

Priprava i karakterizacija Fe(III)-modificiranog zeolita-sorbensa za uklanjanje Hg(II) iz vodenih otopina

Prnjak, Petra

Master's thesis / Diplomski 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:167:517996>

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

Download date / Datum preuzimanja: **2024-12-24**

Repository / Repozitorij:

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



SVEUČILIŠTE U SPLITU
KEMIJSKO-TEHNOLOŠKI FAKULTET

**PRIPRAVA I KARAKTERIZACIJA Fe(III)-MODIFICIRANOG
ZEOLITA - SORBENSA ZA UKLANJANJE Hg(II) IZ VODENIH
OTOPINA**

DIPLOMSKI RAD

PETRA PRNJAK

Matični broj: 276

Split, listopad 2021.

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

**PRIPRAVA I KARAKTERIZACIJA Fe(III)-MODIFICIRANOG
ZEOLITA - SORBENSA ZA UKLANJANJE Hg(II) IZ VODENIH
OTOPINA**

DIPLOMSKI RAD

PETRA PRNJAK

Matični broj: 276

Split, listopad 2021.

UNIVERSITY OF SPLIT
FACULTY OF CHEMISTRY AND TECHNOLOGY
GRADUATE STUDY OF CHEMICAL TECHNOLOGY
ENVIRONMENTAL PROTECTION

PREPARATION AND CHARACTERIZATION OF
Fe(III)-MODIFIED ZEOLITE - SORBENT FOR Hg(II) REMOVAL
FROM AQUEOUS SOLUTIONS

DIPLOMA THESIS

PETRA PRNJAK
Parent number: 276

Split, October 2021

TEMELJNA DOKUMENTACIJSKA KARTICA

DIPLOMSKI RAD

Sveučilište u Splitu

Kemijsko-tehnološki fakultet u Splitu

Diplomski 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. 12. 2020.

Mentor: Doc. dr. sc. Marin Ugrina

PRIPRAVA I KARAKTERIZACIJA Fe(III)-MODIFICIRANOG ZEOLITA - SORBENSA ZA UKLANJANJE Hg(II) IZ VODENIH OTOPINA

Petra Prnjak, broj indeksa 276

Sažetak: Provedena je kemijska modifikacija prirodnog zeolita porijeklom iz Vranjske Banje, Srbija s vodenom otopinom $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ u acetatnom puferu pri $\text{pH} = 3,6$ te s otopinama NaOH i NaNO_3 . Za detaljnu komparativnu mineralošku i fizikalno-kemijsku karakterizaciju prirodnog i Fe(III)-modificiranog zeolita korišteni su klasična kemijska analiza, kiselina i bazična svojstva određena Bohemovom metodom, kemijsko ponašanje pri različitim pH_0 vrijednostima, zeta potencijal pri različitim pH_0 vrijednostima, specifična površina, rendgenska difrakcijska analiza praškastog uzorka (XRPD), pretražna elektronska mikroskopija s energijsko disperzivnom rendgenskom spektroskopijom (SEM-EDS), infracrvena spektroskopija s Fourierovom transformacijom (FTIR) kao i termogravimetrijska analiza (TG-DTG) korišteni su. Modifikacijom nije došlo do promjena u strukturi i mineraloškom sastavu zeolita, a povećao se volumen pora i količina natrijevih iona kao rezultat ionske izmjene i neutralizacije negativnog naboja nastalog tijekom modifikacije. Dobiveni Fe(III)-modificirani zeolit pokazao je gotovo dvostruko veći kapacitet vezivanja Hg(II) u odnosu na prirodni, što opravdava metodu modifikacije prirodnog zeolita.

Ključne riječi: prirodni zeolit, Fe(III)-modificirani zeolit, kemijska modifikacija, živa, sorpcija, kinetika

Rad sadrži: 48 stranica, 31 sliku, 8 tablica, 30 literaturnih referenci

Jezik izvornika: hrvatski

Sastav Povjerenstva za obranu:

1. Doc. dr. sc. Ivona Nuić - član, predsjednik
2. Doc. dr. sc. Maša Buljac - član
3. Doc. dr. sc. Marin Ugrina - član, mentor

Datum obrane: 27. listopada 2021.

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

BASIC DOCUMENTATION CARD

DIPLOMA THESIS

University of Split

Faculty of Chemistry and Technology in Split

Graduate 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

PREPARATION AND CHARACTERIZATION OF Fe(III)-MODIFIED ZEOLITE - SORBENT FOR Hg(II) REMOVAL FROM AQUEOUS SOLUTIONS

Petra Prnjak, indeks number 276

Abstract: Chemical modification of natural zeolite originated from the Vranjska Banja, Serbia 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. For detailed comparative mineralogical and physico-chemical characterization of natural and Fe(III)-modified zeolite the chemical analysis, acid and basic properties determined by Bohem's method, chemical behavior at different pH_0 values, zeta potential, specific surface area, X-ray powder diffraction (XRPD), scanning electron microscopy with energy-dispersive X-ray analysis (SEM-EDS), Fourier transform infrared spectroscopy (FTIR), as well as thermogravimetry (TG-DTG) were used. The modification did not cause changes in the structure and mineralogical composition of the zeolite, 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 obtained Fe(III)-modified zeolite has shown almost twice higher sorption capacity for Hg(II) compared to natural one, which justifies the method of modification of natural zeolite.

Keywords: natural zeolite; Fe(III)-modified zeolite; chemical modification; mercury, sorption, kinetic

Thesis contains: 48 pages, 31 figures, 8 tables, 30 references

Original in: Croatian

Defence committee:

1. PhD Ivona Nuić, Assistant Professor - member, chair person
2. PhD Maša Buljac, Assistant Professor - member
3. PhD Marin Ugrina, Assistant Professor - member, supervisor

Defence date: October 27th 2021

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

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

Diplomski 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).

Zahvaljujemo Dr. sc. Martinu Gaberšku na SEM-EDS analizama koje su provedene na Geološkom zavodu Slovenije u Ljubljani.

Zahvaljujemo Dr. sc. Aleksandri Daković na kemijskoj analizi, XRD analizi, FTIR analizi i mjerenju zeta potencijala što je provedeno na Institutu za tehnologiju nuklearnih i drugih mineralnih sirovina u Beogradu, Srbija.

Zahvaljujemo Dr. sc. Marijanu Vučku na BET i TG/DTG analizama koje su provedene u istraživačkom laboratoriju Schaefer Kalk GmbH & Co KG, Diez, Savezna Republika Njemačka.

Zahvaljujem mentoru doc. dr. sc. Marinu Ugrini na stručnoj pomoći i strpljenju prilikom izrade ovog diplomskog rada. Od srca zahvaljujem svojoj obitelji i prijateljima koji su mi tijekom studiranja bili velika pomoć i podrška.

Petra

ZADATAK

1. Pripremiti uzorak prirodnog zeolita podrijetlom iz Vranjske Banje u Srbiji.
2. Provesti kemijsku modifikaciju uzorka prirodnog zeolita s otopinama $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$, NaOH i NaNO_3 .
3. Provesti fizikalno-kemijsku karakterizaciju prirodnog zeolita i $\text{Fe}(\text{III})$ -modificiranog zeolita.
4. Ispitati utjecaj vremena kontakta na učinkovitost uklanjanja $\text{Hg}(\text{II})$ iona iz vodene otopine na prirodnom i $\text{Fe}(\text{III})$ -modificiranom zeolitu.
5. Na temelju dobivenih rezultata izvesti zaključke o mogućnosti primjene $\text{Fe}(\text{III})$ -modificiranog zeolita te opravdanosti postupka modifikacije.

SAŽETAK

Provedena je kemijska modifikacija prirodnog zeolita porijeklom iz Vranjske Banje, Srbija s vodenom otopinom $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ u acetatnom puferu pri $\text{pH} = 3,6$ te s otopinama NaOH i NaNO_3 . Za detaljnu komparativnu mineralošku i fizikalno-kemijsku karakterizaciju prirodnog i $\text{Fe}(\text{III})$ -modificiranog zeolita korišteni su klasična kemijska analiza, kiselina i bazična svojstva određena Bohemovom metodom, kemijsko ponašanje pri različitim pH_0 vrijednostima, zeta potencijal pri različitim pH_0 vrijednostima, specifična površina, rendgenska difrakcijska analiza praškastog uzorka (XRPD), pretražna elektronska mikroskopija s energijsko disperzivnom rendgenskom spektroskopijom (SEM-EDS), infracrvena spektroskopija s Fourierovom transformacijom (FTIR) kao i termogravimetrijska analiza (TG-DTG) korišteni su. Modifikacijom nije došlo do promjena u strukturi i mineraloškom sastavu zeolita, a povećao se volumen pora i količina natrijevih iona kao rezultat ionske izmjene i neutralizacije negativnog naboja nastalog tijekom modifikacije. Dobiveni $\text{Fe}(\text{III})$ -modificirani zeolit pokazao je gotovo dvostruko veći kapacitet vezivanja $\text{Hg}(\text{II})$ u odnosu na prirodni, što opravdava metodu modifikacije prirodnog zeolita.

Ključne riječi: prirodni zeolit, $\text{Fe}(\text{III})$ -modificirani zeolit, kemijska modifikacija, živa, sorpcija, kinetika

ABSTRACT

Chemical modification of natural zeolite originated from the Vranjska Banja, Serbia 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. For detailed comparative mineralogical and physico-chemical characterization of natural and Fe(III)-modified zeolite the chemical analysis, acid and basic properties determined by Bohem's method, chemical behavior at different pH_0 values, zeta potential, specific surface area, X-ray powder diffraction (XRPD), scanning electron microscopy with energy-dispersive X-ray analysis (SEM-EDS), Fourier transform infrared spectroscopy (FTIR), as well as thermogravimetry (TG-DTG) were used. The modification did not cause changes in the structure and mineralogical composition of the zeolite, 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 obtained Fe(III)-modified zeolite has shown almost twice higher sorption capacity for Hg(II) compared to natural one, which justifies the method of modification of natural zeolite.

Keywords: natural zeolite; Fe(III)-modified zeolite; chemical modification; mercury, sorption, kinetic

SADRŽAJ

UVOD	1
1. OPĆI DIO	2
1.1. Teški metal živa	3
1.2. Nalazišta žive	4
1.2.1. Rudnik Idrija	6
1.5. Uporaba žive	8
1.4. Toksičnost žive.....	8
1.5. Remedijacija živom onečišćenog tla	9
1.5.1. Ispiranje tla	10
1.5.2. Stabilizacija/solidifikacija.....	12
1.5.3. Termička obrada	13
1.5.4. Fitoremedijacija	13
1.5.5. Bioremedijacija	15
1.6. Prirodni zeoliti.....	15
1.6.1. Struktura prirodnih zeolita	16
1.6.2. Adsorpcijska i ionoizmjenjivačka svojstva zeolita.....	17
1.7. Modifikacija prirodnih zeolita.....	18
1.7.1. Modifikacija s kiselinama/lužinama	19
1.7.2. Modifikacija s organskim površinski aktivnim tvarima	19
1.7.3. Modifikacija s anorganskim solima.....	20
2. EKSPERIMENTALNI DIO	21
2.1. Priprava uzoraka zeolita	22
2.1.1. Priprava uzoraka prirodnog zeolita.....	22
2.1.2. Priprava uzoraka Fe(III)-modificiranog zeolita	22
2.2. Fizikalno-kemijska karakterizacija uzoraka zeolita	23
2.2.1. Određivanje kemijskog sastava	23

2.2.2.	Određivanje kiselosti i bazičnosti uzoraka zeolita Bohemovom metodom	23
2.2.3.	Kemijsko ponašanje uzoraka zeolita u elektrolitnim otopinama KNO_3 različitih pH_0 vrijednosti.....	23
2.2.4.	Određivanje zeta potencijala.....	24
2.2.5.	Određivanje specifične površine, volumena pora i radijusa pora.....	24
2.2.6.	Rendgenska difrakcijska analiza.....	24
2.2.7.	Pretražna elektronska mikroskopija u kombinaciji s energijsko disperzivnom rendgenskom spektrometrijom.....	25
2.2.8.	Infracrvena spektroskopija s Fourierovom transformacijom.....	25
2.2.9.	Termička analiza.....	25
2.7.	Sorpcija Hg(II) na prirodnom i Fe(III) -modificiranom zeolitu.....	26
2.7.1.	Ispitivanje utjecaja vremena kontakta na sorpciju Hg(II) na prirodnom i Fe(III) -modificiranom zeolitu.....	27
3.	REZULTATI I RASPRAVA	28
3.1.	Mineraloška i fizikalno-kemijska karakterizacija prirodnog i Fe(III) -modificiranog zeolita	29
3.2.	Osvrt na fizikalno kemijsku karakterizaciju	37
3.3.	Utjecaj vremena kontakta na sorpciju Hg(II) na prirodnom i Fe(III) -modificiranom zeolitu.....	38
4.	ZAKLJUČAK	43
5.	LITERATURA.....	45

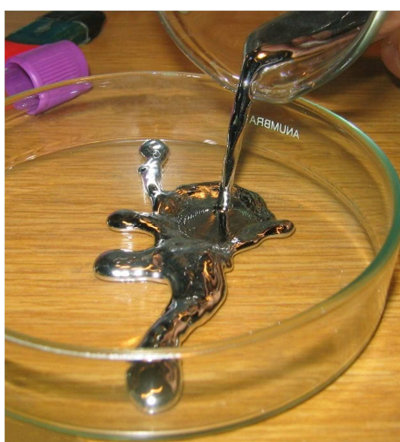
UVOD

Onečišćenje okoliša (zrak, tlo, voda) živom iz prirodnih, a posebice antropogenih izvora predstavlja ozbiljnu prijetnju cijelom ekosustavu budući da živa nije biorazgradljiva te je sklona biotransformaciji u metil živu, najtoksičniji oblik žive. Metil živa se lako apsorbira u fitoplanktonskim vrstama te putovima bioakumulacije i biomagnifikacije dopire do čovjeka. Metil živa se formira u anoksičnim uvjetima, u dubljim slojevima sedimenta u prisustvu sulfatno-reducirajućih bakterija pri čemu se sulfatni ioni reduciraju u sulfide. Nastali sulfidi djeluju kao prirodni imobilizatori žive tvoreći najmanje topljiv oblik žive, živin(II) sulfid (HgS). U anoksičnim uvjetima dolazi i do otapanja željezovih oksida i oksihidroksida koji također imaju funkciju imobilizacije žive. Stoga je glavni cilj spriječiti mobilizaciju žive iz površinskih slojeva onečišćenog tla te njenu daljnju migraciju u dublje slojeve tla, a time i proces metilacije. To se može postići primjenom različitih *in situ* i *ex situ* tehnika remedijacije medija onečišćenog živom. Ekonomski najisplativija tehnika je *in situ* imobilizacija žive procesom sorpcije, primjenom lako dostupnih i široko rasprostranjenih sorbenasa. Danas se istražuju različiti dostupni sintetički i prirodni materijali. Aktivni ugljen se ističe kao pogodan sorbens za živu, međutim ubraja se u sintetičke materijale nekompatibilne s okolišem te je teško primjenjiv za *in situ* remedijaciju zbog relativno niske težine u odnosu na tlo i vodu. Zbog toga se pronalaze lako dostupni materijali koji bi mogli biti efikasni, a posebice ako se kemijski modificiraju. Među njima se mogu izdvojiti prirodni zeoliti, koji imaju sve navedene značajke poput, ekonomske isplativosti, lake i široke dostupnosti te izražene sorpcijske sposobnosti posebice prema ionima teških metala. Budući da prirodni zeoliti ne pokazuju značajno visoki sorpcijski kapacitet prema živi, u ovom radu će se provesti kemijska modifikacija prirodnog zeolita s otopinom $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ s ciljem dobivanja Fe(III)-modificiranog zeolita. Provest će se detaljna fizikalno-kemijska karakterizacija sintetiziranog zeolita te će se ispitati njegova djelotvornost za moguću primjenu u remedijacijske svrhe živom onečišćenih područja. Budući da se željezo i njegovi spojevi prirodno nalaze u tlu, dobiveni Fe(III)-modificirani zeolit bi trebao biti ekološki prihvatljiv.

1. OPĆI DIO

1.1. Teški metal živa

Živa je kemijski element simbola *Hg* (lat. *Hydrargyrum*) i jedini metal u tekućem stanju. Poznat je i kao tekuće srebro zbog svoje srebrno bijele boje i tekućeg stanja pri sobnoj temperaturi (slika 1.1.). Element je 12. skupine periodnog sustava, relativne atomske mase 200,59 i atomskog broja 80, a elektronska konfiguracija je [Xe] 4f¹⁴5d¹⁰6s².¹



Slika 1.1. Elementarna živa.²

Talište žive je pri temperaturi od -38,87 °C, a vrelište pri 356,57 °C. Uz bizmut, živa najslabije provodi električnu energiju. Može se pronaći sedam izotopa (masenih brojeva: 196, 198, 199, 200, 201, 202, 204) od kojih se ²⁰²Hg javlja u izotopskoj smjesi s udjelom od 29,8% , a ²⁰⁰Hg s udjelom od 23% te niti jedan nije radioaktivan.³

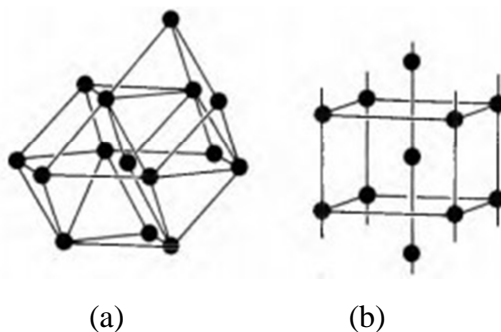
Živa ima veliku površinsku napetost. Skladišti se u zatvorenim posudama ili prekriva zaštitnim slojem vode. Može se raspršiti u sitne kapljice koje se mogu lako stapati, a ako je stabilizirano stanje s vrlo sitnim kapljicama tada je riječ o koloidnoj živi.³

Također, živa može biti i u plinovitom i čvrstom stanju. Njezine monoatomske pare su bezbojne i razmjerno visokog parcijalnog tlaka. U jakom električnom polju ona se ionizira te postaje električki vodljiva, a njezini atomi se pobuđuju i emitiraju ultraljubičasto zračenje. Na vlažnom zraku se prevlači tankim slojem oksida, a ukoliko je zrak suh ne mijenja se. U čvrstom stanju živa je svjetlije boje i izgledom nalikuje više na kositar nego na srebro. Poput olova, živa se lako deformira pod tlakom i poprima zrnati oblik.

Dvije su modifikacije čvrste žive (slika 1.2.):³

- α -Hg, stabilna pri temperaturi od ledišta do 195,15 °C
- β -Hg stabilna pri temperaturi nižoj od 195,15 °C.

Modifikacija β -Hg nastaje hlađenjem uz visoki tlak, a zatim ostaje stabilna i pri normalnom tlaku, ali samo pri temperaturi nižoj od 195,15 °C .¹



Slika 1.2. Kristalna struktura čvrste žive: (a) romboedarska ili α -modifikacija, (b) tetragonska ili β -modifikacija.⁴

Za razliku od ostalih metala, živina topljivost u vodi je znatno velika, a topljiva je i u organskim otapalima. Otapa mnoge metale i s njima stvara tzv. amalgame te je kemijski otporna gotovo poput plemenitih metala.⁴

1.2. Nalazišta žive

Dva su razloga zašto je živa raspršena u Zemljinoj kori. Prvi je geokemijska pokretljivost žive, a drugi je da mali broj ležišta izlučuje veliku količinu. Pretpostavka je da se od ukupnog udjela žive u Zemljinoj kori samo 0,02% nalazi u velikim ležištima. Živina glavna ruda je mineral cinabarit (HgS) (slika 1.3.), a često i sadrži primjese poput pirita, minerala sumpora, arsena i antimona te jalovinu. Njezine rude su obično siromašne živom, bogatijima se smatraju rude s udjelom većim od 3%. Najbogatija nalazišta su u Almadénu (Španjolska) s 2,55 - 15%, u Monte Amiatau (Italija) s 0,5 - 0,7% te u Idriji s 0,5% žive. Cinabarit se nalazi u zrcima ili tankim slojevima, u zemljastim nakupinama, rjeđe grudama te u različitim stijenama (vapnencima, dolomitima, kvarcitima, pješčenjacima, i dr.).⁴



Slika 1.3. Živina ruda, cinabarit.⁵

Rudnici žive u svijetu, vrlo su stari. Tako primjerice, rudnik Šuplja stena pod Avalom (Srbija) koji je poznat još iz kamenog doba počeo je s radom tek 1968. godine. Najpoznatija dva velika ležišta žive su Idrija u Sloveniji i Almadén u Španjolskoj. Postoje još nalazišta žive u Italiji, SAD-u, Meksiku, Kini i Alžiru te manje poznata nalazišta u Turskoj, Filipinima, Peruu, Čileu i Kolumbiji. U Kaliforniji su poznata nalazišta New Almadén i New Idria. Navedena ležišta pokrivaju preko dvije trećine ukupne svjetske proizvodnje žive.⁵

Najveće nalazište s najvećom proizvodnjom žive na svijetu je rudnik Almadén u Španjolskoj koji se iskorištavao još prije Krista, za vrijeme Rimljana, a i u srednjem vijeku za vrijeme Arapa. Rudno područje se nalazi na obroncima planine Sierra Morena, na nadmorskoj visini od 700 m u pokrajini Castilla la Nueva (Španjolska). Sastoji se od sedimentnih stijena naboranih erupcijom granita, dijabaza i porfira. Unatoč redovitoj proizvodnji, zalihe žive su velike te se procjenjuju na približno pet milijuna tona. Drugo najveće nalazište je Monte Amiata u Italiji (južna Toskana). Ruda se pojavljuje u sedimentima (pješčenjaci, lapor, vapnenac), a sadrži tamnocrveni i kristaličan cinabarit.⁵

U SAD-u postoji više ležišta živine rude (Kalifornija, Oregon, Nevada, Teksas, Arizona, Utah, Washington, Idah, Arkansas i Aljaska), ali su zalihe male. U Kaliforniji se nalaze najbogatija ležišta gdje rudnici daju oko polovinu ukupne proizvodnje u SAD-u. U Meksiku je poznato više od 200 nalazišta rude. Najviše žive dao je rudnik Guerrero gdje se nalazi cinabarit s metacinabaritom u vapnenačkim i dolomitnim stijenama. U Sloveniji je poznato nalazište i rudnik žive Idrija.⁵

1.2.1. Rudnik Idrija

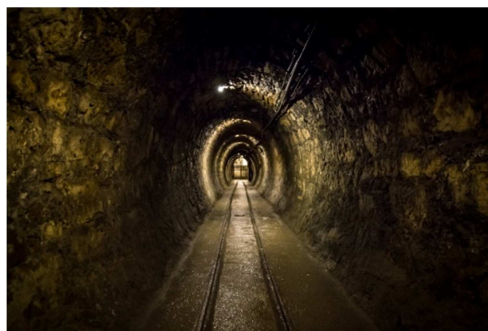
Po koncentraciji žive u rudi iza nalazišta Almadén u Španjolskoj je rudno ležište Idrija. Rudno ležište Idrija nije „div“ među ležištima žive, ali je steklo međunarodni ugled i profesionalni značaj prvenstveno zbog uvjeta nastanka, bogatih i neobičnih ruda, geokemijskih i mineraloških spojeva te izvanredne preobrazbe u svoje iznimno kompleksno stanje.⁶

Tijekom 500 godina rudarstva, iskopani su rovovi dužine 700 km ispod grada. Skupljeno je više od tri milijuna m³ rude i dobilo se oko 147 000 t plemenitih metala, a skoro je trećina izgubljena tijekom procesa proizvodnje. Rudnik Idrija nalazi se neposredno ispod grada Idrija (slika 1.4.) i proteže se duž smjera SZ-JI. Dužine je približno 1500 m, širine od 400 do 600 m, a dubine 450 m.⁷



Slika 1.4. Grad Idrija, Slovenija.⁸

Početak rada rudnika Idrija bio je 1497. Već 1508. rudarstvo se širi i eksploatiraju se bogate cinabaritne rude na dubini od 42 m. Novo širenje se dogodilo nakon 1575. godine, kada je cijeli rudnik kupio nadvojvoda Karl. Budući da se ulagalo u znanje i tehničku opremu, ovaj rudnik bio je jedan od najbolje opremljenih u austrijskim pokrajinama (Styria, Koroška, Carniola i austrijska obala). Do kraja 19. stoljeća, trećinu profita svih rudarskih postrojenja u Austriji stvorio je upravo ovaj rudnik. Nakon Prvog svjetskog rata grad Idrija zajedno s rudnikom pripaja se Italiji, a svoj ponovni cvat doživljava nakon Drugog svjetskog rata kada je bio u potpunosti moderniziran (slika 1.5.).⁷



Slika 1.5. Antonijev rov - najstariji sačuvani ulaz u rudnik u Europi.⁹

Sredinom 20. stoljeća cijena žive bila je znatno visoka, što je omogućilo brzi razvoj grada Idrije i regije zbog velikog profita. Zbog sve strožih ekoloških zahtjeva i visokih troškova rudarstva, uslijed povećanja dubine kopanja te niskog udjela žive, došlo je do pada cijene žive i u konačnici do zatvaranja rudnika. Godine 1995. u rujnu ugašena je i posljednja rotacijska peć. Donji dijelovi rudnika ispunjeni su vodom, dok su gornji dijelovi utvrđeni i zalijevani betonom, jer su geološki nestabilni.⁷

Idrija je upisana na UNESCO-v popis mjesta svjetske baštine (2012.) pod nazivom "Baština žive", kao i španjolski rudarski grad Almadén. Rudnik Idrija djelovao je na ekonomski i društveni život u gradu i okolici. U početku, ruda se pekla na hrpi, a kasnijih godina, u glinenim posudama na različitim lokacijama u šumama oko Idrije, do kojih se ruda prevozila. Živina ruda mase približno 1,5 kg miješala se sa živim vapnom u malim glinenim posudama začepljenim mahovinom. Pune posude su se stavljale na drva koja bi se palila u zemlji, okružena kamenjem i prekrivena pijeskom. Porastom temperature, živa se iz gornjeg dijela posude oslobađala i akumulirala u donji. Poslije dana pečenja i nekoliko dana hlađenja, s dna posude skupljala se živa. Ovakav način taljenja doveo je do sječe šuma jer su drva služila kao gorivo što je rezultirao ogromnom količinom otpada iz kojega se živa izlučivala u tlo. To je na posljetku dovelo do velikih onečišćenja. Glinene posude bi pucale uslijed visokih temperatura, a ostaci od pečenja najvećim su se dijelom odlagali u korita rijeka Idrijca i Soča-Isonzo što je za posljednju imalo prisutnost žive u koncentraciji većoj od dopuštene. Korištene metode davale su velike gubitke i uzrokovale onečišćenje tla i vode živom. Ustanovilo se da je u razdoblju od 1490. do 1995. iskopano oko 14 828 t žive, a da je u okoliš emitirano čak 37 136 t.¹

1.5. Uporaba žive

Živa i njezini spojevi primjenjuju se od davnine u praksi i znanosti zahvaljujući fizikalnim i kemijskim svojstvima po kojima se razlikuje od ostalih metala. Tekuća živa se upotrebljava u elektrotehnici, elektrokemiji i kemijskoj tehnologiji te je sastavni dio laboratorijskih i mjernih instrumenata. Legirana s metalima kao amalgam primjenjivala se u stomatologiji, izradi ogledala, preparativnoj kemiji, a u plinovitom stanju u vakuumskoj tehnici, kao prijenosnik topline itd. Danas, zbog svoje toksičnosti, pokušava se izbaciti u potpunosti. Živin(II) sulfid, živin glavni mineral cinabarit ili rumenica, poznat je kao pigment cinober. Živin(II) oksid sastojak je suvremenih galvanskih baterija, kalomel (Hg_2Cl_2) je bio lijek i kozmetičko sredstvo, sublimat (HgCl_2) baktericid, fulminat, $\text{Hg}(\text{CNO})_2$ inicijalni eksploziv, a tijekom povijesti, organoživini spojevi su se koristili kao lijekovi i pesticidi.¹

1.4. Toksičnost žive

U drevnoj Kini i Indiji živa se upotrebljavala za liječenje raznih bolesti te se od davnina spominjala i kao lijek i kao otrov. Prvobitno, živa se upotrebljavala kao lijek protiv sifilisa u obliku HgO sirupa. Elementarna živa je otrovna bilo da je u obliku para ili veoma sitnih kapljica. Konzumacija tekuće elementarne žive ne predstavlja rizik za zdravlje, no udisanje para je toksično jer se mogu lako apsorbirati u plućima. Stoga, koncentracija žive u zraku ne smije prelaziti $0,1 \text{ mg/m}^3$ zraka. Udisanje izaziva trovanje koje se u početku javlja u obliku krvarenja zubnog mesa, slabijeg pamćenja i glavobolje te smetnji u probavi, a na kraju može dovesti i do teških oštećenja živčanog sustava. Neke zemlje, kao što je Velika Britanija, dopuštaju najviše $0,05 \text{ mg/m}^3$ živinih para u zraku u osmosatnom radnom vremenu.³

Za razliku od netopljivih, topljivi u vodi živini spojevi su veoma toksični. Merkurijalizam, odnosno trovanje živom je kronična bolest, koja nastaje kao posljedica trajne izloženosti živinim parama ili živinim spojevima u laboratoriju ili tehnološkom pogonu gdje se živa primjenjuje. Postojalo je i medicinsko trovanje živom uslijed liječenja. Ne tako davno živin (II) klorid se upotrebljavao za dezinfekciju te kao sredstvo protiv začeca i za liječenje spolne bolesti sifilisa, a kalomel (Hg_2Cl_2) kao purgativ.³

Dospijećem žive u krv iz pluća ili probavnog trakta ili kroz kožu, dolazi do njene akumulacije se u bubrezima, jetri, središnjem živčanom sustavu, žlijezdama s unutrašnjim izlučivanjem te u kostima. Prvi simptomi su suhoća usta i grla, otežano disanje, bol u prsima, drhtavica, razdražljivost, upala desni, nepreciznost u pokretima ruku i probavne tegobe. Simptomi trovanja živinim spojevima su isti kao i kod trovanja živom, a pri teškom trovanju živom nastaje gubitak pamćenja, grčevi, oduzetost i na kraju smrt.³

Organoživini spojevi, posebice oni hlapljivi i lako topljivi u vodi, odnosno mastima, izrazito su otrovni. Lako i brzo prodiru u živčani sustav i mozak, uzrokuju psihoze, smetnje u govoru i vidu. Mnogi ovi spojevi nadražuju kožu i uzrokuju pojavu mjehurića. Općenito, doza i manja od 0,5 grama topljivih živinih spojeva može biti kobna za trovanje putem probavnog sustava. Trovanje se javlja kada je u krvi koncentracija žive 3-11 µg na 100 mL, a najveća dopuštena koncentracija organoživih spojeva u zraku je 0,01 mg/m³.³

U organizmu se na živu vežu molekule bjelančevina preko tiolne skupine (-SH), ali se vežu i slobodne molekule cisteina. Nakon trovanja, živa se u početku razmjerno brzo izlučuje iz organizma urinom, a u kasnijim fazama sve sporije.³

U Hrvatskoj je bio slučaj zagađenja metilživom u Kaštel Sućurcu pri postupku proizvodnje poli-vinilklorida, gdje su velike koncentracije žive dospjele u Kaštelanski zaljev. Simptomi trovanja metil živom uključuje poremećaj ravnoteže, odnosno ataksiju, utrnutost udova, poremećaj govora, mišićnu slabost, suženje vidnog polja, oštećenje sluha i otežan govor. U ekstremnim slučajevima nastupa ludilo, paraliza, koma i na posljertku smrt. Također, moguće su pojave malformacija na fetusu.³

1.5. Remedijacija živom onečišćenog tla

Remedijacija je mjera sanacije odnosno popravka postojećeg onečišćenja okoliša (tlo, voda, zrak) u cilju snižavanja visokih koncentracija onečišćujućih tvari do razine koja ne predstavlja opasnost za okoliš i ljudsko zdravlje. Ovisno o vrsti i količini onečišćenja primjenjuju se različite metode remedijacije:¹¹

- na samom izvoru onečišćenja (*in situ* metode)
- prenošenjem onečišćenog medija (voda, tlo) na mjesto predviđeno za njegovu remedijaciju (*ex situ* metode).

U praksi se češće primjenjuju *in situ* metode jer su jednostavnije za izvođenje i znatno su ekonomski isplativije.¹¹

Elementi u tragovima ne mogu se razgraditi na isti način kao organska onečišćivala. Umjesto toga, strategija je premjestiti element s jednog mjesta (tj. kontaminiranog mjesta) na drugo (tj. odlagalište). Postoji mogućnost imobilizacije u stabilne *in situ* oblike. U većini slučajeva, ekstrakcija se provodi kako bi se odvojila živa iz tla ili smanjila koncentracija u tlu na prihvatljive razine te smanjio volumen kontaminiranog tla. Imobilizacija se temelji na dekapulaciji i stabilizaciji žive u tlu kako bi se izbjegli negativni učinci na ljude i okoliš. Metode koje se koriste za remedijaciju živom onečišćenog tla su:¹²

- ispiranje tla
- stabilizacija/solidifikacija
- termička obrada
- biološke tehnike-fitoremedijacija
- bioremedijacija.

1.5.1. Ispiranje tla

Ispiranje tla je najčešća *ex situ* metoda fizičkog odvajanja u kojem se voda koristi za smanjenje koncentracija žive u tlu. Metoda se temelji na konceptu da se većina onečišćivala veže na fine čestice (glina i mulj), a ne na grube čestice (pijesak i šljunak). Živa vezana za fine čestice se dodatno obrađuje, dok kruto tlo ostaje relativno čisto i ne zahtijeva dodatnu obradu. Tekućina za ispiranje se ponovno koristi u procesu ili se odlaže. Fizičko odvajanje omogućuje recikliranje obrađenog tla, a trajanje procesa obično je kratko.¹³

Metoda ima nekoliko prednosti:¹³

- znatno se smanjuje volumen tla koji treba dalje obraditi ili zbrinuti
- uređaji su lako modularni, a neke mobilne jedinice su lako dostupne za *in situ* remedijaciju
- operativni troškovi obično su niski u usporedbi s troškovima termičke obrade, itd.

Međutim, ispiranje tla je teško i neizvedivo u sljedećim slučajevima:¹³

- kada je živa snažno vezana za čestice tla zbog visokih razina netopljivih huminskih tvari/minerala gline
- kada je živa prisutna u svim frakcijama čestica kontaminiranog tla
- kada tla imaju sadržaj mulja/gline veći od 30–50%
- kada razlike u gustoći ili površinskim svojstvima između Hg-nosivih i čistih čestica nisu značajne.

Ispiranje tla u kojem se kemikalije koriste za uklanjanje žive iz tla naziva se kemijska ekstrakcija i ova se metoda može koristiti u kombinaciji s ispiranjem tla. Kemijska ekstrakcija otapa živu s otapalima kao što su kiseline, lužine ili kelacijski agensi. Općenito, primjena kiselina i lužina oslanja se na otapanje živinih spojeva ili/i komponenti tla koja sorbiraju živu, dok kelacijski agensi mobiliziraju živu formiranjem topljivih živinih kompleksa.¹³

Općenito, glavna prednost kemijske ekstrakcije u odnosu na fizikalno odvajanje je mogućnost uklanjanja sorbirane žive koja nije topljiva u vodi. Međutim, opsežna primjena kemijske ekstrakcije ima nekoliko prepreka:¹³

- upotreba kemijskih sredstava značajno povećava troškove obrade, a prisutnost određenih kemikalija u tekućini za pranje otežava recikliranje i obradu vode
- obrađeno tlo može biti neprikladno za poljoprivredne svrhe ili za izravno odlaganje
- visoke razine organske tvari u tlu mogu snažno zadržati Hg u tlu, čime se inhibira ekstrakcija
- sadržaj gline/mulja preko 50% (suhe mase tla) može zahtijevati dulje vrijeme kontakta, čime se smanjuje učinkovitost
- visoke koncentracije kationa glavnih elemenata, kao što su Fe i Ca, mogu ometati proces kelacije Hg
- visoka heterogenost tla utječe na izdvajanje tekuće faze.

1.5.2. Stabilizacija/solidifikacija

Stabilizacija je proces transformiranja žive u kemijske oblike koji su stabilni i vrlo netopljivi u širokom rasponu pH vrijednosti i redoks uvjetima u tlu. Solidifikacija je enkapsulacija stabiliziranih živinih oblika u krutoj i izdržljivoj matrici. Stabilizacija/solidifikacija smanjuje dostupnost žive za biološki unos, kao i ispiranje žive u površinske ili podzemne vode. To je jedna od najčešće korištenih metoda zbog svoje kompatibilnosti sa širokim rasponom onečišćivala i vrsta tla.¹⁴

Ex situ stabilizacija/solidifikacija je relativno konvencionalna metoda, dok je *in situ* metoda još uvijek u fazi razvoja. Glavna sredstva za stabilizaciju koja se koriste su mineralni spojevi, kao što su fosfati, vapno, leteći pepeo i alumosilikati. Stabilizacija na bazi fosfatnih aditiva najtemeljitija je metoda za smanjenje bioraspoloživosti i topljivosti žive. Prednosti i nedostaci *ex situ* i *in situ* stabilizacije/solidifikacije prikazani su u tablici 1.1.¹³

Tablica 1.1. Prednosti i nedostaci *ex situ* i *in situ* stabilizacije/solidifikacije.¹³

	Prednosti	Nedostaci
<i>Ex-situ</i>	Brza sanacija lokacije; gotovo neovisno o geološkom mjestu; optimizacija procesa može se lako kontrolirati, a konačna učinkovitost može se lako provjeriti.	Uključuje rizike izloženosti za radnike i okoliš tijekom iskopavanja; zahtijeva prijevoz i fiksne objekte; značajno povećava volumen odlaganja.
<i>In-situ</i>	Smanjuje izloženost ljudi i okoliša onečišćujućim tvarima; ne zahtijeva iskapanje, prijevoz ili fiksne objekte; obično isplativije od <i>ex situ</i> .	Teško je provjeriti učinkovitost procesa; pod utjecajem uvjeta specifičnih za pojedine lokacije; relativno niža učinkovitost miješanja; izaziva zabrinutost u pogledu dugoročnog integriteta lokacije; ograničava ponovnu uporabu lokacije

Primjenjivost stabilizacije/solidifikacije ovisi o pokretljivosti žive, što pak ovisi o njenom oksidacijskom stanju, pH vrijednosti okoliša i specifičnim živinim spojevima prisutnima u tlu. Sljedeći čimbenici predstavljaju znatne izazove:¹⁴

- Obično se izlučivanje teških metala povećava sa smanjenjem pH, međutim topljivi spojevi Hg također mogu nastati i pri vrlo alkalnim uvjetima
- Ometajući elementi mogu smanjiti učinkovitost procesa, npr. kloridi tvore vrlo topljive vrste s Hg; otopljena organska tvar poznato je da razbija netopljive Hg veze, kao što je HgS
- Nedovoljno miješanje smanjuje učinkovitost procesa, posebice za *in situ* stabilizaciju/solidifikaciju.

1.5.3. Termička obrada

Termička obrada koristi povišene temperature za uklanjanje žive iz tla. Visoke temperature se obično primjenjuju zajedno sa smanjenim tlakom na volatizirajuću elementarnu živu, kao i njene spojeve. Nakon volatilizacije slijedi kondenzacija živinih para u tekuću elementarnu živu. Temperature za toplinsku desorpciju žive iz tla su od 320 do 700 °C. To je jedna od rijetkih metoda koja je učinkovita za vrlo visoke koncentracije žive (> 260 mg/kg). Temperatura i vrijeme zadržavanja glavni su čimbenici koji određuju razinu dekontaminacije koje toplinska obrada može postići. Kako bi se smanjila visoka potrošnja energije zbog visokih temperatura, jedan od prijedloga je dugotrajna termička obrada pri nižoj temperaturi. Neki od glavnih nedostataka ove metode, kao i trenutne mjere za prevladavanje ovih nedostataka su:¹⁴

- Glavni troškovi vrlo su visoki zbog visoke temperature metode i potrebnih specijaliziranih objekata. Prema tome, proces se obično provodi pod smanjenim tlakom kako bi se smanjile točke ključanja žive i njenih spojeva.
- Stvaraju se opasne tvari koje sadrže plin i zahtijevaju daljnju obradu. Emisije plinova za preradu mogu se smanjiti izvedbom desorpcije žive pod vakuumom.
- Prisutnost većih čestica može narušiti prijenos topline između grijaćih elemenata ili plina za izgaranje i medija; međutim, manje čestice mogu povećati sadržaj čestica u plinu.

1.5.4. Fitoremedijacija

Fitoremedijacija uključuje fitostabilizaciju, fitoekstrakciju i fitovolatilizaciju, gdje se koriste odabrane biljke za uklanjanje žive iz kontaminiranog tla. Također se koristi kao završni korak dekontaminacije, zajedno s drugim tehnologijama remedijacije.¹⁵

Fitostabilizacija imobilizira živu u tlu kroz adsorpciju i nakupljanje žive u korijenu biljaka ili taloženjem žive u zoni korijena; tehnika sprječava živinu migraciju erozijom tla i deflacijom. Na primjer, pokazalo se da neke vrste vrbe mogu akumulirati bioraspoloživu živu u korijenskom sustavu čime se smanjuje koncentracija bioraspoložive žive u rizosferi.¹⁵

Fitoekstrakcija je proces unosa/adsorpcije žive i translokacije korijenjem biljaka u nadzemne dijelove koji se zatim mogu ubirati i spaliti. Kemikalije kao što su amonijev

tiosulfat $[(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_3]$ i kalijev jodid (KI) mogu se koristiti za pomoć u fitoekstrakciji promicanjem bioraspoloživosti žive prije akumulacije u biljkama.¹⁶

Fitovolatilizacija je jedinstvena strategija sanacije žive zbog relativno visoke volatilnosti ovog metala. Živa se uzima korijenjem biljaka, transportira kroz ksilem i konačno oslobađa u atmosferu iz staničnih tkiva. Na emisiju žive iz tkiva lista tada snažno utječu parametri okoliša kao što su intenzitet svjetlosti i temperatura zraka. Glavna prednost fitovolatilizacije je uklanjanje žive iz tla bez žetve i zbrinjavanja.¹⁶

Biljne vrste su bitan čimbenik koji određuje uspjeh fitoremedijacije. Biljke za fitostabilizaciju moraju imati opsežne korijenske sustave otporne na toksičnost žive, a potrebno je uzeti u obzir i stupanj preživljavanja biljaka koje se koriste. Budući da nijedna biljna vrsta nije identificirana kao živin hiperakumulator, biljne vrste s visokom biomasom i fiziološkim mehanizmima koji poboljšavaju unos žive ključni su čimbenici u fitoekstrakciji. Fitoremedijacija je široko prihvaćena i smatra se ekološki najprihvatljivijom i estetski najatraktivnijom opcijom obrade tla. Ne zahtijeva kemikalije štetne za okoliš ili skupu toplinsku obradu niti uključuje veliki transport i skupu opremu. Međutim, pri odabiru fitoremedijacije kao remedijacijske tehnike potrebno je uzeti u obzir sljedeće:¹⁵

- Broj prikladnih biljnih vrsta koje se mogu koristiti za unos žive je ograničen, a učinci remedijacije ograničeni su dubinom korijenskih zona biljaka. Živa ne pripada hranjivim elementima u tragovima za biljke, a do sada nisu identificirane mnoge prikladne vrste. Kako bi se to riješilo, uvedene su transgene tehnike za poboljšanje tolerancije biljaka na živu, ali njihovu tehnološko-ekonomsku perspektivu i sigurnost okoliša treba pažljivo procijeniti.
- Visoka volatilnost elementarne žive može dovesti do onečišćenja atmosfere što dovodi do sekundarnog onečišćenja. U isto vrijeme, biološka izloženost živi može utjecati na biljke koje se koriste, a živa može ući u prehrambeni lanac preko biljojeda. Postoji i zabrinutost u pogledu upravljanja biomasom koja sadrži živu što zahtijeva veća ulaganja i time veće troškove.
- Proces je dugotrajan i potrebno je najmanje nekoliko vegetacijskih sezona za čišćenje mjesta, dok iskopavanje/odlaganje ili spaljivanje traje tjednima pa čak i mjesecima.

1.5.5. Bioremedijacija

Bioremedijacija se sastoji od volatilizacije i biosorpcije. Princip volatilizacije uključuje korištenje bakterija otpornih na živu, koje nose operone za vezanje, transport i detoksikaciju Hg(II) i organskih živinih vrsta u elementarnu živu, čime se sprječava nakupljanje u prehrambenom lancu. Živa ili mrtva mikrobna biomasa bakterija, gljivica ili algi, koristi se za biosorpciju za stvaranje manje toksičnih i manje topljivih živinih oblika. Iako je otkriven širok raspon mikroorganizama koji su u stanju degradirati organska živina onečišćivala u tlu, utvrđeni su brojni izazovi, kao što su slaba bioraspoloživost žive, prisutnost drugih toksičnih spojeva koji bi mogli ometati aktivnost živinih tolerantnih mikroba, neadekvatna opskrba hranjivim tvarima i nedovoljan biokemijski potencijal za učinkovitu biorazgradnju.¹⁷

1.6. Prirodni zeoliti

U prirodi, posebice u slanim alkalnim jezerima i tlima, vulkanskim sedimentnim stijenama, dubokim morskim sedimentima i hidrotermalnim alternacijskim sustavima možemo u velikim količinama pronaći zeolite, alumosilikatnu skupinu minerala. Prirodni zeoliti su nastali međudjelovanjem vulkanskog stakla, pepela i vode pri različitim uvjetima temperature i tlaka. Riječ je o višefaznim reakcijama otapanja i taloženja najčešće u lužnatim otopinama.¹⁸

Godine 1756., švedski mineralog Freiherr Axel Fredrick Cronstedt otkrio je prvi prirodni mineral stilbit, čime počinje povijest zeolita. Riječ zeolit potječe od grčkih riječi ζειν - zein što znači vriti ili kipjeti i λιθος - lithos što znači stijena. Taj naziv mu je dodijelio upravo Cronstedt budući da je primijetio kako je navedeni mineral bubrio pri visokim temperaturama.¹⁸

Od postojećih zeolitnih minerala, gotovo 50 ih je do sada pronađeno u prirodi, pri čemu ih šest egzistira u znatnim količinama u sedimentnim naslagama: mordenit, erionit, habazit, klinoptilolit, filipsit i heulandit.¹⁸

Svi prirodni zeoliti zajedno sa sintetiziranima, ukupno 118 zeolita, se katalogiziraju u *Structure Committee of the International Zeolite Association*. Pedesetih godina dvadesetog stoljeća raste interes za anorganskim ionskim izmjenjivačima, posebice zeolitima. Korištenje prirodnih oblika zeolita u katalitičke svrhe je ograničeno,

budući da uglavnom sadrže nečistoće te ovisno o nalazištu, njihov kemijski sastav je različit.¹⁸

Godine 1948. počinje era sintetskih zeolita zahvaljujući radu Barrera i Miliona. Glavnu primjenu novi sintetizirani materijali našli su u katalizi. Najznačajnija sinteza bila je Faujasite-a (zeolit X i Y) koji je glavni katalitički nosač u procesima prerade nafte.¹⁸ Na slici 1.6. je prikazan najrasprostranjeniji prirodni zeolit, klinoptilolit.

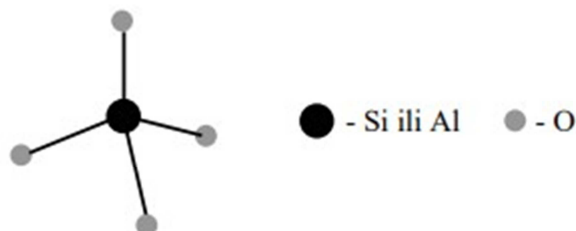


Slika 1.6. Prirodni zeolitni mineral klinoptilolit.¹⁹

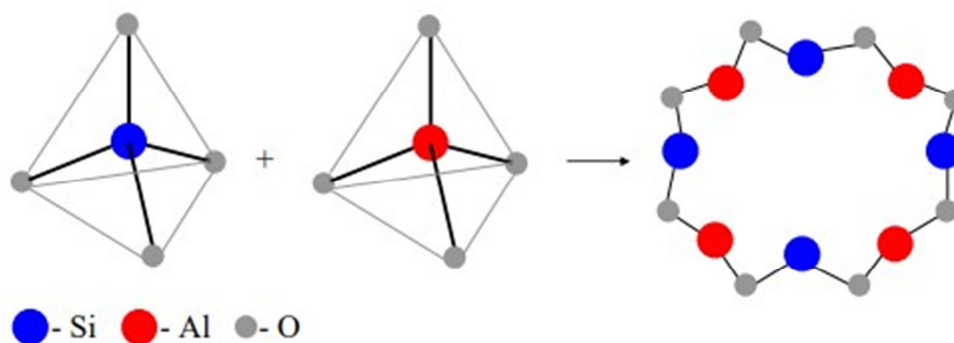
1.6.1. Struktura prirodnih zeolita

Zeoliti su hidratizirane alumosilikatne, mikroporozne kristalinične čvrste tvari. Prostorno mrežna struktura zeolita sastavljena je od SiO_4 jedinica i AlO_4 tetraedara koji su spojeni zajedničkim atomom kisika.¹⁸

Primarne strukturne jedinice ($[\text{SiO}_4]^{4-}$ i $[\text{AlO}_4]^{5-}$ tetraedri) povezivanjem stvaraju sekundarne i tercijarne strukturne jedinice, koje daljnjom kombinacijom stvaraju željene mrežne strukture zeolita (slika 1.7. i slika 1.8.).¹⁸



Slika 1.7. Primarna strukturna jedinica zeolita.¹⁸



Slika 1.8. Shematski prikaz međusobnog povezivanja primarnih strukturnih jedinica.¹⁸

Izmjenjivi hidratizirani alkalijski i zemnoalkalijski kationi (Na^+ , K^+ , Ca^{2+} i Mg^{2+}) koji su smješteni u šupljine strukture zeolita, neutraliziraju negativan naboj kristalne strukture koji je uzrokovan izomorfnom zamjenom Si^{4+} s Al^{3+} . Zahvaljujući pokretljivosti navedenih kationa, zeoliti su idealni za uporabu kao ionski izmjenjivači.¹⁸

Za razliku od ostalih alumosilikata i drugih kristalnih minerala, zeoliti imaju strukturne šupljine međusobno povezane kanalima određenog oblika i veličine. Oblik i veličina pora, šupljina i kanala, kao i njihovi međusobni odnosi su točno definirani i predstavljaju strukturne parametre određenog tipa zeolita.¹⁸

Zeoliti su mikroporozni materijali čija se rešetka sastoji od kanala i/ili kaveza dimenzija od 0,2 do 1 nm. Unutar kanala nalaze se izmjenjivi hidratizirani kationi te zarobljena voda koja se može ukloniti zagrijavanjem zeolita. Postoje, tri vrste voda zarobljenih unutar zeolita, koje se razlikuju u načinu vezanja za zeolit: adsorbirana (higroskopna), zeolitna te kristalna voda. Adsorbirana (higroskopna) voda se uklanja sušenjem do $100\text{ }^\circ\text{C}$, zeolitna voda koja se nalazi u strukturi zeolita pri temperaturama od 100 do $300\text{ }^\circ\text{C}$ te kristalna pri temperaturama od 350 do $400\text{ }^\circ\text{C}$.¹⁸

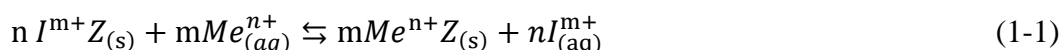
Zeoliti su: toplinski stabilni, kemijski otporni, imaju sposobnost adsorpcije i ionske izmjene te služe kao molekulska sita i katalizatori. Zbog navedenih karakteristika njihova primjena sve više raste.¹⁸

1.6.2. Adsorpcijska i ionoizmjenjivačka svojstva zeolita

Jedan od glavnih razloga zašto su zeoliti toliko primjenjivani su njihova izrazita adsorpcijska i ionoizmjenjivačka svojstva. Na osnovu postojanja kiselih i baznih mjesta unutar zeolitne strukture temelje se adsorpcijska svojstva zeolita što je jednostavno razumljivo iz Brønsted-Lewisove teorije. Kisikov atom koji spaja Si i Al ($\equiv\text{Si-O-Al}\equiv$) je

proton akceptor i ima negativan naboj koji je idealno potencijalno adsorpcijsko mjesto za pozitivne ione i polarne organske molekule.¹⁸

S druge strane, ionoizmjenjivačka svojstva zeolita temelje se na postojanju izmjenjivih hidratiziranih kationa koji su vezani slabim elektrostatskim vezama za alumosilikatnu strukturu. Na osnovu toga moguća je migracija elemenata u i izvan zeolitne strukture, kao i zamjena s kationima iz okoline. Ionska izmjena je povratan proces gdje se kationi iz zeolita zamjenjuju s kationima iz otopine (okoline) u stehiometrijskom odnosu.¹⁸ Ionska izmjena na zeolitu može se prikazati jednadžbom¹⁸:



gdje je:

Z - matrica zeolita

I^{m+} - izmjenjivi kationi iz zeolitne strukture (Na^+ , K^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+}) naboja m

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

Ionska izmjena na zeolitu ovisi o nekoliko čimbenika i to o strukturi i gustoći naboja rešetke, vrsti i veličini iona, koncentraciji, pH vrijednosti kao i temperaturi elektrolitne otopine, selektivnosti, kapacitetu i brzini izmjene.¹⁸

Danas se modificiraju površine prirodnih zeolita s ciljem poboljšanja sorpcijskih svojstava.¹⁸

1.7. Modifikacija prirodnih zeolita

Glavna svrha modifikacije zeolita je poboljšanje adsorpcijskih i ionoizmjenjivačkih svojstava što povećava i njihovu primjenu. Danas su poznata dva osnovna načina modifikacije:¹⁸

- fizikalna modifikacija,
- kemijska modifikacija.

Kemijska modifikacija prirodnih zeolita izvodi se pomoću kiselina, lužina, kationskih i anionskih površinskih aktivnih tvari, kao i s anorganskim solima.¹⁸

1.7.1. Modifikacija s kiselinama/lužinama

Pomoću anorganskih kiselina (npr. HCl) ili lužina (NaOH), struktura kao i kemijska i fizikalna svojstva zeolita mogu se modificirati. Modifikacija s kiselinama, danas je jedna od najprimjenjivanijih metoda modifikacije zeolita. Učinkovitost modifikacije ovisi o strukturi, kemijskom sastavu i čistoći zeolita kao i radnim uvjetima provedbe. Kiseline uklanjaju nečistoće koje blokiraju pore, uzrokuju progresivnu dekaluminaciju, odnosno zamjenu kationa s H^+ ionima kao i dealuminaciju strukture. Uspješnost dealuminacije ovisi o pH vrijednosti. Što je niža pH vrijednost, H^+ ioni utječu na Al-O vezu formirajući $AlOH^{2+}$ specije. Dealuminacija uzrokuje selektivne praznine i deformaciju zeolita, kao i gubitak kristaličnosti, posebice kod niskog Si/Al omjera, a nastale deformacije uzrokuju povećanje otvora pora zeolita što povećava površinu i sposobnost sorpcije.¹⁸

Dok kiseline djeluju na Al-O veze, s druge strane, lužine djeluju na Si-O veze. Ovisno o koncentraciji, lužine mogu uzrokovati površinske, strukturne i kemijske promjene. Razlog promjena unutar zeolita je u činjenici da silicij u svim kemijskim oblicima lako reagira s lužinama. Na Si-O vezu utječu hidroksidni ioni pri čemu veza puca i povećava se negativni naboj strukture Si-O- te upravo su to potencijalna sorpcijska mjesta. Koncentracija kiselina i lužina te vrijeme reakcije u različitoj mjeri utječu na konačna svojstva zeolita.¹⁸

1.7.2. Modifikacija s organskim površinski aktivnim tvarima

Na osnovu činjenice da prirodni zeoliti imaju negativno nabijenu hidrofилnu površinu, ne pokazuju sklonost prema hidrofobnim slabo polarnim i nepolarnim organskim molekulama i anionima. Modifikacijom vanjske kristalne površine zeolita ionskim površinski aktivnim organskim tvarima (PAOT) uklanjaju se nepolarne i slabo polarne organske molekule te anionske anorganske tvari. PAOT se još nazivaju i surfaktanti ili tenzidi, a pri kritičnoj micelarnoj koncentraciji (eng. *Critical Micelle Concentration*, CMC) tvore micelle, odnosno, električno nabijene čestice sastavljene od nakupina površinski aktivnih tvari. Najčešće korištene PAOT su kvaterni amini:¹⁸

- heksadeciltrimetilamonijev ion, HDTMA⁺
- dodeciltrimetilamonijev ion, DDTMA⁺
- oktiltrimetilamonijev ion, OTMA⁺.

Na međupovršini zeolit/otopina odvija se vezivanje PAOT pri čemu se te tvari izmjenjuju s izmjenjivim kationima (Na^+ , K^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+}) ireverzibilno do zasićenja vanjske površine. Dodavanjem PAOT u kontroliranoj koncentraciji, površinski naboj čestica se mijenja iz negativne (hidrofilne), preko neutralne do pozitivne (hidrofobne) sredine.¹⁸

Zbog činjenice da su izmjenjivi kationi unutar kristalne rešetke zbog vanjskih steričkih smetnji samo djelomično na raspolaganju za kationsku izmjenu s metalnim ionima iz otopine, modifikacijom površine s PAOT smanjuje se mogućnost izmjene kationa.¹⁸

1.7.3. Modifikacija s anorganskim solima

Jedna od glavnih prednosti prirodnih zeolita je što pokazuju izražen kapacitet prema ionima teških metala te se njihova površina modificira kako bi se dobili materijali većeg kapaciteta od početnog. To se čini modifikacijom pomoću anorganskih soli, a najčešće primjenjivana modifikacija je prevođenje zeolita u homoionski oblik s NaCl i CaCl_2 .¹⁸

Željezovi, manganovi i aluminijski oksidi imaju veliku specifičnu površinu i veliki afinitet prema metalnim ionima, ali oni su dostupni isključivo u praškastom obliku te stvaraju problem prilikom separacije u tehnologijama obrade voda jer stvaraju gelove i talog. Iz toga razloga je ove okside potrebno fiksirati na statični nosač kako ne bi onečistio pročišćenu vodu. Modifikacije prevlačenjem ili nanošenjem sloja oksida na površinu zeolita najčešće se provode s anorganskim solima, primjerice: $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$, FeCl_3 i MnCl_2 . 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.¹⁸

2. EKSPERIMENTALNI DIO

2.1. Priprava uzoraka zeolita

2.1.1. Priprava uzoraka prirodnog zeolita

Uzorak prirodnog zeolita, potječe iz nalazištu Zlatokop (Vranjska Banja, Srbija). Uzorak je samljeven te je mokrim postupkom klasiranja pripravljena frakcija veličine čestica 0,6 – 0,8 mm. Zatim je uzorak ispran u ultračistoj vodi u cilju uklanjanja zaostalih nečistoća, osušen pri 60 °C i pohranjen u eksikator. Ovako pripremljen uzorak označen je s PZ.

2.1.2. Priprava uzoraka Fe(III)-modificiranog zeolita

Kemijska modifikacija prirodnog zeolita provedena je miješanjem 20,0 g PZ sa 100 mL svježe pripremljene otopine 0,1 mol/L $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ u acetatnom puferu pri $\text{pH} = 3,6$ tijekom 2 sata pri sobnoj temperaturi. Uzorak je filtriran te miješan još jedan sat s 90 mL 1 mol/L otopine NaOH. Nakon dekantiranja uzorku je dodano 50 mL 4%-tne otopine NaNO_3 te je miješan pri 50 °C jedan sat. Zatim je uzorak ispran u ultračistoj vodi do negativne reakcije na NO_3^- te miješan još jedan sat s 50 mL 50%-tne otopine etanola pri 50 °C. Nakon filtriranja, uzorak je osušen pri 40 °C, pohranjen u eksikator i označen s FeZ. Na slici 2.1. prikazana je usporedba prirodnog i Fe(III)-modificiranog zeolita.



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

2.2. Fizikalno-kemijska karakterizacija uzoraka zeolita

2.2.1. Određivanje kemijskog sastava

Kemijski sastav prirodnog i Fe(III)-modificiranog zeolita određen je klasičnom kemijskom analizom alumosilikata i metodom atomske apsorpcijske spektroskopije na atomskom apsorpcijskom spektrofotometru (AAS) *Analytic Jena Spekol 300*.²⁰

2.2.2. Određivanje kiselosti i bazičnosti uzoraka zeolita Bohemovom metodom

Ukupna kiselost i ukupna bazičnost uzoraka zeolita određena je metodom Bohemove titracije.²¹ Količina kiselih skupina oba uzorka zeolita određena je neutralizacijom s viškom NaOH, a količina bazičnih skupina neutralizacijom s viškom HCl.

Izvedba eksperimenta: Masi od 0,2 g PZ ili FeZ dodano je 20 mL 0,1 mol/L standardne otopine NaOH (za određivanje kiselih skupina) ili 20 mL 0,1 mol/L standardne otopine HCl (za određivanje bazičnih skupina). Pripremljene suspenzije su miješane na inkubatorskoj tresilici, 24 h pri 25 °C. Nakon toga, uzorci zeolita su odvojeni od tekuće faze, a višak neizreagiranog NaOH (tekuća faza) titriran je s 0,1 mol/L standardnom otopinom HCl, dok je višak neizreagiranog HCl titriran s 0,1 mol/L standardnom otopinom NaOH. Količina izreagiranog NaOH predstavlja ukupnu količinu kiselih skupina, a količina izreagiranog HCl predstavlja ukupnu količinu bazičnih skupina.

2.2.3. Kemijsko ponašanje uzoraka zeolita u elektrolitnim otopinama KNO₃ različitih pH₀ vrijednosti

Kemijsko ponašanje uzoraka PZ i FeZ ispitano je u pozadinskom elektrolitu, vodenoj otopini KNO₃ različitih pH₀, pri dvije koncentracije 0,1 mol/L i 0,001 mol/L. Početne pH vrijednosti (pH₀) u rasponu 2,04 < pH₀ < 12,08 namještene su dodatkom 0,1 mol/L KOH ili HNO₃.

Izvedba eksperimenta: Masa od 0,1 g PZ ili FeZ miješana je s 50 mL pripremljenih otopina KNO₃ različitih pH₀ vrijednosti tijekom 24 h pri 25 °C. Nakon ravnoteže, suspenzije su filtrirane i izmjerene su ravnotežne pH vrijednosti (pH_e).

2.2.4. Određivanje zeta potencijala

Zeta potencijal uzoraka PZ i FeZ određen je u 0,001 M elektrolitnoj otopini KNO_3 u rasponu $\text{pH} = 2,06 - 12,03$ na Zetasizer Nano ZS90 (Malvern Instruments, Malvern, UK). Masa uzorka (PZ ili FeZ) od 0,5 g raspršena je u 1 mL destilirane vode (0,5 mg/mL) te je provedeno 5 mjerenja. Kao standard kalibracije korištena je lateks disperzija koju je isporučio proizvođač instrumenta.

2.2.5. Određivanje specifične površine, volumena pora i radijusa pora

Specifična površina određena je porozimetrom *Micrometrics Gemini 2360 Surface Area Analyser*, uz otplinjavanje uzoraka tijekom 12 sati, pri 20 °C. Metoda Barrett, Joyner i Halenda (BJH) korištena je za izračunavanje volumena pora i radijusa pora.

2.2.6. Rendgenska difrakcijska analiza

Rendgenska difrakcijska analiza praškastog uzorka (eng. *X-Ray Powder Diffraction, XRPD*) korištena je za određivanja kvalitativnog mineraloškog sastava uzoraka zeolita. Uzorci su usitnjeni prije analize, a snimanje difraktograma provedeno je na uređaju “*Diffractometer Philips PW-1710*” refleksijskom tehnikom, korištenjem zakrivljenog grafitnog monokromatora i scintilacijskog brojača. Intenziteti 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*.

2.2.7. Pretražna elektronska mikroskopija u kombinaciji s energijsko disperzivnom rendgenskom spektrometrijom

Morfologija kao i kvalitativni i semi-kvantitativni kemijski sastav površine uzoraka PZ i FeZ analizirani su pretražnom elektronskom mikroskopijom (eng. *Scanning Electron Microscopy*, SEM) u kombinaciji s energijsko disperzivnom rendgenskom spektrometrijom (eng. *Energy Dispersive X-ray spectrometry*, EDS). SEM-EDS analiza provedena je na uređaju JEOL JSM 6490LV SEM u kombinaciji sa Oxford INCA EDS sustavom, koji se sastoji od Oxford INCA PentaFET3 Si(Li) detektora i INCA Energy 350 softvera za obradu. Uzorci su prije analize obloženi ugljikom kako bi bili vodljivi. Analiza je provedena u visokom vakuumu pri ubrzanom naponu od 20 kV, veličini piksela od 28 ili 50, radnoj udaljenosti od 10 mm i vremenu za EDS analizu od 60 s. Detektor sekundarnih elektrona (engl. *Secondary Electron Mode*, SE) korišten je za proučavanje morfoloških karakteristika površine uzoraka, a detektor povratno raspršenih elektrona (engl. *Backscattered Electron Mode*, BSE) korišten je za razlikovanje novoformiranih faza od površine zeolitnih čestica, budući da su svjetlije od zeolita u BSE načinu rada.

2.2.8. Infracrvena spektroskopija s Fourierovom transformacijom

Infracrvena spektroskopija s Fourierovom 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.

2.2.9. Termička analiza

Termička analiza uzoraka PZ i FeZ provedena je na uređaju Perkin Elmer STA 6000. Uzorci su zagrijavani od 20 °C do 1000 °C u atmosferi zraka uz brzinu zagrijavanja od 10 °C/min.

2.7. Sorpcija Hg(II) na prirodnom i Fe(III)-modificiranom zeolitu

Kemikalije korištene u eksperimentima (kemikalije, $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$, 0,1 mol/L i 1 mol/L HNO_3) bile su analitičke čistoće. Iz soli $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ pripremljena je otopina početne koncentracije od 7,942 mmol Hg/L otapanjem u ultračistoj vodi kojoj je prethodno namješten pH na $\text{pH} \approx 2$. Masa soli $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ izračunata je prema formuli (2-1):

$$m[\text{Hg}(\text{NO}_3)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}] = M[\text{Hg}(\text{NO}_3)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}] \cdot c_o[\text{Hg}] \cdot V_{\text{otopine}} \quad (2-1)$$

gdje je:

- $m[\text{Hg}(\text{NO}_3)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}]$ - masa soli živinog(II) nitrata, g
 $M[\text{Hg}(\text{NO}_3)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}]$ - molarna masa soli živinog(II) nitrata, g/mol
 $c_o[\text{Hg}]$ - 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:

$$c_o[\text{Hg}] = 7,942 \text{ mmol/L}$$

$$V_{\text{otopine}} = 4 \text{ L}$$

$$M[\text{Hg}(\text{NO}_3)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}] = 342,62 \text{ g/mol}$$

slijedi da je:

$$\begin{aligned} m[\text{Hg}(\text{NO}_3)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}] &= M[\text{Hg}(\text{NO}_3)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}] \cdot c_o[\text{Hg}] \cdot V_{\text{otopine}} \\ &= 342,62 \text{ g/mol} \cdot 0,007942 \text{ mol/L} \cdot 4 \text{ L} \\ &= 10,8843 \text{ g.} \end{aligned}$$

Potom je pH vrijednost pripremljene otopine Hg(II) namješten na željenu vrijednost aod pH 1,98 dodavanjem nekoliko kapi 0,1 mol/L ili 1 mol/L HNO₃. Početna koncentracija Hg(II) određena je metodom plamene atomske apsorpcijske spektroskopije na prethodno kalibriranom atomskom spektrofotometru PinAAcle 900F.

2.7.1. Ispitivanje utjecaja vremena kontakta na sorpciju Hg(II) na prirodnom i Fe(III)-modificiranom zeolitu

Ispitivanje utjecaja vremena kontakta na sorpciju Hg(II) na PZ i FeZ provedeno je korištenjem prethodno pripremljene otopine Hg(II) početne koncentracije 7,942 mmol/L i pH vrijednosti 1,98 šaržnim postupkom. Tijekom vremena u odabranim vremenskim intervalima 0 - 1440 minuta određivan je pH_t suspenzija te koncentracije Hg(II) metodom plamene atomske apsorpcijske spektroskopije.

Izvedba eksperimenta. U staklenu čašu od 2 L stavljeno je 20 g PZ ili FeZ i 2 L otopine žive te miješano laboratorijskom miješalicom pri brzini vrtnje od 500-550 okr/min i pri 25 °C. U odabranim vremenima u vremenskom intervalu 0-1440 minuta uzorkovano je 10 mL suspenzije, filtrirano, a u svim filtratima određena je koncentracija žive kao i pH_t vrijednost. Ukupan volumen svih uzorkovanih suspenzija iznosio je 6-7% od ukupnog volumena suspenzije.

Količine sorbirane Hg(II) na PZ ili FeZ u vremenu, q_t (mmol/g), kao i učinkovitost sorpcije u vremenu izražena u postotku, α_t (%), izračunati su koristeći jednadžbe (2-2) i (2-3):

$$q_t = (c_o - c_t) \cdot \frac{V}{m} \quad (2-2)$$

$$\alpha_t = \frac{(c_o - c_t)}{c_o} \cdot 100 \quad (2-3)$$

gdje su c_o i c_t početna i koncentracije Hg(II) u vremenu, V je volumen otopine (L), a m je masa zeolita (g).

3. REZULTATI I RASPRAVA

3.1. Mineraloška i fizikalno-kemijska karakterizacija prirodnog i Fe(III)-modificiranog zeolita

Kemijski sastav prirodnog zeolita (PZ) i Fe(III)-modificiranog zeolita (FeZ) prikazan je u tablici 3.1., a izračunate količine elemenata na temelju kemijskog sastava prikazane su u tablici 3.2.

Tablica 3.1. Kemijski sastav PZ i FeZ.

Uzorak	Sastav, mas. %								
	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	Na ₂ O	K ₂ O	CaO	MgO	TiO ₂	Gubitak žarenjem
PZ	65,40	14,00	2,16	1,50	1,10	3,56	0,85	0,32	11,09
SZ	62,80	13,90	2,22	3,68	0,94	3,85	0,80	0,17	11,56

Tablica 3.2. Elementni sastav PZ i FeZ.

Uzorak	Količina elemenata, mmol/g									
	Na	K	Ca	Mg	Al	Si	O	Fe	Ti	Si/Al
PZ	0,484	0,234	0,635	0,211	2,746	10,884	27,580	0,271	0,040	3,964
FeZ	1,204	0,221	0,713	0,211	2,911	10,002	26,72	0,421	0,043	3,436

Rezultati pokazuju da kemijska modifikacija prirodnog zeolita uzrokuje blago smanjenje silicija i omjera Si/Al što je posljedica blage desilikacije tijekom obrade zeolita u otopini NaOH. Sadržaj željeza je porastao za $\approx 1,5$ puta zbog sorpcije specija željeza na površinu zeolita. Među izmjenjivim kationima, kalcij dominira u PZ, a natrij u FeZ. U odnosu na PZ, za FeZ količina natrija se povećala za $\approx 2,5$ puta, dok su se količine ostalih izmjenjivih kationa neznatno promijenile.

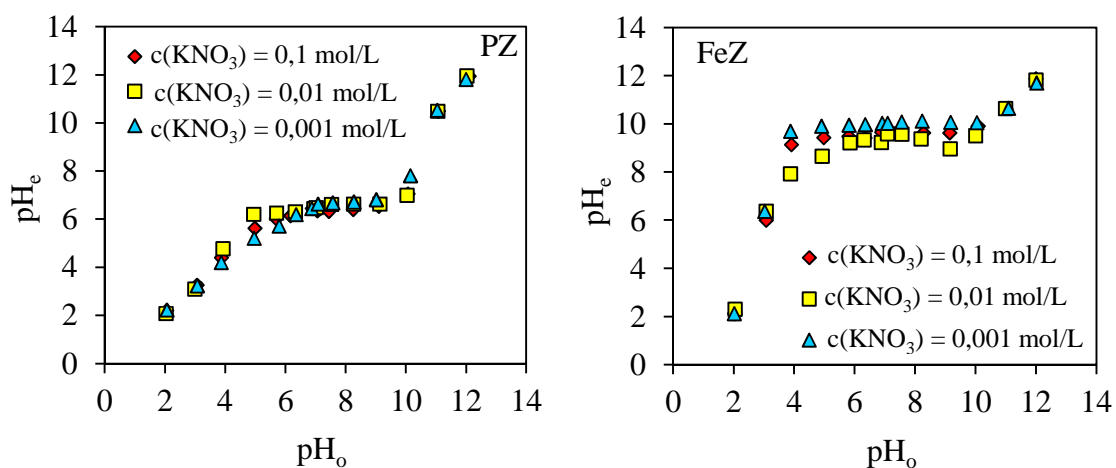
Površinska svojstva PZ i FeZ procijenjena su određivanjem kiselih i bazičnih svojstva zeolita budući da izravno utječu na naboj površine zeolita ovisno o pH vrijednosti okolnog medija te na taj način značajno utječu i na sorpcijska svojstva zeolita. Količina ukupnih kiselih i bazičnih mjesta prikazana je u tablici 3.3.

Tablica 3.3. Ukupna kisela i bazična mjesta za PZ i FeZ.

Uzorak	Ukupna kisela mjesta (meq/L)	Ukupna bazična mjesta (meq/L)
PZ	46,3	30,0
FeZ	28,8	65,0

Rezultati ukazuju da PZ posjeduje malo više kiselih nego bazičnih mjesta, dok je kemijska modifikacija uzrokovala smanjenje kiselih mjesta i dvostruko povećanje bazičnih mjesta. Porast bazičnosti zeolita posljedica je blage desilikacije, smanjenja količine silicija kao i povećanja količine elektropozitivnih natrijevih protuiona što je u skladu s rezultatima elementnog sastava prikazanog u tablici 3.2.

Budući da je utvrđeno da je modifikacija uzrokovala povećanje bazičnosti, a posljedično tome i povećanje ukupnog negativnog naboja zeolita, kemijsko ponašanje PZ i FeZ procijenjeno je iz ovisnosti pH_e o različitim pH_o vrijednostima za tri ionske jakosti elektrolita KNO_3 (slika 3.1.).

**Slika 3.1.** pH_e vs. pH_o pri različitim koncentracijama otopina elektrolita za PZ i FeZ.

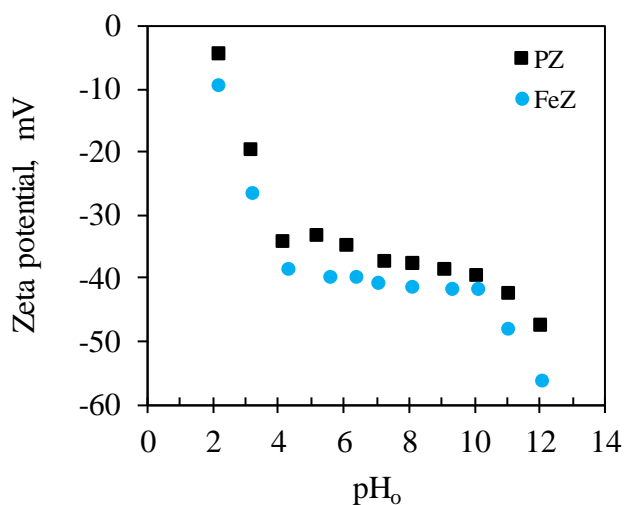
Vrijednosti pH_e za oba uzorka su neovisne o ionskim jakostima elektrolitnih otopina što ukazuje da ne dolazi do specifične sorpcije kalijevih iona na uzorke zeolita.²² Za $pH_o \leq 7$ za PZ i $pH_o \leq 10$ za FeZ uočava se porast pH_e , dok vrijednosti pH_e opadaju za $pH_o \geq 7$ za PZ i $pH_o \geq 10$ za FeZ. Dakle, uočava se prijelomni $pH=7$ za PZ i $pH=10$ za FeZ, ispod kojeg se odvija protoniranje zeolita, odnosno deprotoniranje iznad navedenog pH prema reakcijama:²³



gdje je T atom Si ili Al.

Također iz slike 3.1. se uočava i uspostava platoa, u rasponu $5 \leq \text{pH} \leq 9$ za PZ i $4 \leq \text{pH} \leq 10$ za FeZ što ukazuje da zeolit nastoji neutralizirati okolni medij kako iz blago kiselog tako i blago lužnatog medija. Plato je uspostavljen zbog niske koncentracije H^+ iona, koja nije dovoljna za potpunu kompenzaciju negativnog naboja zeolitne rešetke. Dakle, povećanje pH_e , koji je izraženiji za FeZ, posljedica je neutralizacije negativnog naboja zeolitne rešetke.

U cilju potvrde naboja zeolita, izmjeren je zeta potencijal u elektrolitnoj otopini $0,001 \text{ M KNO}_3$ u rasponu $\text{pH}_0 = 2,06 - 12,03$; a rezultati su prikazani na slici 3.2.



Slika 3.2. Zeta potencijal vs. pH_0 u suspenziji PZ ili FeZ u otopini $0,001 \text{ M KNO}_3$.

Pri svim pH_0 vrijednostima oba zeolita imaju negativne vrijednosti zeta potencijala pri čemu FeZ uzorak ima negativnije vrijednosti. Stoga bi povećanje negativnog naboja površine FeZ moglo doprinijeti povećanju kapaciteta sorpcije prema pozitivnim Hg(II) specijama zbog elektrostatičke privlačnosti. Uočava se da pri $\text{pH} \approx 4 - 10$ za oba uzorka nema značajnije promjene zeta potencijala u ovisnosti o pH_0 , dok pri $\text{pH} < 4$ dolazi do naglog porasta, a pri $\text{pH} > 10$ naglog opadanja zeta

potencijala. Porast i pad zeta potencijala vezan je za odvijanje reakcija (3-1) i (3-2), a opaženi rezultati su u skladu s prikazanim rezultatima na slici 3.1.

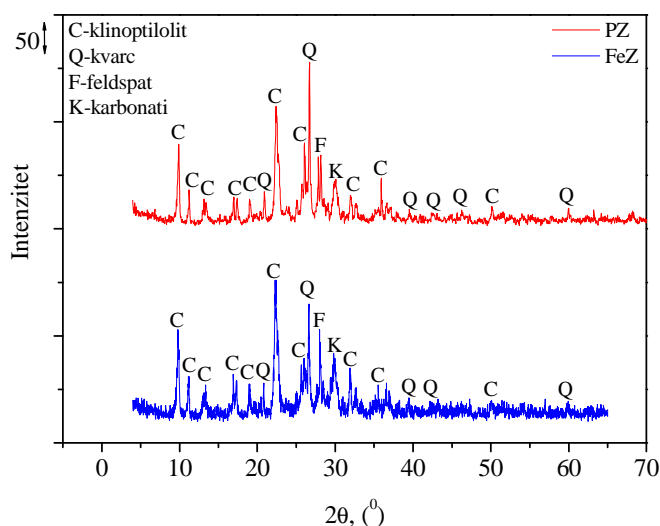
Specifična površina, volumen pora i radijus pora za PZ i FeZ navedeni su u tablici 3.4.

Tablica 3.4. Specifična površina, volumen pora i radijus pora za PZ i FeZ.

Uzorak	Specifična površina (m ² /g)	Volumen pora (cm ³ /g)	Radijus pora (nm)
PZ	20,171	0,065	4,171
FeZ	25,705	0,114	4,144

Rezultati ukazuju da je specifična površina za FeZ porasla u odnosu na PZ kao i volumen pora. Povećanje specifične površine i volumena pora posljedica je simultanih procesa, otapanja prisutnih nečistoća u blago kiselom mediju, depozicije specija željeza te blage desilikacije u lužnatom mediju.

Rendgenska difrakcijska analiza praškastih uzoraka (XRPD) PZ i FeZ prikazana je na slici 3.3.

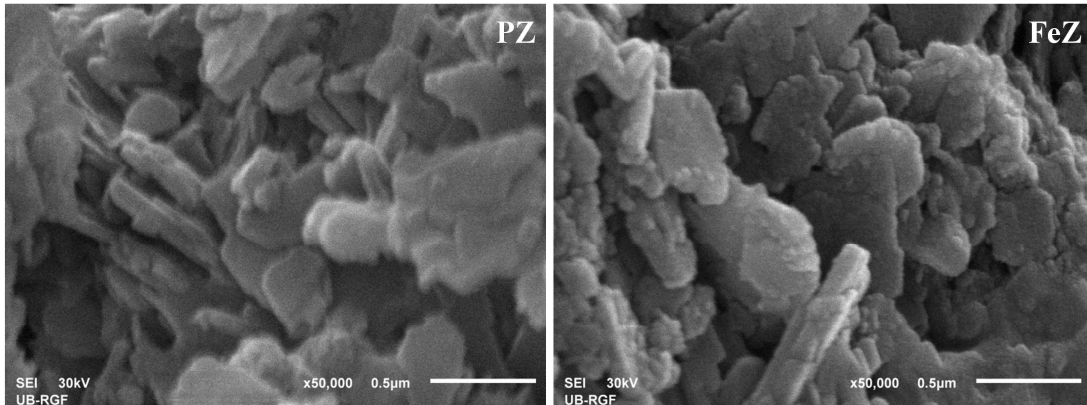


Slika 3.3. XRPD spektri za PZ i FeZ.

Rezultati pokazuju da modifikacija nije uzrokovala strukturne promjene PZ te da oba uzorka imaju isti mineralni sastav. Glavna mineraloška komponenta je klinoptilolit s udjelom $\approx 80\%$, a ostale čine kvarc, feldspat i karbonati. U usporedbi s PZ, na XRPD

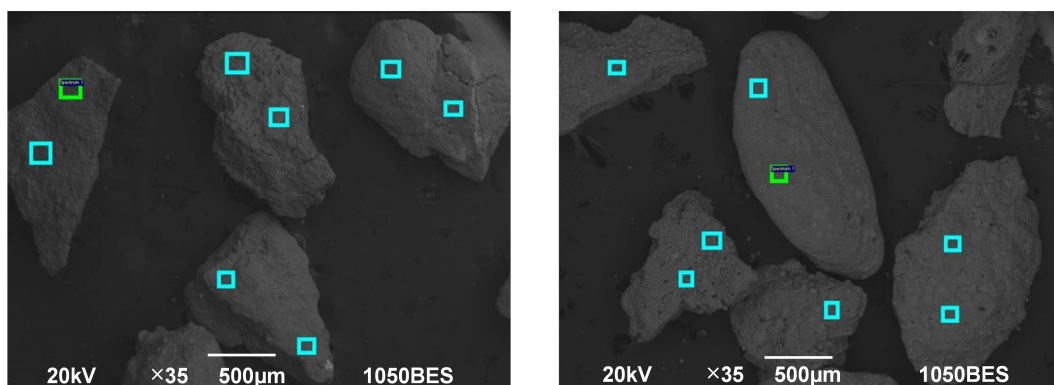
difraktogramima za FeZ je uočen blagi pad intenziteta pikova što je posljedica blage desilikacije.

SEM snimke za PZ i FeZ prikazane su na slici 3.4.



Slika 3.4. SEM snimke PZ i FeZ uzoraka pri uvećanju od 50 000×.

SEM snimka PZ pokazuje tipičnu pločastu morfologiju kristala karakterističnu za klinoptilolit. Pločasta struktura se uočava na FeZ s tim da su kristali klinoptilolita obloženi najvjerojatnije novom fazom uslijed modifikacije. Da bi se utvrdio semi-kvantitativni kemijski sastav površine PZ i FeZ, na osam odabranih površina je provedena EDS analiza kao što je prikazano na slici 3.5., a rezultati su prikazani u tablicama 3.5. i 3.6.



Slika 3.5. Slika dobivena pomoću povratno raspršenih elektrona (BSE) za PZ (lijevo) i za FeZ (desno) s označenih osam površina (spektara, Sp) po uzorku za EDS analizu.

Tablica 3.5. Semi-kvantitativni kemijski sastav osam analiziranih površina na uzorku PZ izražen u mas. % (spektar, Sp).

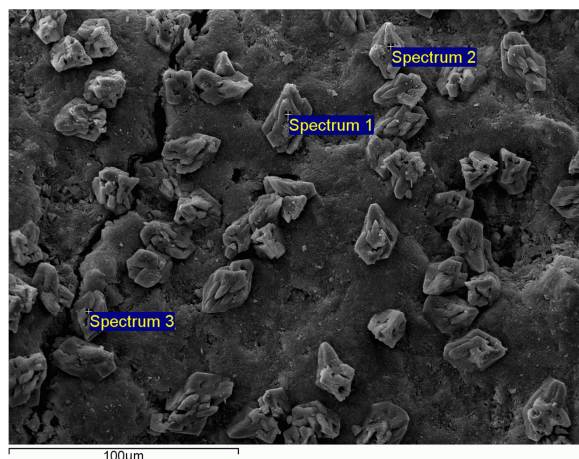
Element	O	Al	Si	Fe	Na	K	Ca	Mg
Sp 1	59,10	6,02	30,50	0,00	0,37	1,02	2,22	0,77
Sp 2	59,36	6,01	30,00	0,29	0,56	0,97	2,09	0,72
Sp 3	52,77	5,79	35,48	0,60	0,76	1,38	2,74	0,47
Sp 4	55,67	5,89	32,99	0,00	0,74	1,34	2,77	0,61
Sp 5	58,61	8,37	23,37	2,59	0,38	3,65	0,48	2,01
Sp 6	58,14	8,35	23,44	3,11	0,41	3,46	0,53	2,11
Sp 7	52,91	5,89	32,40	3,46	0,45	1,25	3,00	0,64
Sp 8	45,00	6,05	33,17	7,50	0,00	1,76	4,42	0,55
Srednja vrijednost	55,20	6,55	30,17	2,93	0,52	1,85	2,28	0,99

Tablica 3.6. Semi-kvantitativni kemijski sastav osam analiziranih površina na uzorku FeZ izražen u mas. % (spektar, Sp).

Element	O	Al	Si	Fe	Na	K	Ca	Mg
Sp 1	53,25	7,44	24,54	5,12	2,46	3,39	2,15	1,00
Sp 2	52,23	8,49	25,31	3,86	1,66	4,97	1,71	1,25
Sp 3	49,32	4,45	23,66	3,12	1,48	1,06	16,52	0,39
Sp 4	57,88	4,12	21,27	2,48	1,90	0,60	12,18	0,58
Sp 5	60,65	3,81	19,33	2,33	2,14	0,59	11,39	0,59
Sp 6	60,71	4,56	22,63	2,88	2,69	0,53	7,38	0,63
Sp 7	57,76	3,60	18,28	2,27	2,00	0,57	15,93	0,59
Sp 8	59,06	5,38	20,08	2,92	2,59	0,66	10,71	0,59
Srednja vrijednost	56,36	5,23	21,89	3,12	2,12	1,55	9,75	0,70

Analizom osam odabranih površina na PZ i FeZ uočen je gotovo ujednačen elementni sastav određivanih elemenata. Usporedbom njihovih srednjih masenih postotaka za FeZ je uočen lagani porast željeza te smanjenje silicija kao posljedica desilikacije. Među izmjenjivim kationima na površini FeZ, maseni postotak natrija se povećao za 8,5 puta te kalcija za 4,3 puta u odnosu na PZ uzorak.

U cilju boljeg uvida u morfologiju površine FeZ, izvršena je dodatna SEM-EDS analiza uzorka FeZ pri uvećanju od $500 \times$ (slika 3.6.). Rezultati EDS analize u tri odabrane točke prikazani su u tablici 3.7.



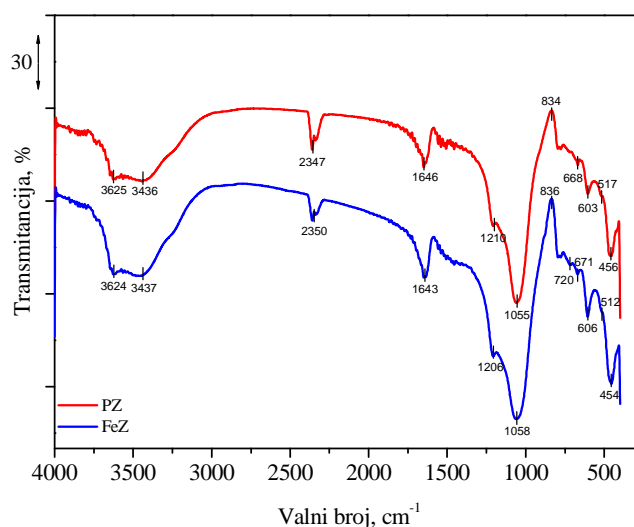
Slika 3.6. SEM snimka i tri odabrane točke na površini FeZ uzorka pri uvećanju od 500× za EDS analizu.

Tablica 3.7. Semi-kvantitativni kemijski sastav za tri odabrane točke na površini uzorka FeZ izražen u mas. % (spektar, Sp).

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

Na SEM snimci se uočava pojava nakupina na površini uzorka, dok su rezultati EDS analize potvrdili da je na formiranim nakupinama na površini FeZ uglavnom zastupljen kalcij i kisik. Naime, tijekom modifikacije, Ca ioni primarno zastupljeni u PZ 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(IV) oksida prelazi u kalcijev karbonat.

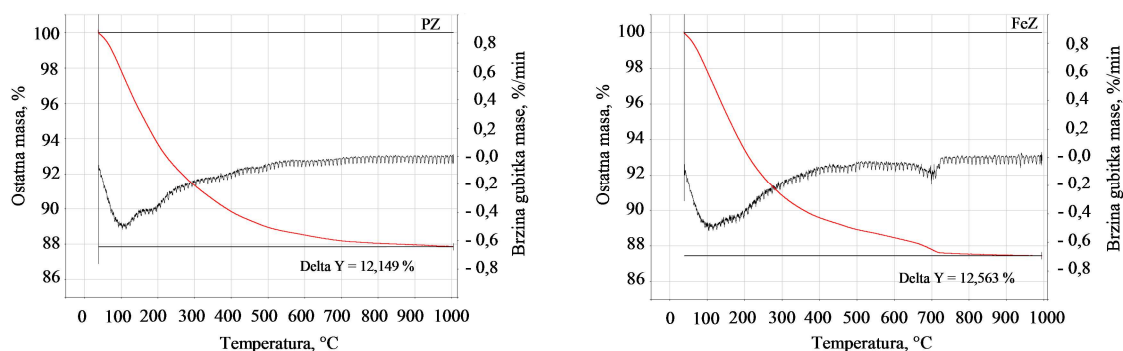
FTIR analiza PZ i FeZ provedena je kako bi se dobile informacije o funkcionalnim skupinama. FTIR spektri oba uzorka prikazani su na slici 3.7.



Slika 3.7. FTIR spektrogrami za PZ i FeZ.

FTIR spektri za sve uzorke zeolita su vrlo slični i pokazuju karakteristične apsorpcijske vrpce za zeolit (slika 3.7.). Hidroksidne vrpce, OH istezanja, ($3621 - 3432 \text{ cm}^{-1}$), lagano su povećane za FeZ i odgovaraju povećanju sadržaja zeolitne vode zbog veće količine natrijevih kationa koji su hidratizirani. Vrpce, koje odgovaraju savijanju molekula vode, pojavljuju se u području valnih brojeva $1640-1646 \text{ cm}^{-1}$, i izraženije su za FeZ uzorak.

TG/DTG dijagrami PZ i FeZ prikazani su na slici 3.8.



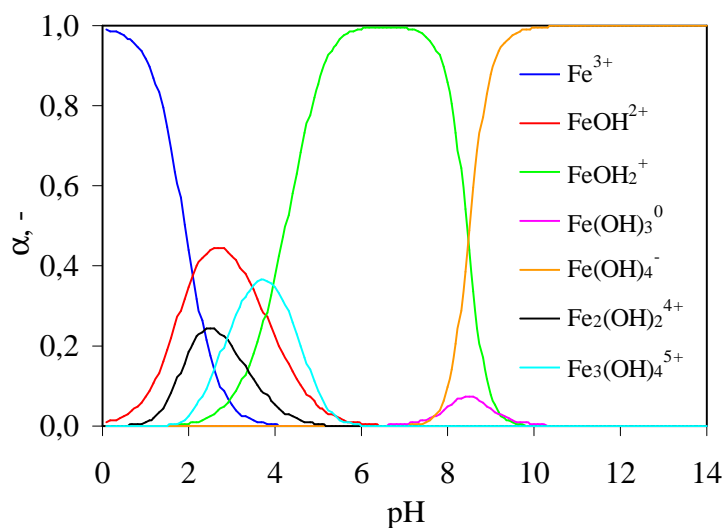
Slika 3.8. TG i DTG uzoraka zeolita.

TG/DTG dijagrami PZ i FeZ pokazuju sličan ukupni gubitak mase. Prvi gubitak mase ($60 - 150 \text{ °C}$) odgovara slabo vezanoj vodi u zeolitu, a drugi ($150 - 250 \text{ °C}$) gubitku vode iz hidratiziranih izmjenjivih kationa.²⁴ Ovaj pik je manje izražen za 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) više je izražen za FeZ i odgovara strukturno vezanoj vodi. Uzorak FeZ pokazuje i četvrti gubitak mase (670 – 720 °C) koji se može pripisati razgradnji kalcijeva karbonata nastalog tijekom modifikacije, a što je u skladu s SEM-EDS analizom uzoraka FeZ (slika 3.6 i tablica 3.7).²⁵

3.2. Osvrt na fizikalno kemijsku karakterizaciju

Kemijska modifikacija PZ 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 hidrokso-kompleksa (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.^{26,27} Iz dijagrama Fe specija pri koncentraciji 0,1 mol Fe^{3+}/L u ovisnosti o pH prikazanom na slici 3.9. vidljivo je da je pri pH = 3,6 dominantan $\text{Fe}_3(\text{OH})_4^{5+}$, specija Fe s najpozitivnijim nabojem koja se sorbira na negativnu površinu PZ.



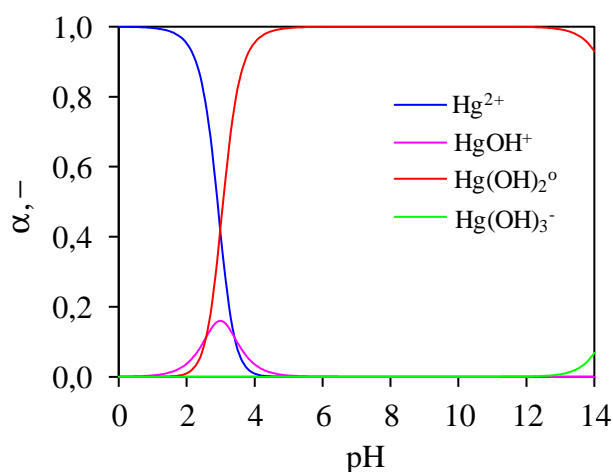
Slika 3.9. Raspodjela specija željeza u ovisnosti o pH.²⁷

U drugoj fazi modifikacije, dodatkom NaOH do pH ≈ 11, dominantan je anionski kompleks $\text{Fe}(\text{OH})_4^-$ na koji se vežu natrijevi ioni^{26,27}, a veća količina natrija u uzorku Fe(III)-modificiranog zeolita potvrđena je kemijskom analizom. Isto tako, u lužnatim uvjetima $\equiv\text{Si}-\text{OH}-\text{Al}\equiv$ skupine na površini gube vodikove ione i postaju negativno nabijene, što dodatno doprinosi povećanju negativnog naboja na koji se također vežu

natrijevi ioni.²⁸ Dakle, kemijska modifikacija je pridonijela porastu količine Fe koji djeluju kao aktivni sorpcijski centri kao i povećanju negativnog naboja površine zeolita.

3.3. Utjecaj vremena kontakta na sorpciju Hg(II) na prirodnom i Fe(III)-modificiranom zeolitu

Ispitan je utjecaj vremena kontakta na učinkovitost sorpcije i količinu sorbirane Hg(II) na PZ i FeZ. Budući da je poznato da pH izravno utječe na površinski naboj sorbenta, kao i vrstu Hg(II) specija, na slici 3.10. je prikazan konstruirani dijagram raspodjele specija žive u ovisnosti o pH na temelju konstanti hidrolize prikazanih jednadžbama (3-3) - (3-5):^{29,30}



Slika 3.10. Raspodjela Hg(II) specija u ovisnosti o pH.

Prema dijagramu raspodjele Hg(II) pri različitim pH vrijednostima, uočava se dominantnost specije Hg²⁺ do pH = 2,9; HgOH⁺ u rasponu 1,5 < pH < 4,5 s maksimalnim udjelom pri pH = 3,0, dok taloženje žive u obliku hidroksida počinje pri pH > 2,4; a iznad pH = 4,7; živa je prisutna u obliku Hg(OH)₂.

Da bi se uklanjanje Hg(II) iz otopine na uzorcima zeolita moglo pripisati isključivo sorpciji važno je provoditi eksperiment u kontroliranim uvjetima, u kojima neće doći do taloženja žive u otopini. Zbog toga je izračunata pH vrijednost (pH_{ppt}) pri kojoj dolazi do taloženja Hg(II) za korištenu početnu koncentraciju od 7,942 mmol Hg/L prema jednadžbi (3-6):²³

$$pH_{ppt} = 14 - \log \sqrt{\frac{c_o[Hg(II)]}{K_{sp}[Hg(OH)_2]}} \quad (3-6)$$

gdje je: $c_o[Hg(II)]$ početna koncentracija žive, a K_{sp} je konstanta produkta topljivosti $Hg(OH)_2$, $K_{sp}[Hg(OH)_2] = 3,9 \cdot 10^{-26}$.

Uvrštavanjem poznatih vrijednosti u jednadžbu (3-6) dobije se sljedeće:

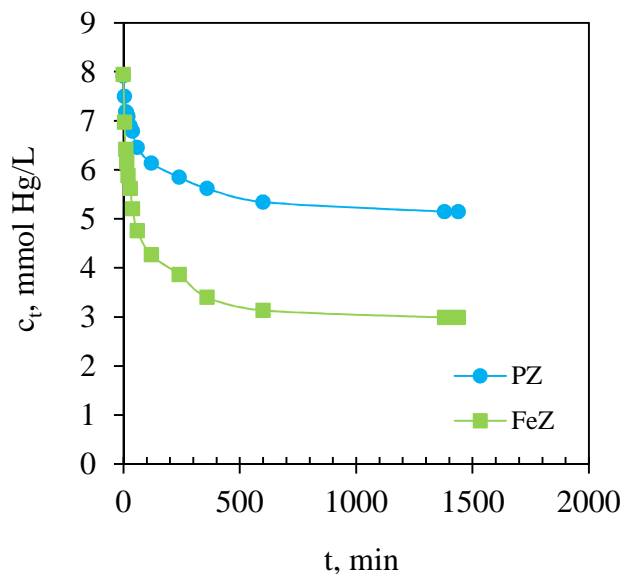
$$pH_{ppt} = 14 - \log \sqrt{\frac{7,942 \times 10^{-3}}{3,2 \times 10^{-26}}}$$

odnosno,

$$pH_{ppt} = 2,30$$

Izračunata vrijednost ukazuje da pri zadanim eksperimentalnim uvjetima dolazi do taloženja Hg u obliku hidroksida pri $pH = 2,30$ dok pri $pH < 2$ može doći do otapanja zeolitne strukture zbog čega je izabran $pH_o = 1,98$.

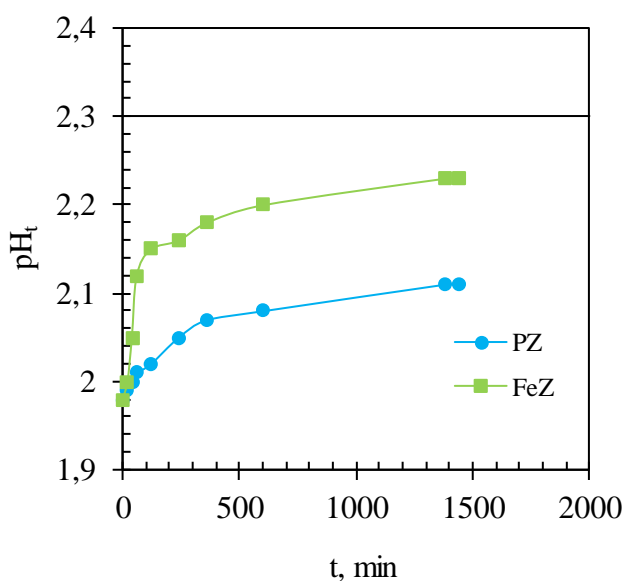
Utjecaj vremena kontakta praćen je preko određivanja ravnotežnih koncentracija Hg(II) u vremenu, a rezultati su prikazani grafički na slici 3.11.



Slika 3.11. Promjena koncentracija Hg(II) u vremenu tijekom sorpcije Hg(II) na PZ i FeZ.

Rezultati pokazuju kontinuirano smanjenje koncentracije Hg(II) u vremenu do ≈ 600 minuta vremena kontakta, nakon čega se uspostavlja ravnotežno stanje. Smanjenje koncentracije Hg(II) je izraženije za FeZ što je vjerojatno posljedica većeg negativnog naboja kao i veće količine aktivnih sorpcijskih mjesta u strukturi FeZ.

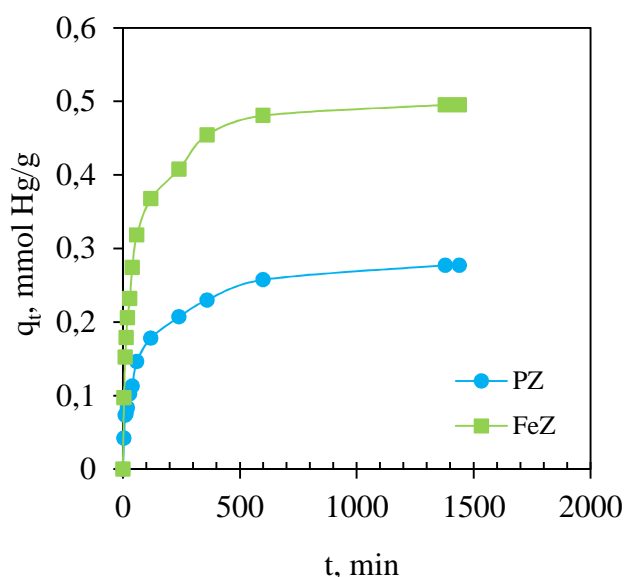
Usporedba pH_{ppt} s vrijednostima pH_t tijekom sorpcije Hg(II) na PZ i FeZ prikazana je na slici 3.12.



Slika 3.12. Usporedba pH_{ppt} s pH_t tijekom sorpcije Hg(II) na PZ i FeZ.

Rezultati pokazuju da s porastom vremena kontakta dolazi do porasta pH koji je izraženiji za FeZ uzorak zbog većeg negativnog naboja i većeg broja aktivnih sorpcijskih centara. Porast pH je vjerojatno posljedica kompeticije Hg(II) specija s H⁺ ionima. Budući da su ravnotežne pH vrijednosti za PZ i FeZ manje od izračunate pH_{ppt} uklanjanje Hg(II) iz otopine je isključivo zbog sorpcije na zeolitnim uzorcima.

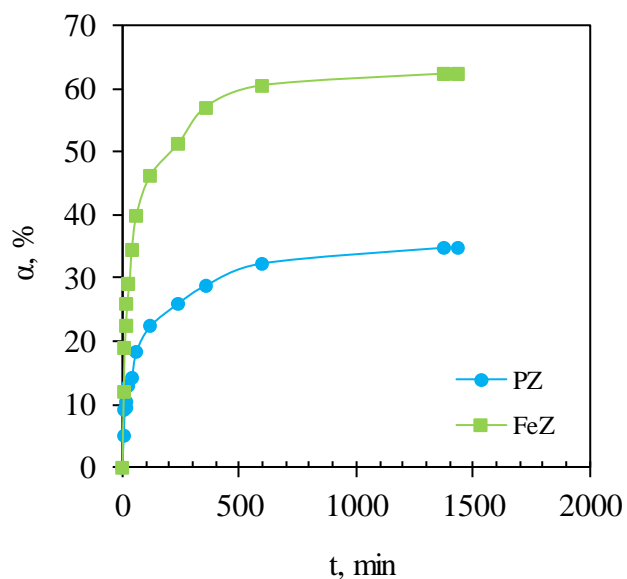
Količine sorbirane Hg(II) na PZ i FeZ u vremenu je prikazana na slici 3.13.



Slika 3.13. Količine sorbirane Hg(II) u vremenu tijekom sorpcije na PZ i FeZ.

Rezultati pokazuju da se sorpcija Hg(II) na PZ i na FeZ odvija u dvije faze, početna faza unutar 240 minuta popraćena naglim povećanjem q_t , nakon čega slijedi druga faza s postupnim povećanjem q_t do postizanja ravnoteže. Promatrane dvije faze sorpcije ukazuju da je početna faza sorpcije brza zbog lako dostupnih aktivnih mjesta te postaje sporija kao posljedica sorpcije Hg(II) na manje dostupnim mjestima. Minimalno vrijeme kontakta od 600 min potrebno je za postizanje maksimalne količine sorbirane Hg(II) od 0,28 mmol/g na PZ i 0,50 mmol/g na FeZ. Količina sorbirane Hg(II) porasla je za 1,8 puta na FeZ u odnosu na PZ pri danim eksperimentalnim uvjetima što opravdava postupak modifikacije.

Učinkovitost uklanjanja Hg(II) na PZ i FeZ prikazana je na slici 3.14.



Slika 3.14. Učinkovitost sorpcije Hg(II) u vremenu na PZ i FeZ.

Učinkovitost uklanjanja Hg(II) prati trend porasta q_t pri čemu se maksimalna učinkovitost postiže iznad ≈ 600 minuta kontakta. Postignuta učinkovitost iznosi 35% za PZ i 62% za FeZ. Budući da je od interesa minimizirati vrijeme kontakata uz postizanje što veće učinkovitosti, FeZ se ističe kao bolji sorbens za sorpciju Hg(II) iz vodene otopine te eventualnu mogućnost primjene u realnim uvjetima.

4. ZAKLJUČAK

- 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 se formiraju $\text{Fe}(\text{OH})_4^-$ na koji se vežu natrijevi ioni. Također pri ovom pH dolazi i do deprotoniranja površinskih skupina $\equiv\text{Si-OH-Al}\equiv$ na čestici zeolita, što dodatno povećava negativni naboj. Povećani negativni naboj je potvrđen određivanjem zeta potencijala.
- Uočena su dva stupnja kinetike vezivanja $\text{Hg}(\text{II})$ na prirodnom i $\text{Fe}(\text{III})$ -modificiranom zeolitu pri čemu je ostvaren kapacitet sorpcije od 0,28 mmol/g na PZ i 0,50 mmol/g na FeZ.
- $\text{Fe}(\text{III})$ -modificirani zeolit ističe se kao pogodniji sorbens za uklanjanje $\text{Hg}(\text{II})$ iz vodenih otopina pri danim eksperimentalnim uvjetima s učinkovitošću uklanjanja $\text{Hg}(\text{II})$ od 62% u odnosu na PZ od svega 35%.

5. LITERATURA

1. Tehnička enciklopedija 13, Leksikografski zavod Miroslav Krleža, Zagreb 1997., str. 685-692.
2. URL: <https://hr.wikipedia.org/wiki/%C5%BDiva> (3. 10. 2021.).
3. *G. Pavlović, S. Siketić*, Kemijski aspekti ekotoksikologije žive i njezinih spojeva, *Sigurnost* **53** (1) (2011) 17-28.
4. *D. Grdenić, Živa*, *Tehnička enciklopedija*, Zagreb, 1987, str. 685-692.
5. URL: <https://hr.wikipedia.org/wiki/Cinabarit> (3. 10. 2021.).
6. *M. Gosar, T. Dizdarevič, M. Miler*, Environmental influences of mercury ore processing, Case studies selected at Slovenian, Mexican, Hungarian group meeting in Idrija in July 2012, Geological Survey of Slovenia & Idrija Mercury Mine, Ltd.-in liquidation, 2012, str. 1-47.
7. *M. Gosar, R. Šajn, T. Teršič*, Distribution pattern of mercury in the Slovenian soil: Geochemical mapping based on multiple geochemical datasets, *J. Geochem. Explor.* **167** (2016) 38-48.
8. URL: https://3.bp.blogspot.com/-itqRVPrTahU/Wu9qK_DsV2I/AAAAAAAAALR0/GLjdrLUczmw-BOQRoQQgvW91o86NajLIQCEwYBhgL/s1600/2018-05-7378-2.jpg (3. 10. 2021.).
9. URL: <https://2.bp.blogspot.com/-mMGS75mfpMY/Wu9qzDIU2xI/AAAAAAAAALSE/JKN3dZ2a6fQWb0fMEw8HC3hSHZjzpj5fgCLcBGAs/s1600/2018-05-7316.jpg> (3. 10. 2021.).
10. *T. Teršič, M. Gosar, H. Biester*, Environmental impact of ancient small-scale mercury ore processing at Pšenk on soil (Idrija area, Slovenia), *Appl. Geochem.* **26** (2011) 1867-1876.
11. *N. Krešić, S. Vujasinović, I. Matić*, Remedijacija podzemnih voda i geosredine, Rudarsko geološki fakultet, Beograd, 2006.
12. *G. Dermont*, Metal-contaminated soils: remediation practices and treatment technologies, *Pract Period Hazard Toxic Radioact Waste Manag.* **12** (3) (2008) 188–209.
13. *G. Dermont, M. Bergeron, G. Mercier, M. Richer-Lafleche*, Soil washing for metal removal: a review of physical/chemical technologies and field applications, *J. Hazard. Mater.* **152** (1) (2008) 1–31.

14. *C. N. Mulligan, R. N. Yong, B. F. Gibbs*, An evaluation of technologies for the heavy metal remediation of dredged sediments, *J. Hazard. Mater.* **85** (1-2) (2001) 145–163.
15. *W. A. Peer, I. R. Baxter, E. L. Richards, J. L. Freeman, A. S. Murphy*, Phytoremediation and hyperaccumulator plants. *Molecular biology of metal homeostasis and detoxification*, Berlin Heidelberg: Springer, 2006, str. 299–340.
16. *J. Wang, X. Feng, C. W. Anderson, H. Wang, L. Zheng, T. Hu*, Implications of mercury speciation in thiosulfate treated plants, *Environ. Sci. Technol.* **46** (10) (2012) 5361–5368.
17. *P. Le Cloirec, Y. Andres*, Bioremediation of heavy metals using microorganisms. *Bioremediation of aquatic and terrestrial ecosystems*, 2005. str. 97–140.
18. *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, Split, 2014.
19. URL: <https://www.kalliergeia.com/en/glossary/zeolite/> (3. 10. 2021.).
20. *I. Voinovitch, J. Debrad-Guedon, J. Louvrier*, *The Analysis of Silicates*; Israel Program for Scientific Translations: Jerusalem, Israel, 1966, str. 127–129.
21. *H. P. Bohem*, Some aspects of the surface chemistry of carbon blacks and other carbons, *Carbon* **32** (1994) 759–769.
22. *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.
23. *M. Minceva, R. Fajagar, 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 and adsorption, Sep. Sci. Technol.* **43** (2008) 2117–2143.
24. *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.
25. *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.

26. *L. D. Benefield, J. F. Judkins, B. L. Weand*, Process Chemistry for water and wastewater treatment, Prentice-Hall Inc., Englewood Cliffs, New Jersey, 1982, str. 307-323.
27. *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.
28. *M. K. Doula*, Synthesis of a clinoptilolite-Fe system with high Cu sorption capacity, *Chemosphere* **67** (2007) 731-740.
29. *V. A. Nazarenko, V. P. Antonovich, E. M. Nevskaja*, Metal Ions Hydrolysis in Dilute Solutions; Atomizdat: Moscow, Russia, 1979, str. 34-47.
30. *K. J. Powell, P. L. Brown, R. H. Byrne, T. Gajda, G. Heffer, 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.