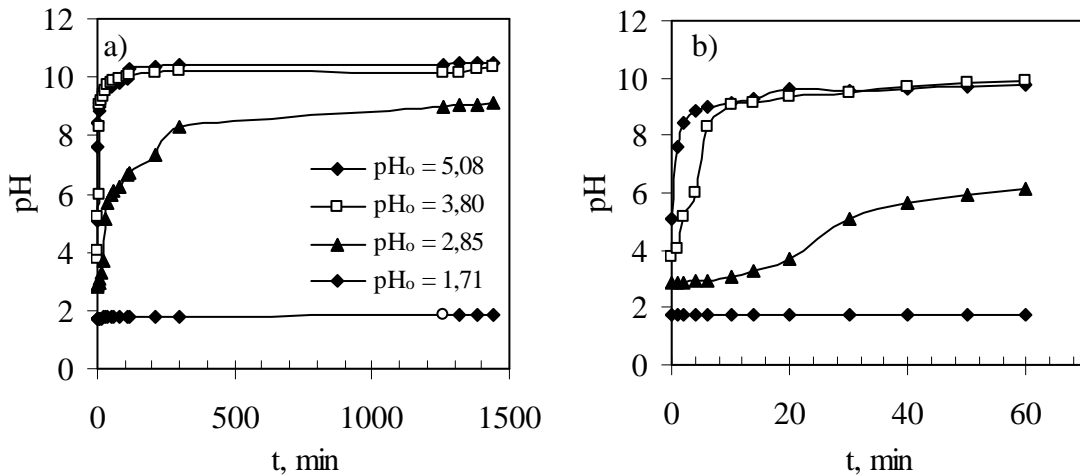


Slika 5.2. Raspodjela specija željeza u ovisnosti o pH.

U drugoj fazi modifikacije, dodatkom NaOH do $\text{pH} \approx 11$, dominantan je anionski kompleks $\text{Fe}(\text{OH})_4^-$ na koji se vežu natrijevi ioni^{134,199}, a veća količina natrija u uzorcima Fe(III)-modificiranih zeolita potvrđena je kemijskom analizom. Isto tako, u lužnatim uvjetima $\equiv\text{Si-OH-Al}\equiv$ skupine na površini gube vodikove ione i postaju negativno nabijene, što dodatno doprinosi povećanju negativnog naboja na koji se također vežu natrijevi ioni¹⁰⁰.

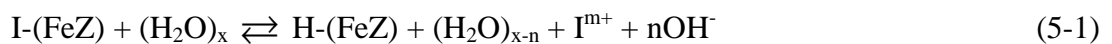
Kemijsko ponašanje Fe(III)-modificiranog zeolita

Kemijsko ponašanje FeZ u sustavu FeZ - ultračista voda ispitano je pri različitim početnim pH vrijednostima ultračiste vode uz neprekidno praćenje promjene pH i koncentracije oslobođenih kationa Na, K, Ca, Mg, Al i Si.

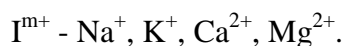


Slika 5.3. Promjena pH u sustavu FeZ - ultračista voda pri različitim početnim pH_o vrijednostima: a) do uspostave ravnoteže i b) do 60 minuta.

Rezultati pH prikazani na slici 5.3. pokazuju nagli porast pH za pH_o = 2,85 - 5,08; dok za pH_o = 1,71 pH ostaje nepromijenjen. Porast pH u sustavu FeZ - ultračista voda vjerojatno je posljedica ionske izmjene H⁺ iz otopine s izmjenjivim kationima iz FeZ prema sljedećoj reakciji²⁰⁰:

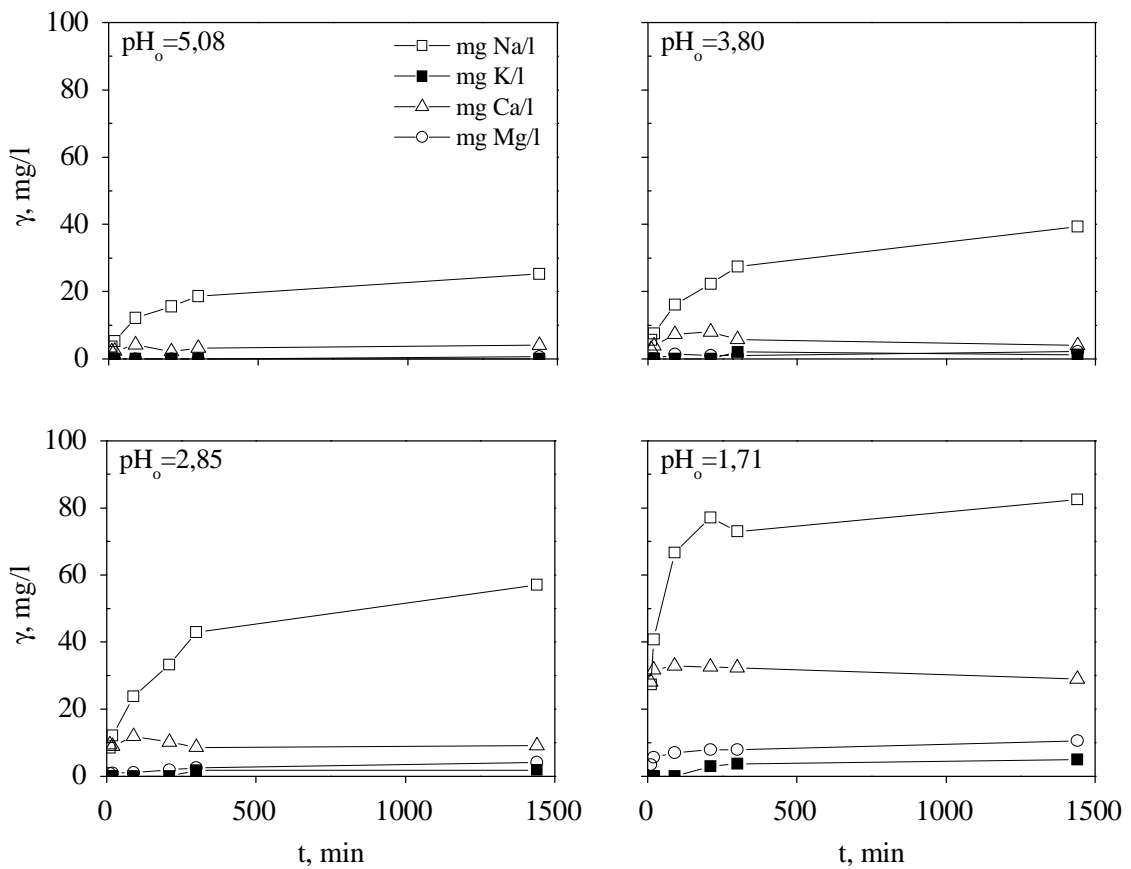


gdje je:

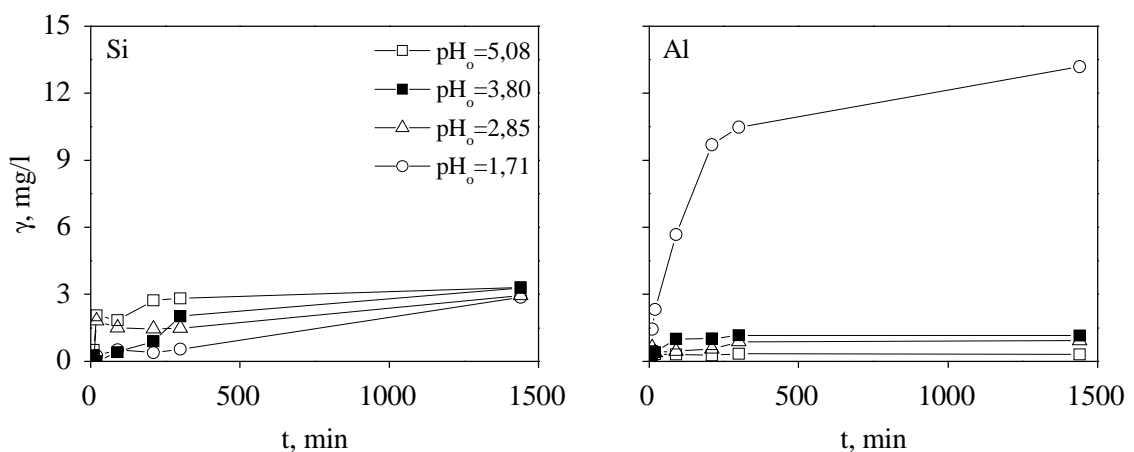


Ravnotežni pH_e ≈ 10 za sustave s pH_o = 3,80 i pH_o = 5,80 postiže se već za 100 minuta, dok se pH_e ≈ 8 za sustav s pH_o = 2,85 postiže za 300 minuta. Blaži porast pH primijećen pri pH_o = 2,85 (slika 5.3. b) vjerojatno je posljedica djelomične neutralizacije oslobođenih OH⁻ iona s H⁺ ionima, a to je posebno izraženo pri pH_o = 1,71 kada uopće ne dolazi do promjene pH, što je posljedica visoke početne koncentracije H⁺. Također pri niskim pH_o dolazi do djelomične razgradnje zeolitne strukture zbog puknuća Al-O veza. Naime, u jako kiselom mediju, odvija se uklanjanje izmjenjivih kationa, kao i

dealuminacija popraćena razgradnjom zeolitne strukture puknućem Al-O veza i odvajanja Al i Si što je potvrđeno na slici 5.4. i 5.5^{201,202}.

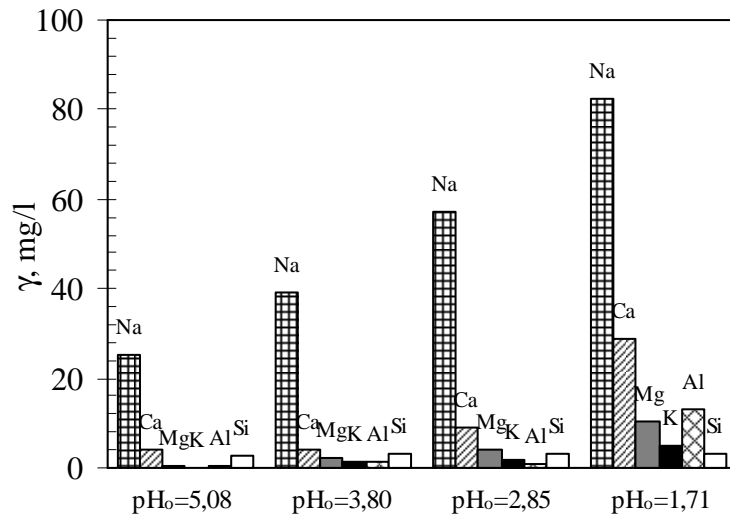


Slika 5.4. Promjena koncentracija Na, K, Ca i Mg u sustavu FeZ - ultračista voda tijekom 24 sata pri različitim pH_0 vrijednostima.



Slika 5.5. Promjena koncentracija Si i Al u sustavu FeZ - ultračista voda tijekom 24 sata pri različitim pH_0 vrijednostima.

Na slici 5.4. i 5.5. uočava se da je koncentracija natrija značajno veća od svih drugih izmjenjivih kationa u svim sustavima (slika 5.6.), a što se može pripisati većem sadržaju natrija u uzorku FeZ koji je i potvrđen kemijskom analizom.



Slika 5.6. Koncentracija izmjenjivih kationa i Si i Al u sustavu FeZ - ultračista voda nakon 24 sata za različite pH₀ vrijednosti.

5.2. Analiza rezultata ispitivanja eksperimentalnih uvjeta na vezivanje cinka i kadmija na prirodnom i Fe(III)-modificiranom zeolitu

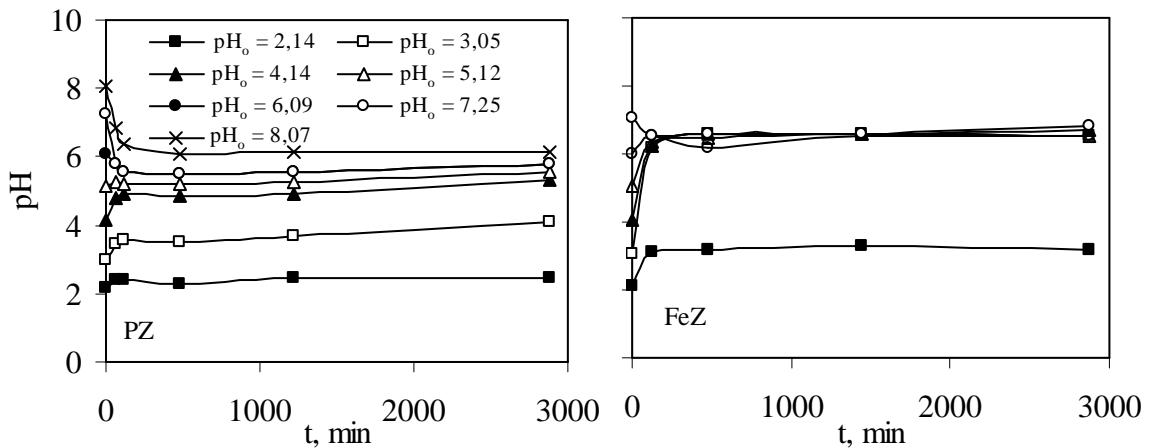
5.2.1. Utjecaj pH

Utjecaj pH otopine u rasponu pH₀ = 2 - 8 na ravnotežu vezivanja cinka i kadmija na uzorke PZ i FeZ je ispitan praćenjem promjena:

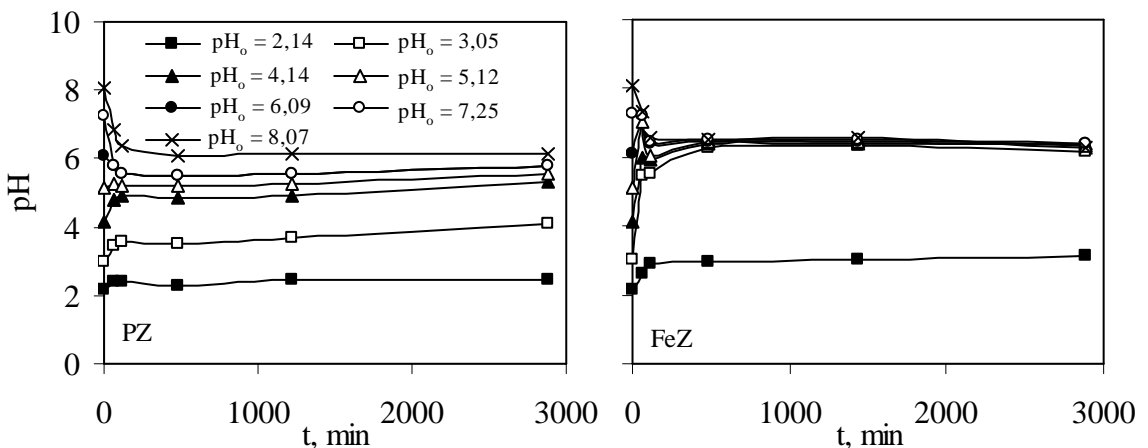
- pH vrijednosti otopina
- koncentracije cinka i kadmija u ravnoteži
- koncentracije izmjenjivih kationa u otopini u ravnoteži.

Praćenje pH

Rezultati vremenskog praćenja promjene pH suspenzija prikazane su na slikama 5.7. i 5.8.



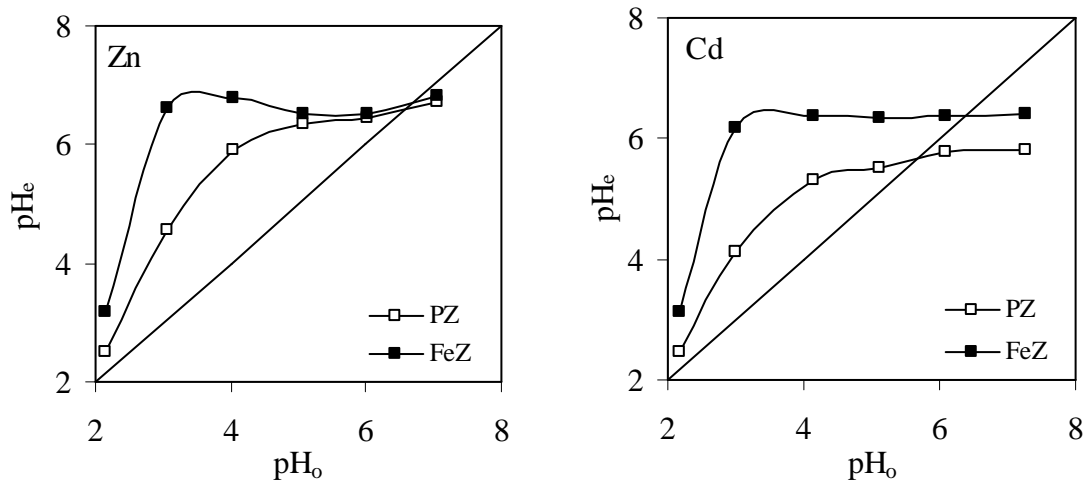
Slika 5.7. Promjene pH vrijednosti suspenzija tijekom vezivanja cinka na uzorcima PZ i FeZ iz otopina različitih početnih pH vrijednosti.



Slika 5.8. Promjene pH vrijednosti suspenzija tijekom vezivanja kadmija na uzorcima PZ i FeZ iz otopina različitih početnih pH vrijednosti.

Na slikama 5.7. i 5.8. uočava se porast pH u sustavima s otopinama cinka i kadmija $\text{pH}_0 \approx 4 - 6$ za oba zeolitna uzorka, pri čemu je taj porast izraženiji za uzorak FeZ. Kod $\text{pH}_0 \approx 2$ ne dolazi do porasta pH s vremenom za PZ, dok je blagi porast pH primijećen za uzorak FeZ. To je vjerojatno posljedica visoke koncentracije H^+ iona koji se veže na zeolit i onemogućava vezivanje iona Zn i Cd. Kod $\text{pH}_0 \approx 3$ za oba metalna kationa i oba uzorka uočen je porast pH koji je čak za tri pH jedinice veći za PZ. Pri $\text{pH}_0 > 7$ za oba metalna kationa i oba uzorka vidljiv je blagi pad do $\text{pH} \approx 6$. Porast i pad pH vrijednosti suspenzija

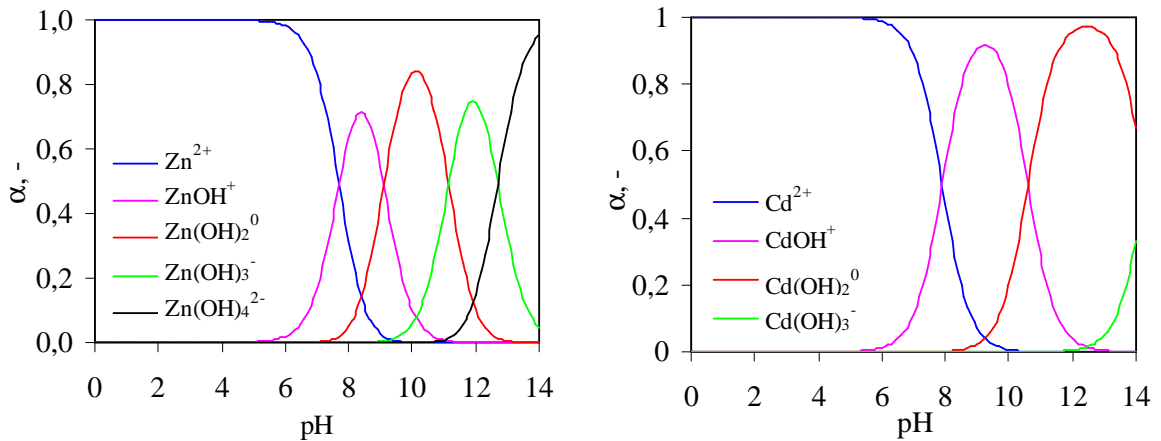
posljedica je interakcije u sustavu zeolit - vodena otopina cinka ili kadmija različitih početnih pH vrijednosti. Rezultati ukazuju da promjena pH kako iz kiselog, tako i blago lužnatog područja kod oba uzorka zeolita pokazuje tendenciju neutralizacije početne pH vrijednosti nakon vezivanja metalnog iona. Ovaj efekt posebno je izražen za FeZ uzorak i vrlo je bitan za primjenu zeolita u obradi otpadnih voda različitih početnih pH vrijednosti (slika 5.9.)



Slika 5.9. Promjene pH_e tijekom vezivanja cinka i kadmija iz otopina različitih pH_o vrijednosti za PZ i FeZ.

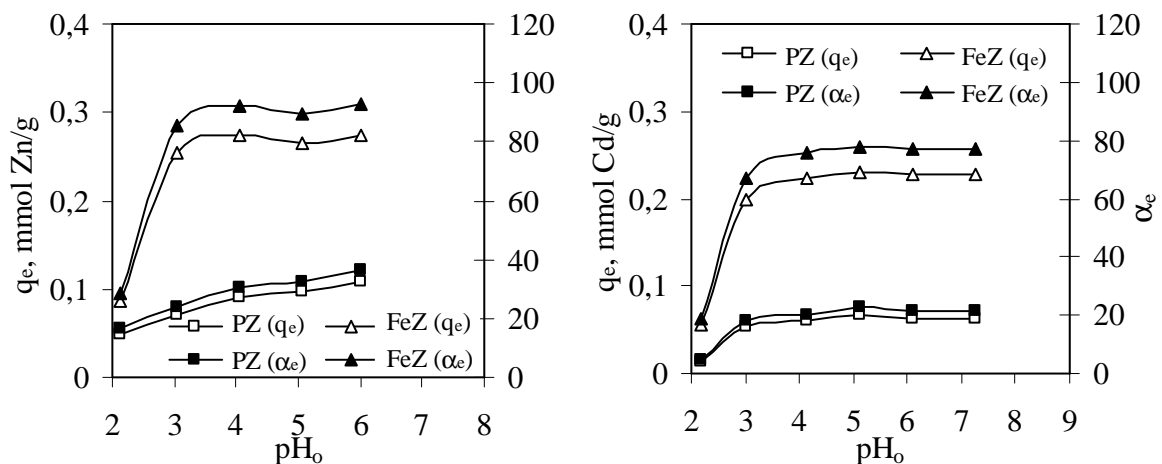
Praćenje koncentracije cinka i kadmija u ravnoteži

Na temelju rezultata koncentracija cinka i kadmija nakon uspostave ravnoteže prikazanih u tablicama od 4.10. do 4.13. izračunate su količine vezanog cinka i kadmija po jedinici mase zeolita, q_e kao i ravnotežni stupanj vezivanja, α_e prema jednadžbama (3-1) i (3-2), osim pri $pH_o > 7$ za Zn i $pH_o > 8$ budući da je pri ovim pH uočeno nastajanje taloga njihovih hidroksida. To je potvrđeno izračunavanjem udjela pojedinih Zn i Cd hidroksi specija iz njihovih ravnoteža i konstanti stabilnosti^{203,204}. Grafička ovisnost udjela pojedine specije u funkciji promjene koncentracije H^+ iona prikazana je na slici 5.10.



Slika 5.10. Raspodjela specija cinka i kadmija u ovisnosti o pH.

Na slici 5.11. prikazane su ovisnosti ravnotežne količine te ravnotežnog stupnja vezivanja cinka i kadmija za PZ i FeZ o pH vrijednosti vodenih otopina cinka i kadmija.

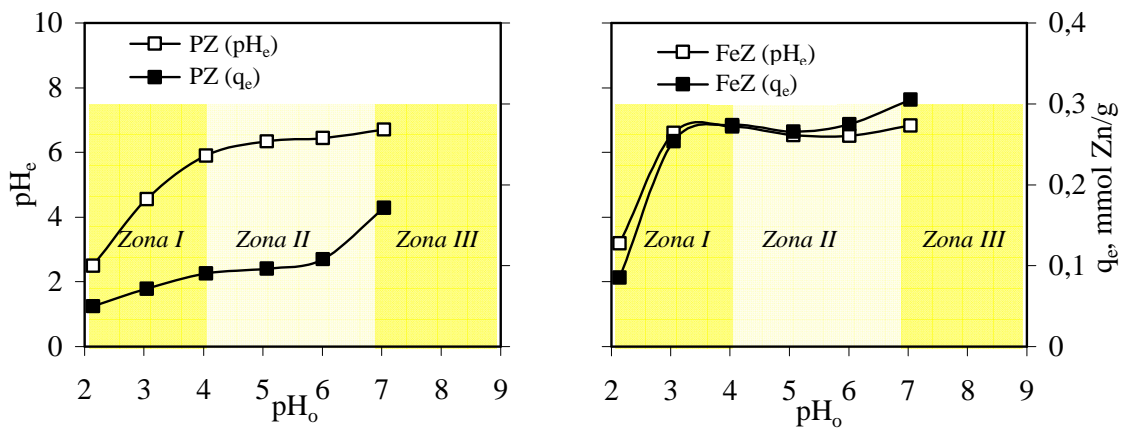
Slika 5.11. Prikaz ovisnosti ravnotežne količine, q_e te ravnotežnog stupnja vezivanja, α_e cinka i kadmija za uzorke PZ i FeZ o pH_0 vodenih otopina cinka i kadmija.

Krivulje q_e vs. pH_0 i α_e vs. pH_0 imaju isti trend porasta s porastom pH_0 vrijednosti otopine. Porastom pH_0 otopine cinka i kadmija od $pH_0 = 2 - 4$, ravnotežna količina vezanog cinka i kadmija, q_e raste za uzorak PZ. Slično ponašanje pokazuje i uzorak FeZ, s tim da je porast ravnotežne količine vezanog cinka i kadmija puno veći. Daljnjim porastom početne pH vrijednosti otopine cinka od 4 do 6, odnosno kadmija od 4 do 7, ravnotežna količina vezanog cinka i kadmija za oba uzorka poprima konstantnu vrijednost.

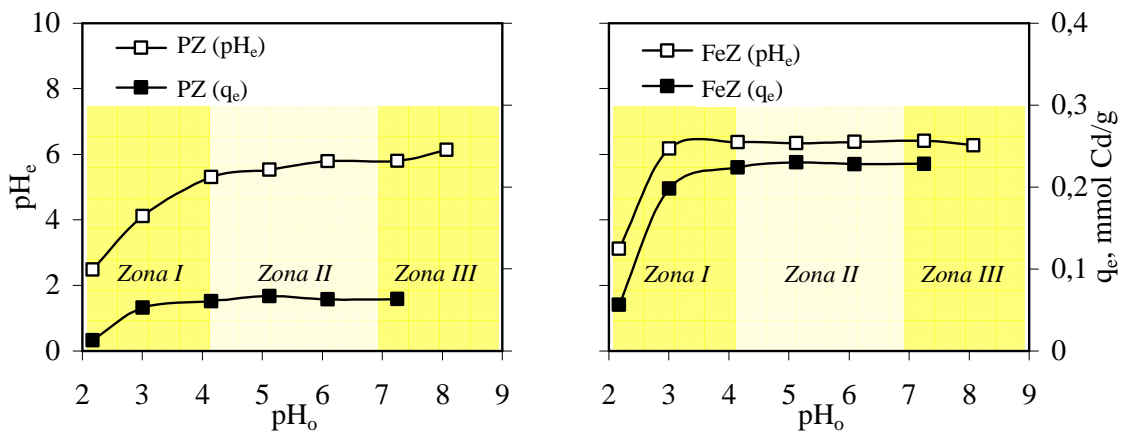
Najveće vrijednosti q_e za cink dobivene su u rasponu $pH_0 = 4 - 6$ i iznose 0,108 mmol Zn/g za uzorak PZ (36,32%), odnosno 0,275 mmol Zn/g za uzorak FeZ (92,66%). Najveće vrijednosti q_e za kadmij dobivene su u rasponu pH_0 od 4 do 7 u iznosu od 0,062

mmol Cd/g za uzorak PZ (21,31%), odnosno 0,228 mmol Cd/g za uzorak FeZ (76,89%). Budući da pri $\text{pH}_0 > 7$ počinje taloženje $\text{Zn}(\text{OH})_2$, te pri $\text{pH} > 8$ $\text{Cd}(\text{OH})_2$, dolazi se do zaključka da je optimalni pH_0 za vezanje cinka na oba uzorka zeolita u rasponu $\text{pH}_0 = 4 - 6$, te za kadmij $\text{pH}_0 = 4 - 7$.

Kako ravnotežne pH_e vrijednosti različitih početnih pH_0 prikazane na slici 5.9. pokazuju sličan trend kao i ravnotežne količine vezanog cinka i kadmija po jedinici mase zeolita q_e (slika 5.11.) to su na slici 5.12. i 5.13. prikazane zajedno njihove ovisnosti o pH_0 .



Slika 5.12. Promjene ravnotežne pH_e suspenzija i ravnotežne količine vezanog cinka po gramu PZ i FeZ u ovisnosti o pH_0 otopina cinka.



Slika 5.13. Promjene pH_e suspenzija i ravnotežne količine vezanog kadmija po gramu PZ i FeZ u ovisnosti o pH_0 otopina kadmija.

Na slikama 5.12. i 5.13. uočavaju se tri zone (segmenta) za oba metalna kationa:

- Zona I ($\text{pH}_0 = 2 - 4$)
- Zona II ($\text{pH}_0 = 4 - 7$)
- Zona III ($\text{pH}_0 > 7$).

U *Zoni I* uočava se porast q_e s porastom pH_0 za oba uzorka zeolita i oba metalna kationa. Najmanja vrijednost q_e dobivena je pri $\text{pH}_0 = 2,14$, što je vjerojatno posljedica kompeticijskog efekta H^+ iona s ionima Zn^{2+} i Cd^{2+} . Pri ovako niskoj pH vrijednosti otopina postoji i mogućnost otapanja alumosilikatne zeolitne strukture što je potvrđeno ispitivanjem kemijske stabilnosti FeZ u otopinama različitih pH. Pri $\text{pH}_0 = 3,05$, uočava se nagli porast količine vezanog cinka i kadmija i viši ravnotežni pH_e . Prilikom vezivanja cinka ili kadmija na zeolit iz strukture zeolita izlaze izmjenjivi kationi. Za uzorak FeZ dominantan je izmjenjivi Na^+ , dok je za PZ dominantan Ca^{2+} koji hidrolizira i smanjuje pH prema reakciji:



Upravo ovom reakcijom se objašnjava veći porast pH vrijednosti suspenzija s FeZ u odnosu na PZ pri istom pH_0 , vidljiv na slikama 5.12. i 5.13.

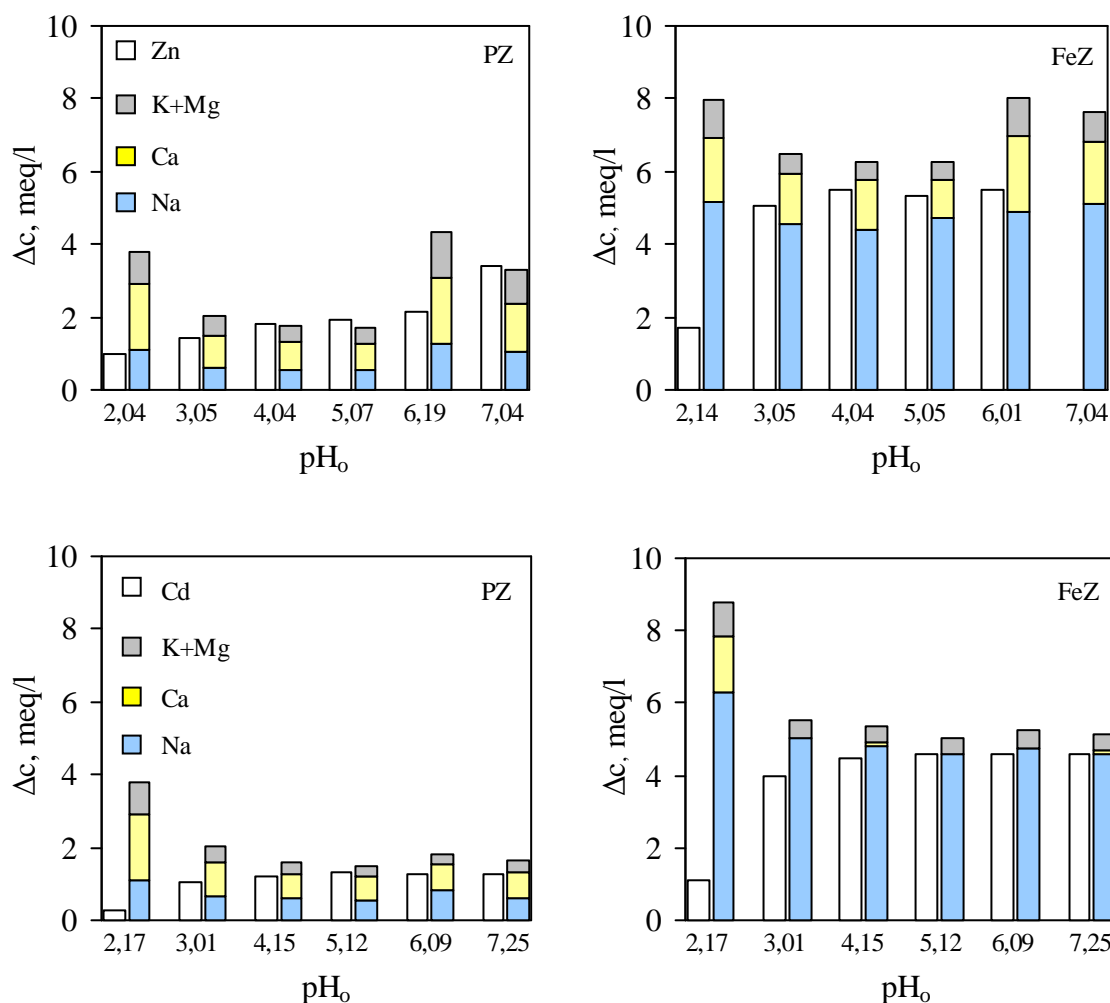
U *Zoni II* za oba uzorka zeolita i oba metalna kationa uočava se da vrijednosti q_e i pH_e poprimaju konstantnu vrijednost.

U *Zoni III* raste utjecaj nastajanja $\text{Zn}(\text{OH})_2$ i $\text{Cd}(\text{OH})_2$.

Rezultati prikazani na slikama 5.12. i 5.13. ukazuju na ovisnost q_e i pH_e o početnoj pH_0 vrijednosti otopine cinka ili kadmija. To ukazuje da je pH jedan od odlučujućih čimbenika o kojem ovisi efikasnost procesa vezivanja cinkovih i kadmijevih iona na prirodnom i Fe(III)-modificiranom zeolitu.

Koncentracije izmjenjivih kationa u otopini u ravnoteži

Omjer koncentracija Na, K, Ca i Mg iona oslobođenih iz zeolitne strukture i koncentracija Zn i Cd koji ulaze u zeolitnu strukturu pri različitim početnim pH vrijednostima otopina cinka i kadmija prikazan je na slici 5.14.



Slika 5.14. Koncentracija vezanog cinka ili kadmija i oslobođenih izmjenjivih kationa u otopini u funkciji pH_0 vrijednosti otopine za PZ i FeZ. Napomena: $\Delta c = c_o - c_e$.

Rezultati pokazuju da u *Zoni I* količina oslobođenih izmjenjivih kationa prelazi količinu vezanog Zn i Cd za oba uzorka zeolita, što potvrđuje kompeticiju H^+ s Zn i Cd. U rasponu pH_0 od 4 do 7, gotovo stehiometrijski omjer izmjenjivih kationa i Zn ili Cd uočen je za PZ i FeZ uzorak što ukazuje na ionsku izmjenu kao glavni mehanizam vezivanja. Kod PZ uzorka zastupljenost kalcija u izmjeni je najveća, dok je za FeZ najviše zastupljen natrij. Također je uočeno da je udio kalcija u otopini nakon zasićenja FeZ s kadmijem manji nego u slučaju zasićenja FeZ s ionima cinka.

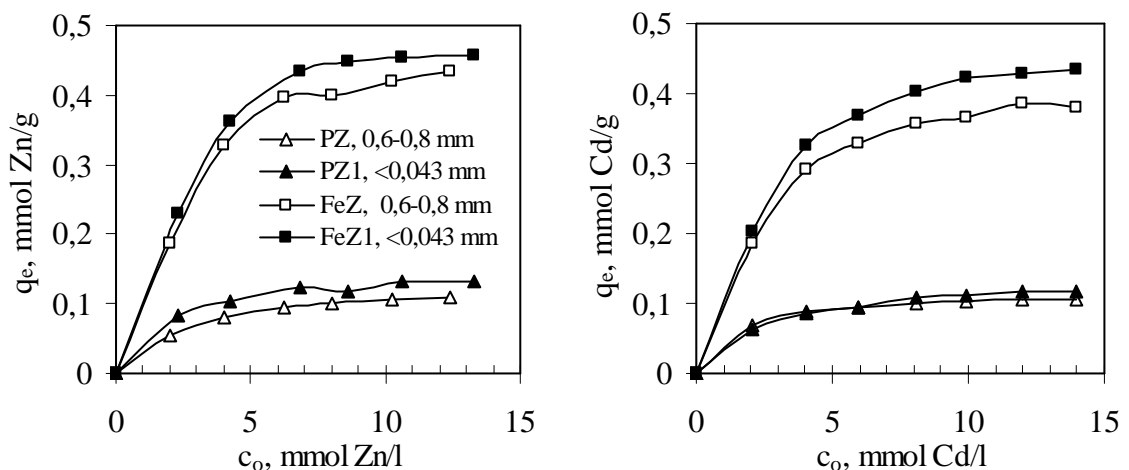
5.2.2. Utjecaj koncentracije otopine i veličine čestica zeolita

Utjecaj koncentracije otopine i veličine čestica zeolita na ravnotežu vezivanja cinka i kadmija na uzorke PZ, PZ1, FeZ i FeZ1 praćen je preko određivanja ravnotežnih vrijednosti:

- koncentracija cinka i kadmija u otopini
- koncentracija izmjenjivih kationa u otopini
- pH vrijednosti otopine.

Praćenje koncentracija cinka i kadmija u otopini

Na temelju rezultata praćenja koncentracija cinka i kadmija prikazanih u tablicama 4.14. i 4.15., izračunate su vrijednosti q_e i α_e , te prikazane na slici 5.15. i 5.16.



Slika 5.15. Količina vezanog cinka i kadmija na uzorcima zeolita ovisno o početnoj koncentraciji otopine za različite veličine čestica.

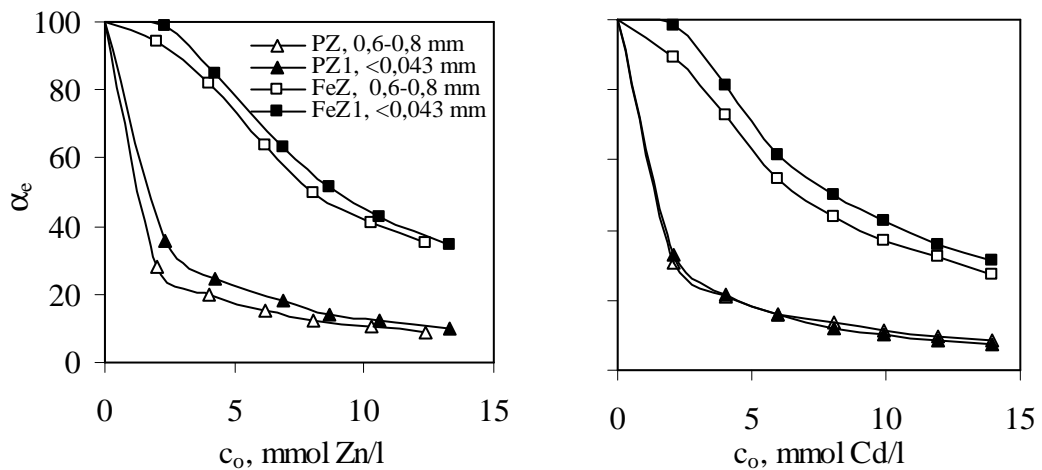
Za sve uzorke zeolita, količina vezanog cinka i kadmija povećava se s povećanjem početne koncentracije otopina i sa smanjenjem veličine čestica. Količina vezanog cinka i kadmija na FeZ uzorcima je za oko četiri puta veća u odnosu na PZ uzorke za obje veličine čestica (~ 0,4 mmol/g u odnosu ~ 0,1 mmol/g), što je očito posljedica modifikacije.

Kad se vrijednost q_e značajno ne mijenja s promjenom koncentracije, ta se vrijednost može označiti kao iskoristivi kapacitet, q_{isk} čije su vrijednosti su prikazane u tablici 5.2.

Tablica 5.2. Iskoristivi kapacitet uzoraka zeolita.

| Uzorak | PZ1 | PZ | FeZ1 | FeZ |
|------------------------|-------|-------|-------|-------|
| q_{isk} , mmol Zn /g | 0,132 | 0,109 | 0,457 | 0,433 |
| q_{isk} , mmol Cd /g | 0,107 | 0,118 | 0,434 | 0,381 |

Na slici 5.16. prikazan je ravnotežni stupanj vezivanja cinka i kadmija na uzorke zeolita u funkciji početne koncentracije otopine za različite veličine čestica.

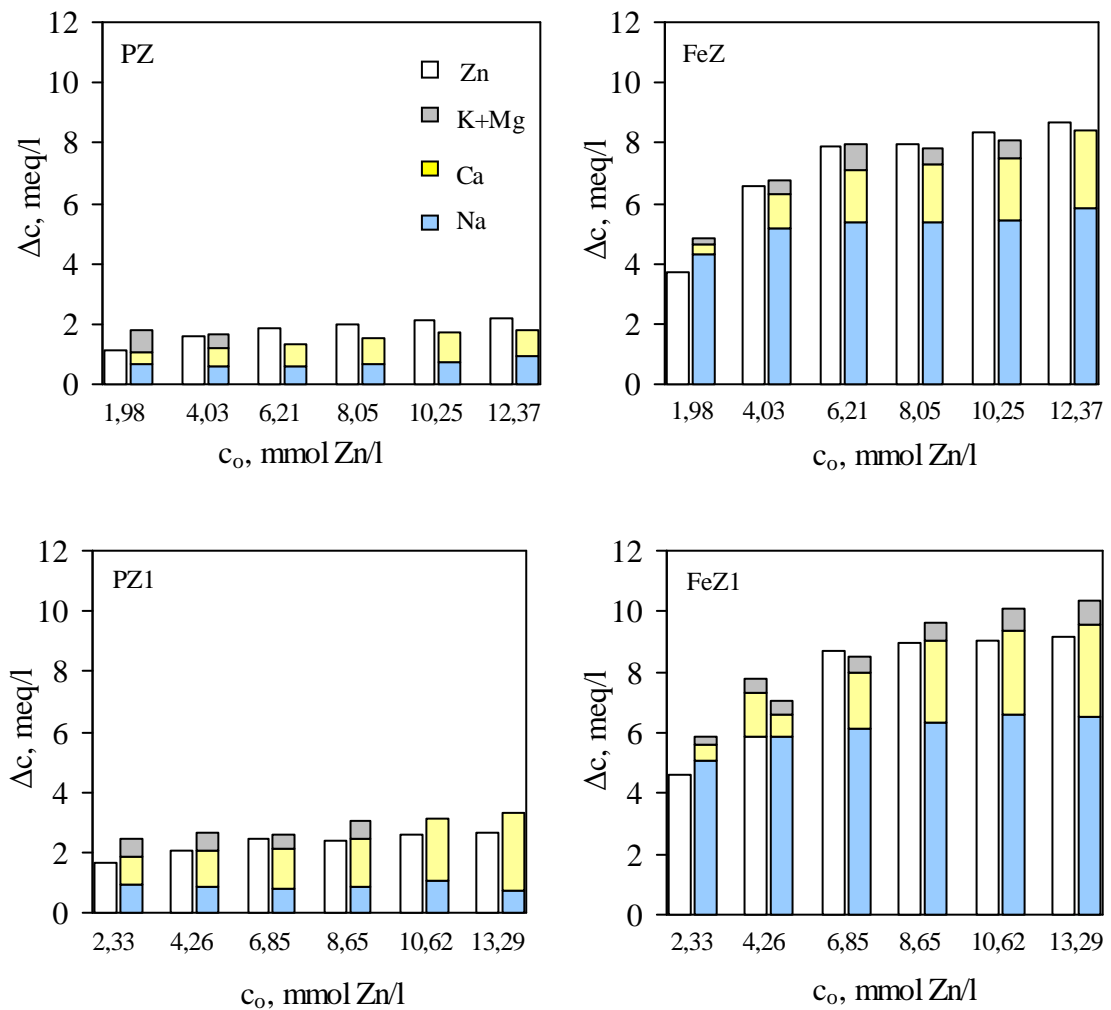


Slika 5.16. Ravnotežni stupanj vezivanja cinka i kadmija na uzorcima zeolita u funkciji početne koncentracije otopine za različite veličine čestica.

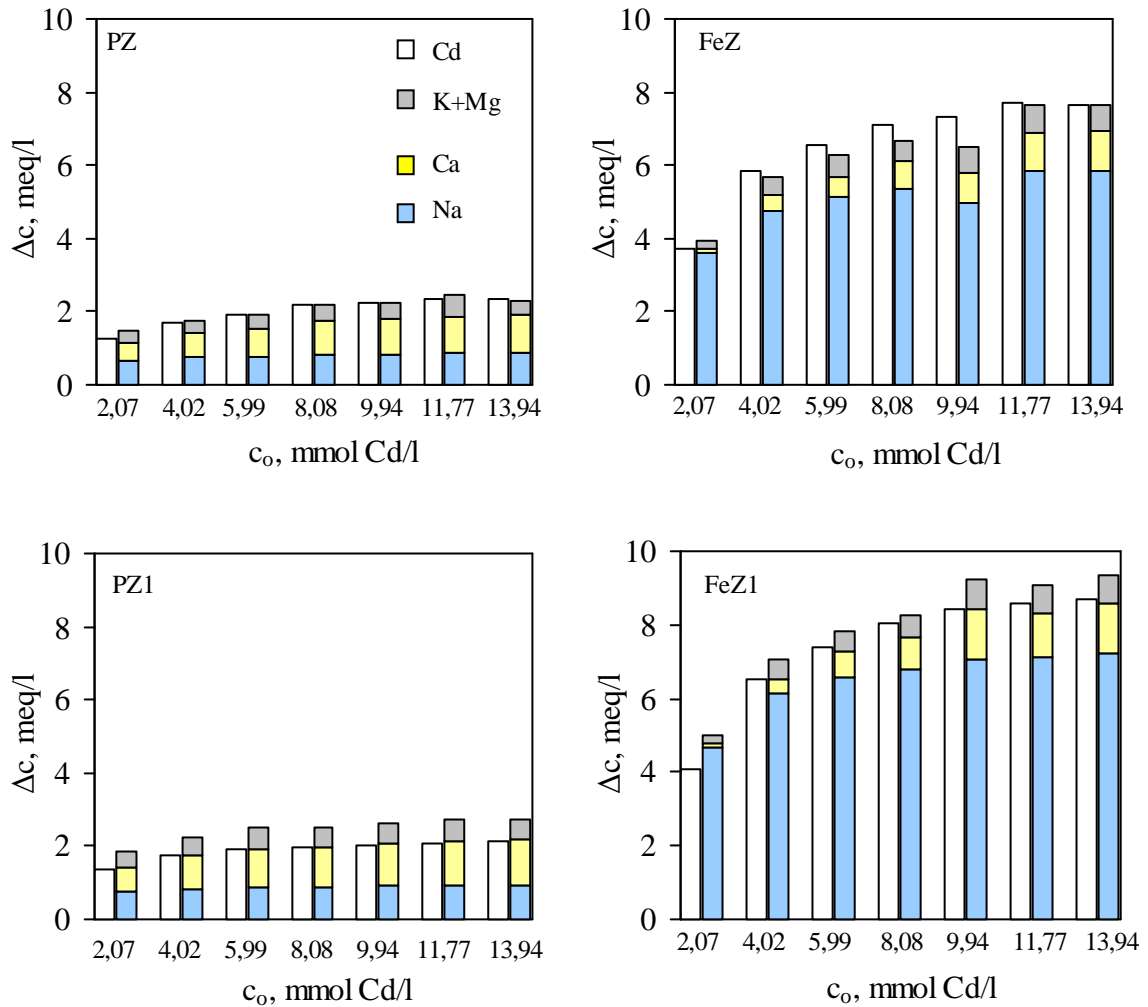
Na slici se vidi da je manje od 40% cinka i kadmija uklonjeno na PZ pri početnoj koncentraciji od ≈ 2 mmol/l, dok je za istu početnu koncentraciju otopine gotovo potpuno uklanjanje cinka i kadmija postignuto na FeZ uzorku obiju veličina čestica. Ovi rezultati ukazuju na zaključak da je FeZ dobar izbor za uklanjanje cinka i kadmija iz vodenih otopina nižih početnih koncentracija.

Praćenje koncentracija izmjenjivih kationa u otopini

Iz rezultata određivanja koncentracija izmjenjivih kationa Na, K, Ca i Mg koji izlaze iz strukture zeolita i koncentracija Zn i Cd koji ulaze u strukturu zeolita izračunate su razlike koncentracija izmjenjivih kationa i Zn i Cd za različite početne koncentracije i veličine čestica zeolita, te prikazane na slici 5.17. i 5.18.



Slika 5.17. Koncentracija vezanog cinka i oslobođenih izmjenjivih kationa u otopini u funkciji početne koncentracije cinka za različite veličine čestica. Napomena: $\Delta c = c_0 - c_e$.

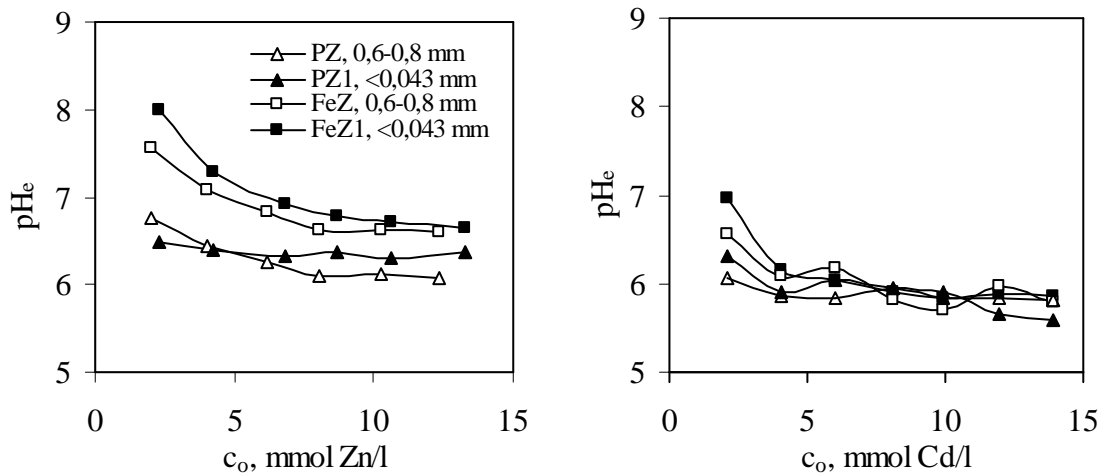


Slika 5.18. Koncentracija vezanog kadmija i oslobođenih izmjenjivih kationa u otopini u funkciji početne koncentracije kadmija za različite veličine čestica. *Napomena:* $\Delta c = c_0 - c_e$.

Na slikama 5.17. i 5.18. uočava se gotovo stehiometrijski odnos među kationima nakon uravnoteženja u otopinama cinka i kadmija za prirodne i Fe(III)-modificirane uzorke obiju veličina čestica. To ukazuje da je ionska izmjena glavni mehanizam vezanja cinkovih i kadmijevih iona na uzorke zeolita. Od svih izmjenjivih kationa, Ca ioni dominiraju kod uzorka prirodnih zeolita, dok je kod modificiranih uzorka koncentracija izmijenjenog Na iona za 2-9 puta veća u odnosu na sumu ostalih izmjenjivih kationa. To je i za očekivati budući da se modifikacija provodila s Na-solima. Također je uočen veći udio kalcija u otopini nakon izmjene s cinkom u odnosu na kadmij kod FeZ uzoraka.

pH vrijednost

Ravnotežne pH_e vrijednosti u funkciji početnih koncentracija Zn i Cd u otopinama prikazane su na slici 5.19.

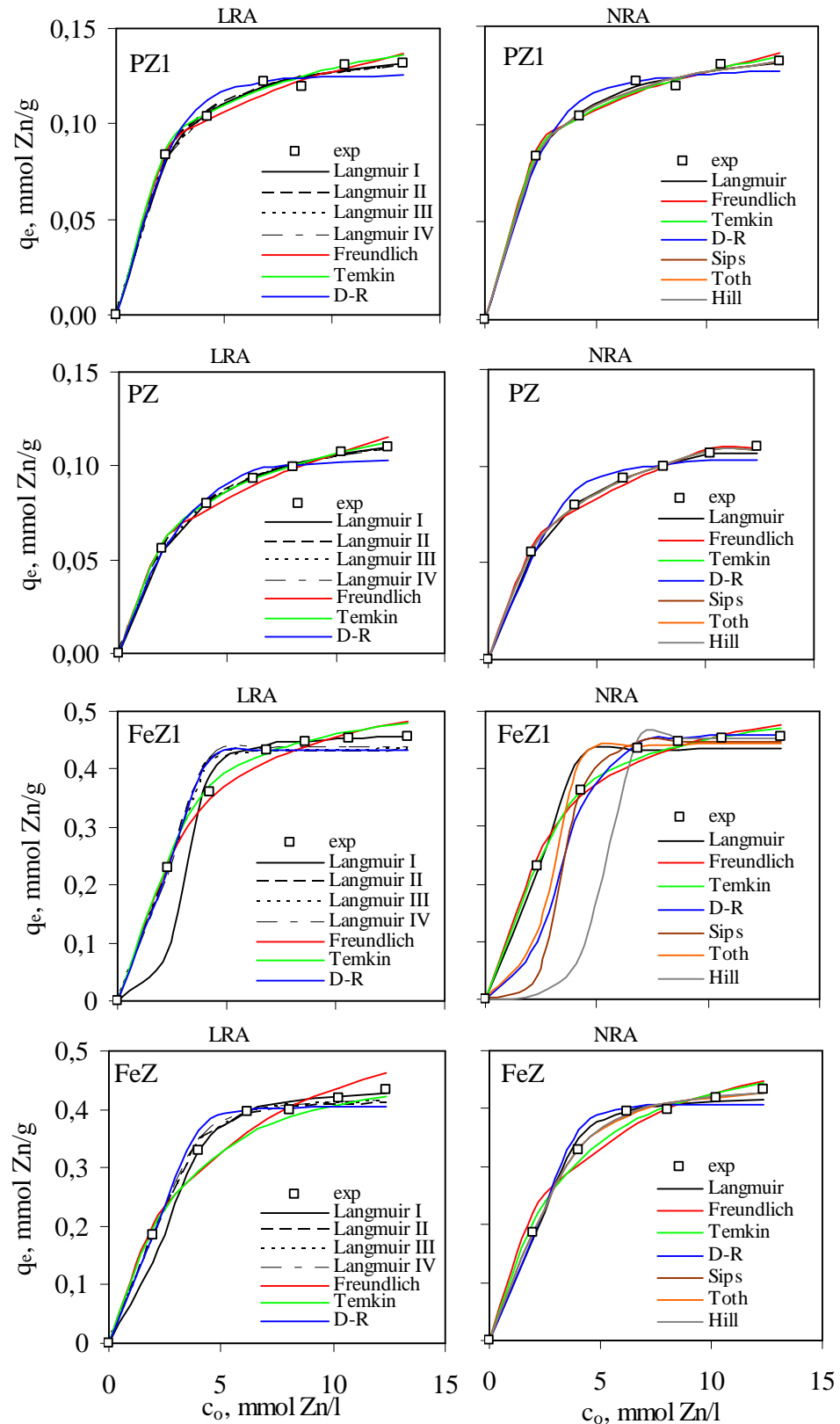


Slika 5.19. Ovisnost pH_e o početnoj koncentraciji otopine Zn i Cd za različite veličine čestica.

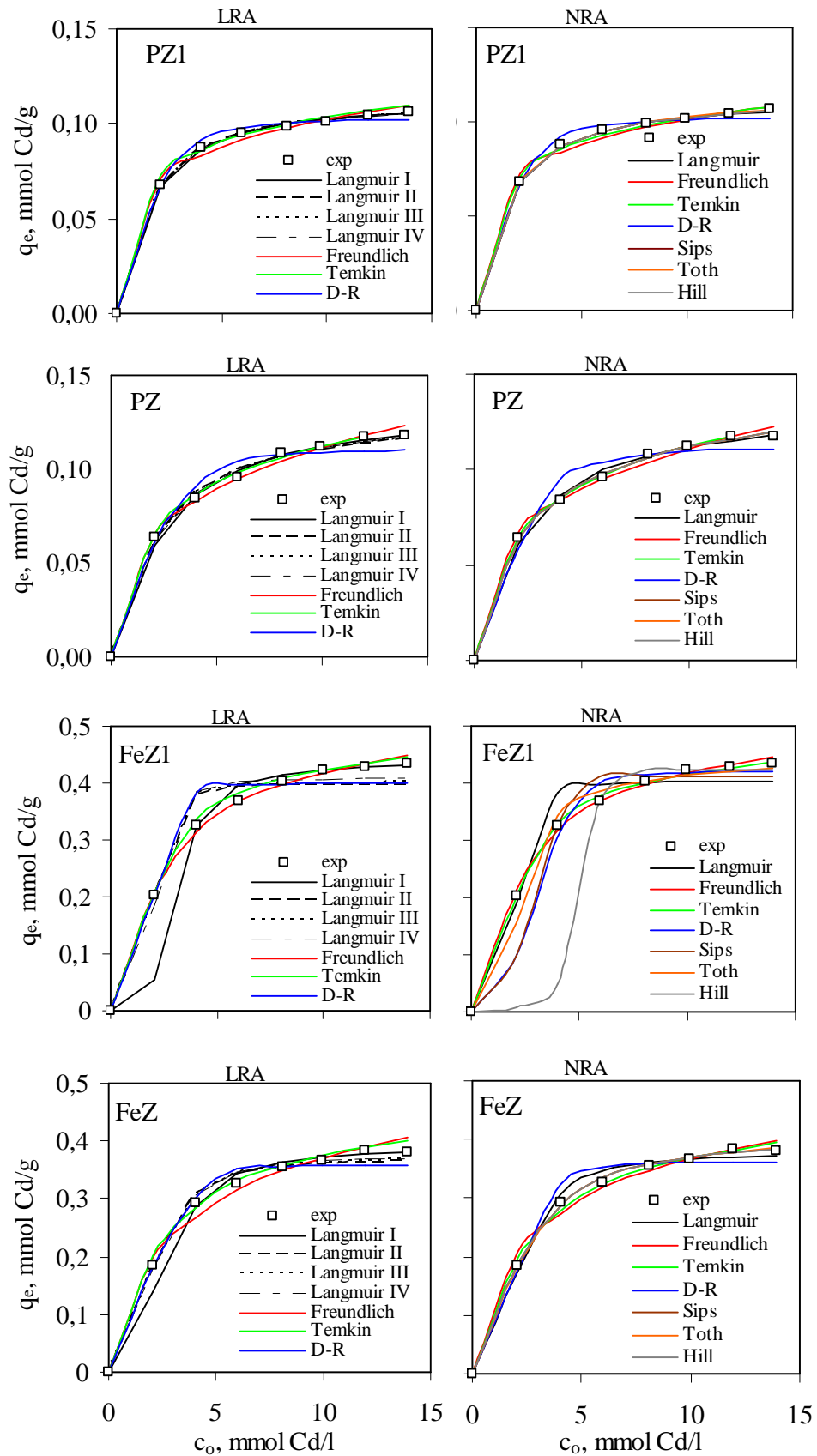
Uočeno je da ravnotežni pH_e pokazuje tendenciju neutralizacije. To ukazuje da zasićeni uzorci zeolita pokazuju pufersko svojstvo što ih čini prihvatljivim za *in situ* remedijaciju otpadnih voda u širokom rasponu početnih koncentracija metalnih iona.

5.2.2.1. Obrada ravnotežnih rezultata prema izotermama

Ravnotežni rezultati su obrađeni prema dvoparametarskim izotermama (Langmuir, Freundlich, Temkin i Dubinian-Radeuskevich) primjenom linearne i nelinearne regresijske analize i troparametarskim izotermama (Sips, Toth i Hill) primjenom nelinearne regresijske analize. Izračunati parametri modela kao i pokazatelji slaganja modela s eksperimentalnim rezultatima (R^2 i r^2 , RMSE i χ^2 - test) prikazani su u tablicama 4.43. - 4.50. Slaganja ravnotežnih rezultata za cink i kadmij s izotermnim modelima prikazana su na slici 5.20. i 5.21.



Slika 5.20. Usporedba ravnotežnih rezultata za vezivanje cinka na PZ1, PZ, FeZ1 i FeZ s modelima izoterma primjenom linearne (LRA) i nelinearne (NRA) regresijske analize.



Slika 5.21. Usporedba ravnotežnih rezultata za vezivanje kadmija na PZ1, PZ, FeZ1 i FeZ s modelima izoterme primjenom linearne (LRA) i nelinearne (NRA) regresijske analize.

Sa slika se uočava da modelne dvoparametarske krivulje uglavnom slijede eksperimentalne ravnotežne rezultate, dok je primijećeno odstupanje za troparametarske krivulje. Da bi slaganje kvantitativno izrazili, izračunati su parametri izotermnih modela i prikazani u tablicama 4.43. - 4.50.

Dvoparametarske izoterme

Langmuir-ova izoterma - Rezultati linearne i nelinearne regresijske analize pokazuju da su vrijednosti parametara Langmuir-ove izoterme K_L i q slični i međusobno usporedivi. Prednost nelinearne regresijske analize Langmuir-ovog izotermnog modela je što se dobiju jedinstveni parametri, za razliku od linearnog koji ima četiri jednačbe. Za oba metalna kationa Langmuir-ova konstanta, K_L značajno je veća za modificirane uzorke zeolita u usporedbi s uzorcima prirodnih zeolita. Veće vrijednosti konstante K_L ukazuju na veći afinitet modificiranih zeolita prema metalnim ionima što je u skladu s eksperimentalno određenim kapacitetima¹⁴⁷. Kako se izračunate vrijednosti, R_L za sve uzorke zeolita kreću u rasponu od 0 do 1 to ukazuje da je vezivanje cinka i kadmija na zeolitu favorizirani sorpcijski proces. Međutim, vrijednosti kapaciteta izračunatih iz modela značajno se razlikuje od eksperimentalno utvrđenih, što ukazuje da za opis eksperimentalnih rezultata Langmuir-ova izoterma nije prikladna.

Freundlich-ova izoterma - Rezultati ukazuju da je ova izoterma također dobar model za opis eksperimentalnih rezultata. Vrijednosti koeficijenta korelacije, R^2 i r^2 , kao i statističkih pokazatelja, RMSE i χ^2 - testa ukazuju na dobro slaganje s eksperimentalnim rezultatima. Vrijednosti konstanti, K_F i n_F dobiveni objema metodama obrade imaju gotovo identične vrijednosti. Za oba metalna kationa vrijednosti n_F su $\approx 3 - 5$ za uzorke prirodnih zeolita i $\approx 5 - 8$ za modificirane uzorke. Prema Erdemu i suradnicima, vrijednost konstante n_F između 2 i 10 ukazuje na favoriziranu fizikalnu adsorpciju¹⁴³. Nedostatak ove izoterme što ne omogućava izračun vrijednosti q .

Tempkin-ova izoterma - Objema metodama obrade eksperimentalnih rezultata prema Temkin-ovoj izotermi dobio se uvid dobrog slaganja eksperimentalnih rezultata na temelju visokog koeficijenta korelacije i niskih vrijednosti statističkih pokazatelja. Vrijednost konstante b_T je veća za uzorke prirodnih zeolita u odnosu na modificirane. Pozitivna vrijednost konstanta b_T ukazuje na endotermni proces¹⁴³. Nedostatak ove izoterme je nemogućnost izračunavanja vrijednosti q .

Dubinin Radushkevich-ova izoterma - Pokazatelji slaganja eksperimentalnih rezultata prema objema metodama obrade ukazuju da ova izoterma pokazuje dobru korelaciju s eksperimentalnim rezultatima. Linearni i nelinearni parametri modela su slični i međusobno usporedivi. Vrijednosti dobivenih kapaciteta za oba metalna kationa i sve uzorke zeolita gotovo se podudaraju s eksperimentalno određenim kapacitetima ukazujući da je ovo najprikladniji model za opis eksperimentalnih rezultata. Vrijednosti izračunate srednje slobodne energije sorpcije, E prikazane u tablicama 4.43. - 4.50. daju informacije o prirodi adsorpcijskog procesa. Izračunate vrijednosti E su pozitivne i manje od 8 kJ/mol, što ukazuje da je proces endoterman i fizikalna sorpcija igra značajnu ulogu u cjelokupnom sorpcijskom procesu^{145,146, 149}.

Troparametarske izoterme

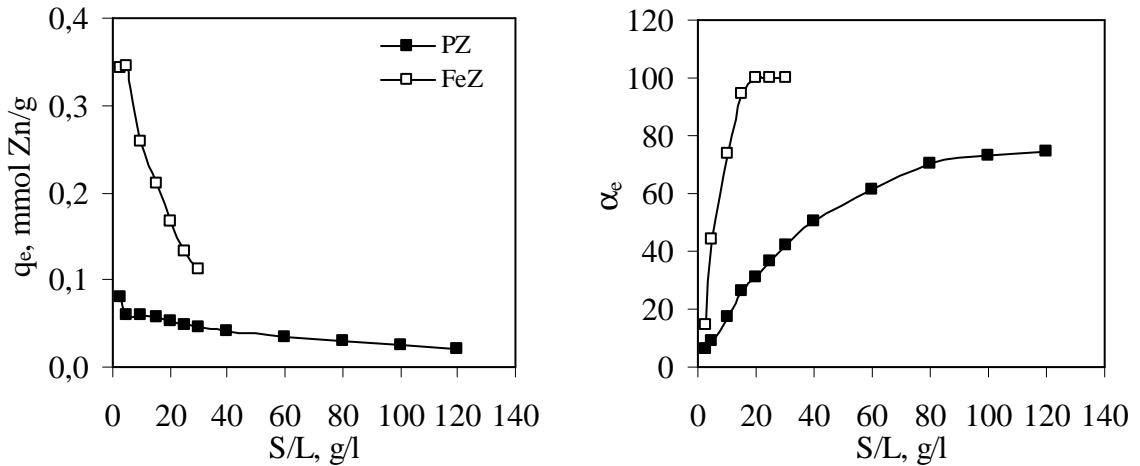
Troparametarske izoterme koje se odnose na vezivanje promatrane vrste na homogenu (Hill) i heterogenu površinu (Sips i Toth) analizirane su samo nelinearnom regresijom (slika 5.20. i 5.21., tablice 4.43. - 4.50.) Za oba metalna kationa i sve uzorke zeolita dobiveni kapaciteti prema troparametrskim izotermama ne podudaraju se s eksperimentalno određenim kapacitetima. Na temelju vrijednosti q sve navedene izoterme nisu primjenjive za opis eksperimentalnih rezultata unatoč visokim vrijednostima koeficijenta korelacije i prihvatljivih vrijednosti statističkih pokazatelja slaganja.

Usporedba ravnotežnih izoterma

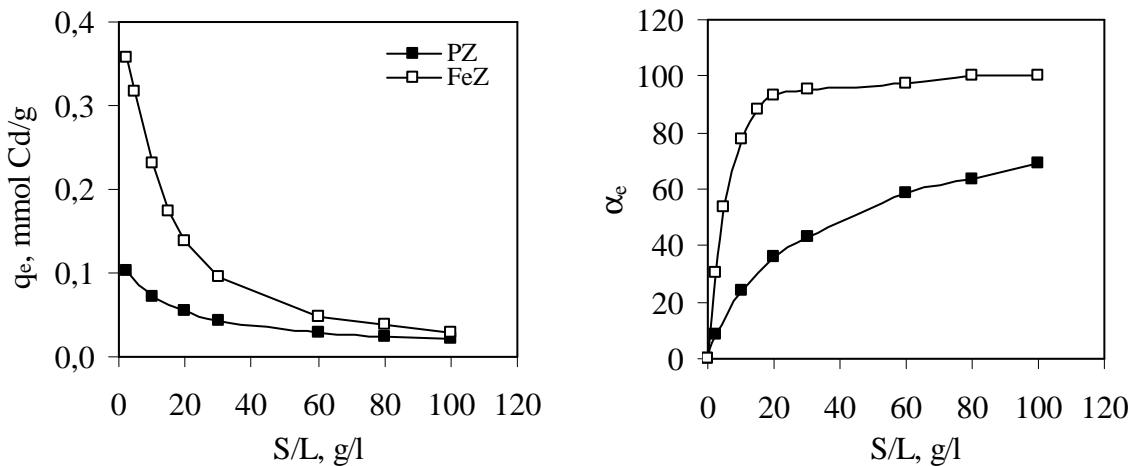
Usporedba slaganja testiranih dvoparametarskih (Langmuir, Freundlich, Temkin i Dubinin-Raduskevich), i troparametarskih (Sips, Toth i Hill) izoterma provedena je na temelju statističkih pokazatelja slaganja (R^2 , r^2 , RMSE i χ^2 - test) te vrijednosti izračunatih i eksperimentalno određenih kapaciteta. Uočava se da su za sve ispitivane izoterme dobivene visoke vrijednosti R^2 i r^2 kao i niske vrijednosti RMSE i χ^2 - testa. Međutim, usporedbom vrijednosti izračunatog i eksperimentalno određenog kapaciteta može se zaključiti da je za opis eksperimentalnih rezultata najprikladnija dvoparametarska Dubinin-Raduskevich-ova izoterma.

5.2.3. Utjecaj S/L omjera

Na temelju rezultata ravnotežnih koncentracija cinka i kadmija nakon uravnoteženja (tablice od 4.18. do 4.21) pri različitim S/L omjerima izračunate su količine vezanog cinka i kadmija po jedinici mase zeolita, te ravnotežni stupanj vezivanja α_e , a njihova ovisnost o S/L omjeru je prikazana na slici 5.22. i 5.23.



Slika 5.22. Ovisnosti ravnotežne količine vezanog cinka, q_e i ravnotežnog stupnja vezivanja, α_e o S/L omjeru za PZ i FeZ uzorak.

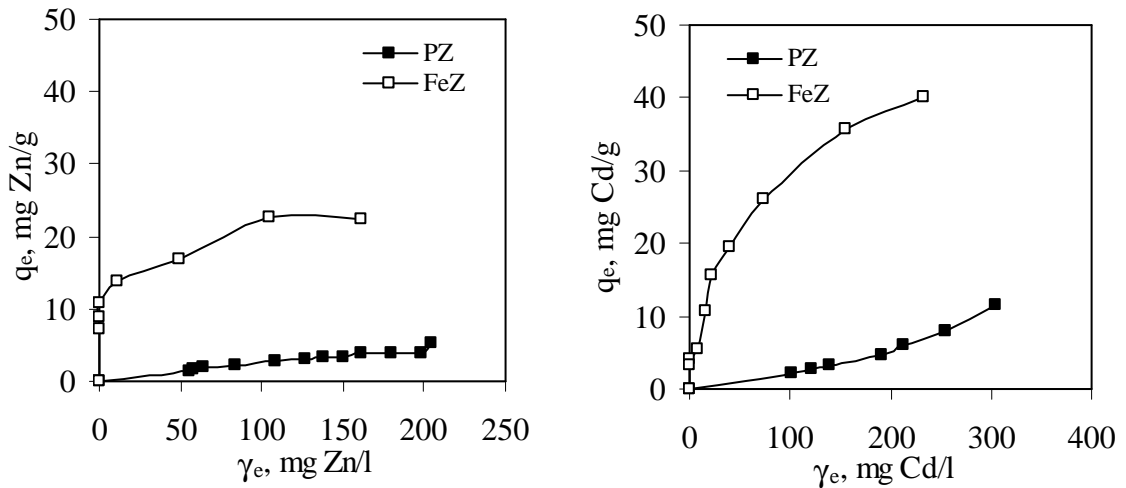


Slika 5.23. Ovisnosti ravnotežne količine vezanog kadmija, q_e i ravnotežnog stupnja vezivanja, α_e o S/L omjeru za PZ i FeZ uzorak.

Ravnotežna količina vezanog cinka i kadmija q_e prikazana na slici 5.22. i 5.23. opada s porastom S/L omjera, jer se s porastom S/L količina vezanog metalnog iona dijeli s većom masom zeolita. Najveća vrijednost q_e dobivena je za oba uzorka i oba metalna kationa za $S/L < 5$ g/l. S daljnjim povećanjem S/L vrijednost q_e se naglo smanjuje za

uzorak FeZ, dok se za uzorak PZ smanjuje postupno. Za oba metalna iona ravnotežni stupanj vezivanja cinka i kadmija na FeZ uzorku je veći od 93% pri $S/L > 20$ g/l, dok se za uzorak PZ tek pri $S/L > 80$ g/l postiže $\alpha_e \approx 63\%$.

Ravnotežna količina vezanog cinka i kadmija o ravnotežnoj koncentraciji cinka i kadmija u otopini dobivena pri različitim S/L prikazana je na slici 5.24.

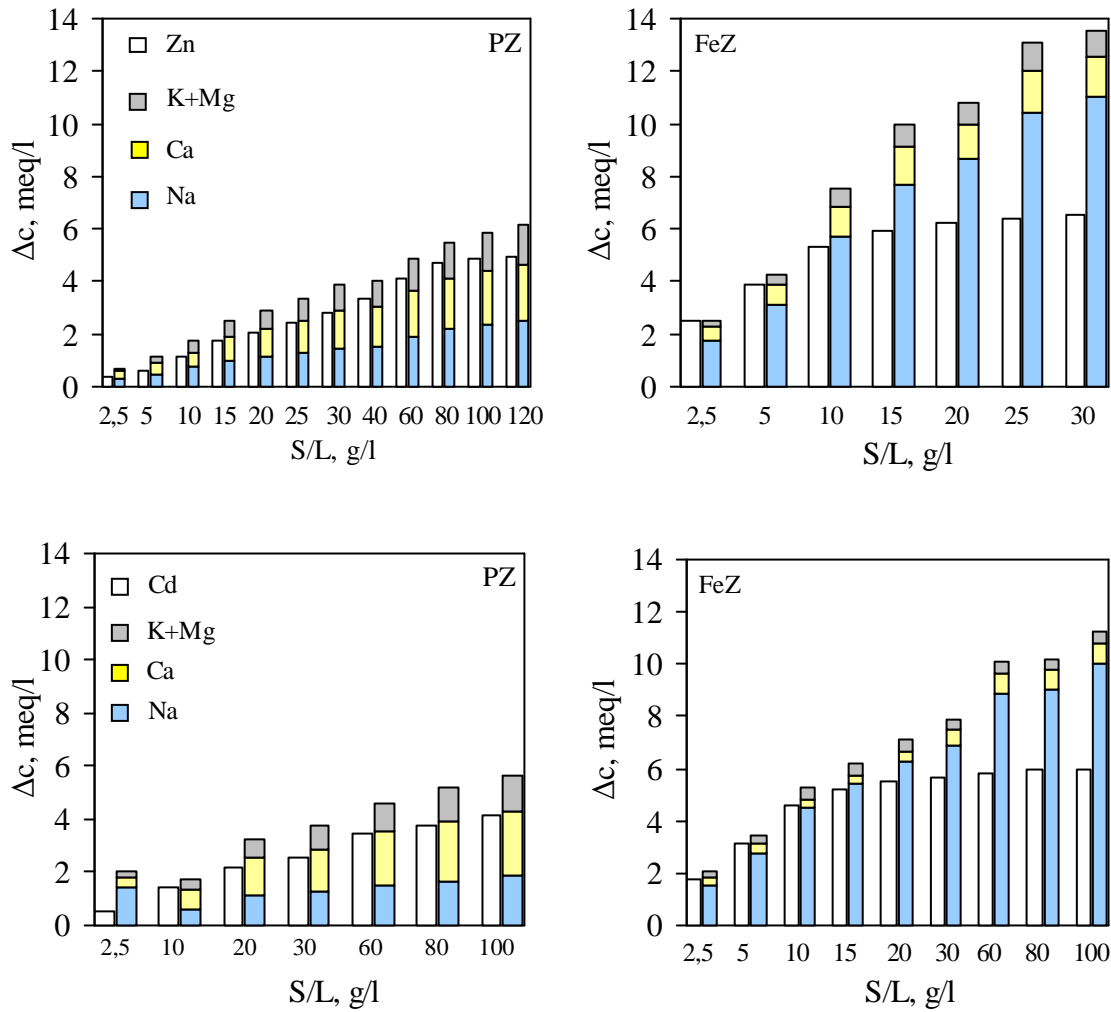


Slika 5.24. Ovisnost q_e o ravnotežnoj koncentraciji cinka i kadmija u otopini, γ_e .

Ravnotežne količine vezanog cinka i kadmija na FeZ su veće i naglo rastu što se posebno vidi u slučaju vezivanja kadmija kod kojeg q_e nije postigao ustaljenu vrijednost. Najveće vrijednosti q_e iznose 22,616 mg Zn/g FeZ vs. 5,230 mg Zn/g PZ, te 11,467 mg Cd/g PZ vs. 40,214 mg Cd/g FeZ. Očito je da modificirani zeolit postiže znatno veće q_e i to za četiri puta.

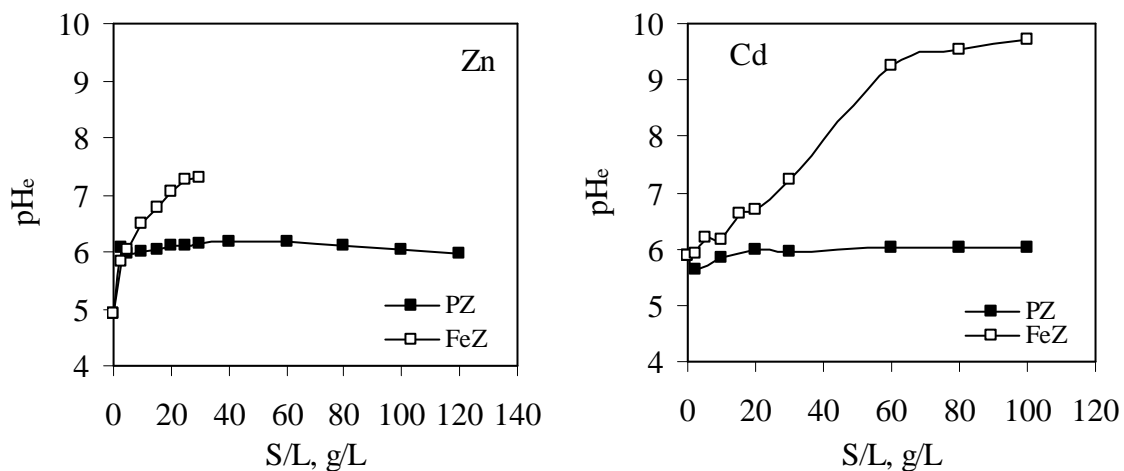
Praćenje izmjenjivih kationa

Iz rezultata određivanja koncentracija izmjenjivih kationa Na, K, Ca i Mg koji izlaze iz strukture zeolita i koncentracija Zn i Cd koji ulaze u strukturu zeolita izračunate su razlike koncentracija izmjenjivih kationa i Zn i Cd pri različitim S/L omjerima i prikazane na slici 5.25.



Slika 5.25. Koncentracija vezanog cinka ili kadmija i oslobođenih izmjenjivih kationa u otopini u funkciji S/L omjera. *Napomena:* $\Delta c = c_o - c_e$.

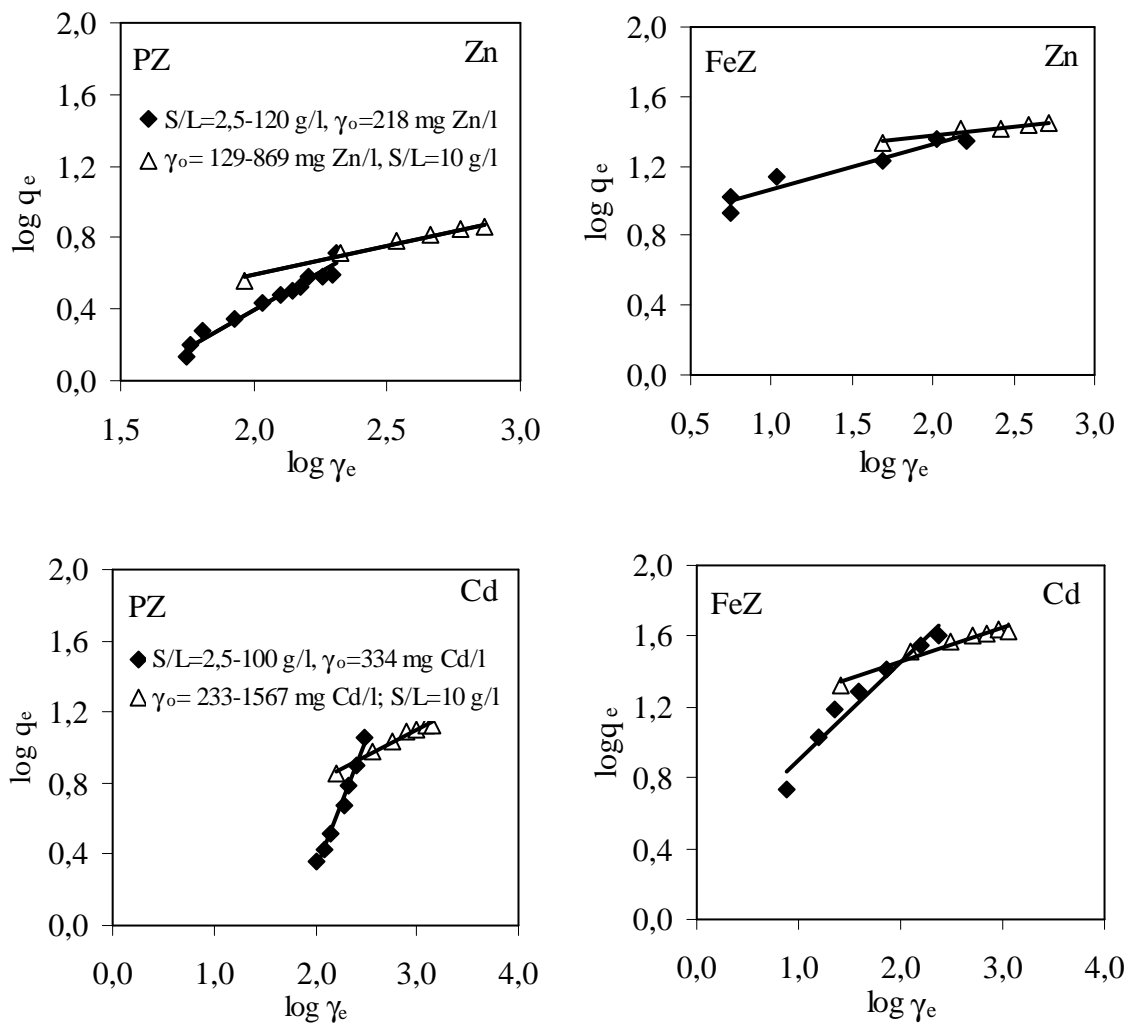
Uočen je gotovo stehiometrijski omjer količine vezanog cinka i kadmija i oslobođenih izmjenjivih kationa za uzorke PZ, dok je za FeZ uočena stehiometrija za S/L < 15 g/l za oba metalna kationa. Daljnjim porastom S/L omjera vidljiva je izrazita nestehiometrija, jer je količina izmjenjivih kationa dvostruko veća od količine vezanih metalnih iona. Očito da se pri višim vrijednostima S/L omjera metalni ioni potpuno vežu i proces se nastavlja izmjenom Na^+ s H^+ što uzrokuje porast pH kao što je prikazano na slici 5.26.



Slika 5.26. Ovisnost ravnotežne pH_e suspenzije o S/L omjeru nakon vezanja cinka i kadmija na PZ i FeZ uzorcima zeolita.

5.2.3.1. Primjena dimenzijske analize na ravnotežne rezultate vezivanja cinka i kadmija na PZ i FeZ pri različitim S/L omjerima

Analiza ravnotežnih rezultata pri različitim S/L omjerima od značaja je u mnogim praktičnim primjenama. Naime većina izoterma (Langmuir, Freundlich, i dr.) pokazuju dobra slaganja za određeni S/L omjer, dok su primijećena velika odstupanja parametara pri različitim S/L omjerima. Eksperimentalni ravnotežni rezultati vezivanja cinka i kadmija na PZ i FeZ pri različitim S/L omjerima i istim γ_0 , te pri konstantnom S/L omjeru i različitim γ_0 , obrađeni su prema Freundlich-ovoj izoterma (jednadžba 2-23) i prikazani na slici 5.27. i u tablici 5.3.



Slika 5.27. Linearizacija eksperimentalnih rezultata prema Freundlich-ovoj izotermi za vezivanje cinka i kadmija na PZ i FeZ uzorcima.

Obradom eksperimentalnih rezultata dobivene su dvije linearne ovisnosti, jedna za konstantan γ_0 i različite S/L omjere, te druga za različite γ_0 i konstantan S/L omjer. Za svaki pravac izračunate su vrijednosti konstanti Freundlich-ove izoterme, K_F i n_F , za oba metalna iona i uzorka zeolita i prikazane u tablici 5.3.

Tablica 5.3. Konstante Freundlich-ove izoterme za vezivanje cinka i kadmija na PZ i FeZ.

| Uzorak | Zn | | | Cd | | |
|--|--------|-------|---|-------|-------|-------|
| | K_F | n_F | R^2 | K_F | n_F | R^2 |
| $S/L = 2,5-120 \text{ g/l}; \gamma_o = 218 \text{ mg Zn/l}$ | | | $S/L = 2,5-100 \text{ g/l}; \gamma_o = 334 \text{ mg Cd/l}$ | | | |
| PZ | 0,061 | 0,830 | 0,961 | 0,003 | 1,460 | 0,987 |
| FeZ | 6,689 | 0,257 | 0,921 | 2,263 | 0,553 | 0,955 |
| $\gamma_o = 129 - 869 \text{ mg Zn/l}; S/L = 10 \text{ g/l}$ | | | $\gamma_o = 233-1567 \text{ mg Cd/l}; S/L = 10 \text{ g/l}$ | | | |
| PZ | 0,858 | 0,329 | 0,973 | 0,003 | 1,460 | 0,987 |
| FeZ | 14,325 | 0,109 | 0,945 | 2,263 | 0,553 | 0,955 |

Kako su vrijednosti konstanti različite, očito je da se Freundlich-ovom izotermom ne može opisati ni dizajnirati šaržni postupak za različite procesne uvjete. Da bi se riješio ovaj problem primijenjena je dimenzijska analiza. Ova analiza polazi od funkcionalne ovisnosti dane izrazom²⁰⁵:

$$m_e = f(\gamma_e, V, m) \quad (5-3)$$

gdje je:

m_e – ravnotežna količina vezanih metalnih iona, mmol

γ_e – masena koncentracija metalnih iona, mg/l

V – volumen otopine, l

m – masa zeolita, g.

Ako se jedinice za duljinu (L) i masu (M) uzmu kao temeljne mjerne jedinice, dimenzije parametara bit će prikazane:

$$[m_e] = M, \quad [\gamma_e] = M/L^3, \quad [V] = L^3 \text{ i } [m] = M \quad (5-4)$$

Da bi se dobio bezdimenzijski oblik, jednačba (5-3) poprima oblik:

$$m_e/m = f(\gamma_e \cdot V/m) \quad (5-5)$$

i prevođenjem Freundlich-ove izoterme u Power-function model dobije se jednačba²⁰⁵:

$$m_e/m = K_{PF} (\gamma_e \cdot V/m)^{n_{PF}} \quad (5-6)$$

gdje su K_{PF} i n_{PF} empirijski konstante.

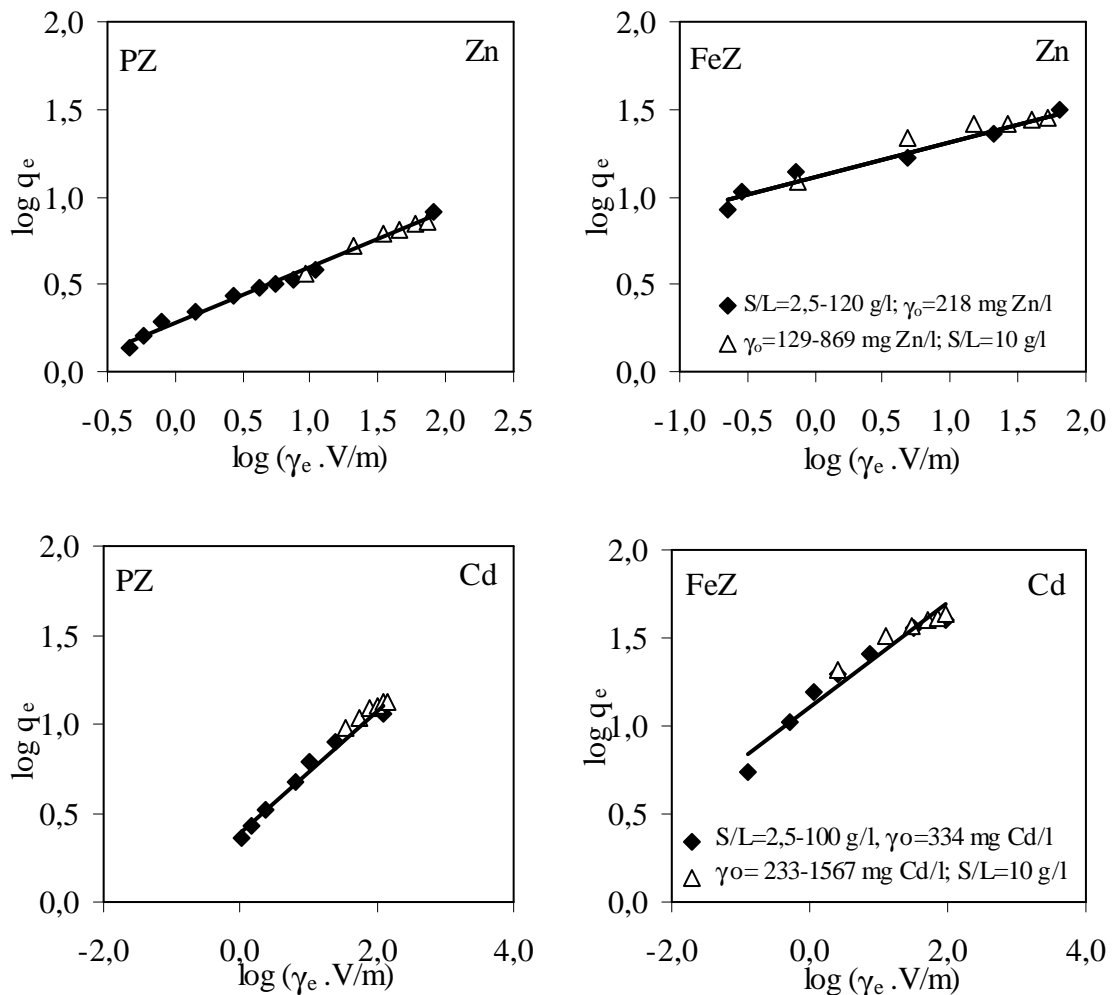
Kvocijent ($m_e/m = q_e$) pri čemu jednačba (5-6) poprima oblik:

$$q_e = K_{PF} (\gamma_e \cdot V/m)^{n_{PF}} \quad (5-7)$$

odnosno:

$$\log q_e = \log K_{PF} + n_{PF} \log (\gamma_e \cdot V/m) \quad (5-8)$$

Vrijednosti q_e i γ_e prikazane na slici 5.24. obrađene su prema Power-function modelu za različite početne koncentracije i različite S/L omjere. Grafički prikaz ovisnosti $\log q_e$ vs. $\log (\gamma_e \cdot V/m)$ dat je na slici 5.28. Iz linearnih ovisnosti izračunati su parametri Power-function modela, n_{PF} i K_{PF} , i prikazani u tablici 5.4.



Slika 5.28. Linearizacija eksperimentalnih rezultata prema Power-function modelu za vezivanje cinka i kadmija na PZ i FeZ uzorke zeolita.

Tablica 5.4. Konstante Power-function modela za vezivanje cinka i kadmija na PZ i FeZ za različite S/L omjere i početne koncentracije.

| Uzorak | Zn | | | Cd | | |
|---|----------|----------|--|----------|----------|-------|
| | K_{PF} | n_{PF} | R^2 | K_{PF} | n_{PF} | R^2 |
| S/L= 2,5-120 g/l; $\gamma_o = 218$ mg Zn/l | | | S/L= 2,5-100 g/l; $\gamma_o = 334$ mg Cd/l | | | |
| PZ | 1,889 | 0,323 | 0,985 | 2,667 | 0,317 | 0,981 |
| FeZ | 12,947 | 0,203 | 0,963 | 15,827 | 0,220 | 0,980 |
| $\gamma_o = 129 - 869$ mg Zn/l; S/L= 10 g/l | | | $\gamma_o = 233-1567$ mg Cd/l; S/L= 10g/l | | | |
| PZ | 1,831 | 0,329 | 0,974 | 3,083 | 0,313 | 0,981 |
| FeZ | 13,335 | 0,203 | 0,964 | 17,551 | 0,219 | 0,967 |

Uočava se izvrsno slaganje izračunatih konstanti iz Power-function modela dobivenih pri različitim S/L omjerima i početnim koncentracijama. Ovo ukazuje na dobru primjenljivost dimenzijske analize za opis vezivanja iona cinka i kadmija na PZ i FeZ, neovisno o S/L omjeru i početnim koncentracijama otopine.

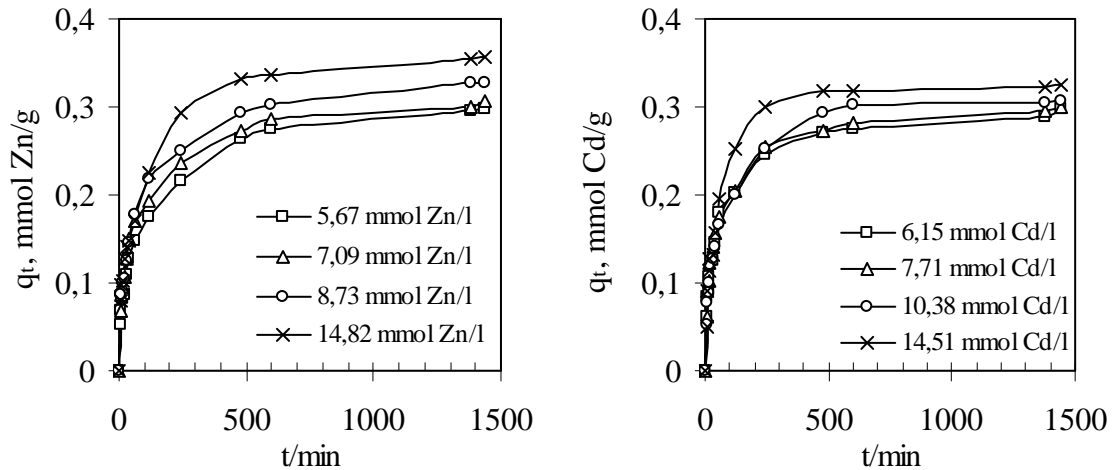
5.2.4. Utjecaja vremena kontakta i početne koncentracije

Utjecaj vremena kontakta i početne koncentracije na vezivanje iona cinka i kadmija na uzorke PZ i FeZ praćen je preko vremenskih promjena:

- koncentracije cinka i kadmija u otopini
- koncentracije izmjenjivih kationa u otopini
- pH vrijednosti otopina.

Praćenje koncentracije cinka i kadmija u otopini

Temeljem rezultata promjena koncentracija iona Zn i Cd u tekućoj fazi prikazanih u tablicama 4.22. i 4.23. izračunate su količine vezanih iona Zn i Cd po jedinici mase uzorka FeZ, te su prikazane u ovisnosti o vremenu i početnoj koncentraciji Zn i Cd na slici 5.29.



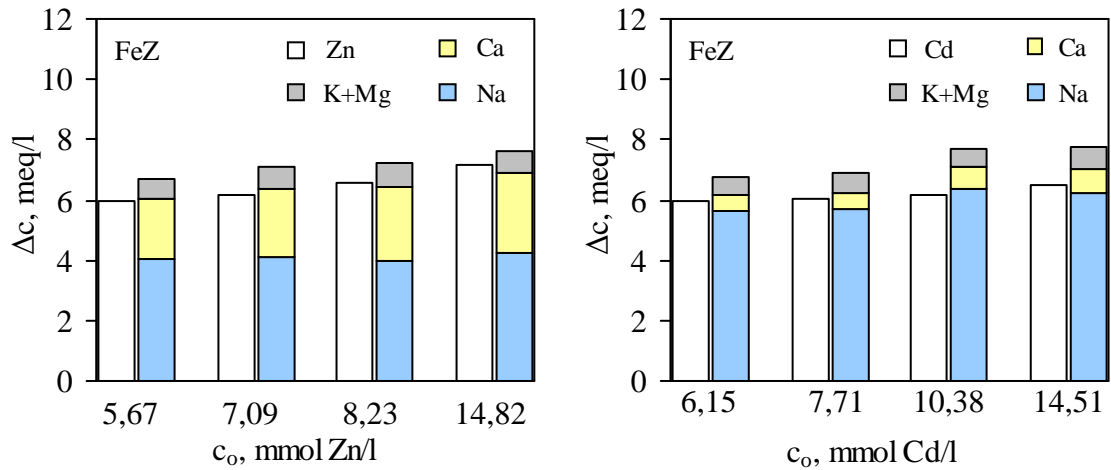
Slika 5.29. Utjecaj početne koncentracije i vremena kontakta na vezivanje cinka i kadmija na FeZ uzorak.

Na slici 5.29. uočava se da porastom vremena kontakta kao i porastom početne koncentracije vrijednost q_t raste. Uočavaju se dva stupnja kinetike vezivanja Zn i Cd na FeZ, početni stupanj do 240 minuta, nakon kojeg slijedi spori stupanj unutar kojeg se postiže ravnoteža. Brzi stupanj se može pripisati velikom broju dostupnih aktivnih mjesta na površini zeolita, a postupnim zasićivanjem ovih mjesta sorpcija postaje sporija. Pojava dva stupnja brzine vezivanja metalnih iona ukazuju na prisutnost najmanje dva mehanizma vezivanja Zn i Cd na FeZ, jedan koji se može pripisati difuziji kroz laminarni film, te drugi u kojem se nastavlja postupno zasićivanje FeZ difuzijom kroz česticu.

Fe(III)-modificirani zeolit pokazuje slične vrijednosti q_e za Zn i Cd što je vjerojatno posljedica sličnih ionskih karakteristika poput hidratiziranog ionskog radijusa, elektronegativnosti i entalpije hidratacije.

Praćenje koncentracije izmjenjivih kationa u otopini

Tijekom procesa vezivanja iona Zn i Cd na FeZ uzorak analizirana je količina vezanih iona cinka i kadmija te količina oslobođenih izmjenjivih kationa i prikazana na slici 5.30.

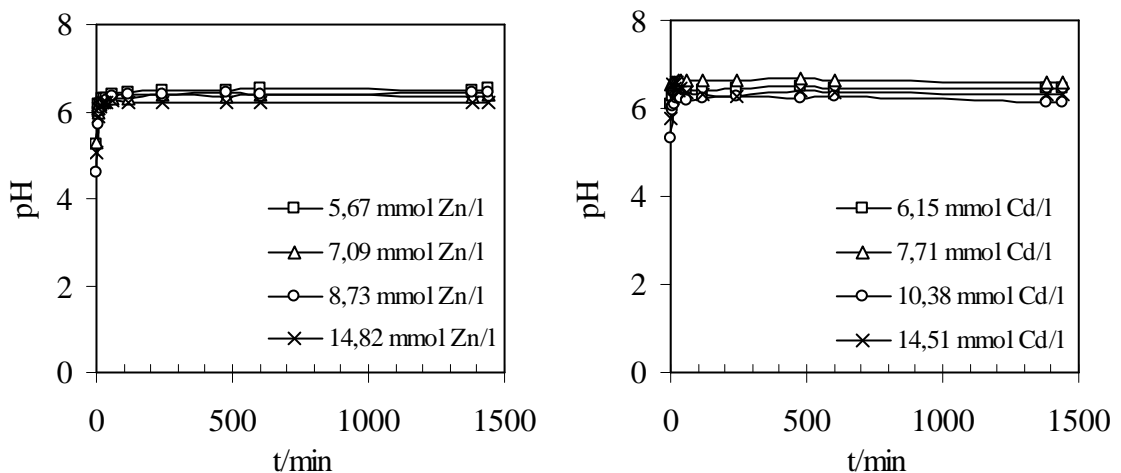


Slika 5.30. Koncentracija vezanog cinka ili kadmija i oslobođenih izmjenjivih kationa u otopini u funkciji početne koncentracije iona cinka i kadmija. *Napomena:* $\Delta c = c_0 - c_e$.

Na slici 5.30. se uočava da je količina izmjenjivih kationa gotovo u stehiometrijskom odnosu s količinom vezanog Zn ili Cd. Među izmjenjivim kationima dominira natrij, dok je količina izmijenjenog kalcija veća nakon izmjene s cinkom u usporedbi s kadmijem.

Praćenje pH vrijednosti otopina

Tijekom procesa vezivanja iona Zn i Cd na FeZ uzorak vremenske promjene pH vrijednosti suspenzija su praćene i prikazane na slici 5.31.



Slika 5.31. Promjene pH vrijednosti suspenzije tijekom vezivanja cinka i kadmija na FeZ u ovisnosti o vremenu za različite početne koncentracije cinkovih i kadmijevih iona.

Na slici 5.31. uočava se porast pH vrijednosti suspenzija FeZ - vodena otopina cinkovih ili kadmijevih iona tijekom izmjene Zn za 1,10-1,82 pH jedinice, te za 0,06-0,82 pH jedinice za Cd u odnosu na početnu vrijednost suspenzija 4,62-5,29 za Zn i 5,30-6,79 za Cd. Otopine većih početnih koncentracija imaju niže pH vrijednosti što je posljedica hidrolize iona cinka i kadmija, a što je prikazano reakcijama (5-9) i (5-10):



Tijekom vezivanja iona Zn i Cd na FeZ ravnoteža reakcija hidrolize se pomiče u lijevo posljedica čega je porast pH vrijednosti otopina.

5.3. Evaluacija i ispitivanje primjenjivosti kinetičkih reakcijskih i difuzijskih modela na vezivanje cinka i kadmija na Fe(III)-modificirani zeolit

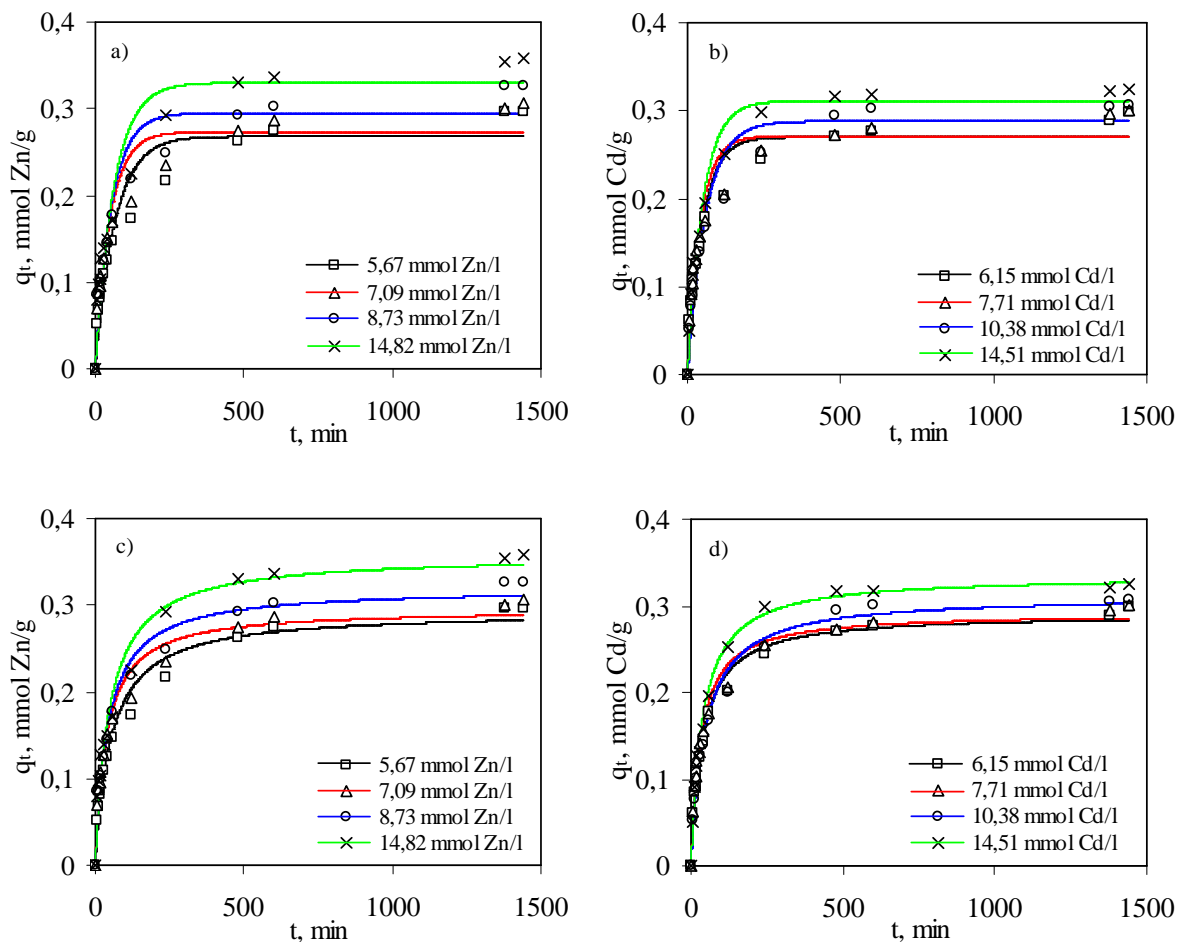
Modeliranje šaržnog procesa vezivanja cinka i kadmija na Fe(III)-modificiranom zeolitu važno je za praktičnu primjenu u cilju predviđanja količine vezanih iona pri drugim uvjetima rada. Ta vrlo složena procedura provedena je kroz sljedeće korake¹³³:

- testiranje eksperimentalnih rezultata prema odabranim kinetičkim reakcijskim i difuzijskim modelima i izračun karakterističnih parametara modela
- evaluacija (procjena valjanosti) kinetičkih modela koja uključuje provjeru izračunatih parametara modela, te ocjenu njegove smislenosti i pouzdanosti
- izračun parametara modela za druge radne uvjete te usporedba modelnih krivulja s eksperimentalnim rezultatima za te iste uvjete.

5.3.1. Evaluacija kinetičkih modela

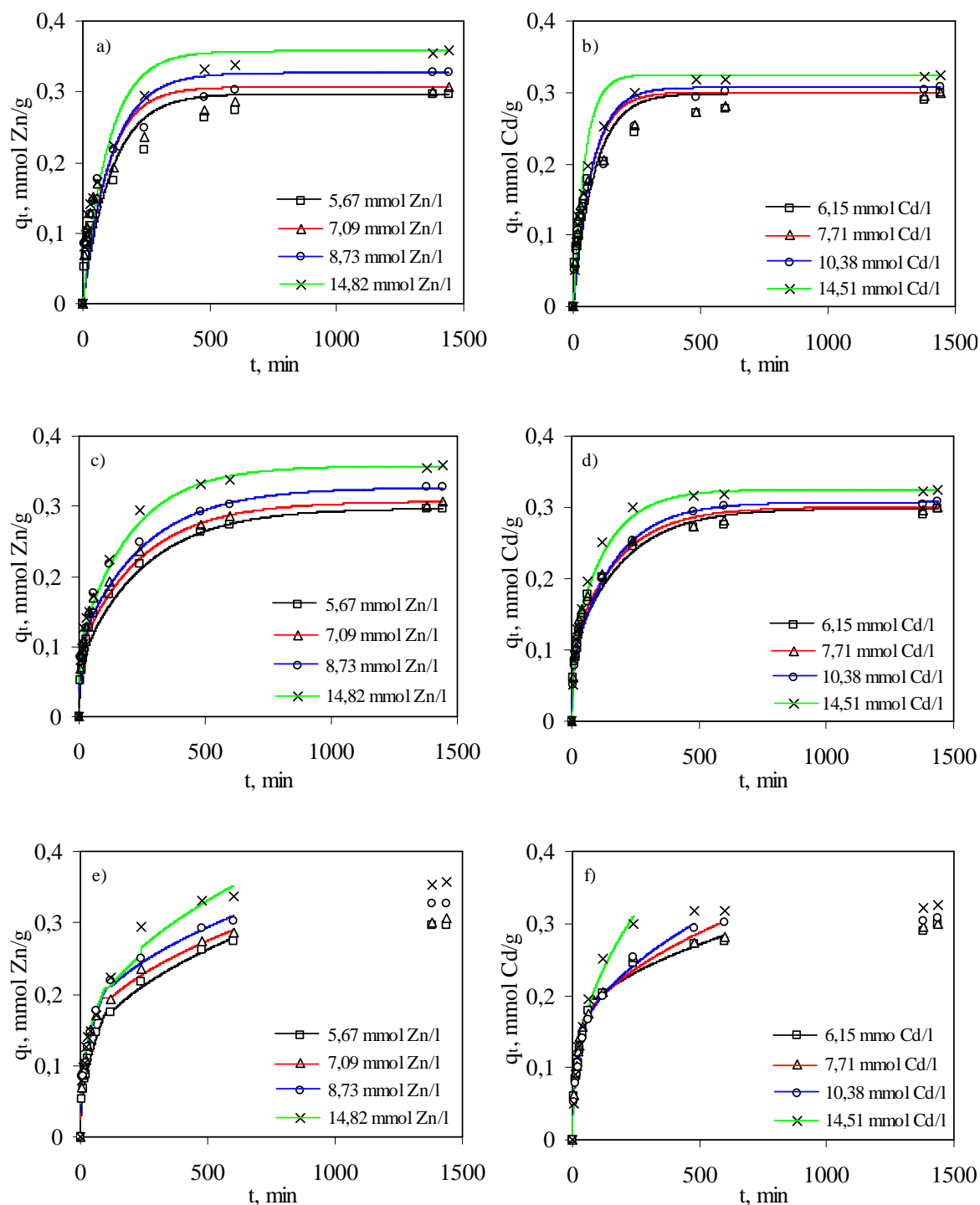
Eksperimentalni kinetički rezultati su testirani prema reakcijskim i difuzijskim kinetičkim modelima metodama linearne i nelinearne regresijske analize. U poglavlju 4.6. prikazani su izračunati parametri i detaljno obrazloženi primijenjeni modeli. Na temelju rezultata došlo se do zaključka da je difuzija kroz česticu najsporiji stupanj prijenosa tvari. Evaluacija kinetičkih modela provedena je uvrštavanjem izračunatih parametara modela u proizvoljno odabranim vremenima u jednadžbe modela (Lagergren-ov model pseudo prvog

reda, Ho-ov model pseudo drugog reda, Model difuzije kroz laminarni film, Dvostruko-eksponencijalni model, Weber-Morris-ov model, Bangham-ov model i Vermeulen-ova aproksimacija) prikazanih u tablici 3.3. Usporedba modelnih krivulja s eksperimentalnim rezultatima prikazana je kao ovisnost q_t vs. t za kinetičke reakcijske modele na slici 5.32. i na slikama 5.33.-5.35. za kinetičke difuzijske modele.

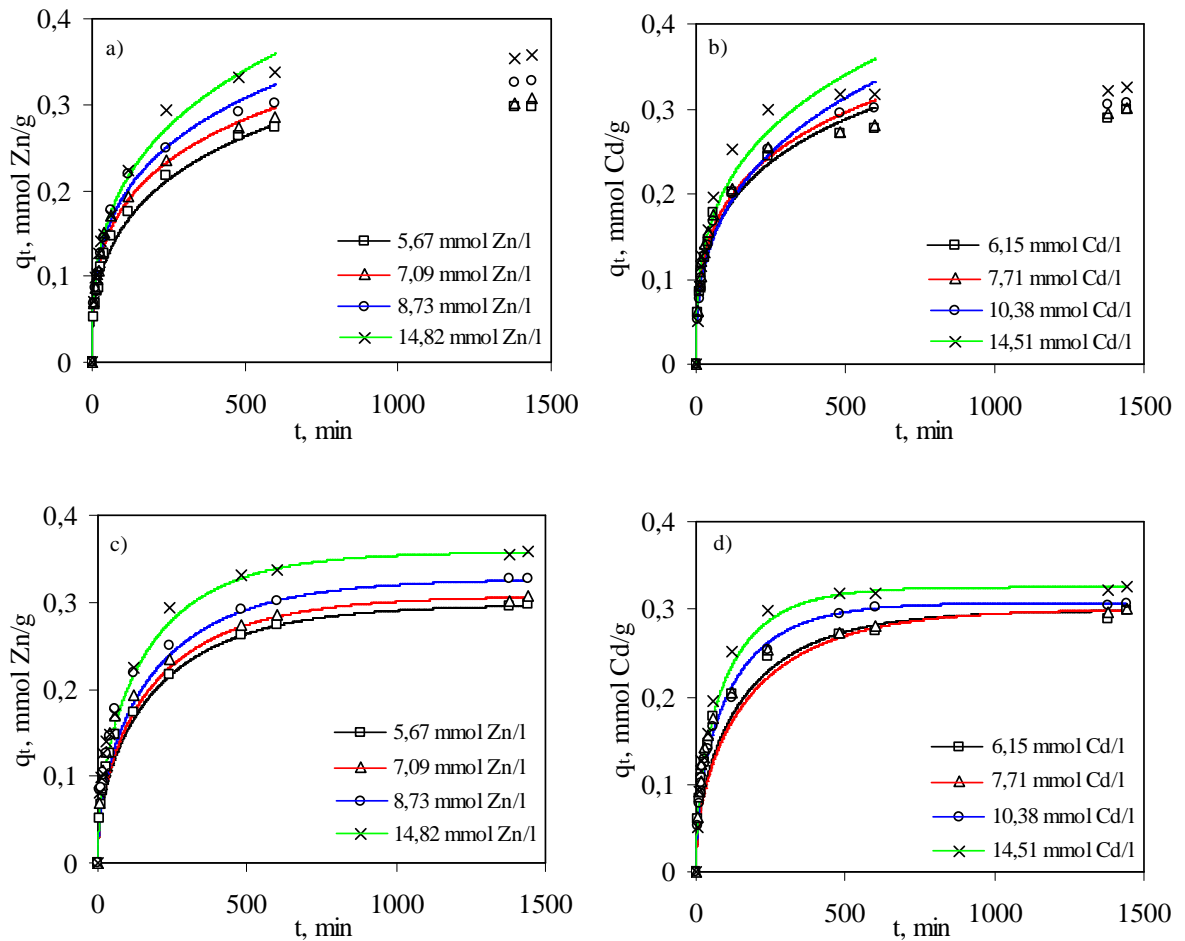


Slika 5.32. Usporedba eksperimentalnih rezultata (simboli) i modelnih krivulja (linije) dobivenih nelinearnom regresijskom analizom za: a) i b) Lagergren-ov model pseudo prvog reda, te c) i d) Ho-ov model pseudo drugog reda.

Sa slike se vidi da je Lagergren-ov model pseudo prvog reda neprimjenjiv na eksperimentalne rezultate. Ho-ov model pseudo drugog reda dobro opisuje eksperimentalne rezultate, međutim kako se konstanta brzine, k_2 mijenja s promjenom početne koncentracije ovaj model nije primjenjiv za modeliranje procesa vezivanja cinka i kadmija na FeZ.

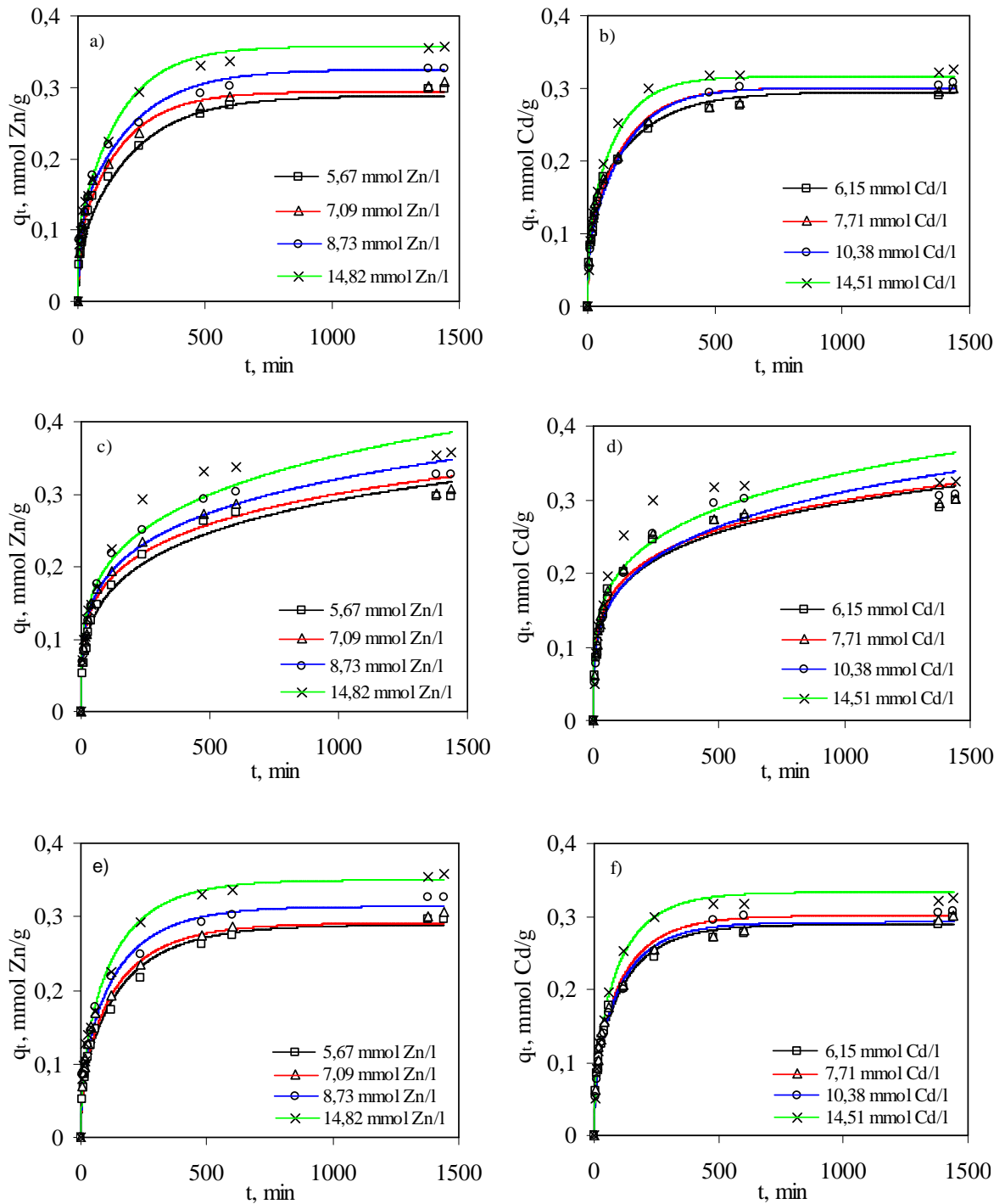


Slika 5.33. Usporedba eksperimentalnih rezultata (simboli) i modelnih krivulja (linije) dobivenih linearnom regresijskom analizom za: a) i b) Model difuzije kroz laminarni film, c) i d) Dvostruko-eksponencijalni model te e) i f) Weber-Morris-ov model.



Slika 5.34. Usporedba eksperimentalnih rezultata (simboli) i modelnih krivulja (linije) dobivenih linearnom regresijskom analizom za: a) i b) Bangham-ov model te c) i d) Vermeulen-ovu aproksimaciju.

Rezultati na slici 5.33. i 5.34. pokazuju da je model difuzije kroz laminarni film primjenjiv do 60 minuta. Za Weber-Morris-ov i Bangham-ov model je uočeno dobro slaganje modelnih krivulja do 600 minuta trajanja procesa, dok Dvostruko-eksponencijalni model i model prema Vermeulen-ovoj aproksimaciji opisuju eksperimentalne rezultate za cijelo vrijeme trajanja procesa. Dvostruko-eksponencijalni, Bangham-ov i model prema Vermeulen-ovoj aproksimaciji su obrađeni i nelinearnom regresijskom analizom, a usporedba modelnih krivulja i eksperimentalnih rezultata prikazana je na slici 5.35.



Slika 5.35. Usporedba eksperimentalnih rezultata (simboli) i modelnih krivulja (linije) dobivenih nelinearnom regresijskom analizom za: a) i b) Dvostruko-eksponencijalni model, c) i d) Bangham-ov model te e) i f) Vermeulen-ovu aproksimaciju.

Rezultati na slici 5.35. pokazuju da Dvostruko-eksponencijalni model i Vermeulen-ova aproksimacija dobro opisuje eksperimentalne rezultate u cijelom vremenskom intervalu, dok je kod Bangham-ova modela uočeno odstupanje u završnoj fazi procesa.

Za provjeru smislenosti testiranih modela odabran je parametar, q_e , koji predstavlja ravnotežni kapacitet. Izračunate vrijednosti kapaciteta iz modela, q nelinearnom regresijskom analizom su uspoređene s eksperimentalno određenim kapacitetima za cink i kadmij i prikazane su u tablici 5.5.

Tablica 5.5. Usporedba eksperimentalnih vrijednosti q_e s q iz modela.

| c_0 , mmol/l | q_e , mmol/g | Dvostruko- eksponencijalni model | Vermeulena aproksimacija | Bangham-ov model |
|-------------------|-------------------|--|-----------------------------|------------------|
| | | q , mmol/g | q , mmol/g | q , mmol/g |
| Zn | | | | |
| 5,67 | 0,297 | 0,288 | 0,289 | 0,317 |
| 7,09 | 0,307 | 0,294 | 0,291 | 0,324 |
| 8,73 | 0,327 | 0,325 | 0,314 | 0,348 |
| 14,82 | 0,358 | 0,351 | 0,350 | 0,385 |
| Cd | | | | |
| 6,15 | 0,299 | 0,295 | 0,289 | 0,318 |
| 7,71 | 0,300 | 0,301 | 0,301 | 0,322 |
| 10,38 | 0,307 | 0,301 | 0,292 | 0,338 |
| 14,51 | 0,325 | 0,316 | 0,333 | 0,362 |

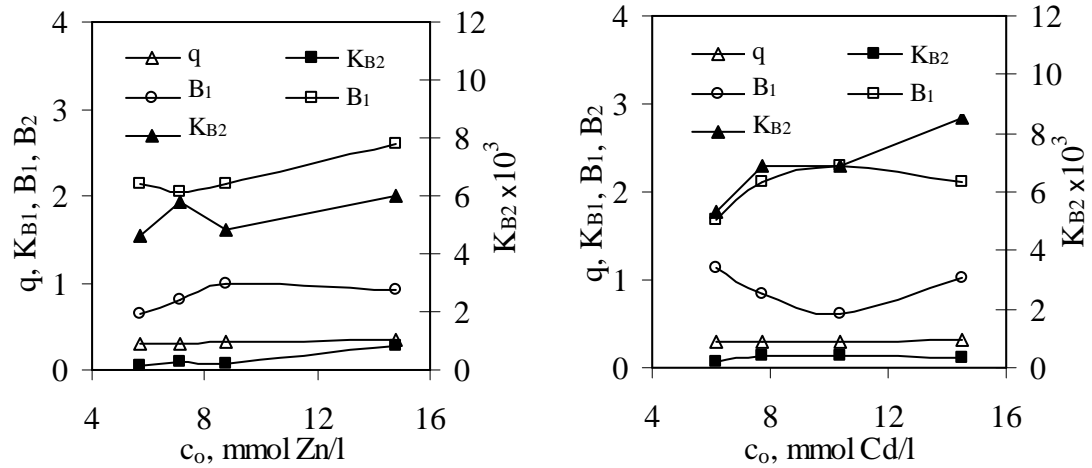
Iz tablice 5.5. se vidi da su vrijednosti q vrlo bliske eksperimentalno određenim kapacitetima za Dvostruko-eksponencijalni model i model prema Vermeulen-ovoj aproksimaciji, dok je uočeno odstupanje za Bangham-ov model.

5.3.2. Predviđanje kinetike vezivanja cinka i kadmija na Fe(III)-modificirani zeolit

U cilju predviđanja kinetike vezivanja cinka i kadmija na FeZ za druge eksperimentalne uvijete primijenjeni su modeli za koje je utvrđeno da se dobro slažu s eksperimentalnim rezultatima do uspostave ravnoteže (Dvostruko-eksponencijalni model i Vermeulen-ova aproksimacija).

Primjena Dvostruko-eksponencijalnog modela

U cilju predviđanja vrijednosti q_t pri drugim uvjetima rada, parametri Dvostruko-eksponencijalnog modela u ovisnosti o početnim koncentracijama Zn i Cd prikazani su na slici 5.36.



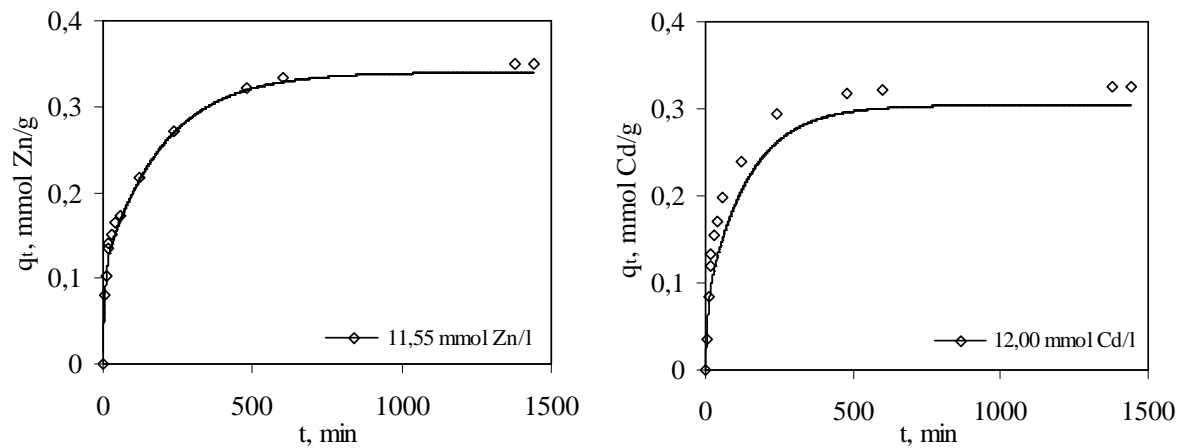
Slika 5.36. Ovisnost parametara Dvostruko-eksponencijalnog modela o početnoj koncentraciji Zn ili Cd.

Iz grafičkog prikaza očitani su parametri modela za početne koncentracije otopine cinka od 11,55 mmol Zn/l i otopine kadmija od 12,00 mmol Cd/l, te su prikazani u tablici 5.6.

Tablica 5.6. Očitani parametri Dvostruko-eksponencijalnog modela za odabrane koncentracije.

| c_0 , mmol/l | q , mmol/g | K_{B1} , 1/min | B_1 , mmol/l | K_{B2} , 1/min | B_2 , mmol/l |
|----------------|--------------|------------------|----------------|------------------|----------------|
| Zn | | | | | |
| 11,55 | 0,34 | 0,14 | 0,95 | 0,005 | 2,30 |
| Cd | | | | | |
| 12,00 | 0,30 | 0,13 | 0,75 | 0,007 | 2,30 |

Vrijednosti očitanih parametara su uvršteni u jednadžbu Dvostruko-eksponencijalnog modela (2-58) a dobivena ovisnost je prikazana na slici 5.37. Radi provjere uspješnosti predviđanja na istoj slici su prikazani eksperimentalni rezultati dobiveni pri istim uvjetima.

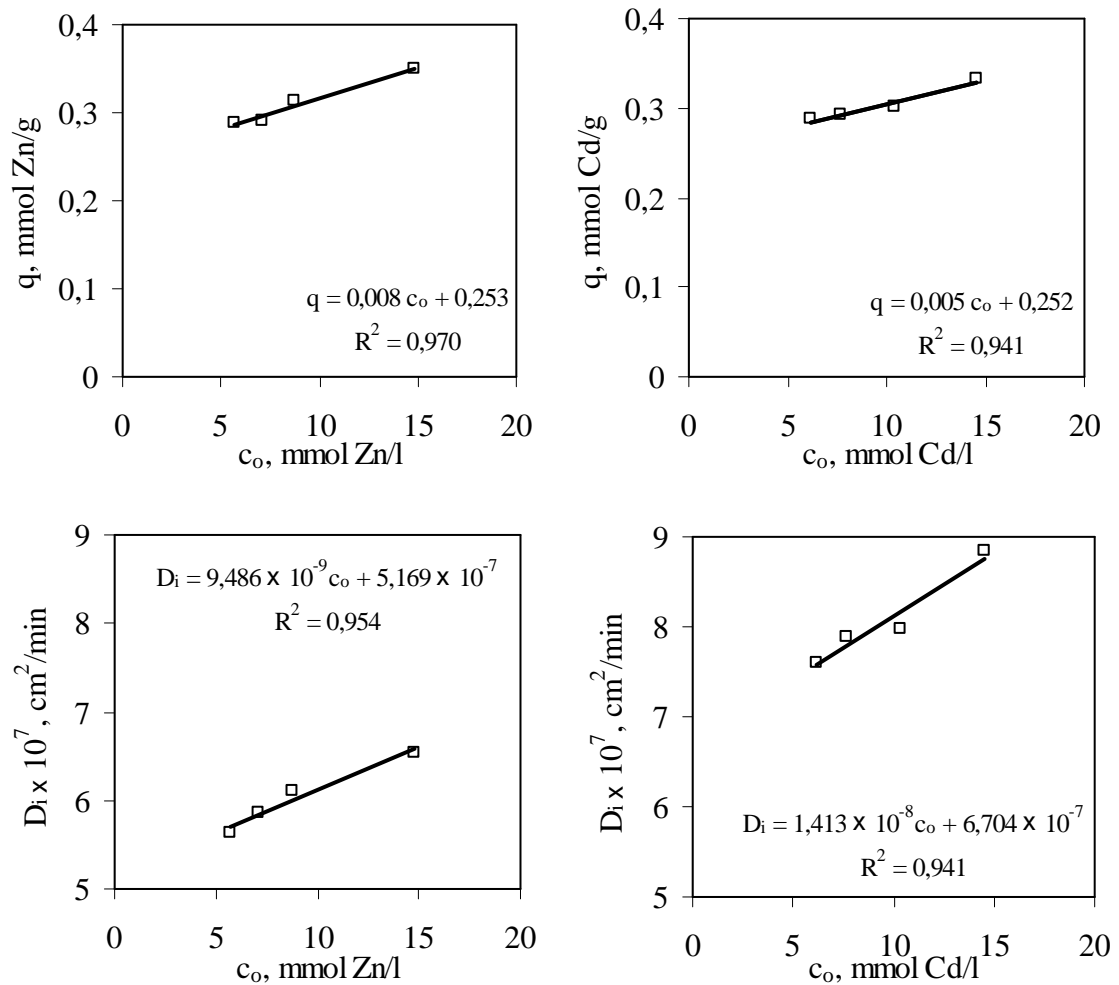


Slika 5.37. Usporedba eksperimentalnih rezultata (simboli) i predviđene modelne krivulje (linija) primjenom Dvostruko-eksponencijalnog modela za vezivanje cinka i kadmija na FeZ.

Rezultati pokazuju da eksperimentalni rezultati slijede modelnu krivulju dobivenu predviđanjem samo za vezivanje Zn na FeZ.

Primjena modela Vermeulen-ove aproksimacije

Za predviđanje kinetike vezivanja cinka i kadmija na FeZ parametri dobiveni nelinearnom regresijskom analizom, q i D_i u ovisnosti o početnim koncentracijama prikazani su na slici 5.38. Dobivena je matematička funkcija koja opisuje ovisnost parametara Vermeulen-ove aproksimacije, q i D_i o početnoj koncentraciji otopina cinka ili kadmija.



Slika 5.38. Ovisnost parametara modela, q i D_i o početnim koncentracijama otopina cinka i kadmija.

Iz linearnih ovisnosti na slici 5.38. su dobivene sljedeće matematičke funkcije:

za Zn:

$$q = 0,008 c_0 + 0,253 \quad (5-11)$$

$$D_i = 9,486 \cdot 10^{-9} c_0 + 5,169 \cdot 10^{-7} \quad (5-12)$$

za Cd:

$$q = 0,005 c_0 + 0,252 \quad (5-13)$$

$$D_i = 1,413 \cdot 10^{-8} c_0 + 6,704 \cdot 10^{-7} \quad (5-14)$$

Uvođenjem jednadžbi (5-11) i (5-12) za Zn, odnosno (5-13) i (5-14) u jednadžbu Vermeulen-ove aproksimacije:

$$q_t = q \left[1 - e^{-\left(\frac{D_i \pi^2 t}{r_p^2}\right)} \right]^{\frac{1}{2}} \quad (5-15)$$

dobiju se matematičke ovisnosti:

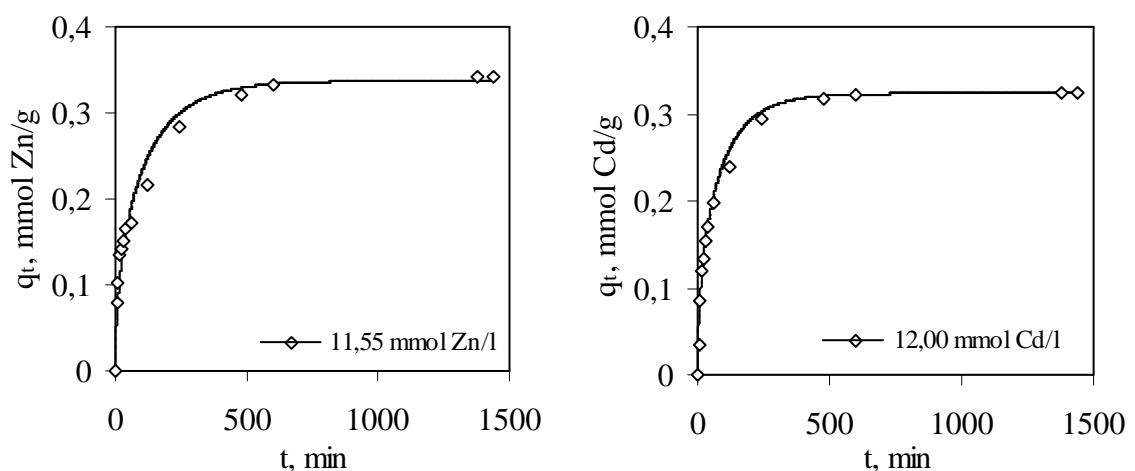
za Zn:

$$q_{t,Zn} = (0,008 c_o + 0,253) \left[1 - e^{-\frac{(9,486 \cdot 10^{-9} c_o + 5,169 \cdot 10^{-7}) \pi^2 t}{r_p^2}} \right]^{\frac{1}{2}} \quad (5-16)$$

za Cd:

$$q_{t,Cd} = (0,005 c_o + 0,252) \left[1 - e^{-\frac{(1,413 \cdot 10^{-8} c_o + 6,704 \cdot 10^{-7}) \pi^2 t}{r_p^2}} \right]^{\frac{1}{2}} \quad (5-17)$$

Jednadžbe (5-16) i (5-17) predstavljaju opći model za predviđanje količine vezanog Zn i Cd na FeZ unutar ispitivanog koncentracijskog područja. Ovaj model je testiran za početne koncentracije otopine cinka od 11,55 mmol Zn/l i otopine kadmija od 12,00 mmol Cd/l, a rezultati su prikazani na slici 5.39.



Slika 5.39. Usporedba eksperimentalnih rezultata (simboli) i predviđene modelne krivulje (linija) primjenom modela Vermeulen-ove aproksimacije za vezivanje cinka i kadmija na FeZ.

Rezultati predviđene modelne krivulje dobro se slažu s eksperimentalni rezultatima dobiveni pri istim uvjetima. Usporedba eksperimentalno određenih i predviđenih kinetičkih parametara iz modela Vermeulen-ove aproksimacije prikazana je u tablici 5.7.

Tablica 5.7. Usporedba eksperimentalno određenih i predviđenih parametara primjenom Vermeulen-ove aproksimacije.

| Parametar | Parametri dobiveni iz eksperimenta | Parametri dobiveni predviđanjem |
|------------------------------|------------------------------------|---------------------------------|
| Zn | | |
| q, mmol/g | 0,341 | 0,342 |
| D_i , cm ² /min | $6,284 \cdot 10^{-7}$ | $6,266 \cdot 10^{-7}$ |
| Cd | | |
| q, mmol/g | 0,332 | 0,323 |
| D_i , cm ² /min | $8,490 \cdot 10^{-7}$ | $8,399 \cdot 10^{-7}$ |

Dobiveni parametri određeni iz modela, q i D_i imaju jako dobro slaganje što ukazuje na primjenjivost općeg modela Vermeulen-ove aproksimacije za predviđanje količine vezanog Zn ili Cd na FeZ.

5.4. Analiza rezultata fizikalno-kemijske karakterizacije zasićenih uzoraka zeolita

Nakon zasićenja uzoraka zeolita s cinkom i kadmijem provedena je kemijska i SEM-EDXS analiza. Na temelju kemijske analize uzoraka PZZn i FeZZn prikazane u tablici 4.25. izračunat je njihov elementarni sastav i empirijske formule (tablici 5.8.).

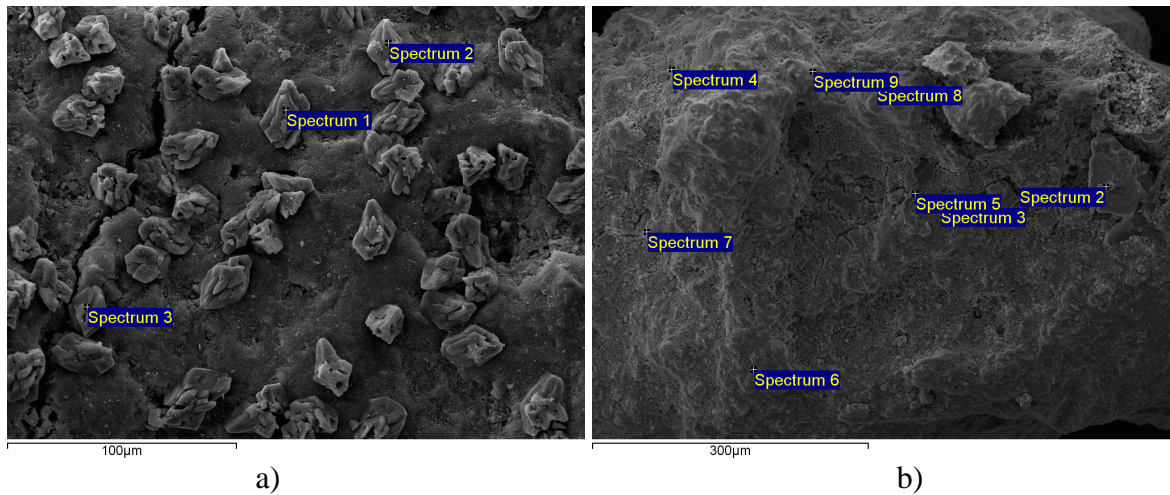
Tablica 5.8. Elementarni sastav i empirijske formule uzoraka zeolita nakon zasićenja s ionima cinka.

| Uzorak | Elementarni sastav, mmol/g i empirijske formule | | | | | | | |
|--------|--|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|
| | Na | K | Ca | Mg | Fe | Al | Si | Zn |
| PZZn | 0,346 | 0,203 | 0,576 | 0,173 | 0,230 | 2,573 | 9,368 | 0,084 |
| | $\text{Na}_{0,346}\text{K}_{0,203}\text{Ca}_{0,576}\text{Mg}_{0,173}\text{Al}_{2,573}\text{Fe}_{0,230}\text{Si}_{9,368}\text{O}_{24}\text{Zn}_{0,084} \times 5,028 \text{ H}_2\text{O}$ | | | | | | | |
| FeZZn | 0,586 | 0,177 | 0,565 | 0,159 | 0,268 | 2,498 | 9,339 | 0,252 |
| | $\text{Na}_{0,586}\text{K}_{0,177}\text{Ca}_{0,565}\text{Mg}_{0,159}\text{Al}_{2,498}\text{Fe}_{0,268}\text{Si}_{9,339}\text{O}_{24}\text{Zn}_{0,252} \times 5,4436 \text{ H}_2\text{O}$ | | | | | | | |

Iz tablice se vidi da je količina vezanog cinka na FeZ tri do četiri puta veća u odnosu na PZ (0,084 vs. 0,252 mmol/g). Uspoređivanjem rezultata za natrij u uzorku FeZ (tablica 5.1.) s rezultatima za natrij u uzorku FeZZn (tablica 5.8.) uočeno je da se koncentracija natrija smanjila sa 1,054 na 0,586 mmol/g (1,054 na 0,586 meq/g), a cink se na FeZ vezao u količini od 0,252 mmol/g (0,504 meq/g), što ukazuje da se cink izmijenio u gotovo stehiometrijskoj količini s natrijem (0,468 vs. 0,504 meq/g).

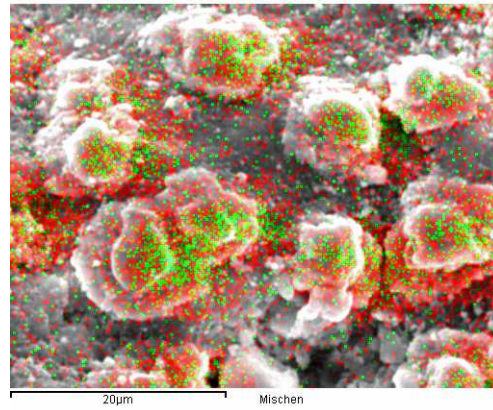
SEM snimke PZZn i FeZZn uzoraka pri uvećanju od $50\,000\times$ prikazane na slici 4.8. ne pokazuju promjene u morfologiji u usporedbi s polaznim uzorcima prikazanim na slici 4.2. SEM-EDXS analiza uzorka PZZn i FeZZn provedena je analiziranjem tri odabrane površine zeolita na SEM snimci PZZn i pet površina za FeZZn uzorak (slika 4.9. i 4.10.), a rezultati EDXS analize su prikazani u tablici 4.26. i 4.27. Iz tablica se uočava gotovo ujednačena raspodjela svih elemenata određenih na odabranim površinama za svaki analizirani uzorak. SEM-EDXS analiza je pokazala da je količina cinka na površini FeZZn ≈ 13 puta veća u odnosu na uzorak PZZn. Ovo potvrđuje da se modifikacijom vjerojatno povećavaju aktivna mjesta s negativnim nabojem na kojima se cink veže na površini u većoj količini u odnosu na PZ. Uspoređivanjem EDXS analize FeZZn uzorka (tablica 4.27) s FeZ uzorkom (tablica 4.4.) uočava se da je količina kalcija na površini FeZZn uzorka ≈ 16 puta manja u odnosu na FeZ uzorak. Ovo ukazuje da se kalcij istaložen u obliku CaCO_3 tijekom modifikacije otapa pri zasićivanju FeZ uzorka s cinkovim ionima. Naime, za vrijeme zasićivanja FeZ s otopinom Zn, ioni cinka stvaraju s karbonatnim ionima teže topljivi ZnCO_3 ($K_{\text{pt}} = 3 \cdot 10^{-11}$) u odnosu na CaCO_3 ($K_{\text{pt}} = 4,7 \cdot 10^{-9}$) koji se postupno otapa.

Na SEM snimci (slika 5.40. a) vide se nakupine CaCO_3 na površini čestice FeZ nastale tijekom modifikacije, dok se ne uočavaju na površini čestica FeZZn čak i pri većem uvećanju (slika 5.40. b). Također je mapping analizom na slici 4.11. potvrđena ujednačena raspodjela cinka po površini FeZ.

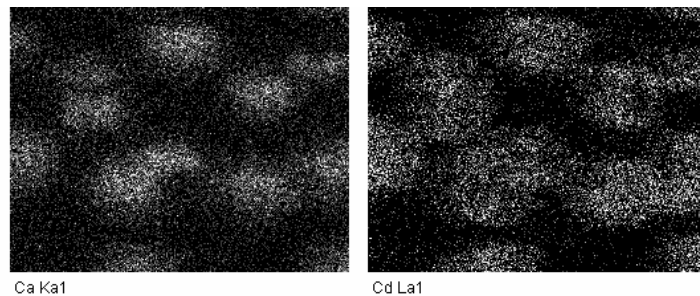


Slika 5.40. SEM snimka za a) FeZ i b) FeZZn uzorak.

SEM-EDXS analiza uzorka PZCd i FeZCd provedena je analiziranjem pet odabranih površina zeolita na SEM snimkama PZCd i FeZCd (slika 4.12. i 4.13.), a rezultati EDXS analize su prikazani u tablici 4.28. i 4.29. Iz EDXS analize se uočava gotovo ujednačena raspodjela svih elemenata na analiziranim površinama PZCd i FeZCd uzoraka. Također je uočeno da je količina kadmija na površini FeZCd ≈ 12 puta veća u odnosu na uzorak PZCd, te da je ravnomjerno raspoređen u pet različitih odabranih površina čestica PZCd te neravnomjerno na površini FeZCd (slika 4.14. i 4.15.). Iz tablice 4.30. se uočava da je na mjestima veće koncentracije kalcija prisutna i veća količina kadmija. Neravnomjerna raspodjela kadmija po cijeloj površini potvrdila se dodatnom SEM-EDXS analizom površine uzorka FeZCd prikazane na slici 5.41.



FeZCd; crveno = Cd, zeleno = Ca



Slika 5.41. SEM snimka i EDXS analiza površine uzorka FeZCd (mapping analiza kalcija i kadmija).

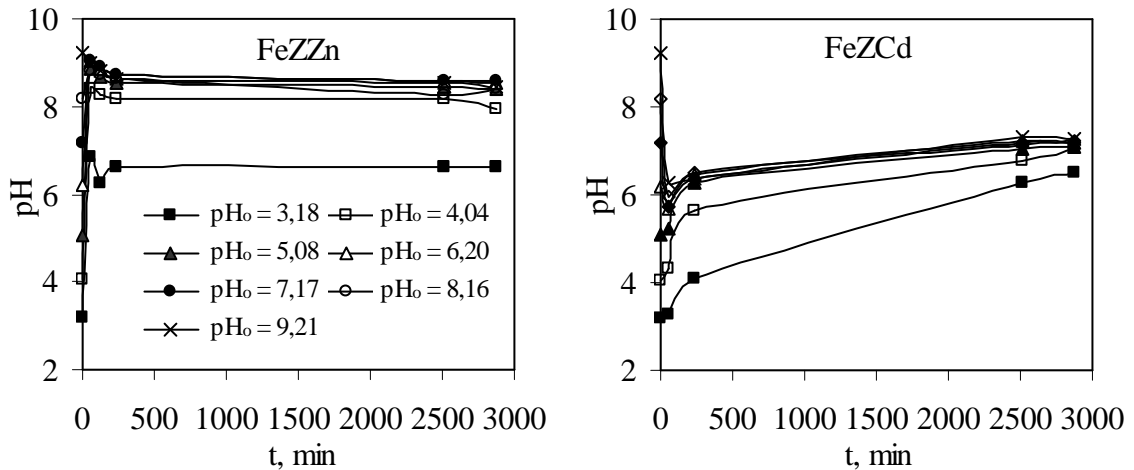
Na slici 5.41. se vidi da su nakupine CaCO_3 identificirane na površini FeZCd ostale i da se na njima istaložio CdCO_3 . Vjerojatno u kontaktu FeZ s otopinom kadmija, kadmijevi ioni vežu karbonatne ione koji su u ravnoteži s kalcijem i trenutno stvaraju teško topljiv talog CdCO_3 ($K_{\text{pt}} = 5,2 \cdot 10^{-12}$) koji blokira čestice CaCO_3 sprječavajući daljnje njegovo otapanje. U prilog ovom objašnjenju je i određena manja koncentracija Ca u otopini nakon zasićivanja zeolita s kadmijem u usporedbi s koncentracijom Ca pri zasićivanju s cinkom (slike 5.14., 5.17., 5.18, 5.25. i 5.30.)

5.5. Analiza rezultata ispitivanja desorpcije cinka i kadmija iz zasićenih Fe(III)-modificiranih zeolita

Ova ispitivanja su značajna radi određivanja kemijske stabilnosti zasićenih uzoraka zeolita, predviđanja višekratnog korištenja iste mase zeolita, kao i mogućnosti njegovog konačnog zbrinjavanja. Ispitivanje desorpcije cinka i kadmija iz zasićenih uzorka FeZZn i FeZCd provedena su u vodenim otopinama ultračiste vode različitih početnih pH vrijednosti i u otopinama elektrolita NaCl, NaNO_3 i KCl različitih koncentracija.

5.5.1. Desorpcija cinka i kadmija u ultračistoj vodi različitih početnih pH vrijednosti

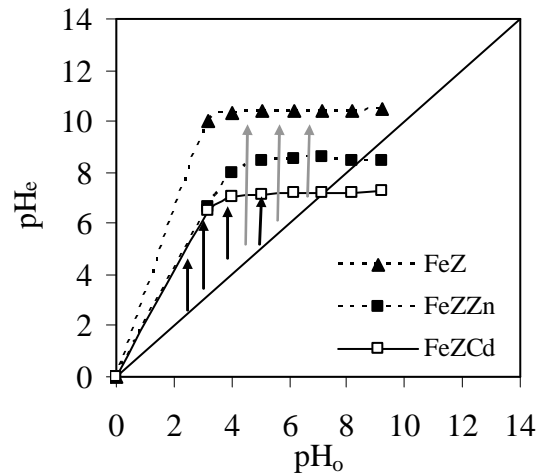
Desorpcija cinka i kadmija iz FeZZn i FeZCd provedena je u ultračistoj vodi različitih pH_0 vrijednosti u rasponu od 3,18 do 9,21. Rezultati iz tablice 4.31. prikazani su na slici 5.42.



Slika 5.42. Promjena pH vrijednosti suspenzija tijekom procesa desorpcije cinka i kadmija iz FeZZn i FeZCd u ultračistoj vodi različitih početnih pH vrijednosti.

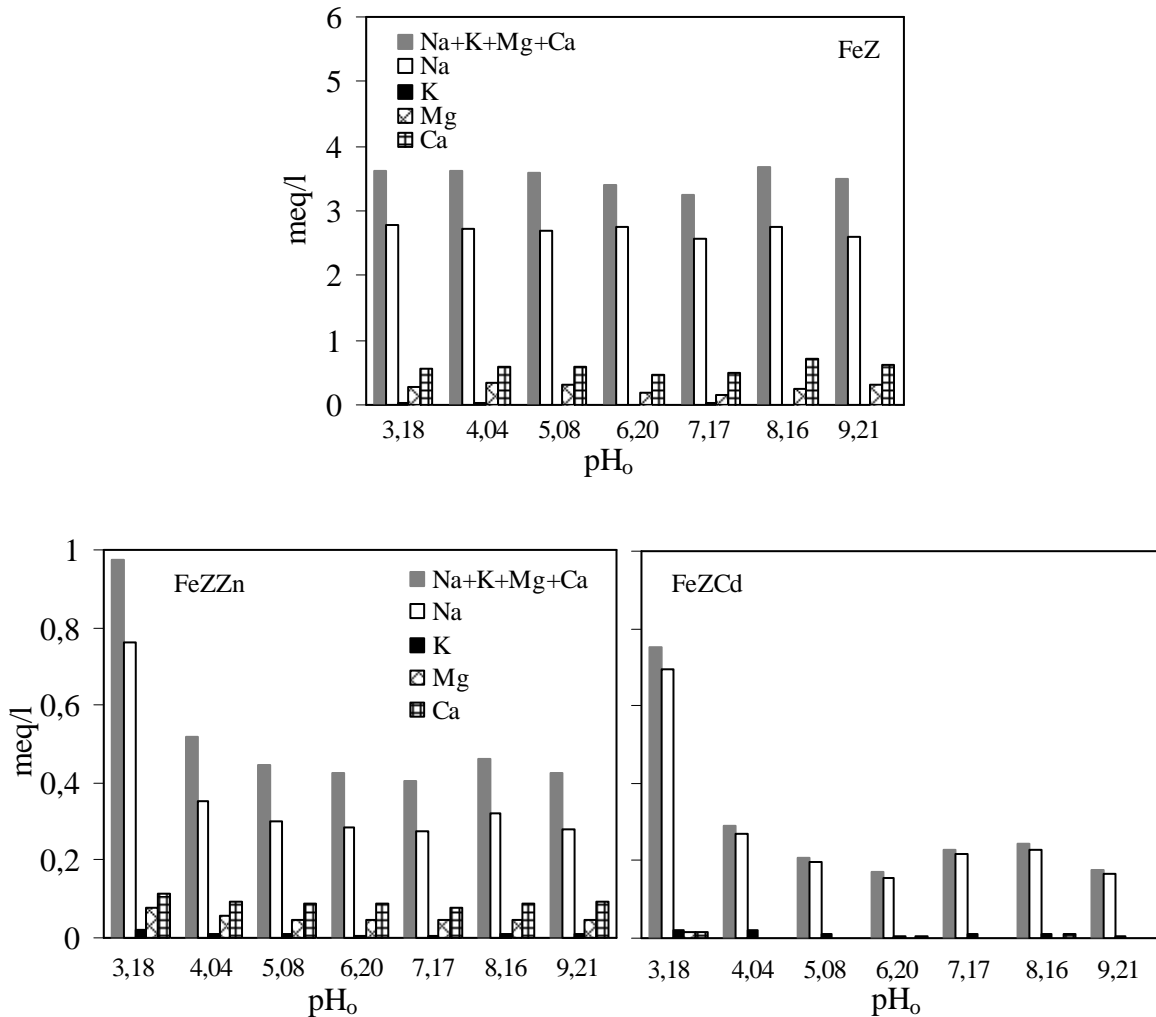
U sustavima FeZZn - ultračista voda kod $pH_0 = 3,18$ pH raste do 6,64, za $pH_0 = 4,08$ - 8,16 pH raste do $\approx 8 - 8,4$, a kod $pH_0 = 9,21$ pH se smanjuje na 8,44. U slučaju sustava FeZCd - ultračista voda $pH_0 = 3,18 - 5,08$, pH kontinuirano raste do $pH = 6,28 - 7,04$, za $pH_0 = 6,20 - 9,21$ u prvih 60 minuta pH naglo pada nakon čega raste i zadržava konstantnu vrijednost, $pH = 7,24 - 7,33$.

Ove promjene pH vrijednosti za FeZZn i FeZCd pokazuju neutralizaciju sustava tijekom desorpcije što nije primijećeno za uzorak FeZ. Ovisnost ravnotežne pH_e vrijednosti nezasićenog i zasićenih uzoraka zeolita o početnoj pH vrijednosti prikazana je na slici 5.43.



Slika 5.43. Prikaz promijene ravnotežne pH vrijednosti suspenzije tijekom desorpcije cinka i kadmija iz FeZZn i FeZCd, kao i za FeZ u otopinama ultračiste vode različitih početnih pH vrijednosti.

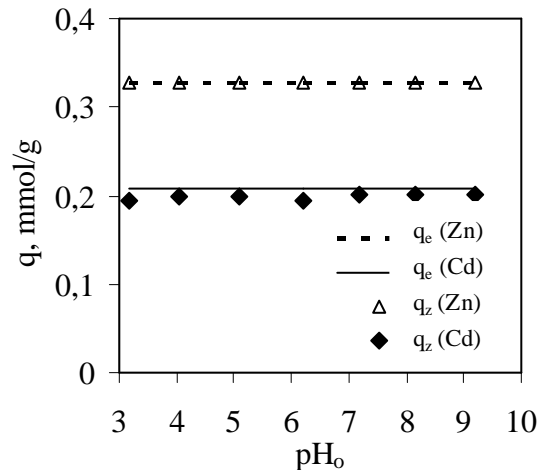
Za FeZ se ne uočava efekt neutralizacije i pH raste do ≈ 10 . Da bi objasnili ovu razliku ponašanja između zasićenih i nezasićenog modificiranog zeolita, za sva tri uzorka određene su koncentracije izmjenjivih kationa te Zn i Cd nakon desorpcije. Rezultati ovih ispitivanja su prikazani u tablici 4.32. i 4.33., i na slici 5.44.



Slika 5.44. Ravnotežne koncentracije izmjenjivih kationa nakon 48 h kontakta ultračiste vode različitih pH₀ za FeZ, FeZZn i FeZCd.

Uočeno je da je ukupna koncentracija izmjenjivih kationa znatno veća za FeZ u odnosu na zasićene zeolite. Kod uzorka FeZ izmjenjivi kationi se izmjenjuju s H⁺ zbog čega dolazi do porasta pH na 10. Za uzorke FeZZn i FeZCd manja je koncentracija izmjenjivih kationa jer su se već izmjenili u postupku zasićivanja s Zn i Cd.

Na temelju rezultata koncentracija desorbiranog cinka i kadmija u otopinama, izračunata je količina desorbiranog cinka i kadmija (q_d). Iz razlike vezane količine cinka i kadmija na FeZ (q_e) i količine desorbiranog cinka i kadmija (q_d), izračunata je količina preostalih iona cinka i kadmija, q_z na FeZ nakon desorpcije u ultračistoj vodi različitih početnih pH vrijednost prema jednadžbama (3-1)-(3-4). Usporedba vrijednosti q_e i q_z prikazana je na slici 5.45.



Slika 5.45. Usporedba količine vezanog cinka i kadmija na FeZ uzorcima prije, (q_e) i nakon desorpcije, (q_z) u ovisnosti o pH_o otopine.

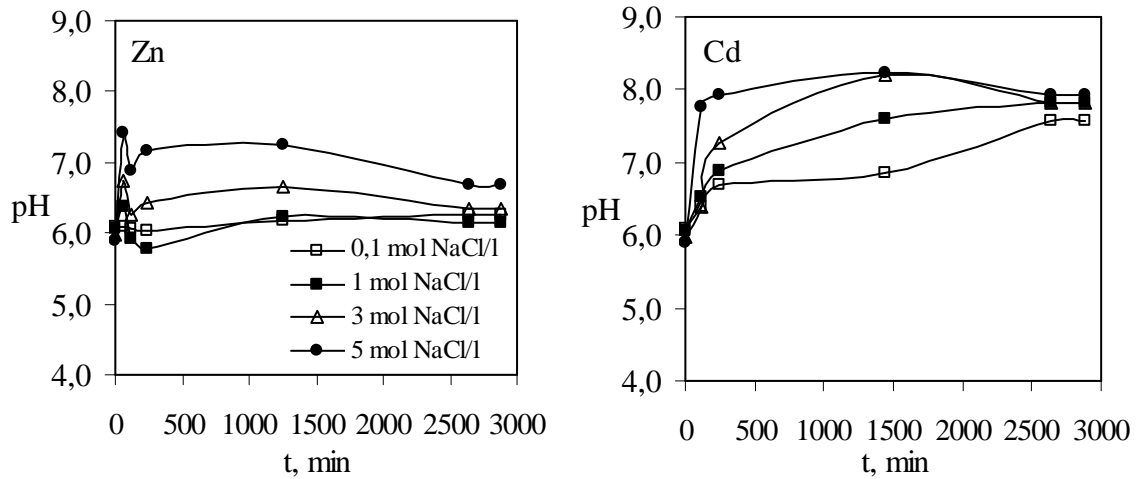
Nakon desorpcije prisutnost cinka nije identificirana, a koncentracija kadmija je iznosila manje od 5% od količine vezanog kadmija na zeolitu. Ovi rezultati ukazuju da uzorci FeZZn i FeZCd zadržavaju cink i kadmij u svojoj strukturi, kemijski su stabilni, a u otopinama različitih pH_o vrijednosti imaju tendenciju neutralizacije tj. puferska svojstva. Stoga se Fe(III)-modificirani zeolit može upotrijebiti kao permeabilna reaktivna barijera (PRB) za *in situ* remedijaciju okoliša onečišćenog ionima cinka i kadmija.

5.5.2. Desorpcija cinka i kadmija u vodenim otopinama elektrolita

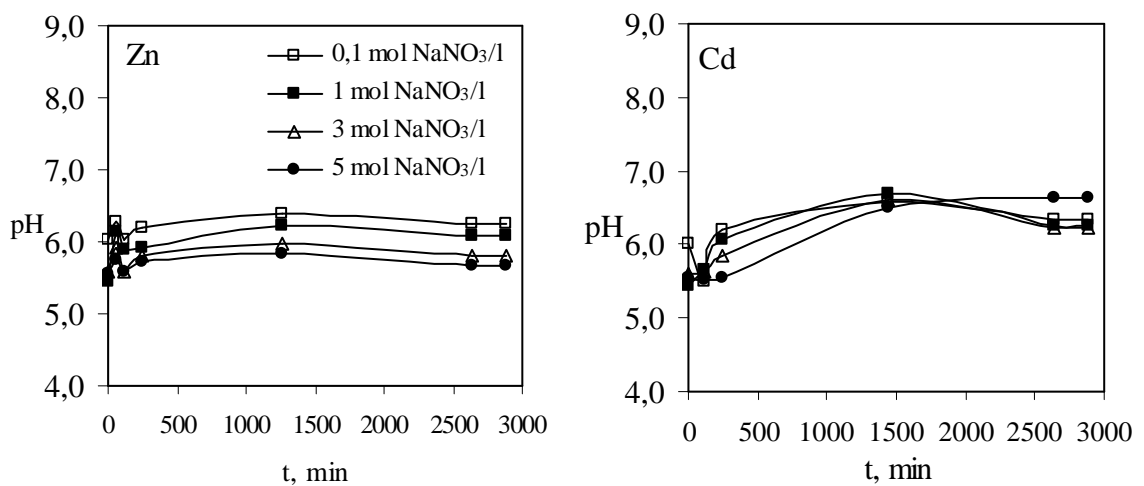
Kako bi ispitali mogućnost ponovnog korištenja Fe(III)-modificiranog zeolita, ispitana je desorpcija cinka i kadmija iz zasićenih FeZ uzoraka u elektrolitnim vodenim otopinama NaCl, NaNO₃, KCl. Proces desorpcije praćen je preko određivanja pH vrijednosti i količine desorbiranih iona nakon provedene desorpcije.

Praćenje desorpcije preko promjene pH vrijednosti

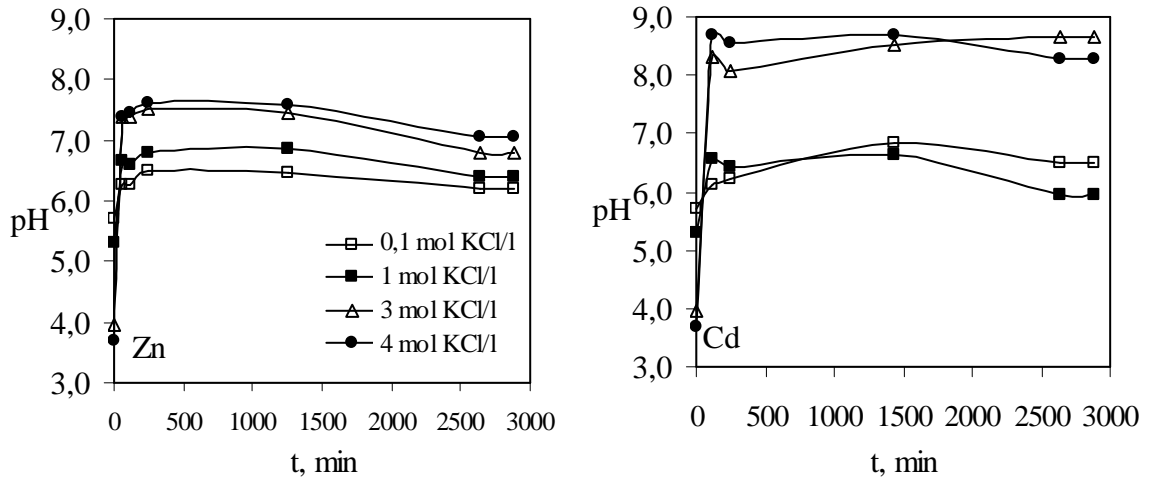
Rezultati promjene pH tijekom desorpcije cinka i kadmija iz FeZZn i FeZCd u vodenim otopinama elektrolita prikazani u tablici 4.35. i 4.36., grafički su prikazani na slikama 5.46-5.48.



Slika 5.46. Promjena pH suspenzija tijekom procesa desorpcije Zn i Cd iz uzoraka FeZZn i FeZCd u vodenim otopinama NaCl različitih početnih koncentracija.



Slika 5.47. Promjena pH suspenzija tijekom procesa desorpcije Zn i Cd iz uzoraka FeZZn i FeZCd u vodenim otopinama NaNO₃ različitih početnih koncentracija.

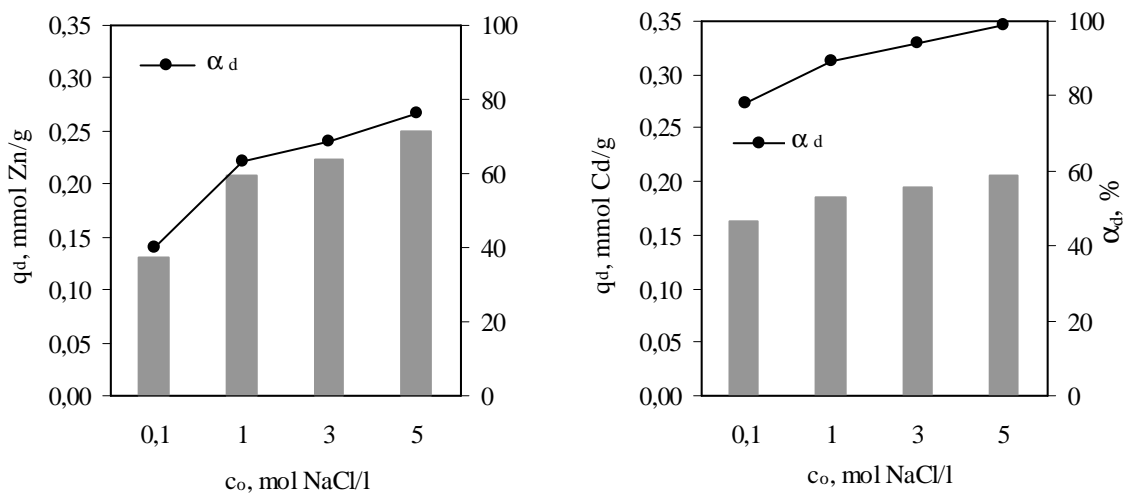


Slika 5.48. Promjena pH suspenzija tijekom procesa desorpcije Zn i Cd iz uzoraka FeZZn i FeZCd u vodenim otopinama KCl različitih početnih koncentracija.

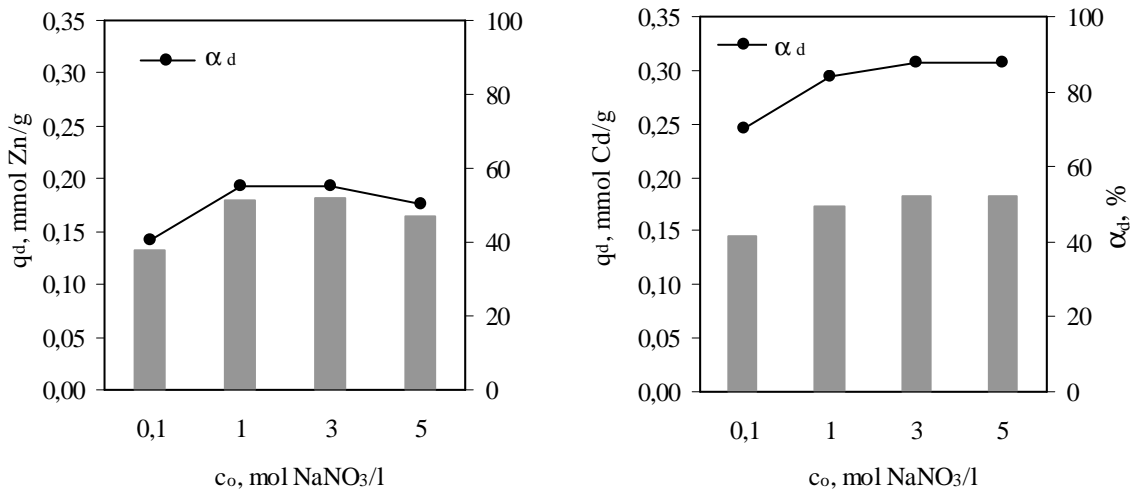
Rezultati prikazani na slikama 5.46.-5.48. ukazuju na tendenciju porasta pH vrijednosti tijekom desorpcije Zn i Cd iz FeZZn i FeZCd koji je izraženiji u elektrolitnoj otopini KCl. Također se uočava da je porast pH izraženiji pri desorpciji Cd iz FeZCd uzorka.

Praćenje desorpcije preko koncentracije desorbiranih iona cinka i kadmija

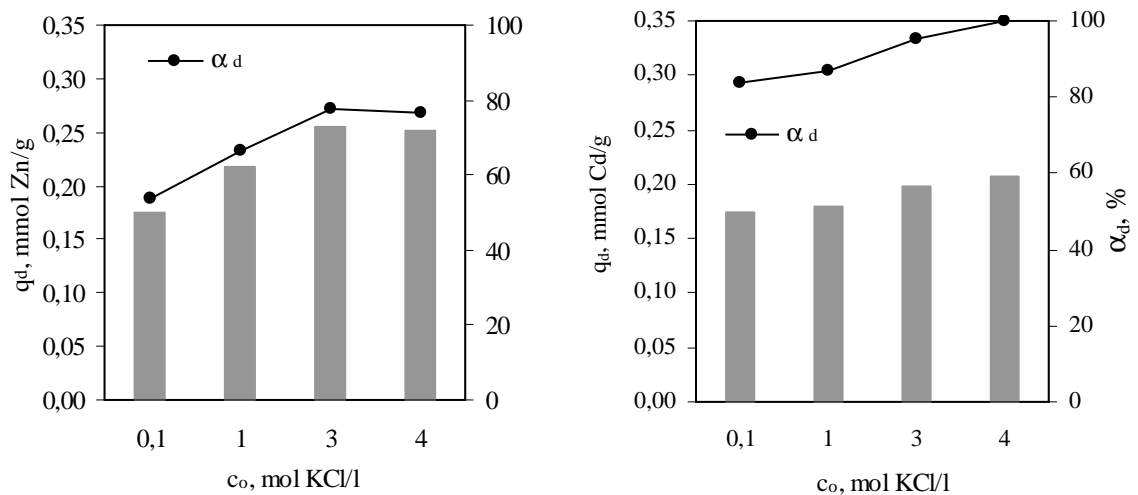
Količine desorbiranih iona cinka i kadmija, te ravnotežni stupanj desorpcije izračunate su prema jednadžbama (3-1)-(3-4), a rezultati iz tablica 4.35. i 4.36. grafički su prikazani na slikama 5.49. - 5.51.



Slika 5.49. Ravnotežni stupanj desorpcije, α_d i količina desorbiranih iona cinka i kadmija, q_d iz FeZZn i FeZCd u vodenoj otopini NaCl različitih početnih koncentracija.



Slika 5.50. Ravnotežni stupanj desorpcije, α_d i količina desorbiranih iona cinka i kadmija, q_d iz FeZZn i FeZCd u vodenoj otopini NaNO_3 različitih početnih koncentracija.



Slika 5.51. Ravnotežni stupanj desorpcije, α_d i količina desorbiranih iona cinka i kadmija, q_d iz FeZZn i FeZCd u vodenoj otopini KCl različitih početnih koncentracija.

Kao što se vidi iz slika 5.49.-5.51. ravnotežni stupanj desorpcije cinka iz FeZZn uzorka u svim vodenim otopinama elektrolita različitih početnih koncentracija je u rasponu 40,20 - 77,79%. Kod desorpcije cinka s otopinama NaCl i KCl ravnotežni stupanj desorpcije raste s porastom koncentracije, dok porastom koncentracije otopine NaNO_3 ravnotežni stupanj desorpcije prvo raste, a zatim pada. Najveći ravnotežni stupanj desorpcije u iznosu od 77,79% dobiven je s otopinom 3 mol KCl/l , dok za otopine 5 mol NaCl/l iznosi 76,49%, odnosno 55,28% za 3 mol NaNO_3/l . Nepotpunost stupnja desorpcije ukazuje na čvrstu vezu cinkovih iona u strukturi zeolita.

Ravnotežni stupanj desorpcije kadmija iz FeZCd uzoraka u svim vodenim otopinama elektrolita različitih koncentracija je u rasponu 70,43 - 99,93%. Vrlo visoki stupanj desorpcije u iznosu 99,93% dobiven je s otopinom 4 mol KCl/l, 99,07 za 5 mol NaCl/l i 88,02% za 5 mol NaNO₃/l. Ovako visoki stupanj desorpcije ukazuje na mogućnost regeneracije zasićenih modificiranih zeolita i njegovo ponovno korištenje, odnosno mogućnost naizmjeničnog korištenja uzastopnim zasićivanjem i regeneracijom. Ovo se može primijeniti i za FeZZn iako je stupanj desorpcije znatno niži.

Kada nema veće razlike u stupnju desorpcije u odnosu na koncentraciju primijenjenog elektrolita kao kod desorpcije kadmija uz koncentraciju KCl od 0,1 mol/l i 4 mol/l, ovo znači da se s nižom koncentracijom elektrolita može postići uspješna regeneracija uz uštedu sredstva za regeneraciju. Također ovi rezultati ukazuju da se Fe(III)-modificirani zeolit ne može primijeniti za *in situ* remedijaciju okoliša u kojem su prisutne NaCl, KCl i NaNO₃ soli.

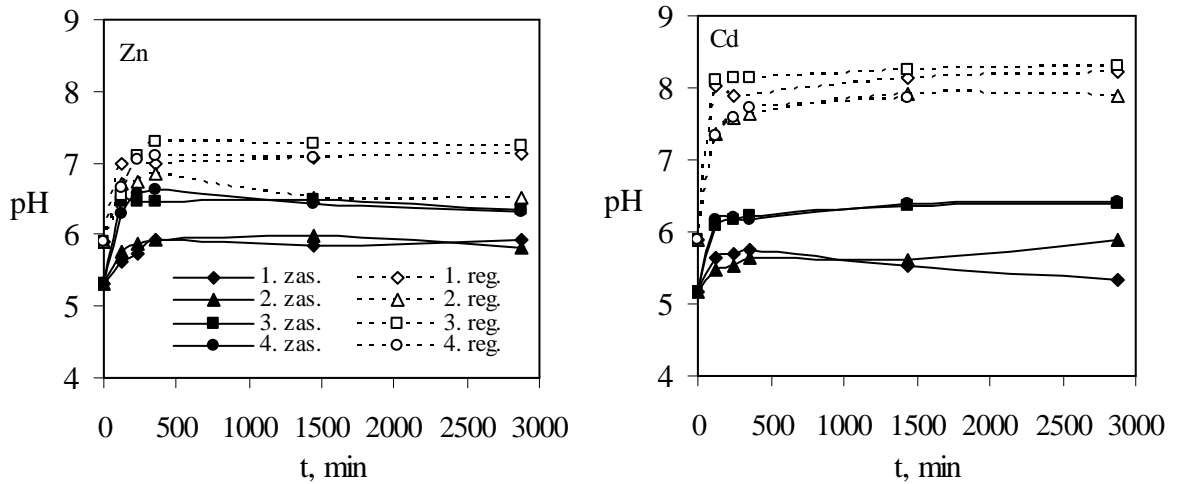
5.5.3. Uzastopno zasićivanje i regeneracija Fe(III)-modificiranog zeolita

Kako bi se ispitala mogućnost višekratnog korištenja iste mase zeolita, provedeno je uzastopno zasićivanje i regeneracija uzoraka FeZ. Fe(III)-modificirani zeolit zasićen je otopinom cinka, $c_0 = 10,515$ mmol Zn/l ili otopinom kadmija, $c_0 = 10,063$ mmol Cd/l šaržnim postupkom, a zasićeni uzorci FeZZn i FeZCd su regenerirani u otopinama elektrolita NaCl, NaNO₃ i KCl. Koncentracija otopina temeljena je na najvećem stupnju desorpcije prethodnog eksperimenta. Uzastopna zasićivanja i regeneracije su ponavljane četiri puta i praćene preko promjene:

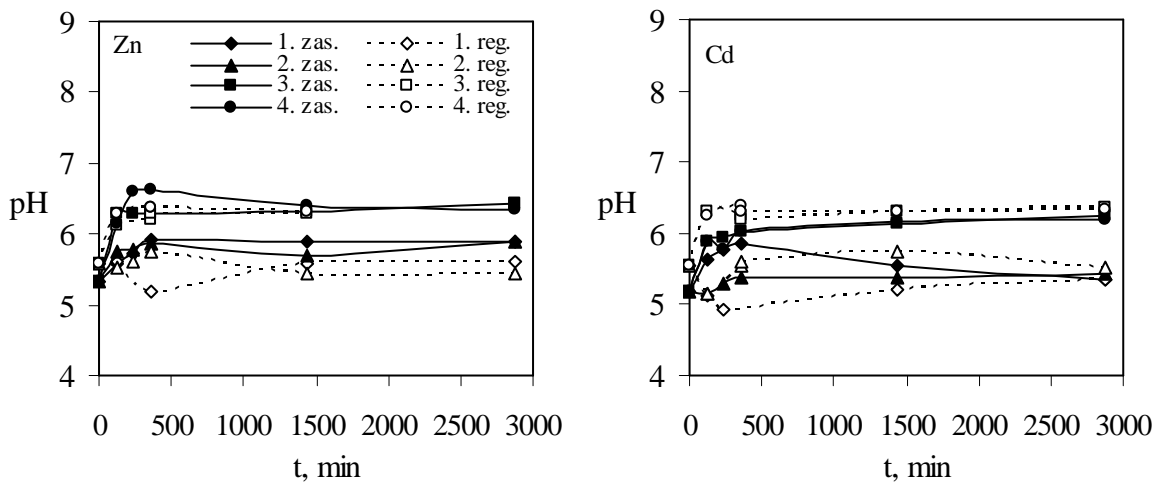
- pH vrijednosti
- ravnotežne koncentracije cinka i kadmija
- mase zeolita.

Promjena pH vrijednosti suspenzije tijekom ciklusa zasićivanja i regeneracije Fe(III)-modificiranog zeolita

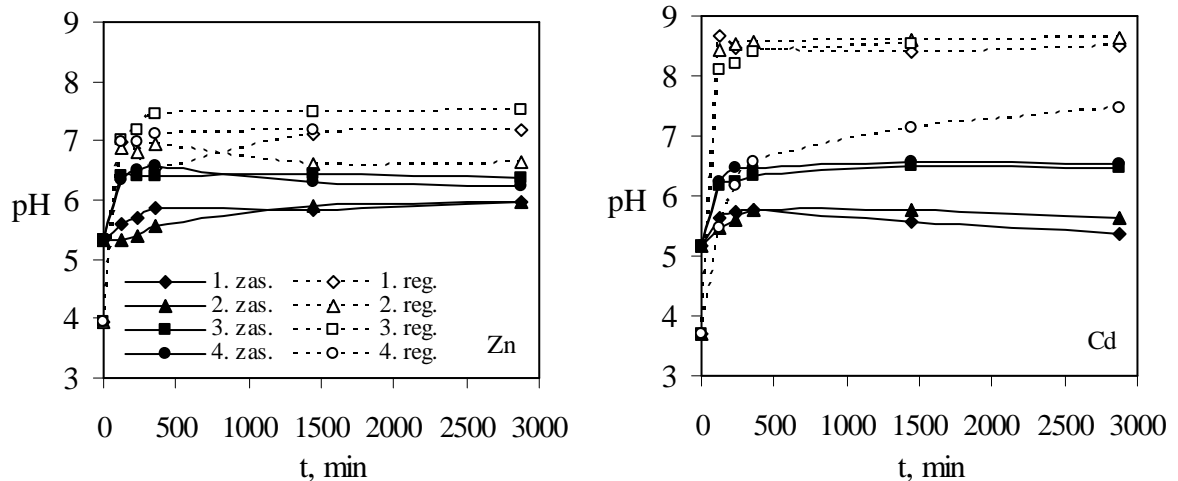
Promjene pH vrijednosti suspenzija tijekom četiri ciklusa zasićivanja i regeneracije prikazane u tablici 4.37.-4.40., grafički su prikazane na slikama 5.52. - 5.54.



Slika 5.52. Promjena pH vrijednosti tijekom 4 ciklusa zasićivanja FeZ s cinkom i kadmijem (pune linije) i 4 ciklusa regeneracije FeZZn i FeZCd s otopinom 5 mol NaCl/l (isprekidane linije).



Slika 5.53. Promjena pH vrijednosti tijekom 4 ciklusa zasićivanja FeZ s cinkom i kadmijem (pune linije) i 4 ciklusa regeneracije FeZZn i FeZCd (isprekidane linije) s otopinom 3 mol NaNO₃/l za cink i 5 mol NaNO₃/l za kadmij.



Slika 5.54. Promjena pH vrijednosti tijekom 4 ciklusa zasićivanja FeZ s cinkom i kadmijem (pune linije) i 4 ciklusa regeneracije FeZZn i FeZCd (isprekidane linije) s otopinom 3 mol KCl/l za cink i 4 mol KCl/l za kadmij.

Za oba metalna kationa tijekom uzastopnog zasićivanja u prvom i drugom ciklusu skoro nema promjene pH, dok u trećem i četvrtom ciklusu dolazi do blagog porasta pH, neovisno o elektrolitnoj otopini s kojom je provedena regeneracija.

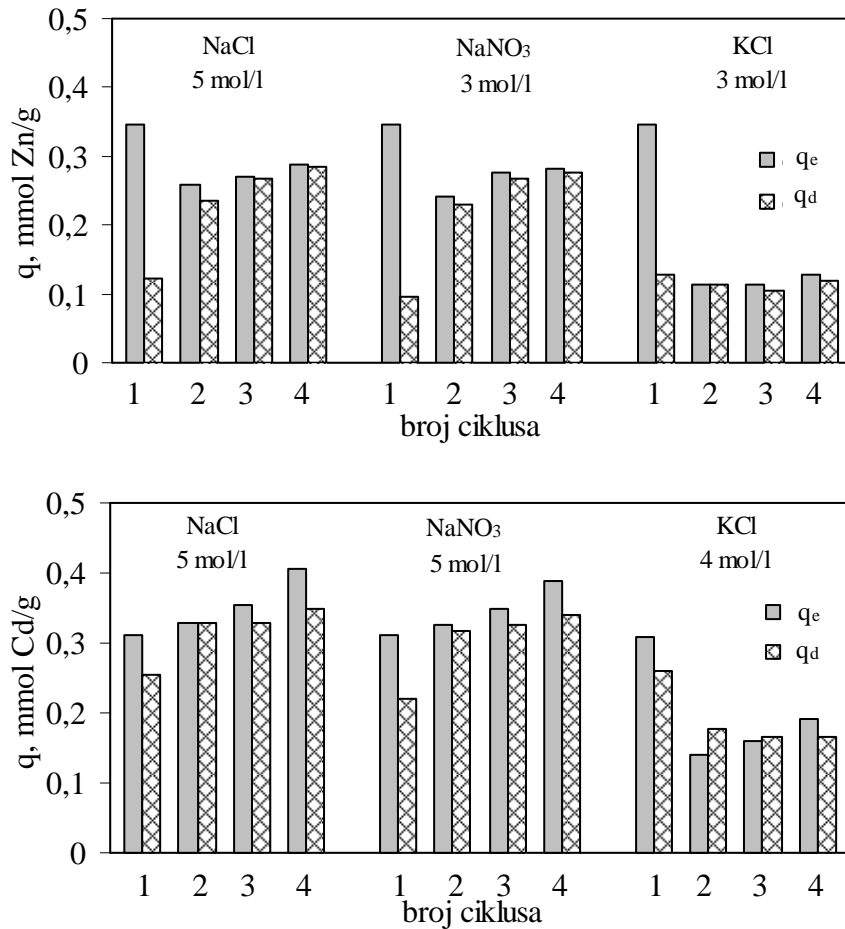
Tijekom četiri uzastopna ciklusa regeneracije FeZZn s otopinama NaCl (slika 5.52.) uočen je porast pH na vrijednost oko 7, što je za oko 1 pH jedinicu više u odnosu na početni pH, dok je za FeZCd uzorak pH porastao na ≈ 8 što je za oko 2 pH jedinice više u odnosu na početni pH.

Tijekom četiri uzastopna ciklusa regeneracije oba uzoraka zeolita u otopinama NaNO_3 (slika 5.53.) uočava se neznatna promjena pH vrijednosti, manje od ≈ 1 pH jedinice u odnosu na početni pH.

Tijekom četiri uzastopna ciklusa regeneracije FeZZn u otopinama KCl (slika 5.54.) pH vrijednosti se povećala za ≈ 3 pH jedinice, dok je za FeZCd uzorak porast pH vrijednosti značajniji i iznosi ≈ 5 pH jedinica.

Promjena ravnotežne koncentracije cinka i kadmija

Iz rezultata prikazanih u tablici 4.41. i 4.42. izračunate su količine vezanog i desorbiranog cinka i kadmija po jedinici mase zeolita (q_e i q_d) te ravnotežni stupanj zasićenja i desorpcije (α i α_d) u otopinama elektrolita nakon četiri ciklusa zasićenja i četiri ciklusa regeneracije te grafički prikazane na slici 5.55.



Slika 5.55. Količine vezanog, q_e i desorbiranog, q_d cinka i kadmija po jedinici mase zeolita tijekom četiri uzastopna ciklusa zasićivanja i regeneracije.

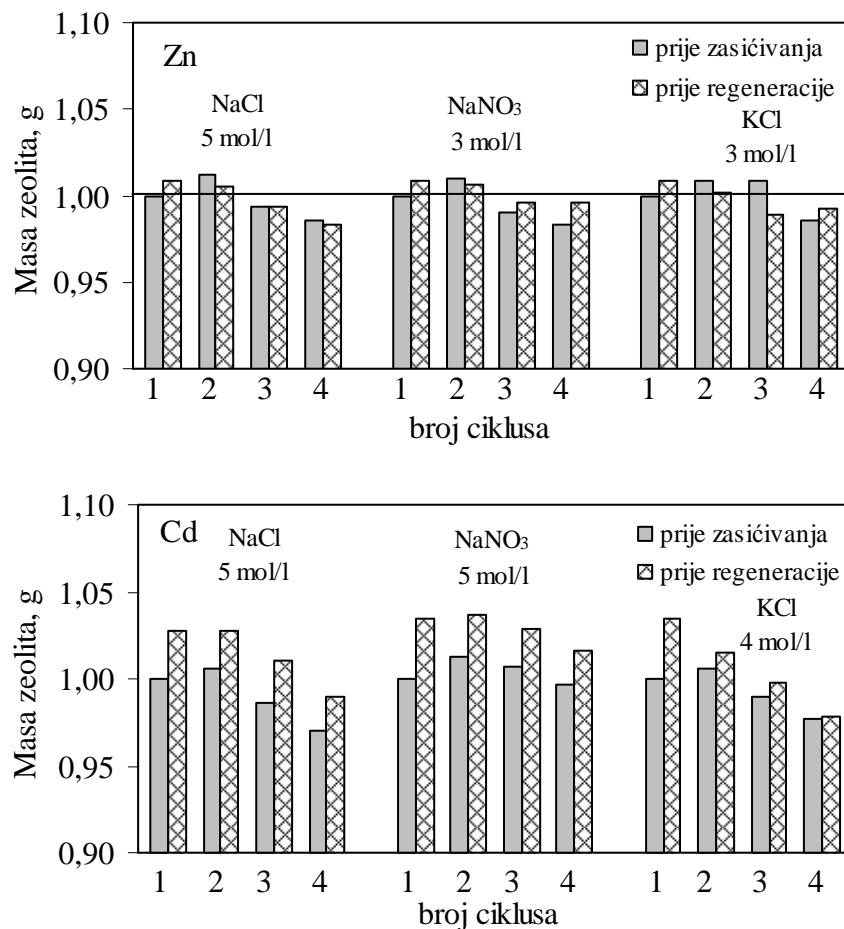
Rezultati pokazuju da se Zn i Cd iz uzoraka FeZZn i FeZCd učinkovitije mogu desorbirati s otopinom NaCl i NaNO₃ u odnosu na KCl. To je vjerojatno povezano s većom selektivnosti zasićenog FeZ prema ionima kalija u usporedbi s ionima natrija. Ovo ukazuje da se ioni Zn i Cd lakše izmjenjuju s natrijevim ionima u odnosu na kalijeve. Slični rezultati dobiveni desorpcijom s NaCl i NaNO₃ ukazuju da anion značajno ne utječe na desorpciju cinka i kadmija.

Uspoređujući desorpciju Zn i Cd po ciklusima vidljivo je da se kadmij desorbira u većoj količini u prvom ciklusu regeneracije u odnosu na cink, a što je u skladu s literaturnim podacima⁴¹ o reverzibilnosti izmjene za ionske parove Na⁺/Cd²⁺ i Na⁺/Zn²⁺. U drugom ciklusu regeneracije s natrijevim solima, količina vezanih i desorbiranih iona se izjednačila, dok se regeneracijom s KCl smanjila. Od drugog do četvrtog ciklusa količina vezanog i desorbiranog cinka se ne mijenja, dok se količina vezanog i desorbiranog kadmija lagano povećava. To se može pripisati boljoj istreniranosti i lakšoj pokretljivosti

kationa u strukturi zeolita. Nakon četiri ciklusa zasićenja zeolit nije iscrpljen i može se koristiti u dodatnim ciklusima zasićivanja i regeneracije.

Promjena mase

Kako je dokazana sposobnost korištenja uzastopnog zasićivanja i regeneracije FeZ od interesa je ispitati da li tijekom ponavljanih ciklusa dolazi do gubitka mase zeolita. Stoga su rezultati dani u tablici 4.41. i 4.42. grafički prikazani na slici 5.56.



Slika 5.56. Promjena mase zeolita prije ciklusa zasićivanja i ciklusa regeneracije.

Za oba uzorka uočen je lagani porast mase zeolita tijekom prva dva ciklusa zasićivanja i regeneracije. To je bilo i za očekivati budući da su se uzorci nakon svakog ciklusa sušili pri 40°C pri kojoj ne izlazi sva zadržana voda u uzorku. Nakon trećeg i četvrtog ciklusa zasićivanja i regeneracije uočava se gubitak mase do 3 mas. % za oba uzorka zeolita što se može pripisati gubitku finih čestica zeolita koje nastaju uslijed miješanja i trenja čestica tijekom provedbe eksperimenta.

6. ZAKLJUČCI

- Modifikacijom prirodnog zeolita sa $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ pri $\text{pH} = 3,6$ na negativnim površinskim nabojima vežu se različiti pozitivni željezovi hidroksokompleksi. Obradom s NaOH , pH se povećava do ≈ 11 pri kojem nastaje $\text{Fe}(\text{OH})_4^-$ na koji se vežu natrijevi ioni. Također pri ovom pH dolazi i do deprotoniranja površinskih skupina $\equiv\text{Si}-\text{OH}-\text{Al}\equiv$ na čestici zeolita, što dodatno povećava negativni naboj. Povećani negativni naboj je potvrđen određivanjem točke nultog naboja koja je za tri pH jedinice veća za FeZ u odnosu na PZ .
- Tijekom vezivanja cinka i kadmija pri početnim $\text{pH}_0 = 2,14 - 8,07$ utvrđena je tendencija neutralizacije sustava zeolit-otopina, koja je posebno izražena za uzorak FeZ . Ovaj efekt je od značaja za primjenu zeolita u obradi kiselih i slabo lužnatih otpadnih voda.
- Na grafičkom prikazu q_e vs. pH_e i pH_e vs. pH_0 , identificirane su tri zone: *Zona I* ($\text{pH}_0 = 2 - 4$), *Zona II* ($\text{pH}_0 = 4 - 7$) i *Zona III* ($\text{pH}_0 > 7$) za oba zeolita i oba metalna kationa. Za uklanjanje cinka optimalni raspon pH_0 je od 4 do 6, a za kadmij od 4 do 7. Pri nižim pH vrijednostima uočen je kompeticijski efekt H^+ s Zn^{2+} i Cd^{2+} , a pri $\text{pH} > 7$ dolazi do taloženja njihovih hidroksida. Stoga je pH ključan čimbenik za učinkovito vezivanje cinka i kadmija na prirodnom i modificiranom zeolitu.
- Količina vezanog cinka i kadmija na FeZ uzorcima je za oko 3-4 puta veća u odnosu na PZ uzorke za obje veličine čestica. Gotovo stehiometrijski omjer između koncentracija vezanog cinka ili kadmija i oslobođenih izmjenjivih kationa potvrdio je da se vezivanje cinka i kadmija na zeolitu zbiva ionskom izmjenom. Među izmjenjivim kationima kalcijevi ioni dominiraju kod uzoraka PZ , a kod FeZ su uglavnom zastupljeni natrijevi ioni, jer se njihova količina povećala u postupku modifikacije.
- Obradom ravnotežnih rezultata prema dvoparametarskim (Langmuir, Freundlich, Temkin i Dubinin-Raduskevich) i troparametarskim (Sips, Toth i Hill) izotermama primjenom linearne i nelinearne regresijske analize dobivene su visoke vrijednosti R^2 i r^2 , kao i niske vrijednosti RMSE i χ^2 - testa. Usporedbom izračunatih i

eksperimentalno određenih kapaciteta utvrđeno je da Dubinin-Raduskevich-ova izoterma najbolje opisuje ravnotežu.

- Povećanjem S/L omjera količina vezanog cinka i kadmija po gramu zeolita (q_e) se smanjuje, a ravnotežni stupanj vezivanja se povećava. Vrijednost q_e je za oba uzorka najveća pri $S/L < 5$ g/l za početnu koncentraciju 3,334 mmol Zn/l i 2,968 mmol Cd/l. Porastom S/L za oba metalna kationa, ravnotežna pH_e vrijednost se znatno ne mijenja za uzorak PZ, a za uzorak FeZ raste.
- Primjenom dimenzijske analize na Freundlich-ovu izotermu dobiven je Power-function model (PFM) i izračunati parametri su neovisni o S/L omjerima i početnim koncentracijama.
- Uočena su dva stupnja kinetike vezivanja Zn i Cd na FeZ, brzi stupanj do 240 minuta, nakon kojeg slijedi spori unutar kojeg se postiže ravnoteža.
- Kinetički rezultati su obrađeni prema reakcijskim (Lagergren-ov model pseudo prvog reda i Ho-ov model pseudo drugog reda) i difuzijskim kinetičkim modelima (Dvostruko-eksponencijalni, Weber-Morris-ov, Bangham-ov, Vermeulen-ova aproksimacija i Model difuzije kroz laminarni film). Rezultati su pokazali da je difuzija kroz česticu najsporiji stupanj koji određuje ukupnu brzinu. Primjenom modela Vermeulen-ove aproksimacije pouzdano su se predvidjele količine vezanog cinka i kadmija na FeZ za drugu proizvoljno odabranu početnu koncentraciju.
- Rezultati SEM-EDXS analiza zasićenih uzoraka zeolita s cinkom i kadmijem ukazuju na povećanu količinu cinka i kadmija na površini čestica FeZ u usporedbi s PZ uzorkom. Cink se ravnomjerno veže po cijeloj površini čestice, dok vezivanje kadmija nije ravnomjerno i njegova koncentracija je povećana na nakupinama $CaCO_3$ identificiranim SEM-EDXS analizom uzoraka nakon modifikacije. Nakon vezivanja cinka nakupine $CaCO_3$ nisu identificirane, jer je vjerojatno došlo do njegovog postupnog otapanja i stvaranja teže topljivog $ZnCO_3$. Budući da je topljivost $CdCO_3$ izrazito manja od topljivosti $CaCO_3$, za pretpostaviti je da se $CdCO_3$ trenutno taloži na česticama $CaCO_3$ i time sprječava njegovo otapanje.

- Ispitivanjem desorpcije cinka i kadmija iz zasićenih Fe(III)-modificiranih zeolita u ultračistoj vodi pri rasponu pH_0 od 3,18 do 9,21 uočena je tendencija neutralizacije sustava zeolit-otopina, što ukazuje na puferska svojstva modificiranih zeolita. Pri ovim uvjetima također nije došlo do desorpcije cinka i kadmija, što ukazuje da se modificirani zeolit može primijeniti kao permeabilna reaktivna barijera za *in situ* remedijaciju okoliša.
- Ispitivanjem desorpcije cinka i kadmija iz FeZZn i FeZCd u otopinama NaCl, NaNO₃ i KCl utvrđena je njihova desorpcija u svim elektrolitima i tendencija porasta pH koja je najviše izražena u otopini KCl. Ravnotežni stupanj desorpcije ovisi o vrsti i koncentraciji elektrolita. Najveći stupanj desorpcije cinka od 77,79% postignut je s otopinom 3 mol KCl/l, dok za otopine koncentracije 5 mol NaCl/l iznosi 76,49%, odnosno 55,28% za 3 mol NaNO₃/l. Najveći stupanj desorpcije kadmija od 99,93% postignut je s otopinom 4 mol KCl /l, dok za otopine koncentracije 5 mol NaCl/l iznosi 99,07%, odnosno 88,02% za 5 mol NaNO₃/l. Ovi rezultati ukazuju na mogućnost regeneracije zasićenih zeolita i njihovu ponovnu upotrebu.
- Uzastopna regeneracija je provedena s otopinama elektrolita pri kojima je dobiven najveći stupanj desorpcije. Tijekom četiri uzastopna ciklusa zasićivanja i regeneracije uočeno je da se, za razliku od cinka, kadmij potpunije desorbira već u prvom regeneracijskom ciklusu. U sljedećim ciklusima, količina desorbiranog Zn i Cd se povećava i dostiže vrijednosti vezanih iona Zn i Cd tijekom zasićivanja, što ukazuje na izvrsna sorpcijsko-regeneracijska svojstva Fe(III)-modificiranog zeolita.

7. LITERATURA

1. B. Tušar, *Ispuštanje i pročišćavanje otpadne vode*, Croatiaknjiga, Zagreb, (2004).
2. R. T. Wright, B. J. Nebel, *Environmental science: toward a sustainable future*, 8th ed., New Jersey (2002) 459-508.
3. Pravilnik o graničnim vrijednostima emisija otpadnih voda (NN 080/2013).
4. T. A. Kurniawan, G. Y. S. Chan, Wai-Hung Lo, S. Babel, *Physico-chemical treatment techniques for wastewater laden with heavy metals*, Chem. Eng. J. **118** (2006) 83-98.
5. P. Payra, P. K. Dutta, Zeolites: A Primer, *Handbook of Zeolite Science and Technology*, S. M. Auerbach, K. A. Carrado, P. K. Dutta, M. Dekker, Inc., New York, Basel, (2003) 1-24.
6. S. Wang, Y. Peng, *Natural zeolites as effective adsorbents in water and wastewater treatment*, Chem. Eng. J. **156** (2010) 11-24.
7. B. J. Alloway, D. C. Ayres, *Chemical Principles of Environmental Pollution*, Blackie Academic & Professional, an imprint of Chapman & Hall, Wester Cleddens Road, Bishopbriggs, Glasgow G64 2NZ, UK (1993) 140-164.
8. P. C. Nagajyoti, K. D. Lee, T. V. M. Sreekanth, *Heavy metals, occurrence and toxicity for plants: a review*, Environ. Chem. Lett. **8** (2010) 199-216.
9. Z. Ali Al Rashdan, *Investigation of Natural Zeolitic Tuffs on their Ability for Sewage Cleaning Purposes*, Dissertation, Carl von Ossietzky Universität Oldenburg (2000).
10. L. Ćurković, *Prirodni zeoliti kao ionski izmjenjivači*, Magistarski rad, Sveučilište u Zagrebu, Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije, (1995).
11. P. O'Neill, *Environmental Chemistry*, Blackie Academic & Professional, an imprint of Chapman & Hall, an imprint of Chapman & Hall, 2-6 Boundary Row, London SE1 8NH, UK (1985) 201-207.
12. W. Stumm, J. J. Morgan, *Aquatic Chemistry – Chemical equilibria and rate in natural waters*, J. L. Schnoor, A. Zehnder (eds.), John Wiley and Sons Inc., New York (1996) 614-659.

13. <http://rjd.miami.edu/conservation/bioaccumulation-biomagnification-when-bigger-isnt-better> (12.03.2014).
14. J. N. Rauch, J. M. Pacyna, *Earth`s global Ag, Al, Cr, Cu, Fe, Ni, Pb and Zn cycles*, Global Biochem. Cy. **23** (2009) 1-16.
15. http://va.water.usgs.gov/online_pubs/WRIR/99-4238/99-4238.html (12.09.2013).
16. *Encyclopedia of Ecology*, Volume 1 A-C, Elsevier B. V., Amsterdam, The Netherlands (2008) 346-348, 441-446.
17. http://geol.pmf.hr/~lpalinkas/GAZO_Pred_4.pdf (12.09.2013).
18. *Tehnička enciklopedija*, Jugoslavenski leksikografski zavod, Zagreb (1979), knjiga 2, 647-666, knjiga 6, 635-638.
19. http://www.zinc.org/general/zinc_sustainable_material.pdf (01.09.2013.).
20. <http://www.vasdoktor.com/medicina-rada/1361-kadmij> (12.01.2012).
21. B. A. Fowler, *Monitoring of human populations for early markers of cadmium toxicity: A review*, Toxicol. Appl. Pharm. **238** (2009) 294–300.
22. P. Das, S. Samantaray, G. R. Rout, *Studies on cadmium toxicity in plants: A review*, Environ. Pollut. **98** (1) (1997) 29-36.
23. M. A. Barakat, *New trends in removing heavy metals from industrial wastewater*, Arabian J. Chem. **4** (2011) 361-377.
24. F. Fu, Q. Wang, *Removal of heavy metal ions from wastewaters: A review*, J. Environ. Manage. **92** (2011) 407-418.
25. B. Volesky, *Detoxification of metal-bearing effluents: biosorption for the next century*, Hydrometallurgy **59** (2001) 203-216.
26. R. L. Hay, R. A. Sheppard, *Occurrence of zeolites in Sedimentary Rocks: An Overview: Occurrence, properties, application*, Reviews in mineralogy and geochemistry, D. L. Bish, D. W. Ming (eds.), Virginia Polytechnic Institute & State University, Blacksburg **45** (2001) 217-234.
27. A. Langella, P. Cappelletti, M. de' Gennaro, *Zeolites in Closed Hydrologic Systems: Occurrence, properties, application*, Reviews in mineralogy and

- geochemistry, D. L. Bish, D. W. Ming (eds.), Virginia Polytechnic Institute & State University, Blacksburg **45** (2001) 235-260.
28. R. A. Sheppard, R. L. Hay, *Formation of zeolites in Open Hydrologic Systems: Occurrence, properties, application*, Reviews in mineralogy and geochemistry, D. L. Bish, D. W. Ming (eds.), Virginia Polytechnic Institute & State University, Blacksburg **45** (2001) 261-275.
29. D. W. Ming, J. L. Boettinger, *Zeolites in Soil Environments: Occurrence, properties, application*, Reviews in mineralogy and geochemistry, D. L. Bish, D. W. Ming (eds.), Virginia Polytechnic Institute & State University, Blacksburg **45** (2001) 323-345.
30. D. W. Breck, *Crystalline Molecular Sieves*, J. Chem. Educ. **41** (1964) 678-689.
31. A. F. Masters, T. Maschmeyer, *Zeolites – From curiosity to cornerstone*, Micropor. Mesopor. Mater. **142** (2011) 423-438.
32. M. Rožić, Z. Bolanča, Š. Cerjan-Stefanović, *Prirodni zeoliti i mogućnost njihove primjene u kontroli polutanata grafičke industrije*, Kem. Ind. **53** (2004) 449-458.
33. <http://www.iza-structure.org/> (21.10.2013.).
34. J. Weitkamp, *Zeolites and catalysis*, Solid State Ionics **131** (2000) 175-188.
35. L. Ćurković, Š. Cerjan-Stefanović, T. Filipan, M. Modrić, *Utjecaj odrade prirodnog zeolita na djelotvornost uklanjanja bakrovih(II) iona*, Kem. Ind. **12** (1999) 441-445.
36. B. Subotić, J. Bronić, A. Čizmek, T. Antonić, C. Kosanović, *Zeoliti: Svojstva, uporaba, istraživanje*, Kem. Ind. **43** (1994) 457-489.
37. R. F. Lobo, *Introduction to the Structural Chemistry of zeolites*, Handbook of Zeolite Science and Technology, S. M. Auerbach, K. A. Carrado, P. K. Dutta, Marcel Dekker, Inc., New York, Basel (2003) 80-112.
38. E. Passaglia, R. Sheppard, *The Crystal Chemistry of Zeolites*, Reviews in mineralogy and geochemistry, D. L. Bish, D. W. Ming (eds.), Virginia Polytechnic Institute & State University, Blacksburg **45** (2001) 69-116.

39. Ch. Baerlocher, L. B. McCusker, D. H. Olson, *Atlas of zeolite framework types*, Sixth edition, Radarweg 29, PO Box 211, 1000 AE Amsterdam, The Netherlands, Linacre House, Jordan HILL, Oxford OX2 8DP, UK (2007).
40. <http://webmineral.com/> (20.09.2013.).
41. R. T. Pabalan, F. P. Beretti, *Cation-Exchange Properties of Natural Zeolite*, Reviews in mineralogy and geochemistry, D. L. Bish, D. W. Ming (eds.), Virginia Polytechnic Institute & State University, Blacksburg **45** (2001) 453-518.
42. http://www.galleries.com/Zeolite_Group (20.09.2013.).
43. K. Margeta, N. Zabukovec Logar, M. Šiljeg, A. Farkaš, *Natural Zeolites in Water Treatment – How Effective Their Use*, Water treatment, Elshorbagy, Walid, Chowdhury, Rezaul Kabir (ur.), Rijeka: InTech (2013) 81-112.
44. P. Sidheswaran, A. N. Bhat, *Impact of zeolitic water content on exchange of calcium ions*, Thermochim. Acta **298** (1997) 55-58.
45. J. W. Carey, D. L. Bish, *Equilibrium in the clinoptilolite - H₂O system*, Amer. Mineral. **81** (1996) 952-962.
46. T. Armbruster, *Crystal Structures of natural zeolites*, Reviews in mineralogy and geochemistry, D. L. Bish, D. W. Ming (eds.), Virginia Polytechnic Institute & State University, Blacksburg **45** (2001) 1-67.
47. D. L. Bish, J. M. Boak, *Clinoptilolite-Heulandite Nomenclature*, Reviews in mineralogy and geochemistry, D. L. Bish, D. W. Ming (eds.), Virginia Polytechnic Institute & State University, Blacksburg **45** (2001) 207-216.
48. A. Godelistadis, T. Armbruster, *HEU-type zeolites modified by transition elements and lead*, Micropor. Mesopor. Mater. **61** (2003) 3-24.
49. D. Tibijaš, S. Ščavničar, *Nalazišta zeolitnog tufa na području Krapine*, Prirodni zeolitni tuf iz Hrvatske u zaštiti okoliša, T. Filipan, S. Tišma, A. Farkaš, Institut za međunarodne odnose, Zagreb (2007) 13-23.
50. T. Armbruster, *Clinoptilolite-heulandite: applications and basic reserch*, Stud. Surf. Sci. Catal. **135** (2001) 13-27.

51. K. Margeta, D. Mutavdžić Pavlović, D. Ašperger, Š. Ukić, *Analitička kemija u zaštiti okoliša*, Zaštita okoliša i regionalni razvoj-iskustva i perspektive, S. Tišma, S. Maleković, (ur.), Zagreb, Institut za međunarodne odnose, Zagreb, (2009) 243-265.
52. M. Ackley, R. T. Yang, *Diffusion in Ion-Exchanged Clinoptilolites*, *AIChE Journal*. **37** (1991) 1645-1656.
53. A. Arcoya, J. A. Gonzales, G. Liabre, X. L. Seoane, N. Travieso, *Role of the counteractions on the molecular sieve properties of a clinoptilolite*, *Micropor. Mesopor. Mater.* **7** (1996) 1-13.
54. R. C. Deka, *Acidity in zeolites and their characterisation by different spectroscopic methods*, *Indian J. Chem. Technol.* **5** (1998) 109-203.
55. D. Hendrichs, *Water treatment unit processes physical and chemical*, CRC Press, Taylor & Francis Group, New York (2006) 856-910.
56. *Tehnička enciklopedija* (sv. 12), Leksikografski zavod Miroslav Krleža, Zagreb, (1992) 85-89.
57. V. J. Inglezakis, *The concept of "capacity" in zeolite ion-exchange system*, *J. Colloid Interface Sci.* **281** (2005) 68-79.
58. A. Ates, C. Hardacre, *The effect of various treatment conditions on natural zeolites: Ion exchange, acidic, thermal and steam treatments*, *J. Colloid Interface Sci.* **372** (2012) 130–140.
59. Z. Herceg, V. Lelas, S. Rimac-Brnčić, *Utjecaj tribomehaničke mikronizacije i dodatka hidrokoloida na entalpiju i prividnu specifičnu toplinu modelnih otopina proteina sirutke*, *Mljekarstvo* **52** (2002) 19-33.
60. A. M. Grancarić, A. Tarbuk, D. McCall, *Modifikacija površine poliesterske tkanine nanočesticama tribomehanički aktiviranog prirodnog zeolita (TMAZ)*, *Polimeri* **28** (2007) 219-224.
61. A. M. Grancarić, L. Marković, A. Tarbuk, *Aktivni multifunkcijski pamuk obrađen nanočesticama zeolita*, *Tekstil* **56** (2007) 543-553.

62. X. Wang, O. Ozdemir, M. A. Hampton, A. V. Nguyen, D. D. Do, *The effect of zeolite treatment by acids on sodium adsorption ratio of coal seam gas water*, *Water Res.* **46** (2012) 5247-5254.
63. H. Valdés, R. F. Tardón, C. A. Zaror, *Role of surface hydroxyl groups of acid-treated natural zeolite on the heterogeneous catalytic ozonation of methylene blue contaminated waters*, *Chem. Eng. J.* **211–212** (2012) 388-395.
64. S. J. Allen, E. Ivanova, B. Koumanov. *Adsorption of sulfur dioxide on chemically modified natural clinoptilolite. Acid modification*, *Chem. Eng. J.* **152** (2009) 389–395.
65. M. Földesová, P. Dillinger, P. Lukáč, *Properties of NaOH-treated Slovak zeolitic tuff and its sorption ability towards some cations*, In: *Nato. Adv. Sci. I. E-app.*, P. Misaelidis, F. Macásek, T. J. Pinnavaia, C. Colella (eds.), (1999) 303-318.
66. S. Ordóñez, E. Díaz, *Basic zeolites: structure, preparation and environmental applications*, *Handbook of Zeolites: structure, properties and applications*, T. W. Wong, Nova Science Publishers, Inc., 2009., New York (2009) 51-66.
67. S. Pura, G. Atun, *Enhancement of nitrophenol adsorption in the presence of anionic surfactant and effect of the substituent position*, *Colloids Surf. A:* **253** (2005) 137-144.
68. A. I. Pérez Cordoves, M. Granada Valdés, J. C. Torres Fernández, G. Pina Luis, J. A. Díaz García, *Characterization of the binding site affinity distribution of a surfactant modified clinoptilolite*, *Micropor. Mesopor. Mater.* **109** (2008) 38-48.
69. Z. Li, R. S. Bowman, *Regeneration of surfactant-modified zeolite after saturation with chromate and perchloroethylene*, *Water Res.* **35** (2001) 322-326.
70. M. Kragović, A. Daković, S. Milićević, Ž. Sekulić, S. Milonjić, *Uticaj sorpcije organskog katjona na točku nultog naelektrisanja prirodnog zeolita*, *Hem. Ind.* **63** (2009) 325-330.
71. M. Rožić, J. Hrenović, A. Anić-Vučinić, L. Sekovanić, *Pročišćavanje efluenta proizvodnje drvenjaće organo-zeolitom*, *Kem. Ind.* **57** (2008) 503–509.

72. L. Sekovanić, M. Rožić, J. Hrenović, D. Malus, L. Sekovanić, *Zaštita voda od deponijskih eluata višeslojnim fleksibilnim bentonitno-zeolitnim barijerama*, Znanstveno stručni skup Tehnologija obrade voda (2007) 14-23.
73. G. M. Haggerty, R. S. Bowman, *Sorption of Chromate and Other Inorganic Anions by Organo-Zeolite*, Environ. Sci. Technol. **28** (1994) 452-458.
74. E. J. Sullivan, D. B. Hunter, R. S. Bowman, *Fourier Transform Raman Spectroscopy of Sorbed HDTMA and the Mechanism of Chromate Sorption to Surfactant-Modified Clinoptilolite*, Environ. Sci. Technol. **32** (1998) 1948-1955.
75. S. Wang, W. Gong, X. Liu, B. Gao, Q. Yue, D. Zhang, *Removal of Fluvic Acids From Aqueous Solutions via Surfactant Modified Zeolite*, Chem. Res. Chinese Univ. Chinese **22** (2006) 566-570.
76. Y. E. Benkli, M. F. Can, M. Turan, M. S. Çelik, *Modification of organo-zeolite surface for the removal of reactive azo dyse in fixed-bed reactors*, Water Res. **39** (2005) 487-493.
77. Z. Li, L. Gallus, *Adsorption of dodecyl trimethylammonium and hexadecyl trimethylammonium onto kaolinite - Competitive adsorption and chain length effect*, Appl. Clay Sci. **35** (2007) 250-257.
78. S. Yapar, M. Yilmaz, *Removal of Phenol by Using Montmorillonite, Clinoptilolite and Hydrotalcite*, Adsorption **10** (2004) 287-298.
79. A. Daković, M. Kragović, G. E. Rottinghaus, Ž. Sekulić, S. Milićević, S. K. Milonjić, S. Zarić, *Influence of zeolitic tuff and organozeolites surfaces charge on sorption of ionizable fumonisim B₁*, Colloid. Surface. B. **76** (2010) 272-278.
80. A. Kuleyin, *Removal of phenol and 4-chlorophenol by surfactant-modified natural zeolite*, J. Hazard. Mater. **144** (2007) 307-315.
81. J. Lemić, M. Tomašević-Čanović, M. Adamović, D. Kovačević, S. Milićević, *Competitive adsorption of polycyclic aromatic hydrocarbons on organo-zeolite*, Microp. Mesopor. Mat. **105** (2007) 317-323.
82. J. Lemić, D. Kovačević, M. Tomašević-Čanović, T. Stanić, R. Pfend, *Removal of atrazine, lindane and diazinone from water by organo-zeolites*, Water Res. **40** (2006) 1079-85.

83. M. Noroozifar, M. Khorasani-Motlagh, M. N. Gorgij, H. R. Naderpour, *Adsorption behavior of Cr(VI) on modified natural zeolite by a new bolaform N,N,N,N',N',N'-hexamethyl-1,9-nonanediammonium dibromide reagent*, J. Hazard. Mater. **155** (2008) 566-571.
84. R. Yeşim Talman, G. Atun, *Effects of cationic and anionic surfactants on the adsorption of toluidine blue onto fly ash*, Colloids Surf. A. **281** (2006) 15-22.
85. P. Misaelides, D. Zamboulis, Pr. Sarridis, J. Warchol, A. Godelitsas, *Chromium (VI) uptake by polyhexamethylene-guanidine-modified natural zeolitic materials*, Micropor. Mesopor. Mat. **108** (2008) 162–167.
86. <http://www.clu-n.org/products/newsltrs/gwc/view.cfm?issue=gwc0399.htm> (20.2.2014.).
87. S. R. Taffarel, J. Rubio, *On the removal of Mn²⁺ ions by adsorption onto natural and activated Chilean zeolites*, Miner. Eng. **22** (2009) 336-343.
88. M. Trgo, J. Perić, N. Vukojević Medvidović, *A comparative study of ion exchange kinetics in zinc/lead-modified zeolite-clinoptilolite systems*, J. Hazard. Mater. B **136** (2006) 938–945.
89. V. J. Inglezakis, K. J. Hadjiandreou, M. D. Loizidou, H. P. Grigiropoulou, *Pretreatment of natural clinoptilolite in a laboratory-scale ion exchange packed bed*, Water Res. **35** (2001) 2161-2166.
90. N. Lihareva, L. Dimova, O. Petrov, Y. Tzvetanova, *Ag⁺ sorption on natural and Na-exchanged clinoptilolite from Eastern Rhodopes, Bulgaria*, Micropor. Mesopor. Mater. **130** (2010) 32-37.
91. L. Lin, Z. Lei, L. Wang, X. Liu, Y. Zhang, C. Wang, D.J. Lee, J. H. Tay, *Adsorption mechanisms of high-levels of ammonium onto natural and NaCl-modified zeolites*, Sep. Purif. Technol. **103** (2013) 15-20.
92. N. Rajić, D. Stojaković, S. Jevtić, N. Zabukovec Logar, J. Kovač, V. Kaučić, *Removal of aqueous manganese using the natural zeolitic tuff from the Vranjska Banja deposit in Serbia*, J. Hazard. Mater. **172** (2009) 1450-1457.
93. M. Šiljeg, L. Foglar, M. Kukučka, *The ground water ammonium sorption onto croatian and Serbian clinoptilolite*, J. Hazard. Mater. **178** (2010) 572-577.

94. A. H. Englert, J. Rubio, *Characterization and environmental application of a Chilean Natural zeolite*, Int. J. Miner. Process. **75** (2005) 21-29.
95. L. Čurković, Š. Cerjan-Stefanović, T. Filipan, *Metal ion exchange by natural and modified zeolites*, Water Res. **31** (1997) 1379-1382.
96. Z. Zhang, Y. Tan, M. Zhong, *Defluorination of wastewater by calcium chloride modified natural zeolite*, Desalination **276** (2011) 246-252.
97. R. Han, L. Zou, X. Zhao, Y. Xu, F. Xu, Y. Li, Y. Wang, *Characterisation and properties of iron oxide-coated zeolite as adsorbent for removal of Copper (II) from solution in fixed bed column*, Chem. Eng. J. **149** (2009) 123-131.
98. M. Šiljeg, *Sorpcija arsena iz podzemnih voda na modificirani prirodni zeolit*, Disertacija, Sveučilište u Zagrebu, Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije, (2008).
99. M. K. Doula, *Removal of Mn²⁺ ions from drinking water by using Clinoptilolite-Fe oxide system*, Water Res. **40** (2006) 3167-3176.
100. M. K. Doula, *Syntesis of a clinoptilolite-Fe system with high Cu sorption capacity*, Chemosphere **67** (2007) 731-740.
101. A. Dimirkou, *Uptake of Zn²⁺ ions by a fully iron-exchanged clinoptilolite. Case study of heavily contaminated drinking eater*, Water Res. **41** (2007) 2763-2773.
102. M. K. Doula, A. Dimirkou, *Use of an iron-overexchanged clinoptilolite for the removal of Cu²⁺ ions from heavily contaminated drinking water samples*, J. Hazard. Mater. **151** (2008) 738-745.
103. A. Dimirkou, M. K. Doula, *Use of clinoptilolite and an Fe-overexchanged clinoptilolite in Zn²⁺ and Mn²⁺ removal from drinking water*, Deaslation **224** (2008) 280-292.
104. M. K. Doula, *Simultaneous removal of Cu, Mn and Zn from drinking water with the use of clinoptilolite and its Fe-modified form*, Water Res. **43** (2009) 3659-3672.
105. M. Noroozifar, M. Khorasani-Motlagh, P. A. Fard, *Cyanide uptake from wastewater by modified natrolite zeolite-iron oxyhydroxide system: Application of isotherm and kinetic models*, J. Hazard. Mater. **166** (2009) 1060-1066.

106. M. Kragović, A. Daković, Ž. Sekulić, M. Trgo, M. Ugrina, J. Perić, G. Diego Gatta, *Removal of lead from aqueous solutions by using the natural and Fe(III)-modified zeolite*, Appl. Surf. Sci. **258** (2012) 3667-3673.
107. C. S. Jeon, K. Baek, J. K. Park, Y. K. Oh, S. Lee, *Adsorption characteristics of As(VI) on iron-coated zeolite*, J. Hazard. Mater. **163** (2009) 804-808.
108. Z. Li, J. S. Jean, W. T. Jiang, P. H. Chang, C. J. Chen, L. Liao, *Removal of arsenic from water using Fe-exchanged natural zeolite*, J. Hazard. Mater. **187** (2011) 318-323.
109. M. Habuda-Stanić, B. Kalajdžić, M. Kuleš, N. Velić, *Arsenite and arsenate sorption by hydrous ferric oxide/polymeric material*, Desalination **229** (2008) 1-9.
110. M. Šiljeg, Š. Cerjan Stefanović, M. Mazaj, N. Novak Tušar, I. Arčon, J. Kovač, K. Margeta, V. Kaučič, N. Zabukovac Logar, *Structure investigation of As(III)- and As(V)-species bound to Fe-modified clinoptilolite tuffs*, Micropor. Mesopor. Mater. **118** (2009) 408-415.
111. M. B. Baskan, A. Pala, *Removal of arsenic from drinking water using modified natural zeolite*, Desalination **281** (2011) 396-403.
112. M. M. Dáila-Jiménez, M. P. Elizalde-González, J. Mattusch, P. Morgenstern, M. A. Pérez-Cruz, Y. Reyes-Ortega, R. Wennrich, H. Yee-Madeira, *In situ and ex situ study of the enhanced modification with iron of clinoptilolite-rich zeolitic tuff for arsenic sorption from aqueous solutions*, J. Colloid Interface Sci. **322** (2008) 527-536.
113. G. Du, Z. Li, L. Liao, R. Hanson, S. Leick, N. Hoepfner, W.-T. Jiang, *Cr(VI) retention and transport through Fe(III)-coated natural zeolite*, J. Hazard. Mater. **221-222** (2012) 118-123.
114. Y. Sun, Q. Fang, J. Dong, X. Cheng, J. Xu, *Removal of fluoride from drinking water by natural stilbite zeolite modified with Fe(III)*, Desalination **277** (2011) 121-127.
115. M. J. Jiménez-Cedillo, M. T. Olugín, Ch. Fall, *Adsorption kinetic of arsenates as water pollutant on iron, manganese and iron-manganese-modified clinoptilolite-rich tuffs*, J. Hazard. Mater. **163** (2009) 939-945.

116. M. J. Jiménez-Cedillo, M. T. Olugín, Ch. Fall, A. Colín, *Adsorption capacity of iron- or iron-manganese-modified zeolite-rich tuff for As(III) and As(V) water pollutants*, *Appl. Clay Sci.* **54** (2011) 206-216.
117. L. M. Camacho, R. R. Parra, S. Deng, *Arsenic removal from groundwater by MnO₂-modified natural clinoptilolite zeolite: Effects of pH and initial feed concentration*, *J. Hazard. Mater.* **189** (2011) 286–293.
118. E. Eren, B. Afsin, Y. Onal, *Removal of lead ions by acid activated and manganese oxide-coated bentonite*, *J. Hazard. Mater.* **161** (2009) 677-685.
119. E. Eren, *Removal of lead ions by Unye (Turkey) bentonite in iron and magnesium oxide-coated forms*, *J. Hazard. Mater.* **156** (2009) 63-70.
120. S. R. Taffarel, J. Rubio, *Removal of Mn²⁺ from aqueous solution by manganese oxide coated zeolite*, *Miner. Eng.* **23** (2010) 1131-1138.
121. J. Pérez-Ramírez, G. Mul, F. Kaptejn, J. A. Moulijn, A. R. Overweg, A. Boménech, A. Ribera, I. W. C. E. Arendos, *physicoshemical Characterization of isomorphously Substituted FeZSM-5 during Activation*, *J. Catal.* **207** (2002) 113-126.
122. B. Doušová, T. Grygar, A. Martaus, L. Fuitová, D. Koloušek, V. Machovič, *Sorption of As^V on aluminosilicates treated with Fe^{II} nanoparticles*, *J. Colloid Interface Sci.* **302** (2006) 424-431.
123. E. M. El-Malki, R. A. Van Santen, W. M. H. Sachtler, *Introduction of Zn, Ga and Fe into HZSM-5 cavities by sublimation: identification of acid sites*, *J. Phys. Chem. B* **103** (1999) 4611-4622.
124. Y. Yokomichi, T. Yamabe, T. Kakamoto, O. Okada, H. Ishikawa, Y. Nakamura, H. Kimura, I. Yasuuda, *Theoretical and experimental study on metal-loaded zeolite catalyst for direct NO_x decomposition*, *Appl. Catal. B* **28** (1999) 1-12.
125. A. Gervasini, *Characterization of the textural properties of metal-loaded ZSM-5 zeolites*, *Appl. Catal. A* **180** (1999) 71-82.
126. D. A. Skoog, D. M. West, F.J. Holler, *Osnove analitičke kemije*, Školska knjiga Zagreb (1999) 109-134.

127. I. Filipović, S. Lipanović, *Opća i anorganska kemija I dio*, Školska knjiga Zagreb (1999) 421-480.
128. M. Ellizde-González, J. Mattusch, R. Wennrich, P. Morgenstern, *Uptake of arsenite and arsenate by clinoptilolite-rich tuffs*, *Micropour. Mesopour. Mater.* **46** (2001) 277-286.
129. M. Trgo, J. Perić, *Interaction of the zeolite tuff with Zn-containing simulated pollutant solutions*, *J. Colloid Interface Sci.* **260** (2003) 166-175.
130. A. Filippidis, A. Godelitsas, D. Charistos, P. Misaelides, A. Kassoli-Fournaraki, *The chemical behavior of natural zeolites in aqueous environments: Interactions between low-silica zeolites and 1 M NaCl solutions of different initial pH-values*, *Appl. Clay Sci.* **11** (1996) 199-209.
131. H. M. May, D. G. Kinniburgh, P. A. Helmke, M. L. Jackson, *Aqueous dissolution, solubilities and thermodynamic stabilities of common aluminosilicates clay minerals*, *Geochim. Cosmochim. Acta* **50** (1986) 1667-1677.
132. K. S. Hui, C. Y. H. Chao, S. C. Kot, *Removal of mixed heavy metal ions in wastewater by zeolite 4A and residual products from recycled coal fly ash*, *J. Hazard. Mater.* **127** (2005) 89-101.
133. N. Vukojević Medvidović, *Uklanjanje Pb²⁺ na prirodnom zeolitu - modeliranje procesa u koloni*, Doktorska disertacija, Kemijsko-tehnološki fakultet, Sveučilište u Splitu (2007).
134. L. D. Benefield, J. F. Judkins, B. L. Weand: *Process Chemistry for water and wastewater treatment*, Prentice-Hall Inc., Englewood Cliffs, New Yersey (1982) 307-323.
135. M. Trgo, *Studij vezivanja cinkovih iona na prirodnom zeolitu-klinoptilolitu*, Doktorska disertacija, Kemijsko-tehnološki fakultet, Sveučilište u Splitu (2003).
136. *Laboratorijski priručnik*, I dio-knjiga druga, I. Filipović, P. Sabioncello, Tehnička knjiga, Zagreb (1960), 620-625.
137. Y. S. Ho, J. F. Porter, G. Mcky, *Equilibrium isotherm studies for the sorption of divalent metal ions onto peat: copper, nickel and lead single component systems*, *Water Air Soil Poll.* **141** (2002) 1-33.

138. K. Y. Foo, B. H. Hameed, *Insights into the modeling of adsorption isotherm systems*, Review, Chem. Eng. J. **156** (2010) 2-10.
139. A. Günay, E. Arslankaya, I. Tosun, *Lead removal from aqueous solution by natural and pretreated clinoptilolite: Adsorption equilibrium and kinetics*, J. Hazard. Mater. **146** (2007) 362-371.
140. O. Altın, H. Önder Özbelge, T. Doğou, *Use of General Purpose Adsorption Isotherms for Heavy Metal - Clay Mineral Interactions*, J. Colloid Interface Sci. **198** (1998) 130-140.
141. H. Shahbeig, N. Bagheri, S. A. Ghorbanian, A. Hallajisani, S. Poorkarimi, *A new adsorption isotherm model of aqueous solutions on granular activated carbon*, WJMS **4** (2013) 243-254.
142. M. M. Salarirad, A. Behnamfard, *Modeling of equilibrium data for free cyanide adsorption onto activated carbon by linear and non-linear regression methods*, Proceedings of the International Conference on Environment and Industrial Innovation, X. Li (ed.), Kuala Lumpur/Malaysia (2011) 79-84.
143. A. M. M. Vargas, A. L. Cazetta, M. H. Kunita, T. L. Silva, V. C. Almeida, *Adsorption of methylene blue on activated carbon produced from flamboyant ods (Delonix regia): Study of adsorption isotherms and kinetic models*, Chem. Eng. J. **168** (2011) 722–730.
144. F. Gimbert, N. Morin-Crini, F. Renault, P.-M. Badot, G. Crini, *Adsorption isotherm models for dye removal by cationized starch-based material in a single component system: Error analysis*, J. Hazard. Mater. **157** (2008) 34–46.
145. S. Kundu, A. K. Gupta, *Arsenic adsorption onto iron oxide-coated cement (IOCC): Regression analysis of equilibrium data with several isotherm models and their optimization*, Chem. Eng. J. **122** (2006) 93–106.
146. K. Saltali, A. Sari, M. Aydin, *Removal of ammonium ion from aqueous solution by natural Turkish (Yildizeli) zeolite for environmental quality*, J. Hazard Mater. **141** (2007) 258-263.
147. K. Vijayaraghavan, T. V. N. Padmesh, K. Palanivelu, M. Velan, *Biosorption of nickel(II) ions onto Sargassum wightii: Application of two-parameter and three-parameter isotherm models*, J. Hazard. Mater. B1 **33** (2006) 304–308.

148. G. E. Boyd, A. W. Adamson, L. S. Myers, *The Exchange Adsorption of Ions from Aqueous Solutions by Organic Zeolites. II. Kinetics*, J. Am. Chem. Soc. **69** (1947) 2836.
149. F. Helfferich, *Ion exchange*, Mc Graw-Hill Inc., New York (1962) 250-322.
150. B. Biškup, B. Subotić, *Kinetic analysis of the ex-change processes between sodium ions from zeolite A and cadmium, copper and nickel ions from solutions*, Sep. Purif. Technol. **37** (2004) 17-31.
151. D. Nibou, H. Mekatel, S. Amokrane, M. Barakat, M. Trari, *Adsorption of Zn²⁺ ions onto NaA and NaX zeolites: Kinetic, equilibrium and thermodynamic studies*, J. Hazard. Mater. **173** (2010) 637-646.
152. Y. S. Ho, *Review of second order models for adsorption systems*, J. Hazard. Mater. B1 **36** (2006) 681-689.
153. D. Kumar, J. P. Gaur, *Chemical reaction- and particle diffusion-based kinetic modeling of metal biosorption by a phormidium sp.-dominated cyanobacterial mat*, Bioresourc Technol. **102** (2011) 633-640.
154. M. S. Onyango, H. Matsuda, T. Ogada, *Sorption Kinetics of Arsenic onto iron-Conditioned Zeolite*, J. Chem. Eng. Jpn. **4** (2003) 477-485.
155. K. Vasanth Kumar, *Linear and non-linear regression analysis for the sorption kinetics of methylene blue onto activated carbon*, J. Hazard. Mater. B **137** (2006) 1538-1544.
156. D. Kardag, Y. Koc, M. Turan, M. Ozturak, *A comparative study of linear and non-linear regression analysis for ammonium exchange by clinoptilolite zeolite*, J. Hazard. Mater. **144** (2007) 432- 437.
157. J. U. Kennedy Oubagaranadin, N. Sathyamurthy, Z. V. P. Murthy, *Evaluation of Fuller's earth for the adsorption from aqueous solutions: A comparative study with activated carbon*, J. Hazard. Mater. **142** (2007) 165-174.
158. R. R. Sheha, A. A. El-Zahhar, *Synthesis of some ferromagnetic composite resins and their metal removal characteristic in aqueous solutions*, J. Hazard. Mater. **150** (2008) 795-803.

159. A. Wilczak, T. M. Keinath, *Kinetics of sorption and desorption of copper(II) and lead(II) on activated carbon*, Water Environ. Res. **65** (1993) 238-244.
160. N. Chiron, R. Guilet, E. Deydier, *Adsorption of Cu(II) and Pb(II) onto a grafted silica: isotherms and kinetic models*, Water Res. **37** (2003) 3079-3086.
161. R. Apiratikul, P. Pavasant, *Sorption of Cu²⁺, Cd²⁺, and Pb²⁺ using modified zeolite from coal fly ash*, Chem. Eng. J. **144** (2008) 245-258.
162. A. Özer, G. Akkaya, M. Turabik, *Biosorption of Acid Blue 290 (AB 290) and Acid Blue 324 (AB 324) dyes on Spirogyra rhizopus*, J. Hazard. Mater, B **135** (2006) 355-364.
163. S. R. Sumanjit, R. K. Mahajan, *Equilibrium, kinetics and thermodynamic parameters for adsorptive removal of dye Basic Blue 9 by ground nut shells and Eichhornia*, Arabian J. Chem. (2012) In Press.
164. D. D. Maksim, A. B. Nastasović, A. D. Milutinović-Nikolić, Lj. T. Suručić, Z. P. Sandić, R. V. Hercigonja, A. E. Onija, *Equilibrium and kinetics study on hexavalent chromium adsorption onto diethylene triamine grafted glycidyl methacrylate based copolymers*, J. Hazard. Mater. **209-210** (2012) 99-110.
165. M. Chabani, A. Amrane, A. Bensmaili, *Kinetic modelling of the adsorption of nitrates by ion exchange resin*, Chem. Eng. J. **125** (2006) 111-117.
166. C. Perego, R. Bagatin, M. Tagliabue, R. Vignola, *Zeolites and related mesoporous materials for multi-talented environmental solutions, Review*, Micropor. Mesopor. Mater. **166** (2013) 37-49.
167. P. Misaelides, *Application of natural zeolites in environmental remediation: A short review*, Micropor. Mesopor. Mater. **144** (2011) 15-18.
168. T. Filipan, A. Farkaš, S. Tišma, A. Butorac, Š. Cerjan-Stefanović, *Proizvodnja, svojstva i primjena zeolitnog tufa (Cp) te pripravka "SPS" iz Donjeg Jesenja, Prirodni zeolitni tuf iz Hrvatske u zaštiti okoliša*, T. Filipan, S. Tišma, A. Farkaš (ur.), Institut za međunarodne odnose, Zagreb (2007) 53-77.
169. B. Mihajlović, B. Jovanović, R. Cvijanović, *Zeolit - Mineral budućnosti*, 1st International Conference "Ecological Safety in Post - Modern Environment", Banja Luka, RS, BiH (2009).

170. F. A. Mumpton, *La roca magica: Uses of natural zeolites in agriculture and industry*, Proc. Natl. Acad. Sci. USA **96** (1999) 3463–3470.
171. A. Zorpas, V. J. Inglezajis, *Natural Zeolites: Industrial and Environmental Applications*, Handbook of Zeolites: Structure, Properties, and Applications, T. W. Wong (Ed.), Nova Science Publishers, Inc., New York, Basel, (2009) 23-48.
172. Tehnical buletin, *Zeolite a versatile air pollutant adsorber*, EPA 456/F-98-004, July 1998.
173. M. W. Ackley, S. U. Rege, H. Saxena, *Review Application of natural zeolites in the purification and separation of gases*, Micropor. Mesopor. Mater. **61** (2003) 25–42.
174. N. Q. Feng, G. F. Peng, *Applications of natural zeolite to construction and building materials in China*, Constr. Build. Mater. **19** (2005) 579–584.
175. L. Foglar, M. Šiljeg, *Application of zeolites for removal and microbial degradation of different water pollutants*, Handbook of Zeolites: Structure, Properties, and Applications, T. W. Wong (Ed.), Nova Science Publishers, Inc., New York, Basel, (2009) 417-437.
176. D. Kalló, *Applications of natural zeolites in water and wastewater treatment*, *Reviews in mineralogy and geochemistry*, D. L. Bish, D. W. Ming (eds.), Virginia Polytechnic Institute & State University, Blacksburg 45 (2001) 519-550.
177. Z. Yao, J. Li, H. Xie, C. Yu, *Review on remediation technologies of soil contaminated by heavy metals*, Procedia Environmental Sciences **16** (2012) 722-729.
178. W. Shi, H. Shao, H. Li, M. Shao, S. Du, *Progress in the remediation of hazardous heavy metal-polluted soils by natural zeolite*, J. Hazard. Mater. **170** (2009) 1–6.
179. N. Krešić, S. Vujasinović, I. Matić, *Remedijacija podzemnih voda i geosredine*, Univerzitet u Beogradu, Rudarsko geološki fakultet, Beograd (2006) 123-259.
180. R. S. Bowman, *Applications of surfactant-modified zeolites to environmental remediation*, Micropor. Mesopor. Mater. **61** (2003) 43–56.

181. F. Shariatmadari, *The application of zeolite in poultry production*, World Poultry Sci. J. **64** (2008) 76-84.
182. M. Tomašević-Čanović, *Purification of natural zeolite-clinoptilolite for medical application-Extraction of lead*, J. Serb. Chem. Soc. **70** (2005) 1335–1345.
183. http://media.wix.com/ugd/b11e61_5219810c4ba6bea9116dd95b4cb1cf1b.pdf, (20.10.2013.).
184. G. Cerri, M. de' Gennaro, M. C. Bonferonic, C. Caramella, *Zeolites in biomedical application: Zn-exchanged clinoptilolite-rich rock as active carrier for antibiotics in anti-acne topical therapy*, Appl. Clay Sci. **27** (2004) 141-150.
185. M. Ugrina N. Vukojević Medvidović, A. Daković, *Characterization and environmental application of iron.modified zeolite from the Zlatokop deposit*, Desalin. Water Treat. (2014) In press.
186. I. Voinovitch, J. Debrad-Guedon, J. Louvrier *The analysis of silicates*, Israel Program for Scientific Translations, Jerusalem (1966) 127-129, 359-364.
187. "Complexometric Assay Methods with Triplex", E. Merck (ed.), Darmstadt (1982) 24-25, 55-56.
188. *Voda za piće: Standardne metode za ispitivanje higijenske ispravnosti*, S. Škunca-Milovanović, R. Feliks, B. Đurović, Savezni zavod za zdravstvenu zaštitu, NIP "privredno pregled " Beograd (1990) 169-174, 520-529.
189. H. Jiang, Y. Xu, J. Zhang, L. Zhang, R. Han, *Pseudo second kinetic model for the biosorption of lead onto waste yeast: A comparison of linear and nonlinear methodes and error analysis*, Life Sci. J. **4** (2007) 42-45.
190. T. Mossi, N. A. Rowson, M. J. H. Simmons, *Kinetic studies of the removal of heavy metals from acid mine drainage by natural zeolite*, Int. J. Miner. Process. **101** (2011) 42-49.
191. E. Katsou, S. Malamis, K. J. Haralambous, M. Loizidou, *Use of ultrafiltration membranes and aluminosilicate minerals for nickel removal from industrial wastewater*, J. Membr. Sci. **360** (2010) 234-249.

192. A. Özer, G. Akkaya, M. Turabik, *Biosorption of Acid Blue 290 (AB 290) and Acid Blue 324 (AB 324) dyes on Spirogyra rhizopus*, J. Hazard. Mater. B **135** (2006) 355-364.
193. R. Han, L. Zou, X. Zhao, Y. Xu, F. Xu, Y. Li, Y. Wang, *Characterization and properties of iron oxide-coated zeolite as adsorbent for removal of copper (II) from solution in fixed bed column*, Chem. Eng. J. **149** (2009) 123-131.
194. M. S. Joshi, V. V. Joshi, A. L. Choudhari, M. W. Kasture, *Structural studies of natural heulandite using infrared spectroscopy*, Mater. Chem. Phys. **48** (1997) 160-163.
195. W. Mozgawa, M. Sitarz, M. Rokita, *Spectroscopic studies of different aluminosilicate structures*, J. Mol. Struct. **511-512** (1999) 251-257.
196. U. Schwertmann, R.M. Cornell, *Iron oxides in the Laboratory*, WILEY-VCH, Weinheim, (2000).
197. P. Castaldi, L. Santona, C. Cozza, V. Giuliano, C. Abbruzzese, V. Nastro, P. Melis, *Thermal and spectroscopic studies of zeolites exchanged with metal cations*, J. Mol. Struct. **734** (2005) 99-105.
198. I. Halikia, L. Zoumpoulakis, E. Christodoulou, D. Prattis, *Kinetic study of the thermal decomposition of calcium carbonate by isothermal methods of analysis*, Eur. J. Miner. Process. Environ. Protect. **1** (2001) 89-102.
199. L. Borgnino, M. J. Avena, C. P. De Pauli, *Synthesis and characterization of Fe(III) montmorillonites for phosphate adsorption*, Coll. Surf. A **341** (2009) 46-52.
200. M. Wark, W. Lutz, G. Schulz-Elkoff, A. Dyer, *Quantitative monitoring of side products during high loading of zeolites by heavy metals via pH measurements*, Zeolites, **13** (1993) 658-662.
201. A. Filippidis, A. Godelitsas, D. Charistos, P. Misaelides, A. Kassoli-Fournaraki, *The chemical behavior of natural zeolites in aqueous environments: Interactions between low-silica zeolites and 1M NaCl solutions of different initial pH-values*, Appl. Clay Sci. **11** (1996) 199-209.
202. E. Dumitriu, C. Cobzaru, V. Huela, A. Rotariu, S. Oprea, *Dealuminated natural zeolites for application in catalytic processes with formation of C-C bonds. 1.*

- Modification of the natural clinoptilolite by dealumination*, Rev. Chim. (Bucuresti) **60** (2009) 297-300.
203. B. M. Babić, S. K. Milonjić, M. J. Polovina, S. Čupić, B. V. Kaludjerović, *Adsorption of zinc, cadmium and mercury ions from aqueous solutions on an activated carbon cloth*, Carbon **40** (2002) 1109-1115.
204. M. Minceva, R. Fajgar, L. Markovska, V. Meshko, *Comparative Study of Zn²⁺, Cd²⁺, and Pb²⁺, Removal From Water Solution Using Natural Clinoptilolitic Zeolite and Commercial Granulated Activated Carbon. Equilibrium of Adsorption*, Sep. Sci. Technol. **43** (2008) 2117-2143.
205. T. W. Chang, M. K. Wang, *Assesment of sorbent/water ratio effect on adsorption using dimensional analysis and batch experiments*, Chemosphere **48** 419-426.

8. PRILOZI

8.1. Lista simbola

| | |
|--------------------------|--|
| a | eksponent Toth-ove izoterme |
| b | konstanta Temkin-ove izoterme, kJ/mol |
| c_d | koncentracija desorbiranih metalnih iona, mmol/l |
| c_e | ravnotežna koncentracija metalnih iona u otopini, mmol/l |
| c_f | koncentracija metalnih iona u laminarnom filmu, mmol |
| c_o | početna koncentracija metalnih iona u otopini, mmol/l |
| c_t | koncentracija metalnih iona u otopini u vremenu t, mmol/l |
| $c_{z,o}$ | početna koncentracija metalnih iona u zeolitu, mmol/l |
| c_z | koncentracija metalnih iona u zeolitu, mmol/l |
| d_p | promjer čestice, cm |
| B_1 i B_2 | koncentracija vezanog metalnog iona na zeolitu u brzom i sporom stupnju adsorpcije, mmol/l |
| D_f | koeficijent difuzije metalnih iona kroz laminarni film, cm^2/min |
| D_i | koeficijent difuzije kroz česticu, cm^2/min |
| E | srednja slobodna energija adsorpcije, kJ/mol |
| F | q_t/q_e - udio maksimalno izmijenjene količine metalnih iona |
| h | početna brzina sorpcije, mmol/min g |
| i | broj eksperimentalnih točaka, - |
| I | odsječak na osi y proporcionalan debljini laminarnog sloja, mmol/g |
| I^{m+} | izmjenjivi kationi naboja m, - |
| $(I^{m+})_{\text{aq}}^m$ | aktivitet I^{m+} u otopini |
| $(I^{m+})_Z^n$ | aktivitet I^{m+} u zeolitu |
| $[I^{m+}]_{\text{aq}}^n$ | koncentracija I^{m+} u otopini, mmol/l |
| $[I^{m+}]_Z^n$ | koncentracija I^{m+} u zeolitu, mmol/l |
| j | gustoća toka metalnih iona, $\text{mol}/\text{cm}^2 \text{ s}$ |
| k_1 | konstanta brzine reakcije pseudo prvog reda, 1/min |
| k_2 | konstanta brzine reakcije pseudo drugog reda, g/mmol min |
| k_b | Bangham-ova konstanta, 1/g |

| | |
|--------------------|---|
| k_{fd} | konstanta brzine difuzije kroz laminarni film, 1/min |
| k_{WM} | Weber-Morrisova konstanta brzine difuzije kroz česticu, mmol/g min ^{1/2} |
| K_a | termodinamička konstanta ravnotežne |
| K'_c | koncentracijska konstanta ravnoteže, - |
| K_D | konstanta Dubinin-Radushkevich-ove izoterme, mol ² /kJ ² |
| K_{B1} | parametar brzog stupnja adsorpcije, 1/min |
| K_{B2} | parametar sporog stupnja adsorpcije, 1/min |
| K_F | konstanta Freundlich-ove izoterme |
| K_H | konstanta Hill-ove izoterme |
| K_L | konstanta Langmuir-ove izoterme, l/mmol |
| K_S | Sipsova konstanta odnosi se na energiju adsorpcije, l/g |
| K_t | konstantna Toth-ove izoterme, mmol/g |
| K_T | konstanta Temkin-ove izoterme, l/g |
| Me^{n+} | metalni kation naboja n |
| $(Me^{n+})_{aq}^m$ | aktivitet Me^{n+} u otopini |
| $(Me^{n+})_Z^m$ | aktivitet Me^{n+} u zeolitu |
| $[Me^{n+}]_Z^m$ | koncentracija Me^{n+} u zeolitu, mmol/l |
| $[Me^{n+}]_{aq}^m$ | koncentracija Me^{n+} u otopini, mmol/l |
| m | masa zeolita, g |
| m_e | ukupna količina vezanih iona, mmol |
| m_z | masa zeolita po volumenu V, g/l |
| n_F | konstanta Freundlich-ove izoterme |
| n_H | konstanta Hill-ove izoterme |
| q | ukupna količina metalnih iona na zeolitu izračunata iz modela, mmol/g |
| q_d | količina desorbiranih metalnih iona po gramu zeolita, mmol/g |
| q_e | ravnotežna količina metalnih iona na zeolitu određena eksperimentom, mmol/g |
| q_{isk} | iskoristivi kapacitet, mmol/g |
| q_{max} | maksimalni kapacitet zeolita, mg/g |
| q_t | količina metalnih iona na zeolitu u vremenu t, mmol/g |
| r | ukupna početna brzina procesa, mmol/min g |

| | |
|-----------------|---|
| r_1 | početna brzina brzog stupnja procesa, mmol/min g |
| r_2 | početna brzina sporog stupnja procesa, mmol/min g |
| r_f | radijus čestice zeolita okružene filmom otopine, cm |
| r_p | radijus čestice zeolita, cm |
| r^2 | nelinearni koeficijent korelacije |
| R | opća plinska konstanta, 8,314 kJ/mol K |
| R^2 | linearni koeficijent korelacije |
| RC | relativni koeficijent, % |
| R_L | faktor separacije, - |
| RMSE | srednja kvadratna pogreška, - |
| s | debljina laminarnog filma, cm |
| S | atomi Si, Al ili Fe |
| S/L | omjer zeolit/otopina (<i>engl. solid/liquid</i>), g/l |
| t | vrijeme, min |
| T | temperatura, K |
| V | volumen otopine, l |
| w | broj molekula vode |
| x+y | broj tetraedara po kristalografskoj jediničnoj ćeliji |
| x/y | omjer Si/Al |
| x | vrijednost dobivena eksperimentom |
| \bar{x} | srednja vrijednost dobivena eksperimentom |
| y | vrijednost izračunata iz modela |
| \bar{y}_{exp} | srednja vrijednost izračunata iz modela |
| Z | matrica zeolita |

Grčki simboli

| | |
|-----------------|---|
| α_b | Bangham-ov koeficijent |
| α_c | ravnotežni stupanj vezivanja, % |
| α_d | ravnotežni stupanj desorpcije, % |
| β | eksponent Sipsove izoterme |
| ε | Polanyi-jev potencijal |
| γ_e | ravnotežna masena koncentracija metalnih iona u otopini, mg/l |
| γ_o | početna masena koncentracija metalnih iona u otopini, mg/l |
| κ | raspodjela metalnog iona u stanju ravnoteže na zeolitu i u otopini, - |
| χ^2 - test | Hi-kvadrat test, - |

8.2. Životopis

Marin Ugrina rođen je 13. svibnja 1984. u Šibeniku. Ak. god. 2003./04. upisao je studij kemijske tehnologije, smjer kemijsko-tehnološki procesi na Kemijsko-tehnološkom fakultetu Sveučilišta u Splitu. Diplomirao je u svibnju 2008. stekavši naziv diplomirani inženjer kemijske tehnologije, smjer korozija i zaštita u pomorstvu. U ak. god. 2006./07. dobio je Fakultetsku nagradu Kemijsko-tehnološkog fakulteta Sveučilišta u Splitu za izvanredne postignute rezultate. Od 1. travnja 2009. zaposlen je na Kemijsko-tehnološkom fakultetu Sveučilišta u Splitu kao znanstveni novak u Zavodu za inženjerstvo okoliša na znanstveno-istraživačkom projektu "Prirodni zeoliti u zaštiti voda". Iste godine na istom Fakultetu upisao je poslijediplomski doktorski studij "Kemijsko inženjerstvo u razvoju materijala i zaštiti okoliša" smjer zaštita okoliša. Bio je suradnik na međunarodnom bilateralnom hrvatsko-srpskom projektu "Development of new Fe(III) modified natural zeolite for environmental application" u sklopu kojeg je u svibnju 2010. boravio na Institutu za tehnologiju nuklearnih i drugih mineralnih sirovina u Beogradu, Srbija. U ožujku 2011. boravio je u istraživačkom laboratoriju Schaefer Kalk GmbH & Co KG, Diez, Savezna Republika Njemačka gdje se upoznao s radom na uređajima za SEM-EDXS, XRD, FTIR, TG-DTA i BET analize. U okviru Erasmus programa u veljači 2013. boravio je na AGH University of Science and Technology, Krakow, Poljska, gdje se upoznao s metodama određivanja Hg u vodenim uzorcima primjenom Automated Mercury Analyzer MA-2. Bio je član organizacijskog odbora međunarodnog simpozija "3rd Croatian-Slovenian Symposium on Zeolites" koji se održao 2010. u Trogiru, Hrvatska, te "9th International Conference on the Occurrence, Properties, and Utilization of Natural Zeolites - Zeolite 2014" koji se održao 2014. u Beogradu, Srbija.

Koautor je tri 3 znanstvena rada u časopisima kojeg indeksira CC, od kojih je jedan prihvaćen za objavljivanje, te 14 radova u zbornicima radova s međunarodnih znanstvenih skupova. Također je objavio 6 sažetaka u zbornicima sažetaka s četiri međunarodna skupa i 1 sažetak u zborniku sažetaka s domaćeg skupa. Sudjeluje u nastavi kao voditelj vježbi iz kolegija *Kemija I*, *Tehnologija vode*, *Voda u industriji*, *Industrija i okoliš*, te *Fizikalna kemija*. Također je pomagao pri izradi 18 završnih i diplomskih radova.

Član je Hrvatskog kemijskog društva (HKD), Hrvatske zeolitne udruge (HZU) te Udruge bivših studenata i prijatelja KTF-a (ALUMNI).

Također djeluje na području crkvene glazbe kao titularni orguljaš katedrale sv. Lovre u Trogiru, a od 2012. djeluje i kao katedralni *regens chori* i zborovođa prvostolnog mješovitog zbora Cantores Sancti Laurentii katedrale sv. Lovre u Trogiru.