# Sorpcija Hg(II) na prirodni i Fe(III) - modificirani zeolit - utjecaj omjera kruto/tekuće

**Barišić, Ivona**

**Undergraduate thesis / Završni rad**

**2021**

*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:167:045882

*Rights / Prava:* In copyright / Zaštićeno autorskim pravom.

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

*Repository / Repozitorij:*

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

zir.nsk.hr

UNIVERSITY OF SPLIT

dabar

DIGITALNI AKADEMSKI ARHIVI I REPOZITORIJI

**SVEUČILIŠTE U SPLITU**
**KEMIJSKO-TEHNOLOŠKI FAKULTET**

# SORPCIJA Hg(II) NA PRIRODNI i Fe(III)-MODIFICIRANI ZEOLIT – UTJECAJ OMJERA KRUTO/TEKUĆE

**ZAVRŠNI RAD**

**IVONA BARIŠIĆ**
**Matični broj: 1230**

**Split, rujan 2021.**

**SVEUČILIŠTE U SPLITU**
**KEMIJSKO-TEHNOLOŠKI FAKULTET**
**PREDDIPLOMSKI STUDIJ KEMIJSKE TEHNOLOGIJE**
**ZAŠTITA OKOLIŠA**

# SORPCIJA Hg(II) NA PRIRODNI I Fe(III)-MODIFICIRANI ZEOLIT – UTJECAJ OMJERA KRUTO/TEKUĆE

**ZAVRŠNI RAD**

**IVONA BARIŠIĆ**
**Matični broj: 1230**

**Split, rujan 2021.**

**UNIVERSITY OF SPLIT**
**FACULTY OF CHEMISTRY AND TECHNOLOGY**
**UNDERGRADUATE STUDY OF CHEMICAL TECHNOLOGY**
**ENVIRONMENTAL PROTECTION**

# Hg(II) SORPTION ONTO NATURAL AND Fe(III)-MODIFIED ZEOLITE - EFFECT OF SOLID/LIQUID RATIO

**BACHELOR THESIS**

**IVONA BARIŠIĆ**
**Parent number: 1230**

**Split, September 2021**

**TEMELJNA DOKUMENTACIJSKA KARTICA**

**ZAVRŠNI RAD**

**Sveučilište u Splitu**

**Kemijsko-tehnološki fakultet u Splitu**

**Preddiplomski studij Kemijske tehnologije, smjer:** Zaštita okoliša

**Znanstveno područje:** Tehničke znanosti

**Znanstveno polje:** Kemijsko inženjerstvo

**Tema rada** je prihvaćena na 6. sjednici Fakultetskog vijeća Kemijsko-tehnološkog fakulteta od 15. prosinca 2020.

**Mentor:** Doc. dr. sc. Marin Ugrina

# SORPCIJA Hg(II) NA PRIRODNI I Fe(III)-MODIFICIRANI ZEOLIT – UTJECAJ OMJERA KRUTO/TEKUĆE

Ivona Barišić, broj indeksa 1230

**Sažetak:** Utjecaj omjera kruto tekuće, S/L na sorpciju Hg(II) iz vodene otopine ispitan je na prirodnom i Fe(III)-modificiranom zeolitu. Sorpcija je provedena pri optimalnom $pH_o$=1,98 te S/L = 2 – 80 g/L na prirodnom zeolitu i S/L = 2 – 36 g/L na Fe(III)-modificiranom zeolitu. Rezultati su pokazali da je optimalno S/L područje za sorpciju Hg(II) ≤ 30 g/L za prirodni zeolit te ≤ 14 g/L za Fe(III)-modificirani zeolit. Ravnotežne koncentracije Hg(II) i količine sorbirane Hg(II) na uzorcima zeolita smanjuju se porastom S/L omjera. Maksimalna učinkovitost sorpcije od 73,92% postignuta je pri S/L = 30 g/L na prirodnom zeolitu te 86,45% na Fe(III)-modificiranom zeolitu pri S/L = 14 g/L što ga izdvaja boljim sorbentom za sorpciju Hg(II).

**Ključne riječi:** prirodni zeolit, Fe(III)-modificirani zeolit, S/L omjer, živa, sorpcija

**Rad sadrži:** 39 stranica, 20 slika, 3 tablice, 42 literaturne reference
**Jezik izvornika:** hrvatski
**Sastav Povjerenstva za obranu:**

1. Doc. dr. sc. Ivona Nuić - član, predsjednik
2. Izv. prof. dr. sc. Damir Barbir - član
3. Doc. dr. sc. Marin Ugrina - član, mentor

**Datum obrane:** 21. rujna 2021.

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

**BASIC DOCUMENTATION CARD**

**BACHELOR THESIS**

**University of Split**

**Faculty of Chemistry and Technology in Split**

**Undergraduate Study of Chemical Technology, orientation:** Environmental Protection

**Scientific area:** Technical Sciences

**Scientific field:** Chemical Engineering

**Thesis subject** was approved by Faculty Council of Faculty of Chemistry and Technology, session No. 6 on December 15th 2020

**Mentor:** PhD Marin Ugrina, Assistant Professor

# Hg(II) SORPTION ONTO NATURAL AND Fe(III)-MODIFIED ZEOLITE - EFFECT OF SOLID/LIQUID RATIO

Ivona Barišić, indeks number 1230

**Abstract:** The effect of the solid-liquid, S/L ratio on the sorption of Hg(II) from aqueous solution was investigated on natural and Fe(III)-modified zeolite. Sorption was performed at optimal $pH_o$ = 1.98 and S/L = 2 - 80 g/L onto natural zeolite and S/L = 2 - 36 g/L onto Fe(III)-modified zeolite. The results showed that the optimal S/L range for Hg(II) sorption is ≤ 30 g/L for natural zeolite and ≤ 14 g/L for Fe(III)-modified zeolite. Equilibrium concentrations of Hg(II) and the amount of sorbed Hg(II) on zeolite samples decreases with increasing in S/L ratio. The maximum sorption efficiency of 73,92% was achieved at S/L = 30 g/L for natural zeolite and 86.45% for Fe(III)-modified zeolite at S/L = 14 g/L, which highlights Fe(III)-modified zeolite as the better sorbent for Hg (II) sorption.

**Keywords:** natural zeolite, Fe(III)-modified zeolite, S/L ratio, mercury, sorption

**Thesis contains:** 39 pages, 20 figures, 3 tables, 42 references
**Original in:** Croatian
**Defence committee:**

1. PhD Ivona Nuić, Assistant Professor - member, chair person
2. PhD Damir Barbir, Associate Professor - member
3. PhD Marin Ugrina, Assistant Professor - member, supervisor

**Defence date:** September 21th 2021

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

*Završni rad je izrađen u Zavodu za inženjerstvo okoliša, Kemijsko-tehnološkog fakulteta u Splitu pod mentorstvom doc. dr. sc. Marina Ugrine u razdoblju od veljače 2021. do srpnja 2021. godine.*

Završni rad je izveden u sklopu međunarodnog bilateralnog hrvatsko-slovenskog znanstvenoistraživačkog projekta *''Natural modified sorbents as materials for remediation of mercury contaminated environment"* 2020. – 2023. koji financira Ministarstvo znanosti i obrazovanja Republike Hrvatske i Slovenska istraživačka agencija u okviru istraživačkog programa Groundwater and Geochemistry (P1-0020).

*Zahvaljujem se mentoru doc. dr. sc. Marinu Ugrini na uloženom trudu, korisnim savjetima i strpljenju pri izradi ovog završnog rada.*

*Također se zahvaljujem svojoj obitelji i prijateljima koji su mi pružili podršku tijekom studiranja.*

*Ivona*

**ZADATAK**

1. Pripraviti uzorak prirodnog zeolita.

2. Pripraviti vodenu otopinu Hg(II) početne koncentracije 4,056 mmol/L.

3. Provesti šaržni postupak sorpcije Hg(II) iz vodene otopine na prirodnom i i Fe(III)-modificiranom zeolitu pri različitim omjerima kruto/tekuće.

4. Ravnotežne koncentracije Hg(II) odrediti metodom atomske apsorpcijske spektroskopije.

5. Na temelju dobivenih rezultata izvesti zaključke o mogućnosti primjene prirodnog i Fe(III)-modificiranog zeolita u obradi voda onečišćenih živom.

**SAŽETAK**

Utjecaj omjera kruto tekuće, S/L na sorpciju Hg(II) iz vodene otopine ispitan je na prirodnom i Fe(III)-modificiranom zeolitu. Sorpcija je provedena pri optimalnom $pH_o$=1,98 te S/L = 2 – 80 g/L na prirodnom zeolitu i S/L = 2 – 36 g/L na Fe(III)-modificiranom zeolitu. Rezultati su pokazali da je optimalno S/L područje za sorpciju Hg(II) ≤ 30 g/L za prirodni zeolit te ≤ 14 g/L za Fe(III)-modificirani zeolit. Ravnotežne koncentracije Hg(II) i količine sorbirane Hg(II) na uzorcima zeolita smanjuju se porastom S/L omjera. Maksimalna učinkovitost sorpcije od 73,92% postignuta je pri S/L = 30 g/L na prirodnom zeolitu te 86,45% na Fe(III)-modificiranom zeolitu pri S/L = 14 g/L što ga izdvaja boljim sorbentom za sorpciju Hg(II).

**Ključne riječi:** prirodni zeolit, Fe(III)-modificirani zeolit, S/L omjer, živa, sorpcija

**ABSTRACT**

The effect of the solid-liquid, S/L ratio on the sorption of Hg(II) from aqueous solution was investigated on natural and Fe(III)-modified zeolite. Sorption was performed at optimal $pH_o$ = 1.98 and S/L = 2 - 80 g/L onto natural zeolite and S/L = 2 - 36 g/L onto Fe(III)-modified zeolite. The results showed that the optimal S/L range for Hg(II) sorption is ≤ 30 g/L for natural zeolite and ≤ 14 g/L for Fe(III)-modified zeolite. Equilibrium concentrations of Hg(II) and the amount of sorbed Hg(II) on zeolite samples decreases with increasing in S/L ratio. The maximum sorption efficiency of 73,92% was achieved at S/L = 30 g/L for natural zeolite and 86.45% for Fe(III)-modified zeolite at S/L = 14 g/L, which highlights Fe(III)-modified zeolite as the better sorbent for Hg (II) sorption.

**Keywords**: natural zeolite, Fe(III)-modified zeolite, S/L ratio, mercury, sorption

**SADRŽAJ**

**UVOD** ..... 1

**1. OPĆI DIO** ..... 2

1.1. Živa ..... 3

1.1.1. Fizikalna svojstva žive ..... 3

1.1.2. Kemijska svojstva žive ..... 4

1.1.3. Fiziološka svojstva žive ..... 5

1.1.4. Spojevi žive ..... 5

1.2. Izvori žive u okolišu ..... 6

1.2.1. Najvažnija nalazišta žive ..... 9

1.2.2. Živa u okolišu i njezin utjecaj na čovjeka ..... 11

1.2.3. Postupci uklanjanja žive ..... 13

1.3. Zeoliti ..... 15

1.3.1. Struktura zeolita ..... 16

1.3.1.1. Prirodni zeolit klinoptilolit ..... 18

1.3.2. Primjena i svojstva prirodnih zeolita ..... 19

1.3.3. Kemijska modifikacija prirodnih zeolita ..... 20

**2. EKSPERIMENTALNI DIO** ..... 22

2.1. Priprava uzoraka i kemikalija ..... 23

2.1.1. Priprava uzorka prirodnog zeolita ..... 23

2.1.2. Priprava uzorka Fe(III)-modificiranog zeolita ..... 23

2.1.3. Priprava vodene otopine Hg(II) ..... 24

2.1.4. Priprava vodenih otopina Hg(II) različitih početnih $pH_o$ vrijednosti ..... 25

2.2. Sorpcija Hg(II) iz vodenih otopina pri različitim omjerima kruto/tekuće na prirodnom i Fe(III)-modificiranom zeolitu ..... 25

**3. REZULTATI** ..... 26

**4. RASPRAVA** ..... 28

4.1. Teorijsko određivanje optimalnog pH za sorpciju Hg(II) na uzorcima zeolita 29

4.2. Analiza rezultata utjecaja S/L omjera na sorpciju Hg(II) na uzorcima zeolita 31

**5. ZAKLJUČAK** ..... 34

**6. LITERATURA** ..... 36

# UVOD

Antropogeni izvori emisija žive predstavljaju ozbiljan problem zbog postojanosti žive u okolišu te sklonosti abiotičkoj i biotičkoj metilaciji. Zbog bioakumulacije i biomagnifikacije kroz hranidbeni lanac, živa predstavlja prijetnju cijelom živom svijetu, posebice čovjeku, zbog izuzetne toksičnosti. Rudarenje i prerada živinih ruda najznačajniji su antropogeni izvori, tim više ako se provode na neadekvatan način. Tada dolazi do isparavanja žive u atmosferu, potom depozicije na tlo, a zatim ispiranjem tla i u vodne sustave pa sve do sedimenta. Transport žive od izvora onečišćenja na okolna i udaljenija područja okoliša je vrlo brz, a posljedice su dugotrajne. Od glavnog interesa je pokušati spriječiti emisiju žive s postojećih kontaminiranih područja, a ponajprije proces metilacije budući da je dobro poznato da je neurotoksin metil-živa najtoksičniji oblik žive. Najjednostavniji način je *in situ* remedijacija onečišćenog tla primjenom adekvatnog sorbenta koji se mora odlikovati sposobnošću sorpcije žive, stabilnošću zadržavanja žive u svojoj strukturi te relativno niskom cijenom i visokom dostupnošću. Danas se provode sinteze i modifikacije novih sorbenata za specifična onečišćenja poput aktivnog ugljena. Međutim, kako aktivni ugljen nije biokompatibilan s okolišem te je cijena njegove proizvodnje izuzetno visoka, izdvajaju se prirodni materijali poput prirodnih zeolita. Za *in situ* remedijaciju su zeolitni minerali pogodni budući da posjeduju sva gore navedena svojstva, a tim više jer ne unose dodatna onečišćenja u okoliš. Također za *in situ* remedijaciju je bitno pronaći optimalnu dozu zeolita u cilju minimizacije troškova.

Stoga će se u ovom radu ispitati utjecaj omjera kruto/tekuće na sposobnost sorpcije Hg(II) iz vodene otopine na prirodnom i Fe(III)-modificiranom zeolitu.

# 1. OPĆI DIO

## 1.1. Živa

Živa (lat. *Hydrargyrum*, Hg), poznata i kao tekuće srebro, je srebrno bijela sjajna metalna tekućina (slika 1.1.). Pripada 12. skupini periodnog sustava elemenata, atomskog broja 80 i relativne atomske mase 200,59[1].



**Slika 1.1.** Elementarna živa[1].

Elektronska konfiguracija atoma žive je [Xe] $4f^{14}5d^{10}6s^2$. Najteža je tekućina, otapa mnoge metale stvarajući legure, amalgame. U većini spojeva je jednovalentna ili dvovalentna. U prirodi se pojavljuje samorodna, no tvori i veliki broj spojeva. Po zastupljenosti među kemijskim elementima u Zemljinoj kori, s prosječnim udjelom od 0,083 ppm, nalazi se na 65. mjestu. Elementarna živa pri sobnoj temperaturi je jedini tekući i hlapljivi metal velike površinske napetosti[1].

### 1.1.1. Fizikalna svojstva žive

Fizikalna i toplinska svojstva žive prikazana su u tablici 1.1. Električna otpornost žive je veća nego svih metala osim bizmuta. Topljivost u vodi se povećava prisutnošću zraka. Živine pare su bezbojne i monoatomne, iako nisu električni vodljive, u blizini jakog električnog polja ioniziraju i živa postaje vodljiva, a živini atomi se pobuđuju te emitiraju ultraljubičasto zračenje karakteristične valne duljine. Živa u čvrstom stanju je svjetlija od tekuće, nalikuje više kositru nego srebru. Lako se deformira pod tlakom, a lom joj je zrnat[1].

**Tablica 1.1.** Fizikalna i toplinska svojstva žive[2].

| Fizikalna svojstva | |
|---|---|
| Gustoća, g/dm$^3$ | 13546 |
| Molarni volumen, cm$^3$/mol | 14,81 |
| Električna otpornost, μΩcm | 95,8 |
| Toplinska svojstva | |
| Toplinska vodljivost, W/mK | 8,34 |
| Temperatura taljenja, °C | -38,83 |
| Temperatura vrenja, °C | 356,73 |
| Toplina taljenja, kJ/mol | 2,331 |
| Toplina isparavanja, kJ/mol | 59,11 |
| Toplina atomiziranja, kJ/mol | 64,463 |

### 1.1.2. Kemijska svojstva žive

Kemijska svojstva su određena elektronima zadnje i predzadnje ljuske. Od metala u svojoj skupini jedina tvori dva niza spojeva, s oksidacijskim brojevima +1 i +2. Živa se otapa samo u oksidirajućim kiselinama, poput dušične (koncentrirana i razrijeđena) i sumporne (koncentrirana i vruća)[1].

Vruća razrijeđena dušična kiselina, oksidira živu do stupnja oksidacije +1, uz višak žive:[1]

$$6Hg(l) + 8H^+ + 2NO_3^- \rightarrow 3Hg_2^{2+} + 2NO(g) + 4H_2O \quad (1\text{-}1)$$

Koncentrirana dušična kiselina, oksidira živu do stupnja oksidacije +2, uz višak kiseline:

$$Hg(l) + 4H^+ + 2NO_3^- \rightarrow Hg^{2+} + 2NO_2(g) + 2H_2O \quad (1\text{-}2)$$

Vruća koncentrirana sumporna kiselina oksidira živu do stupnja oksidacije +1, ako je živa u suvišku:

$$2Hg(l) + 2H^+ + 2HSO_4^- \rightarrow Hg_2SO_4(s) + SO_2(g) + 2H_2O \quad (1\text{-}3)$$

Uz višak kiseline, oksidacija ide do žive(II):

$$Hg(l) + 3H^+ + HSO_4^- \rightarrow Hg^{2+} + SO_2 + 2H_2 \quad (1\text{-}4)$$

### 1.1.3. Fiziološka svojstva žive

U elementarnom stanju živa je otrovna u obliku vrlo sitnih kapljica ili pare. Gutanje tekuće elementarne žive nije opasno za zdravlje, za razliku od udisanja para. Živine pare se mogu apsorbirati u plućima zbog čega koncentracija žive u zraku ne smije prelaziti 0,1 $mg/m^3$ zraka. Mogu izazvati trovanje koje se u početku očituje kao lagano krvarenje zubnog mesa, a kasnije se pojavljuju problemi s pamćenjem, smetnje u probavi, glavobolje te na kraju teška oštećenja živčanog sustava. U čovjekovu organizmu, oko 80% inhaliranih živinih para apsorbira se respiratornim sustavom i njime dalje preko cirkulatornog sustava distribuira tijelom. Živini spojevi topljivi u vodi su vrlo otrovni za razliku od netopljivih. Merkurijalizam, odnosno trovanje živom, je kronična, profesionalna bolest, koja nastaje zbog trajne izloženosti živinim parama ili živinim spojevima. Neki organoživini spojevi, osobito hlapljivi ili lako topljivi u vodi ili masti nadražuju kožu i uzrokuju pojavu mjehurića, gubitak pamćenja, grčeve, oduzetost i smrt. Molekule bjelančevina u organizmu živu vežu preko tiolne skupine (-SH). Nakon trovanja, živa se u početku prilično brzo izlučuje urinom iz organizma, a potom sve sporije[1].

### 1.1.4. Spojevi žive

Spojevi žive se, osim prema oksidacijskom stanju, mogu podijeliti prema vrsti na:

- anorganske
- organske.

**Anorganski** spojevi uključuju živin(II) sulfid (HgS), živin(II) oksid (HgO), živin(II) klorid ($HgCl_2$) i nazivaju se živinim solima. Mnogi anorganski spojevi se nalaze u obliku bijelih kristalića, osim HgO, koji je crn ili crven kada je pod djelovanjem svjetla. Određene živine soli, kao što je $HgCl_2$, su dovoljno hlapljive da odlaze kao plinovi u atmosferu[1].

**Organski** živini spojevi nastaju kada živa reagira s ugljikom. Neki od tih spojeva su dimetilživa ($(CH_3)_2Hg$), metil živa ($CH_3Hg^+$), fenil živa ($C_6H_5Hg^+$) i etil živa ($C_2H_5Hg^+$), a u okolišu je najzastupljenija metil živa[1].

Određeni prirodni procesi u okolišu i mikroorganizmi mogu kemijski transformirati živu iz elementarne žive u druge oblike. Toksičnost organskih spojeva žive veća je u odnosu na toksičnost anorganskih živinih spojeva. Živini spojevi u oksidacijskom stanju (+l) manje su toksični od živinih (+2) spojeva, jer su slabije topljivi[1].

**Živin(II) klorid** ($HgCl_2$) je anorganski živin spoj, poznat kao sublimat, a dobiva se reakcijom žive s klorom u suvišku ili zagrijavanjem živina(II) sulfata s natrijevim kloridom. Gustoća mu iznosi 5,44 g/cm$^3$, a tali se pri temperaturi 277 °C. Živin(II) klorid je linearna troatomna molekula (Cl-Hg-Cl). Upotrebljava se kao katalizator u sintezi drugih živinih spojeva te u tvorbi živinih amalgama s metalima kao što je aluminij[1].

**Metil živa** je snažan neurotoksin i najtoksičniji oblik žive. Lipofilna svojstva metil žive kao i sposobnost vezanja za proteine povećava njenu bioakumulaciju u organizmima. Metil živa je u vodenom okolišu prvenstveno prisutna u ribama i morskim sisavcima te su oni glavni izvor metil žive u ljudskom organizmu. Visoke koncentracije su pronađene u velikim ribama kao što su morski psi, velike tune, sabljarke, morskim sisavcima, tuljanima i kitovima te u riječnim ribama[1].

**Dimetilživa** je organski spoj žive, bezbojna, zapaljiva tekućina te snažan neurotoksin. Molekula spoja ima linearnu strukturu. Ukoliko je prolivena i najmanja količina ovog spoja može osloboditi toksičnu koncentraciju pare, a apsorpcija 0,001 mL dimetilžive predstavlja fatalnu dozu. Simptomi trovanja se mogu pojaviti ponekad i prekasno da bi se moglo pravilno liječiti. Prelazi lako iz krvi u moždane membrane gdje se može akumulirati jer se vrlo teško uklanja iz organizma, a razlog tomu je liofilnost i stvaranje kompleksa s cisteinom[1].

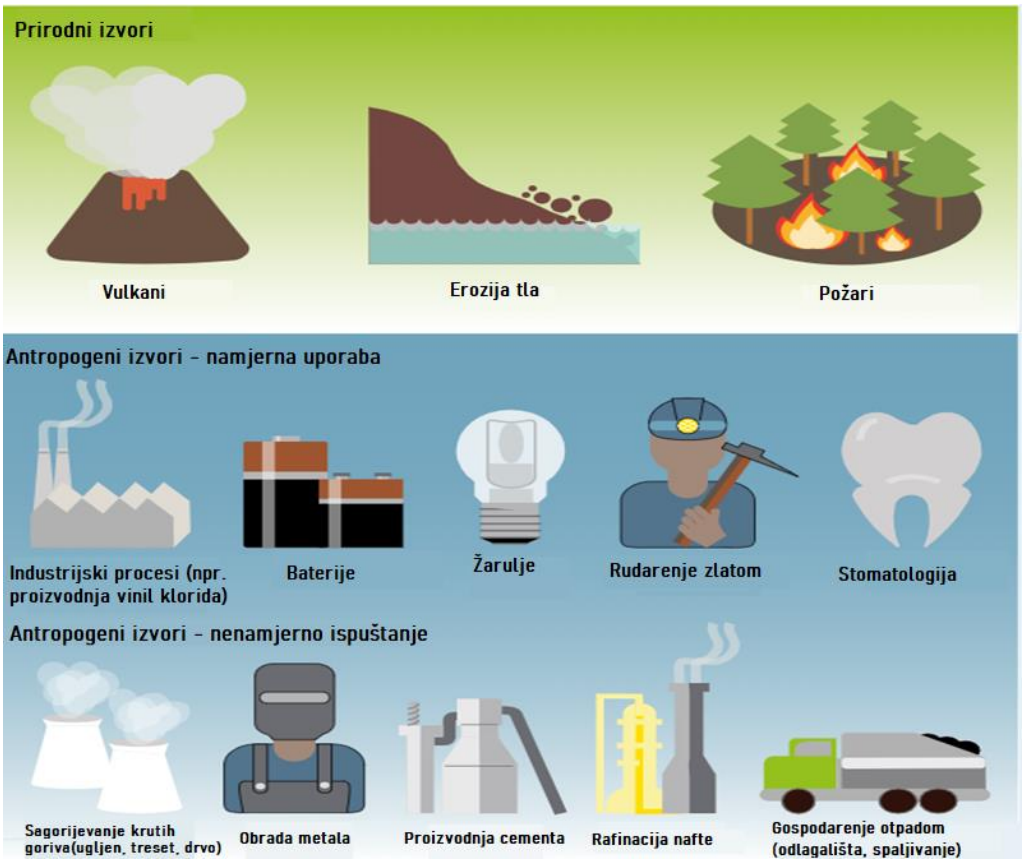
## 1.2. Izvori žive u okolišu

Oko 30% godišnjih emisija žive u zrak dolazi iz antropogenih izvora, a 10% iz prirodnih izvora. Ostatak dolazi od ponovnih emisija prethodno oslobođene žive koja se desetljećima i stoljećima akumulirala u tlu i oceanima[3].

*Prirodni izvori* žive su rezultat vulkanskih erupcija, erozija tla i bakterijske razgradnje organskih živinih spojeva[1].

*Antropogeni izvori* žive obuhvaćaju izgaranje fosilnih goriva, preradu nafte, plinove i otpad nuklearnih reaktora, medicinski otpad, odlaganje baterija i lampi. Na

globalnom je planu vađenje zlata najveći izvor antropogenih emisija, kao i izgaranje ugljena. Ostali veći izvori emisija su proizvodnja cementa i obrada metala[1,4]. Na slici 1.2. su prikazani glavni izvori emisija žive.




**Slika 1.2.** Glavni potencijalni izvori emisija žive na globalnoj razini[4].

Glavni problem žive bila je njena široka uporaba i to najviše u industrijskoj proizvodnji. Živa se upotrebljava u elektrokemiji, elektrotehnici i kemijskoj industriji, kao sastavni dio laboratorija i mjernih instrumenata. Sa živom se pune termometri (slika 1.3.a), barometri, tlakomjeri, baterije ili se izrađuju svjetiljke koje isijavaju svjetlost bogatu ultraljubičastim zrakama. Legirana s drugim metalima kao amalgam koristi se u stomatologiji (slika 1.3.b). Također, važan izvor zagađenja živom je njena uporaba u poljoprivredi primjenom fungicida i pesticida[1,2].



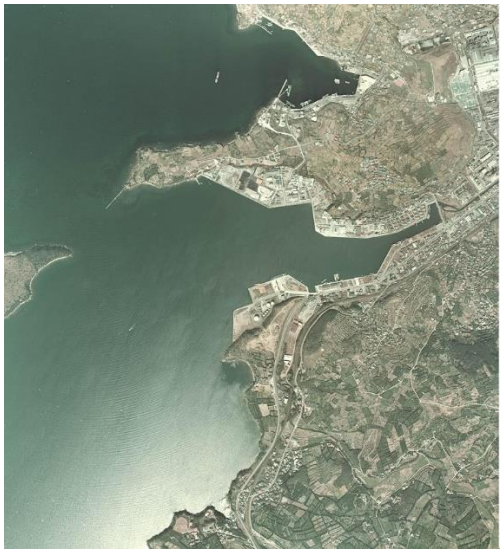


a) b)

**Slika 1.3.** a) Termometar, b) amalgamske ispune[5,6].

Poznata su dva slučaja trovanja živinim spojevima u prošlosti, odnosno dva ekološka incidenta.

*Zaljev Minamata* (slika 1.4.) u Japanu je poznat po velikom onečišćenju metil živom pedesetih godina 20. stoljeća. Onečišćenje je uzrokovala tvrtka "Nippon Chisso" koja je branila svim snagama postupak proizvodnje acetalaldehida i polivinil klorida (PVC), iako se znalo da je opasan za okoliš i ljude[1].



**Slika 1.4.** Zaljev Minamata, Japan[7].

Živa se u tim postupcima upotrebljavala kao membrana za odvajanje klora i natrijeve lužine te se tako morska voda trajno zagađivala živom u koncentracijama većim od dopuštenih. Otrovni spojevi iz morske vode uneseni su konzumacijom ribe u ljudski organizam, što je uzrokovalo nakupljanje organo-živinih spojeva u mozgu. Oboljeli su gotovo izgubili sluh, vid i mogućnost govora, ali se dugo nije znao točan

uzrok trovanja. Međutim, 1968. godine, Japanska vlada je otkrila uzrok trovanja te je sud proglasio tvrtku „Nippon Chisso“ krivom te odredio odštete za obitelji umrlih i oboljelih. Tek prije desetak godina koncentracija žive se spustila ispod dopuštene vrijednosti[1].

Drugi najveći slučaj trovanja metil živom bio je u Iraku 1960. godine te ponovno 1971./72. godine kada se pšenica tretirana fungicidima zbog sprečavanja gljivičnih infekcija koristila u prehrani. U Hrvatskoj se živa koristila tijekom 50. i 60. godina 20. stoljeća pri proizvodnji polivinil-klorida u Kaštel Sućurcu gdje se ispuštala u Kaštelanski zaljev[1].

### 1.2.1. Najvažnija nalazišta žive

Najvažnija i najveća nalazišta živine glavne rude cinabarita, HgS (slika 1.5.) su Idrija u Sloveniji i Almadén u južnoj Španjolskoj[1].



**Slika 1.5.** Cinabarit[8].

Idrija je grad koji se nalazi u zapadnoj Sloveniji u podnožju planine Javornik, na gornjem toku rijeke Idrijce (slika 1.6.)[9].




**Slika 1.6.** Položaj Idrije u Sloveniji[10].

Idrija i njezin rudnik imaju jedinstven status u slovenskoj geologiji. U 500-godišnjoj povijesti rudnika u razdoblju od 1490. godine do 1995. godine iskopano je preko 12 milijuna tona rude i izvađeno 153 309 tona komercijalne žive, što predstavlja preko 13% cjelokupne svjetske proizvodnje. Oko 38 000 tona žive je izgubljeno u okolišu, ostaci su se koristili kao građevinski materijal ili su odlagani u rijeku Idrijcu i na njene obale. Antropogena ispuštanja iz topionice rude su povećala izloženost stanovnika živi[11,12].

U prvom desetljeću ruda se pekla na hrpama, a nakon toga se pržilo u zemljanim posudama u šumama oko Idrije do 1652. godine. Kako je rudarenje zahtijevalo ogromne količine drva, šume su brzo nestajale. Zbog toga su rudari morali prevoziti relativno male količine rude na razna mjesta pogodna za pečenje rude u okolici Idrije. Donedavno, većina istraživanja su pokazala da je grad Idrija s rudnikom, topionicom i odlagalištima otpadnog materijala bio jedini izvor onečišćenja. Jedinstveni način prženja bogate rude rezultirao je značajnim količinama otpadnog materijala koji potencijalno može isprati živu u okoliš. Od 1995. godine, kada je topionica konačno prestala s radom, koncentracije žive u zraku su bile znatno niže. Međutim, čak i nakon više od 15 godina od prestanka proizvodnje, koncentracije u sedimentima i vodi ne pokazuju očekivano smanjenje. Dakle, u ovoj regiji živa se i dalje nalazi u svim dijelovima okoliša i čini se da se koncentracija žive ne smanjuje[11-13].

Rudnik *Almadén* u Španjolskoj je najveći rudnik žive na svijetu (slika 1.7.), s ukupnim sadržajem od oko 250 000 tona žive, a to je gotovo jedna trećina od poznatih izvora žive[14].



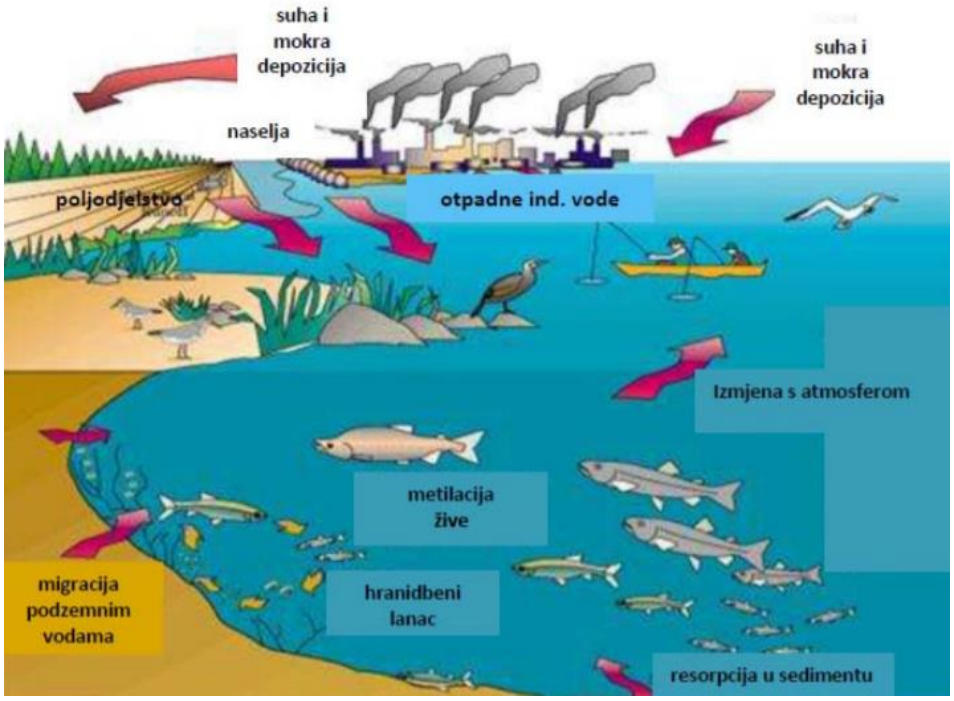
**Slika 1.7.** Rudnik Almadén prije mehanizacije[15].

Rudnik je dubok oko 500 m i ima više od 290 km tunela. Živa se eksploatirala od keltskog i rimskog doba, a tijekom renesanse i u razdoblju od 1939. – 1945. godine je bila najveća proizvodnja. Drobljenjem, zatim prženjem rude cinabarita ekstrahirala bi se živa pri čemu je nastajao otpadni proizvod zvan kalcini. Rudari su ostavljali velike količine otpadnog materijala najčešće uz potoke zbog čega se okolno područje dodatno onečišćivalo živom[14-16].

Rudarski gradovi Idrija i Almaden su 2012. godine pod nazivom "Baština žive" upisani na UNESCO-v popis mjesta svjetske baštine u Europi[9].

### 1.2.2. Živa u okolišu i njezin utjecaj na čovjeka

Živa se u okolišu transportira zrakom i vodom u dublje slojeve tla sve do podzemnih voda[17]. Na slici 1.8. prikazani su tokovi prijenosa žive u okolišu.




**Slika 1.8.** Onečišćenje okoliša živom[18].

U atmosferi živa prevladava u obliku HgO. Uslijed brojnih reakcija uz prisustvo različitih spojeva u atmosferi i pod utjecajem sunčevog zračenja, živa u tlo i vodu dospijeva u obliku $Hg^{2+}$. Procesom metilacije prelazi u metil živu ($Hg\text{-}CH_3^+$), koja je najtoksičniji živin spoj. Metil živu biljke unose korijenskim sustavom[19].

U tlu se djelovanjem mikroorganizama redukcijom prevodi iz $Hg^{2+}$ u elementarni oblik te ponovno isparava i vraća se u atmosferu. U atmosferi se oksidira u anorgansku živu koja s vodenom parom i prašinom putem oborina dospijeva na površinu zemlje, gdje se taloži u tlu, vodi ili sedimentu. U sedimentu u prisustvu sulfida, anorganska živa dijelom stvara netopljivi spoj, živin sulfid (HgS), dok se dio žive pomoću metanogenih bakterija transformira u njen metilni oblik ($Hg\text{-}CH_3^+$). Temeljni problem onečišćenja okoliša živom je u tome što se njezini organski spojevi mogu nakupljati i metabolizirati u biosferi. Isto tako, u prirodi se ne može razgraditi niti jednim poznatim biološkim procesom te zbog toga postaje dio okoliša djelujući negativno na sve njegove sastavnice. Za razliku od metil žive, koja se gotovo potpuno apsorbira nakon unosa u probavni sustav, anorganska živa slabo se apsorbira. Oksidirani oblik anorganske žive može izazvati grčeve u trbuhu, čir na želucu i poremećaj u radu bubrega. Osim što štetno utječe na bubrege, može toksično djelovati i na druge organe i sustave, poput jetre te živčanog, imunološkog i reproduktivnog sustava. Visoke koncentracije uzrokuju i oštećenje pluća te otežano disanje. Opasnost od trovanja ovisi o kemijskom obliku

žive, starosti osobe (fetus je najosjetljiviji), količinama kojima je čovjek izložen, vremenu izloženosti, načinu izloženosti te zdravstvenim stanjem osobe koja je izložena[19].

### 1.2.3. Postupci uklanjanja žive

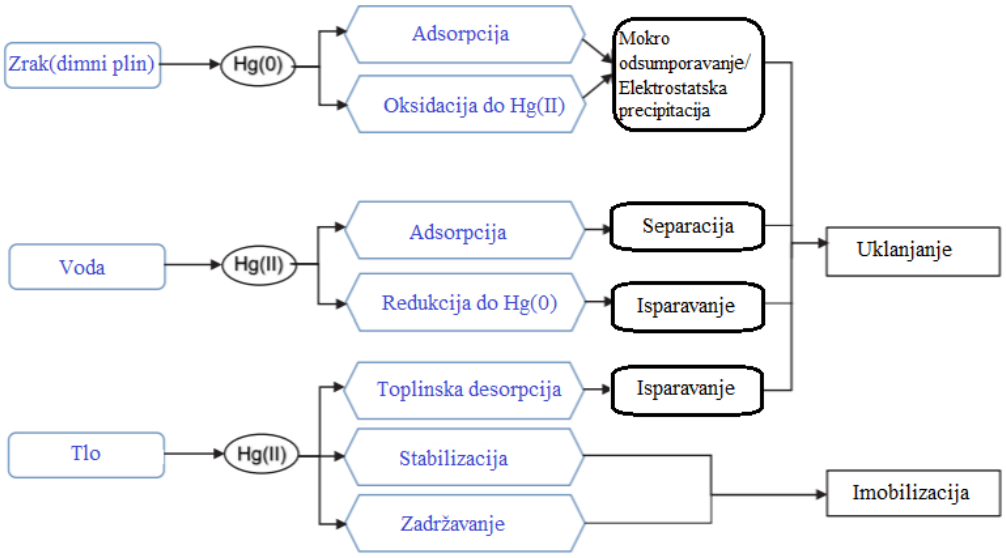
Izbor postupaka za pročišćavanje otpadnih voda, remedijaciju onečišćenog tla ili sedimenta ovisi o koncentraciji žive i zakonskim zahtjevima. Obično se kombinira nekoliko postupaka kako bi cjelokupni učinak dao što bolje rezultate[20].

Pročišćavanje voda se provodi kroz nekoliko faza koje obuhvaćaju mehaničke, kemijske i biološke procese. Pri kemijskom uklanjanju žive iz otpadnih voda koriste se procesi kao što su: kemijsko taloženje, koagulacija/flokulacija, kemijska oksidacija/redukcija i napredna oksidacija, ionska izmjena, adsorpcija, neutralizacija i stabilizacija. Međutim, većina ovih metoda je manje učinkovita, ekološki neprihvatljiva i skupa, kada su koncentracije žive u rasponu od 10-100 mg/L. Za uklanjanje vrlo niskih koncentracija učinkovita je adsorpcija[21,22].

*Adsorpcija* je fizikalno-kemijska metoda u kojoj se tvar (adsorbat) iz tekuće faze veže na čvrstu tvar (adsorbent) uslijed djelovanja van der Waalsove sile (fizikalna adsorpcija) ili kemijske veze (kemisorpcija). Adsorbent ima svojstvo vezanja molekula iz otopine ili molekula plina na svoju površinu. Razni ekonomski dostupni adsorbenti se primjenjuju poput nusproizvoda industrije, poljoprivrednog otpada, prirodnih materijala i njihovih modificiranih oblika. Tijekom adsorpcije onečišćenja zbiva se prijenos onečišćujućih tvari iz otopine do površine čvrstog adsorbenta, adsorpcija na površini i prijenos unutar adsorbenta[22-24].

Prednost procesa adsorpcije je relativno jednostavna izvedba, a nedostatak ove metode je relativno visoka cijena adsorbenata i njihovo zbrinjavanje.

Budući da živa nije biorazgradljiva, remedijacija živom onečišćenog okoliša treba se temeljiti na procesima uklanjanja ili imobilizacije (slika 1.9.).




**Slika 1.9.** Glavni postupci remedijacije živom onečišćenog okoliša[25].

Remedijacijski postupci obuhvaćaju adsorpciju, desorpciju, oksidaciju i redukciju. Među njima, adsorpcija se najčešće koristi za uklanjanje Hg(II) iz vodenih otopina. Također se često koristi pri uklanjanju Hg(0) u plinovitom obliku. Toplinska desorpcija se koristi u sanaciji kontaminiranog tla, otpada ili mulja koji sadrže živu. U procesu se postavljaju toplinski vodljivi grijaći elementi u tlo radi izravnog prijenosa topline. Tijekom zagrijavanja, pri temperaturama iznad 600 °C, hlapljivost žive se povećava te se ona odvaja od čvrste matrice (tlo, mulj). Elementarna živa se najteže uklanja zbog svoje hlapljivosti i niske topljivosti u vodi. Plinovita Hg se zatim hvata u elektrostatskom precipitatoru ili skruberu. Redukcija se često koristi za sprječavanje nastajanja najtoksičnijeg živinog spoja, metil-žive. Visoka koncentracija Hg(II) rezultira nastajanjem metil žive, pa se tako redukcijom Hg(II) do Hg(0) koristeći Fe(II) ili Fe(0) inhibira stvaranje metil žive[25].

Najčešći postupci imobilizacije su stabilizacija i zadržavanje, koje kemijskom kompleksacijom sprječavaju migraciju žive. Imobilizacijom se smanjuje pokretljivost, toksičnost ili topljivost žive. U procesu stabilizacije se koriste reagensi poput elementarnog sumpora, pirita ili tiosulfata za reakciju s Hg(0) pri čemu nastaje HgS, koji je relativno netopljiv i manje hlapljiv od ostalih oblika i stoga manje štetan. Glavni nedostatak stabilizacije je što se živa ne uklanja iz kontaminiranog medija. Metoda zadržavanja je slična stabilizaciji. Oko zagađenog tla se postavljaju fizičke barijere slabe propusnosti, kako bi zadržale onečišćeno tlo i tako spriječile daljnje širenje žive.

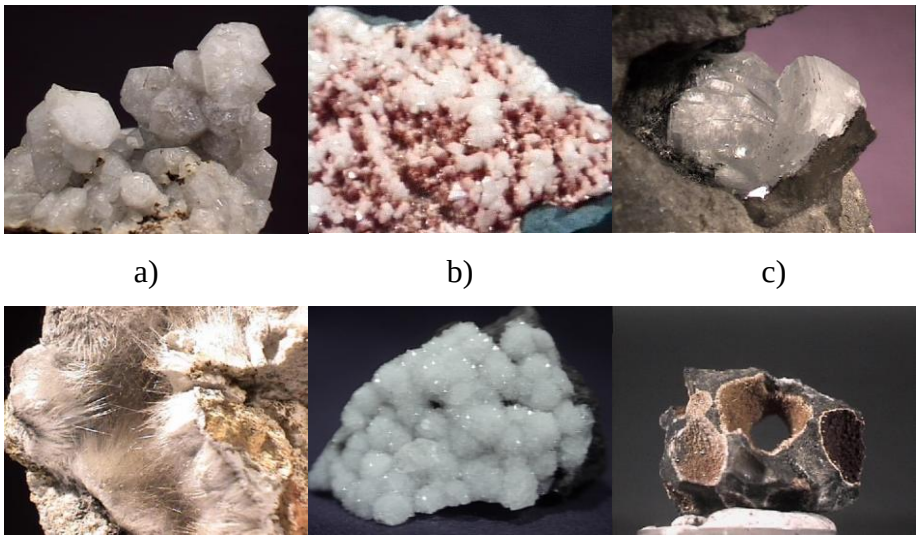
Prednosti ove metode su jednostavnost izvođenja te relativno niska cijena, dok je nedostatak isti kao i kod stabilizacije[25,26].

Danas se sve više pozornosti pridaje nanotehnologiji, odnosno nanomaterijalima, u sanaciji živom onečišćenog okoliša. Imaju velik adsorpcijski kapacitet, jaku reaktivnost te ostala jedinstvena mehanička, kemijska i električna svojstva. Glavne prednosti ove metode jesu mali troškovi, niska potrošnja energije te primjenjivost tehnike *in situ*[25,26].

Među navedenim postupcima, sorpcijski postupci temeljeni na prirodnim sorbentima poput zeolita se čine obećavajućima. Uporaba zeolita se pokazala kao prihvatljivo rješenje za uklanjanje teških metala. Razlog tomu je njihova relativno niska cijena, široka rasprostranjenost, učinkovitost, prihvatljivost za okoliš, dobra fizikalno-kemijska svojstva i veliki kapacitet prema ionima teških metala[23,27].

## 1.3. Zeoliti

Zeoliti su prirodni ili sintetski hidratizirani alumosilikatni minerali porozne strukture koji imaju izrazitu sposobnost izmjene alkalijskih i zemnoalkalijskih kationa iz vlastite strukture s kationima iz vodenih otopina. Nastali su kao rezultat kemijske reakcije između vulkanskog stakla i slane vode u lužnatim uvjetima i pri različitim temperaturama. Švedski mineralog Freiherr Axel Fredrick Cronstedt je 1756. godine otkrio prvi prirodni zeolitni mineral, stilbit. Kako je mineral bubrio tijekom zagrijavanja, nazvao ga je *zeolit*, što potječe od grčkih riječi *zeo* (kipjeti) i *lithos* (kamen). Gotovo 50 zeolitih minerala je pronađeno u prirodi, no samo ih šest ima u sedimentnim naslagama, a to su klinoptilolit, habazit, mordenit, erionit, filipsit i hojlandit (slika 1.10.)[28,29].



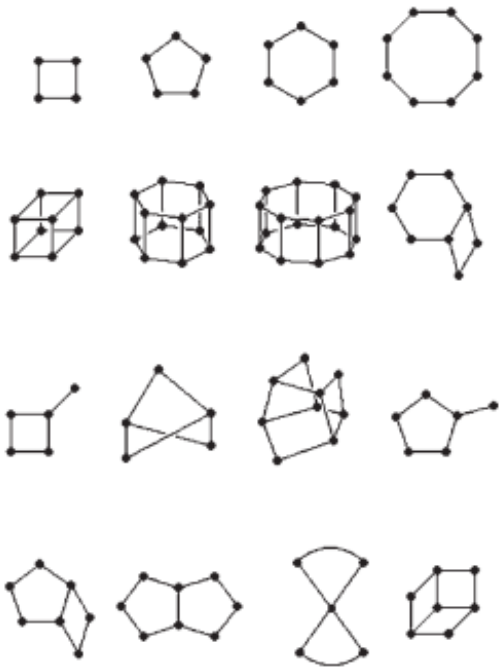
a) b) c)

d) e) f)

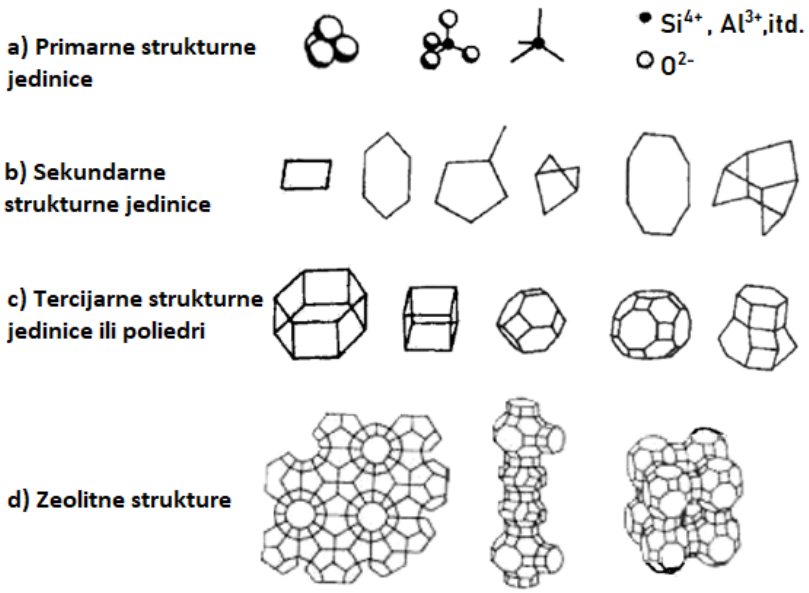
**Slika 1.10.** Najrasprostranjeniji zeolitni minerali; a) habazit, b) hojlandit, c) klinoptilolit, d) mordenit, e) filipsit i f) erionit[30].

### 1.3.1. Struktura zeolita

Strukturu zeolita čini trodimenzionalna mreža $(SiO_4)^{4-}$ i $(AlO_4)^{5-}$ tetraedara, spojenih kisikovim atomima. Površinski negativni naboj uzrokovan je izomorfnom zamjenom $Si^{4+}$ s $Al^{3+}$, a neutralizira se ugradnjom hidratiziranih alkalijskih i zemnoalkalijskih kationa ($Na^+$, $K^+$, $Ca^{2+}$ i $Mg^{2+}$) u kristalnu rešetku, ulazeći u šupljine i kanale. Povezivanjem tetraedara preko zajedničkih atoma kisika nastaju dvodimenzionalne i trodimenzionalne sekundarne strukturne jedinice (slika 1.11.), čijim se povezivanjem stvaraju različite prostorno mrežaste strukture (slika 1.12.)[28,31].



**Slika 1.11.** Sekundarne strukturne jedinice[32].




**Slika 1.12.** Razvoj zeolita od a) primarnih strukturnih jedinica, b) sekundarnih strukturnih jedinica, c) tercijarnih strukturnih jedinica do d) prostorno-mrežne strukture zeolita[33].

Jedinična ćelija zeolita može se prikazati sljedećom formulom[28]:

$M_{x/n}[AlO_2)_x (SiO_2)_y ] \cdot w\ H_2O$

gdje je:

n - nabojni broj kationa M

w - broj molekula vode

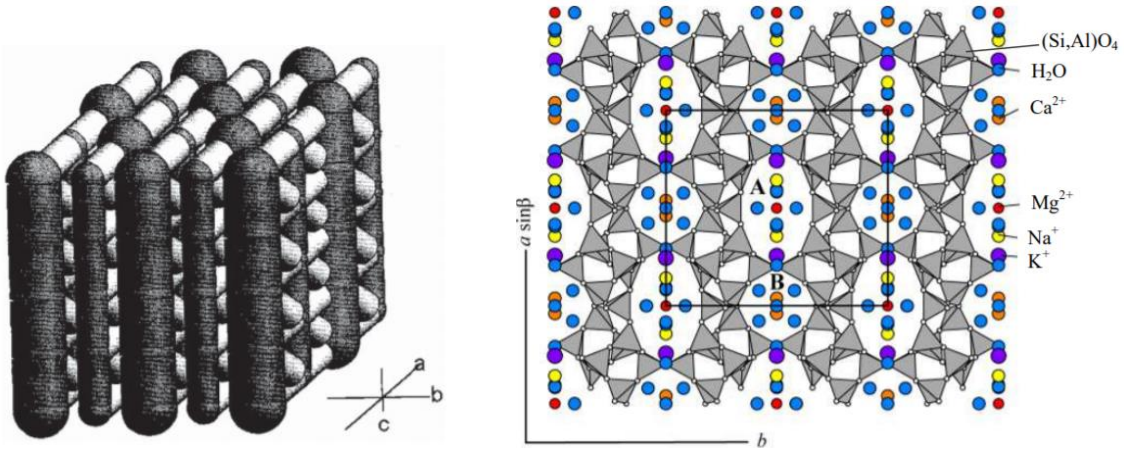
y/x – omjer, od 1 do 5.

Struktura zeolita je specifična u odnosu na ostale alumosilikate u postojanju strukturnih šupljina i kanala određenog oblika i veličine. Kanali i šupljine u zeolitima sadrže vodu, koja čini do 25% njihove mase. Zagrijavanjem zeolita, na temperaturi od nekoliko stotina stupnjeva celzijusa, može se ukloniti zeolitna voda.

### *1.3.1.1. Prirodni zeolit klinoptilolit*

*Klinoptilolit* pojednostavljene formule $(Na,K)_6Si_{30}Al_6O_{72}\cdot 24H_2O$, koji se pronalazi uglavnom u sedimentnim stijenama vulkanskog podrijetla, najrasprostranjeniji je prirodni zeolit. Stijene bogate klinoptilolitom sadrže 60-90% klinoptilolita uz glavne mineralne nečistoće gline, feldspate i kvarc. Glavna nalazišta nalaze se po cijelome svijetu, posebice u istočnoj Europi, npr. u Bugarskoj, Grčkoj, Italiji, Mađarskoj, Rumunjskoj, Slovačkoj, Sloveniji, Hrvatskoj, Srbiji i Turskoj, zatim u Rusiji, Japanu, Australiji, Kini te u mnogim državama Amerike[28].

Zeolitni mineral klinoptilolit je vrlo usko povezan s zeolitnim mineralom hojlanditom. Od hojlandita se razlikuje po omjeru Si/Al. Klinoptilolit ima omjer Si/Al > 4, dok hojlandit < 4. Na slici 1.13. prikazan je sustav kanala jedinične ćelije te prostorna struktura klinoptilolita[34].




a) b)

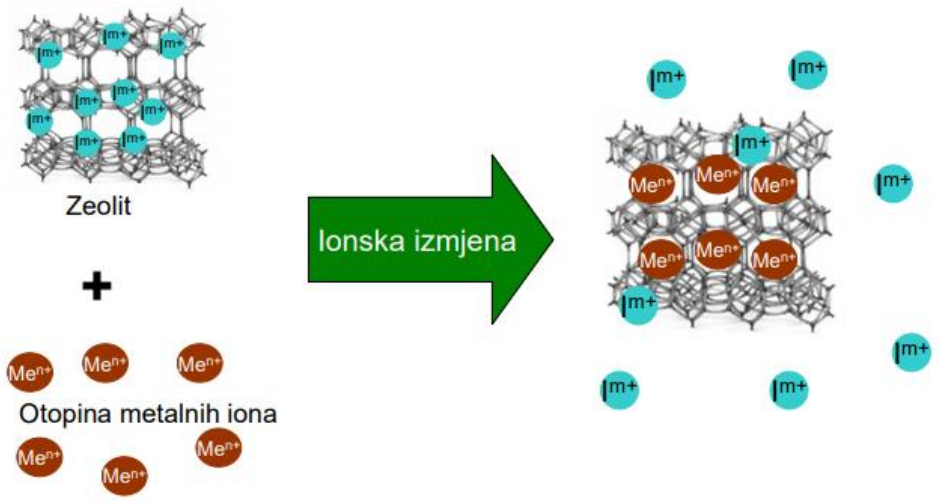
**Slika 1.13.** a) Model sustava kanala u jediničnoj ćeliji a) klinoptilolita[32] i b) prostorna struktura klinoptilolita[35].

U strukturi klinoptilolita se formiraju dva paralelna kanala A (deseteročlani prsteni) i B (osmeročlani prsteni) koji se sijeku okomito s trećim kanalom C (osmeročlani prsteni)[36].

### 1.3.2. Primjena i svojstva prirodnih zeolita

Prirodni zeoliti imaju veliku primjenu u pročišćavanju otpadnih, površinskih, podzemnih i pitkih voda te remedijaciju tla, a metode se temelje na procesima ionske izmjene ili adsorpcije[31].

*Ionska izmjena* je reverzibilan proces u kojemu se ioni izmjenjuju između čvrste faze (zeolita) i tekuće faze (otopine) što je prikazano na slici 1.14. Zeoliti su najvažniji anorganski kationski izmjenjivači. Dolazi do ionske izmjene zbog aktivnih hidratiziranih kationa u kanalima koji stvaraju anionski kostur. Kationi su s alumosilikatnom strukturom vezani slabim elektrostatskim silama, što uvjetuje njihovo kretanje i zamjenu s kationima iz otopina. Prijenos iona iz jedne faze u drugu je uvjetovan održavanjem elektroneutralnosti i reguliran selektivnošću i koncentracijom iona u obje faze. Proces ionske izmjene najčešće se upotrebljava za uklanjanje teških metala iz voda[28,31,37].




**Slika 1.14.** Prikaz ionske izmjene[38].

Adsorpcijska svojstva se temelje na Brønsted-Lewis-ovoj teoriji postojanja kiselih i baznih mjesta u strukturi zeolita. Atom kisika u Si-O-Al je proton akceptor te nosi negativan naboj i predstavlja potencijalno adsorpcijsko mjesto za pozitivne ione[39].

Osim adsorpcijskih i ionoizmjenjivačkih svojstava, imaju i katalitička svojstva. Zeoliti se primjenjuju i u industrijskim procesima, npr. u organskoj industriji, gdje se koriste kao katalizatori. Prirodni zeoliti upotrebljavaju se pri krekiranju sirove nafte, sintezi visokovrijednih kemikalija te pri izomerizaciji i sintezi goriva[31].

U cilju poboljšanja sorpcijskih svojstava prirodnih zeolita izvode se kemijske modifikacije koje povećavaju broj sorpcijskih mjesta te mijenjaju naboj površine zeolita.

### 1.3.3. Kemijska modifikacija prirodnih zeolita

Kemijska modifikacija zeolita s anorganskim solima, kiselinama, lužinama kao i površinski aktivnim tvarima se izvodi zbog poboljšanja njihovih sorpcijskih svojstava s ciljem proširenja njihove primjene[38].

Željezovi, manganovi i aluminijevi oksidi imaju izražen afinitet prema ionima metala, no njihovom primjenom u obradi voda nastaju problemi prilikom separacije. Najčešće korištene soli za modifikaciju su $Fe(NO_3)_3$, $FeCl_3$ i $MnCl_2$. Kemijski modificirani zeoliti sa željezovim(III) solima pokazali su veliku učinkovitost uklanjanja teških metala. Postoje različiti postupci modifikacije i izvode se pri različitim temperaturama, pH vrijednostima te početnim koncentracijama željeza. Neki istraživači

smatraju da se prilikom modifikacije zeolita jedan dio Fe iona može zadržati na vanjskoj površini, na izmjenjivim mjestima, dok drugi smatraju da se mogu smjestiti i na unutrašnjoj površini zeolita. Modifikacijom sa željezovim(III) solima, na površini zeolita nastaju novi Fe oblici koji predstavljaju aktivne grupe (Fe-OH). Fe grupe imaju različita kemijska svojstva i zbog toga njihova struktura nije točno utvrđena te je moguća istovremena prisutnost više vrsta Fe specija u modificiranom zeolitu. Bez obzira na to, svi željezo(III) modificirani zeoliti pokazuju znatno povećanje kapaciteta prema anionima i kationima[38].

# 2. EKSPERIMENTALNI DIO

## 2.1. Priprava uzoraka i kemikalija

### 2.1.1. Priprava uzorka prirodnog zeolita

Uzorak prirodnog zeolita (PZ) potječe iz nalazišta Zlatokop u Vranjskoj Banji, Srbija. Usitnjen je na veličinu čestica 0,6-0,8 mm, ispran u ultračistoj vodi u cilju uklanjanja zaostalih nečistoća, osušen pri 60 °C i pohranjen u eksikator.

### 2.1.2. Priprava uzorka Fe(III)-modificiranog zeolita

Modifikacija uzorka prirodnog zeolita, PZ izvedena je miješanjem 20,0 g PZ sa 100 mL svježe pripremljene otopine 0,1 mol/L $Fe(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$ u acetatnom puferu pri pH=3,6 tijekom 2 sata pri sobnoj temperaturi. Uzorak je filtriran te miješan jedan sat s 90 mL 1 mol/L otopine NaOH. Nakon filtriranja uzorku je dodano 50 mL 4%-tne otopine $NaNO_3$ te je miješan pri 50 $^oC$ jedan sat. Zatim je uzorak zeolita ispran u ultračistoj vodi do negativne reakcije na $NO_3^-$ te miješan jedan sat s 50 mL 50%-tne otopine etanola pri 50 °C. Nakon filtriranja, uzorak je osušen pri 40 °C, a potom pohranjen u eksikator i označen s FeZ. Na slici 2.1. prikazana je usporedba prirodnog i Fe(III)-modificiranog zeolita.



(a) (b)

**Slika 2.1.** Usporedba (a) prirodnog i (b) Fe(III)-modificiranog zeolita.

### 2.1.3. Priprava vodene otopine Hg(II)

Vodena otopina Hg(II) pripravljena je otapanjem izračunate mase soli $Hg(NO_3)_2 \cdot H_2O$ u ultračistoj vodi u odmjernoj tikvici od 2 L. Masa soli $Hg(NO_3)_2 \cdot H_2O$ izračunata je prema formuli (2-1):

$$m\left[Hg(NO_3)_2 \cdot H_2O\right] = M\left[Hg(NO_3)_2 \cdot H_2O\right] \cdot c_o\left[Hg\right] \cdot V_{otopine} \qquad (2\text{-}1)$$

gdje je:

$m\left[Hg(NO_3)_2 \cdot H_2O\right]$ - masa soli živinog(II) nitrata, g

$M\left[Hg(NO_3)_2 \cdot H_2O\right]$ - molarna masa soli živinog(II) nitrata, g/mol

$c_o\left[Hg\right]$ - početna množinska koncentracija vodene otopine Hg(II), mol/L

$V_{otopine}$ - volumen vodene otopine Hg(II), L.

*Primjer proračuna mase soli za zadanu početnu koncentraciju otopine Hg(II)*

Ako je:

$c_o\left[Hg\right]$ = 4,056 mmol/L

$V_{otopine}$ = 2 L

$M\left[Hg(NO_3)_2 \cdot H_2O\right]$ = 342,62 g/mol

slijedi da je:

$$m\left[Hg(NO_3)_2 \cdot H_2O\right] = M\left[Hg(NO_3)_2 \cdot H_2O\right] \cdot c_o\left[Hg\right] \cdot V_{otopine}$$

$$= 342{,}62 \text{ g/mol} \cdot 0{,}004056 \text{ mol/L} \cdot 2 \text{ L}$$

$$= 2{,}779 \text{ g.}$$

Koncentracija pripremljene otopine Hg(II) određena je metodom plamene atomske apsorpcijske spektroskopije na prethodno kalibriranom atomskom spektrofotometru PinAAcle 900F.

### 2.1.4. Priprava vodenih otopina Hg(II) različitih početnih $pH_o$ vrijednosti

pH vrijednost pripravljenoj vodenoj otopini Hg(II), koncentracije 4,056 mmol/L podešen je na vrijednost 1,98 dodatkom 1 mol/L $HNO_3$ te izmjeren pomoću pH metra „Mettler Toledo“.

## 2.2. Sorpcija Hg(II) iz vodenih otopina pri različitim omjerima kruto/tekuće na prirodnom i Fe(III)-modificiranom zeolitu

Sorpcija Hg(II) iz vodenih otopina različitih omjera kruto/tekuće (engl. *solid/liquid*) S/L na PZ i FeZ provedena je šaržnim postupkom.

*Izvedba eksperimenta:* Volumen od 100 mL vodene otopine Hg(II) poznate $pH_o$ vrijednosti pomiješan je s različitim masama prirodnog zeolita u rasponu 0,2 – 8 g (S/L = 2 – 80 g/L) te Fe(III)-modificiranog zeolita u rasponu 0,2 – 3,6 g/L (S/L = 2 – 36 g/L). Suspenzije su miješane 24 h na laboratorijskoj tresilici pri 25 $^oC$ i brzini vrtnje od 230 – 250 okr/min. Nakon uravnoteženja suspenzije su filtrirane, a u filtratima određene zaostale koncentracije Hg(II) kao i ravnotežni $pH_e$.

Količina sorbirane Hg(II) na PZ ili FeZ u ravnoteži, $q_e$ (mmol/g), kao i učinkovitost sorpcije u ravnoteži izražena u postotku, $\alpha_e$ (%), izračunate su koristeći jednadžbe (2-2) i (2-3):

$$q_e = (c_o - c_e) \cdot \frac{V}{m} \qquad (2\text{-}2)$$

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

gdje su $c_o$ i $c_e$ početna i ravnotežna koncentracija Hg(II), V je volumen otopine (L), a m je masa zeolita (g).

# 3. REZULTATI

Rezultati utjecaja S/L omjera na sorpciju Hg(II) na PZ i FeZ prikazani su u tablicama 3.1. i 3.2.

**Tablica 3.1.** Rezultati promjene koncentracije, količine sorbirane Hg(II), $q_e$, učinkovitosti sorpcije, $\alpha_e$ i $pH_e$ pri različitim S/L omjerima za PZ uzorak.

| S/L, g/L | c, mmol/L | $q_e$, mmol/g | $\alpha_e$, % | $pH_e$ |
|---|---|---|---|---|
| 0 | 4,056 | - | - | 1,98 |
| 2 | 3,423 | 0,316 | 15,59 | 2,12 |
| 6 | 2,493 | 0,260 | 38,54 | 2,23 |
| 10 | 1,795 | 0,226 | 55,75 | 2,25 |
| 14 | 1,554 | 0,179 | 61,68 | 2,29 |
| 18 | 1,367 | 0,149 | 66,29 | 2,3 |
| 22 | 1,240 | 0,128 | 69,42 | 2,35 |
| 26 | 1,101 | 0,114 | 72,86 | 2,38 |
| 30 | 1,057 | 0,100 | 73,93 | 2,41 |
| 36* | 0,901 | 0,088 | 77,78 | 2,51 |
| 42* | 0,814 | 0,077 | 79,93 | 2,55 |
| 50* | 0,719 | 0,067 | 82,28 | 2,63 |
| 60* | 0,661 | 0,057 | 83,70 | 2,71 |
| 70* | 0,623 | 0,049 | 84,65 | 2,83 |
| 80* | 0,598 | 0,043 | 85,25 | 2,93 |
| *pri ovim S/L omjerima vizualno je uočeno taloženje te nisu uzeti u obzir | | | | |

**Tablica 3.2.** Rezultati promjene koncentracije, količine sorbirane Hg(II), $q_e$, učinkovitosti sorpcije, $\alpha_e$ i $pH_e$ pri različitim S/L omjerima za FeZ uzorak.

| S/L, g/L | c, mmol/L | $q_e$, mmol/g | $\alpha_e$, % | $pH_e$ |
|---|---|---|---|---|
| 0 | 4,056 | - | - | 1,98 |
| 2 | 2,959 | 0,548 | 27,04 | 2,12 |
| 6 | 1,718 | 0,390 | 57,65 | 2,26 |
| 10 | 0,969 | 0,309 | 76,12 | 2,35 |
| 14 | 0,550 | 0,250 | 86,45 | 2,42 |
| 18* | 0,353 | 0,206 | 91,31 | 2,6 |
| 22* | 0,319 | 0,170 | 92,13 | 3,4 |
| 26* | 0,274 | 0,145 | 93,24 | 4,05 |
| 30* | 0,741 | 0,110 | 81,73 | 4,74 |
| 36* | 0,553 | 0,097 | 86,37 | 5,83 |
| *pri ovim S/L omjerima vizualno je uočeno taloženje te nisu uzeti u obzir | | | | |

# 4. RASPRAVA

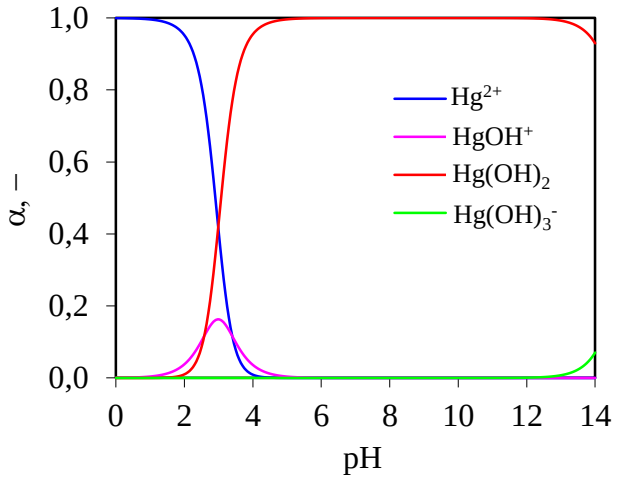
## 4.1. Teorijsko određivanje optimalnog pH za sorpciju Hg(II) na uzorcima zeolita

pH vrijednost suspenzije jedan je od najvažnijih parametara koji utječu na površinski naboj sorbenta, kao i na vrstu Hg(II) specija. Slika 4.1. prikazuje raspodjelu specija žive u ovisnosti o pH na temelju konstanti hidrolize prikazanih jednadžbama (4-1) - (4-3)[40,41]:

$$Hg^{2+} + H_2O \rightarrow HgOH^+ + H^+ \qquad pK_1=3,40 \qquad (4\text{-}1)$$

$$Hg^{2+} + 2H_2O \rightarrow Hg(OH)_2 + 2H^+ \qquad pK_2=5,98 \qquad (4\text{-}2)$$

$$Hg^{2+} + 3H_2O \rightarrow Hg(OH)_3^- + 3H^+ \qquad pK_3=21,1 \qquad (4\text{-}3)$$




**Slika 4.1.** Raspodjela Hg(II) specija u ovisnosti o pH.

Iz slike 4.1. se uočava da je $Hg^{2+}$ specija dominantna ispod pH = 2,9. U rasponu 1,5 < pH <4,5 prevladava $HgOH^+$, dok se pri pH > 13,2 pojavljuje $Hg(OH)_3^-$. Taloženje Hg(II) počinje pri pH = 2,4 pri čemu udio $Hg(OH)_2$ raste s daljnjim povećanjem pH i egzistira kao dominantna specija u rasponu pH; 4,7 < pH < 13,2. Ovo ukazuje da bi se sorpcija žive trebala odvijati u vrlo uskom pH području ako se želi potpuno isključiti utjecaj taloženja.

Zbog navedenog, sorpcijski eksperimenti neće se provoditi iznad pH = 2,4 zbog taloženja te ispod pH = 1,9 zbog razgradnje i otapanja strukture zeolita. Kako bi se odredio optimalni pH za sorpciju Hg(II) na PZ i FeZ, bilo je potrebno izračunati pH

vrijednost pri kojoj počinje taloženje ($pH_{ppt}$) za početnu koncentraciju od 4,056 mmol Hg/L. Budući da vrijednost $pH_{ppt}$ ovisi o konstanti produkta topljivosti $Hg(OH)_2$, $K_{sp} = 3,2 \times 10^{-26}$, kao i početnoj koncentraciji žive, vrijednost $pH_{ppt}$ izračunata je korištenjem jednadžbe (4-4)[41,42]:

$$pH_{ppt} = 14 - \log\sqrt{\frac{c_o(Hg^{2+})}{K_{sp}[Hg(OH)_2]}} \qquad (4\text{-}4)$$

Uvrštavanjem poznatih vrijednosti u jednadžbu (4-4) dobije se sljedeće:

$$pH_{ppt} = 14 - \log\sqrt{\frac{4,056\times10^{-3}}{3,2\times10^{-26}}}$$

odnosno,

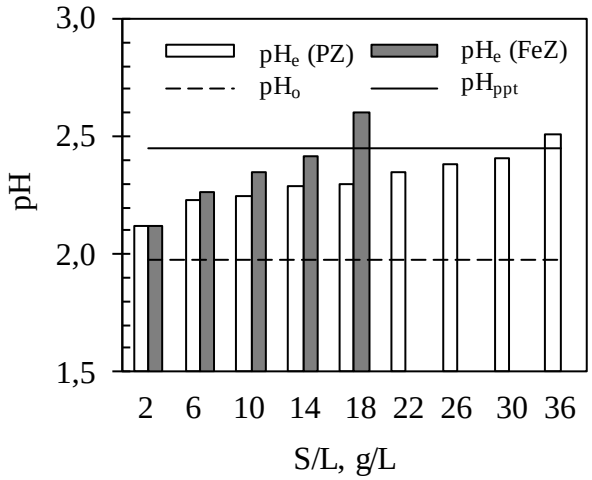
$$pH_{ppt} = 2,45$$

Izračunata vrijednost ukazuje da pri zadanim eksperimentalnim uvjetima dolazi do taloženja Hg u obliku hidroksida pri pH = 2,45 zbog čega je izabran početni pH od 1,98.

## 4.2. Analiza rezultata utjecaja S/L omjera na sorpciju Hg(II) na uzorcima zeolita

Određivanje optimalnog S/L omjera važan je parametar koji treba uzeti u obzir pri projektiranju sorpcijskih procesa.

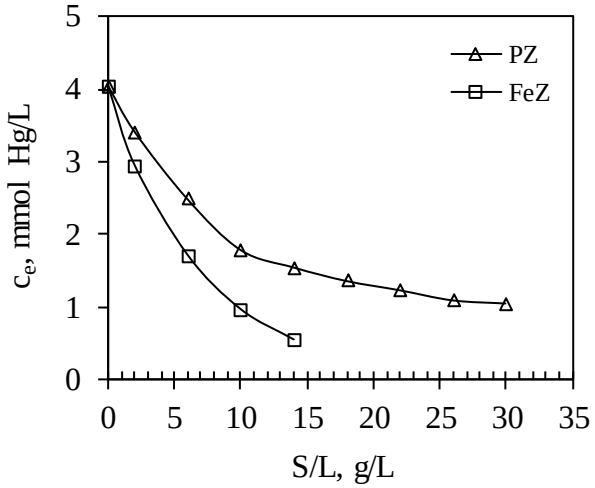
Za početnu koncentraciju Hg(II) od 4,056 mmol/L korištenu u ovom eksperimentu, izračunata vrijednost $pH_{ppt}$ = 2,45 uspoređena je na slici 4.2. s $pH_e$ nakon sorpcije Hg(II) na PZ i FeZ pri različitim S/L omjerima.




**Slika 4.2**. Usporedba $pH_e$ s $pH_{ppt}$ i $pH_o$ nakon sorpcije Hg(II) na PZ i FeZ pri različitim S/L omjerima.

S porastom S/L omjera, povećava se i ravnotežni $pH_e$ suspenzija. Povećanje $pH_e$ posljedica je porasta učinkovitosti sorpcije Hg(II) na zeolitima s porastom S/L kao i izmjene $H^+$ s izmjenjivim kationima unutar zeolitne strukture. Pri S/L = 18 g/L za FeZ i S/L = 36 g/L za PZ, opaženo je taloženje žive u obliku hidroksida budući da je izmjereni ravnotežni $pH_e$ suspenzija bio veći od izračunatog $pH_{ppt}$ (slika 4.2.). Ovo ukazuje da je određivanje područja S/L omjera jedan od ključnih parametara kako bi se smanjenje koncentracije Hg(II) sa sigurnošću moglo pripisati sorpciji Hg(II) na PZ i FeZ bez utjecaja taloženja.

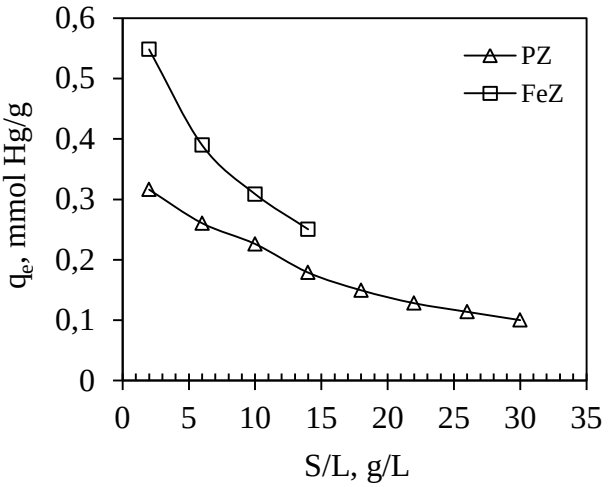
Ovisnost promjene ravnotežne koncentracije Hg(II), $c_e$ za različite S/L omjere nakon sorpcije na PZ i FeZ prikazana je na slici 4.3.




**Slika 4.3**. Utjecaj S/L omjera na promjenu ravnotežne koncentracije Hg(II) nakon sorpcije na PZ i FeZ.

Ravnotežne koncentracije Hg(II) opadaju s porastom S/L omjera za oba zeolita budući da veća masa zeolita ima veću sposobnost sorpcije Hg(II). Također, smanjenje $c_e$ je izraženije za FeZ, dok je za PZ smanjenje $c_e$ naglo do S/L = 10 g/L, a potom postupno opada. Ovo ukazuje da FeZ ima izraženiju sposobnost sorpcije Hg(II).

Ovisnost količine sorbirane Hg(II) po jedinici mase PZ i FeZ, $q_e$, za različite S/L omjere prikazana je na slici 4.4.

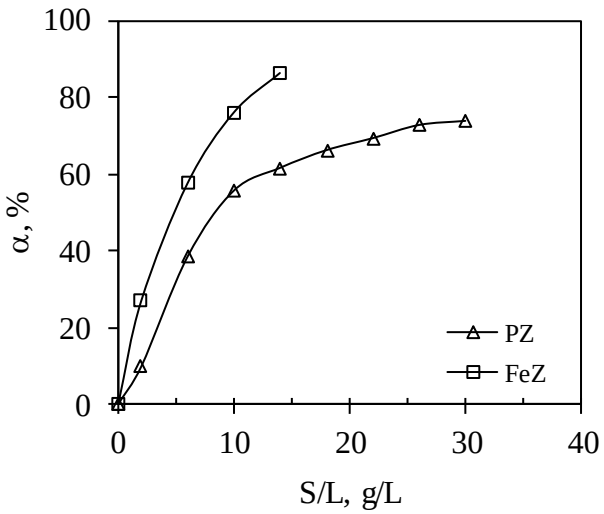



**Slika 4.4**. Utjecaj S/L omjera na količinu sorbirane Hg(II) po jedinici mase za PZ i FeZ.

Na početku procesa sorpcije, uočava se naglo, a zatim postupno smanjenje vrijednosti $q_e$ za PZ, dok je naglo smanjenje uočeno za FeZ. Maksimalna količina

sorbirane Hg(II) u iznosu od 0,316 mmol Hg/g za PZ, odnosno 0,548 mmol Hg/g za FeZ postignuta je pri najnižem S/L = 2 g/L. Razlog ovome je što se pri najmanjem S/L omjeru sva aktivna mjesta na zeolitima potpuno zasite, dok s porastom S/L omjera raste broj nezasićenih aktivnih mjesta, a pokretačka sila procesa tj. razlika koncentracija na početku sorpcijskih procesa je ista. Zbog toga $q_e$ vrijednosti kontinuirano opadaju.

U praktičnoj primjeni najznačajnije je ostvariti što veću učinkovitost sorpcije pri najmanjem S/L omjeru. Stoga je ovisnost učinkovitosti uklanjanja, α Hg(II) na PZ i FeZ za različite S/L omjere prikazana na slici 4.5.




**Slika 4.5**. Utjecaj S/L omjera na učinkovitost sorpcije Hg(II), α na PZ i FeZ.

Porast S/L omjera utječe na porast vrijednosti α, što je povezano s većom masom zeolita u istom volumenu suspenzije, tj. povećanjem broja dostupnih aktivnih sorpcijskih mjesta. Iako veći S/L omjeri daju bolju učinkovitost uklanjanja, oni također uzrokuju povećanje pH suspenzije što može dovesti do taloženja Hg kako je prethodno objašnjeno. Maksimalna vrijednost α od 73,92% postignuta je za PZ pri S/L = 30 g/L te 86,45% za FeZ pri S/L = 14 g/L. Dakle, s dvostruko većom količinom PZ u odnosu na FeZ postiže se ista učinkovitost što opravdava proces modifikacije prirodnog zeolita te ističe FeZ kao bolji sorbent za Hg(II). Uzimajući u obzir S/L omjer pri kojem se Hg(II) taloži u suspenziji sa FeZ, S/L omjer od 10 g/L odabran je kao optimalan budući da je pri S/L = 14 g/L vrijednost $pH_{ppt}$ vrlo blizu uvjetima pod kojima može doći do taloženja Hg(II).

# 5. ZAKLJUČAK

- Optimalno S/L područje za sorpciju Hg(II) je ≤ 30 g/L za PZ te ≤ 14 g/L za FeZ.

- Porast S/L omjera uzrokuje značajnije smanjenje ravnotežne koncentracije Hg(II) u suspenzijama s FeZ u odnosu na PZ.

- Količina sorbirane Hg(II) se smanjuje porastom S/L omjera kao posljedica porasta broja nezasićenih aktivnih mjesta.

- Maksimalna učinkovitost sorpcije od 73,92% postignuta je pri S/L = 30 g/L za PZ te 86,45% za FeZ pri S/L = 14 g/L.

- FeZ uzorak se izdvaja kao bolji sorbent za sorpciju Hg(II), a optimalni S/L omjer iznosi 10 g/L.

# 6. LITERATURA

1. *G. Pavlović, S. Siketić*, Kemijski aspekti ekotoksikologije žive i njezinih spojeva, Sigurnost **53** (1) (2011) 17-28.
2. URL:htttp://www.periodni.com/hr/hg/.html (20. 5. 2021.)
3. *M. Gosar, T.Teršić, R. Šajn*, Distribution pattern of mercury in the Slovenian soil: Geochemical mapping based on multiple geochemical datasets, J. Geochem. Explor. **167** (2016) 38-48.
4. *European Enviroment Agency*, Mercury in Europe's enviroment - A priority for European and global action, Copenhagen, EEA **11** (2018) 1-72.
5. URL:https://hr.hand-made-business.com/3232639-what-to-do-if-a-mercury-thermometer-is-broken (21. 5. 2021.)
6. URL:https://hipokrat.com.hr/jesu-li-amalgamske-plombe-opasne-po-zdravlje/ (22. 5. 2021.)
7. URL:https://www.wikiwand.com/hr/Nausikaja_iz_vjetrovite_doline (14. 8. 2021.)
8. URL:https://www.mercury-australia.com.au/historical-mercury-production-in-australia/ (30. 5. 2021.)
9. URL:https://hr.wikipedia.org/wiki/Idrija (30.5.2021.)
10. URL:https://www.google.com/maps/place/5280+Idrija,+Slovenija/data (11. 6. 2021.)
11. *T. Teršić, M. Gosar, H. Biester*, Environmental impact of ancient small-scale mercury ore processing at Pšenk on soil (Idrija area, Slovenia), Appl. Chem. **26** (2011) 1867-1876.
12. *M. Gosar, T. Dizdarevič, M. Miler*, Enviromental influences of mercury are processing: Case Studies Selected of Slovenian, Mexican, Hungarian group in Idrija in July 2012, Geological Survey of Slovenia & Idrija Mercury Mine, Ltd. - in liquidation, Ljubljana, 2012.
13. *M. Gosar*, Mercury in River Sediments, Floodplains and plants Growing thereon in Drainage Area of Idrija Mine, Slovenia, Pol. J. Environ. Stud. **17** (2) (2008) 227-236.
14. *A. Hernández, M. Jébrak, P. L. Higueras, D. Morata, R. Oyarzun, J. Munhá*, The Almadén mercury mining district, Spain, Miner. Deposita **34** (5) (1999) 539 - 548.
15. URL:https://everything-everywhere.com/heritage-of-mercury-almaden-and-idrija/ (15. 8. 2021.)
16. URL:http://explore.museumca.org/creeks/z-mercurymines.html (2. 6. 2021.)

17. *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.
18. *T. Sofilić*, Ekotoksikologija, Sveučilište u Zagrebu, Metalurški fakultet, Sisak, 2014.
19. *A. Đozić, I. Hodžić*, Prisustvo teških metala u površinskim i industrijskim otpadnim vodama na području općine Lukavac, Centar za ekologiju i energiju, Tuzla, 2016.
20. *B. Tušar*, Ispuštanje i pročišćavanje otpadne vode, Croatiaknjiga, Zagreb, 2004.
21. N. *Pugazhenthiran, S. Anandan, M. Ashokkumar*, Removal of heavy metal from wastewater, In: Handbook of Ultrasonics and Sonochemistry, 2016, 813-839.
22. URL:https://www.thomasnet.com/articles/chemicals/wastewater-chemical-treatment/ (23. 6. 2021.)
23. *M. A. Barakat*, New trends in removing heavy metals from industrial wastewater, Arab. J. Chem. **4** (2011) 361-377.
24. *D. Vujević, A. Mikić, S. Lenček, D. Dogančić, S. Zavrtnik, V. Premur, A. Anić Vučinić*, Integralni pristup rješavanju problematike industrijskih otpadnih voda, Inženjerstvo okoliša **1** (1) (2014) 25-32.
25. *L. Wang, D. Hou, Y. Cao, Y. Sik Ok, F. M. G. Tack, J. Rinklebe, D. O'Connor*, Remediation of mercury contaminated soil, water, and air: A review of emerging materials and innovative technologies, Environ. Int. **134** (2020) 1-19.
26. *J. Wang, X. Feng, C. W. N Anderson, Y. Xing, L. Shang*, Remediation of mercury contaminated sites - A review, J. Hazard. Mater. **221-222** (2012) 1-18.
27. *I. Nuić*, Istraživanje procesa u koloni s nepomičnim slojem u sustavu prirodni zeolit-vodena otopina olovova i cinkova nitrata, Doktorski rad, Sveučilište u Splitu, Kemijsko-tehnološki fakultet, 2013.
28. *M. Rožić, Z. Bolanča, Š. Cerjan-Stefanović,* Prirodni zeoliti i mogućnost njihove primjene u kontroli polutanata grafičke industrije, Kem. Ind. **53** (2004) 449-458.
29. URL:https://cool.culturalheritage.org/byorg/abbey/an/an20/an20-7/an20-702.html (20. 7. 2021.)
30. URL:https://www.galleries.com/Zeolite_Group ( 14. 7. 2021.)
31. *B. Vojnović, K. Margeta, M. Šiljeg, Š. Cerjan-Stefanović, Lj. Bokić,* Primjena prirodnih zeolita u zaštiti okoliša, Sigurnost **55** (3) (2013) 209-218.

32. *S. Flinčec Grgac, A. Katović, D. Katović*, Alumosilikatni spojevi zeolitnog tipa: sinteza, primjena i mogućnost stvaranja kompozita s celuloznim tekstilijama, Tekstil **62** (11-12) (2013) 437-445.
33. *M. Moshoeshoe, M. S. Nadiye-Tabbiruka, V. Obuseng*, A Review of the Chemistry, Structure, Properties and Applications of Zeolites, Am. J. Mater. Sci. **7** (5) (2017) 196-221.
34. *K. Stocker, M. Ellersdorfer, M. Lehner, J. G. Raith*, Characterization and Utilization of Natural Zeolites in Technical Applications, BHM **162** (4) (2017) 142-147.
35. URL:https://www.iza_online.org/natural/Datasheets/Clinoptilolite/clinoptilolite.htm (2. 8. 2021.)
36. *D. Kennedy*, Cation Exchange Modification of Clinoptilolite Zeolite for Applications in Nitrogen Rejection, Department of Chemical and Biological Engineering, Faculty of Engineering, Ottawa, Canada, 2020.
37. URL:http://struna.ihjj.hr/naziv/ionska-izmjena/5383/ (6. 8. 2021).
38. *M. Ugrina*, Kemijska modifikacija prirodnog zeolita klinoptilolita - Analiza ravnoteže i kinetike vezivanja kadmija i cinka iz vodenih otopina, Doktorski rad, Sveučilište u Splitu, Kemijsko-tehnološki fakultet, 2014.
39. *R. C. Deka*, Acidity in zeolites and their characterization by different spectroscopic methods, Indian J. Chem. Technol. **5** (1998) 109-203.
40. *V. A. Nazarenko, V. P. Antonovich, E. M. Nevskaja*, Metal Ions Hydrolysis in Dilute Solutions; Atomizad: Moscow, Russia, 1979; str. 34–47.
41. *K. J. Powell, P. L. Brown, R. H. Byrne, T. Gajda, G. Hefter, S. Sjöberg, H. Wanner*, Chemical speciation of environmentally significant heavy metals with inorganic ligands part 1: The $Hg^{2+}$– $Cl^{-}$, $OH^{-}$, $CO_3^{2-}$, $SO_4^{2-}$,and $PO_4^{3-}$aqueous systems, Pure Appl. Chem. **77** (2005) 739–800.
42. *M. Minceva, R. Fajagar, L. Markovska, V. Meshko*, Comparative study of $Zn^{2+}$, $Cd^{2+}$, and $Pb^{2+}$removal from water solution using natural clinoptilolitic zeolite and commercial granulated activated carbon. Equilibrium and adsorption, Sep. Sci. Technol. **43** (2008), 2117–2143.