

# Sorpcija Hg(II) na sumporom-impregniranom prirodnom zeolitu klinoptilolitu - određivanje mehanizma sorpcije

---

Čorba, Marija

Undergraduate thesis / Završni rad

2022

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:167:539769>

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

Download date / Datum preuzimanja: **2025-01-23**

Repository / Repozitorij:

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



UNIVERSITY OF SPLIT



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

**SORPCIJA Hg(II) NA SUMPOROM-IMPREGNIRANOM**  
**PRIRODNOM ZEOLITU KLINOPTILOLITU - ODREĐIVANJE**  
**MEHANIZMA SORPCIJE**

**ZAVRŠNI RAD**

**MARIJA ČORBA**  
**Matični broj: 1503**

**Split, rujan 2022.**



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

**SORPCIJA Hg(II) NA SUMPOROM-IMPREGNIRANOM**  
**PRIRODNOM ZEOLITU KLINOPTILOLITU - ODREĐIVANJE**  
**MEHANIZMA SORPCIJE**

**ZAVRŠNI RAD**

**MARIJA ČORBA**  
**Matični broj: 1503**

**Split, rujan 2022.**

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

**Hg(II) SORPTION ON SULPHUR-IMPREGNATED NATURAL  
ZEOLITE CLINOPTILOLITE - DETERMINATION OF SORPTION  
MECHANISM**

**BACHELOR THESIS**

**MARIJA ČORBA**

**Parent number: 1503**

**Split, September 2022**

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 25. sjednici Fakultetskog vijeća Kemijsko-tehnološkog fakulteta od 25. ožujka 2022.

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

**SORPCIJA Hg(II) NA SUMPOROM-IMPREGNIRANOM PRIRODNOM ZEOLITU  
KLINOPTILOLITU - ODREĐIVANJE MEHANIZMA SORPCIJE**

Marija Čorba, 1503

**Sažetak:** Prirodni zeolit klinoptilolit je kemijski modificiran s otopinom Na<sub>2</sub>S pri 150 °C. Ispitana su sorpcijska svojstva polaznog uzorka, prirodnog zeolita klinoptilolita te dobivenog sumporom-impregniranog prirodnog zeolita prema ionima Hg(II) pri unaprijed definiranim optimalnim uvjetima, p<sub>H</sub><sub>0</sub>=2 i omjeru kruto/tekuće 10 g/L. Maksimalni dobiveni kapacitet sorpcije sumporom-impregniranog prirodnog zeolita prema Hg(II) iznosi 1,02 mmol/g što je za 3,6 puta više u usporedbi s prirodnim zeolitom (0,28 mmol/g). Sorpcijski mehanizam Hg(II) na sumporom-impregniranom prirodnom zeolitu uključuje elektrostatsko privlačenje, ionsku izmjenu i površinsko kompleksiranje uz koprecipitaciju Hg(II) u obliku HgS što je potvrđeno određivanjem količine izmjenjivih zeolitnih kationa kao i SEM-EDS i TG-DTG analizom živom zasićenog sumporom-impregniranog prirodnog zeolita.

**Ključne riječi:** prirodni zeolit klinoptilolit, sumporom-impregnirani prirodni zeolit, živa, sorpcija, sorpcijski mehanizam

**Rad sadrži:** 37 stranica, 14 slika, 6 tablica, 38 literaturnih referenci

**Jezik izvornika:** hrvatski

**Sastav Povjerenstva za obranu:**

1. Prof. dr. sc. Marina Trgo - član, predsjednik
2. Doc. dr. sc. Maša Buljac - član
3. Doc. dr. sc. Marin Ugrina - član, mentor

**Datum obrane:** 9. rujna 2022.

**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.25 on March 25<sup>th</sup> 2022

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

### **Hg(II) SORPTION ON SULPHUR-IMPREGNATED NATURAL ZEOLITE CLINOPTILOLITE - DETERMINATION OF SORPTION MECHANISM**

Marija Čorba, 1503

**Abstract:** Natural zeolite clinoptilolite is chemically modified with Na<sub>2</sub>S solution at 150 °C. The sorption properties of the initial sample, natural zeolite clinoptilolite and the obtained sulphur-impregnated natural zeolite towards Hg(II) ions were tested under pre-defined optimal conditions, pH<sub>0</sub>=2 and a solid/liquid ratio of 10 g/L. The maximum obtained sorption capacity of sulphur-impregnated natural zeolite towards Hg(II) was 1.02 mmol/g, which is 3.6 times more compared to natural zeolite (0.28 mmol/g). The sorption mechanism of Hg(II) on sulphur-impregnated natural zeolite includes electrostatic attraction, ion exchange and surface complexation with coprecipitation of Hg(II) in the form of HgS, which was confirmed by determining the amount of exchangeable zeolite cations as well as SEM-EDS and TG-DTG analysis of mercury saturated sulphur-impregnated natural zeolite.

**Keywords:** natural zeolite clinoptilolite, sulphur-impregnated natural zeolite, mercury, sorption, sorption mechanism

**Thesis contains:** 37 pages, 14 Figures, 6 Tables, 38 references

**Original in:** Croatian

**Defence committee:**

1. PhD Marina Trgo, Full professor - member, chair person
2. PhD Maša Buljac, Assistant Professor - member
3. PhD Marin Ugrina, Assistant Professor - member, supervisor

**Defence date:** September 9<sup>th</sup> 2022

**Printed and electronic (pdf format) version of thesis is deposited** 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 2022. do rujna 2022. 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. kojeg financira Ministarstvo znanosti i obrazovanja Republike Hrvatske i Slovenska istraživačka agencija u okviru istraživačkog programa Groundwater and Geochemistry (P1-0020).

Zahvaljujemo dr. sc. Martinu Gaberšek na SEM-EDS analizama koje su provedene na Geološkom zavodu Slovenije, Ljubljana.

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



*Zahvaljujem se mom mentoru doc. dr. sc. Marinu Ugrini na strpljenju i stručnom vodstvu u izradi ovog završnog rada.*

*Veliko hvala mojim roditeljima i bližnjima koji su mi bili podrška i omogućili adekvatne uvjete kako bi završila ovaj studij.*

*Hvala mojim prijateljima koji su me držali u molitvama i ohrabivali u izazovnim trenucima studiranja.*

## ZADATAK

1. Pripremiti uzorak prirodnog zeolita.
2. Provesti kemijsku modifikaciju uzorka prirodnog zeolita s otopinom  $\text{Na}_2\text{S}$ .
3. Ispitati utjecaj koncentracije  $\text{Hg(II)}$  na sorpciju na prirodnom i sumporom-impregniranom prirodnom zeolitu.
4. Usporediti sorpcijske kapacitete prirodnog i sumporom-impregniranog prirodnog zeolita.
5. Definirati sorpcijski mehanizam  $\text{Hg(II)}$  na sumporom-impregniranom prirodnom zeolitu.

## SAŽETAK

Prirodni zeolit klinoptilolit je kemijski modificiran s otopinom  $\text{Na}_2\text{S}$  pri  $150\text{ }^\circ\text{C}$ . Ispitana su sorpcijska svojstva polaznog uzorka, prirodnog zeolita klinoptilolita te dobivenog sumporom-impregniranog prirodnog zeolita prema ionima  $\text{Hg}(\text{II})$  pri unaprijed definiranim optimalnim uvjetima,  $\text{pH}_0=2$  i omjeru kruto/tekuće  $10\text{ g/L}$ . Maksimalni dobiveni kapacitet sorpcije sumporom-impregniranog prirodnog zeolita prema  $\text{Hg}(\text{II})$  iznosi  $1,02\text{ mmol/g}$  što je za 3,6 puta više u usporedbi s prirodnim zeolitom ( $0,28\text{ mmol/g}$ ). Sorpcijski mehanizam  $\text{Hg}(\text{II})$  na sumporom-impregniranom prirodnom zeolitu uključuje elektrostatsko privlačenje, ionsku izmjenu i površinsko kompleksiranje uz koprecipitaciju  $\text{Hg}(\text{II})$  u obliku  $\text{HgS}$  što je potvrđeno određivanjem količine izmjenjivih zeolitnih kationa kao i SEM-EDS i TG-DTG analizom živom zasićenog sumporom-impregniranog prirodnog zeolita.

**Ključne riječi:** prirodni zeolit klinoptilolit, sumporom-impregnirani prirodni zeolit, živa, sorpcija, sorpcijski mehanizam

## **ABSTRACT**

Natural zeolite clinoptilolite is chemically modified with  $\text{Na}_2\text{S}$  solution at  $150\text{ }^\circ\text{C}$ . The sorption properties of the initial sample, natural zeolite clinoptilolite and the obtained sulphur-impregnated natural zeolite towards  $\text{Hg}(\text{II})$  ions were tested under pre-defined optimal conditions,  $\text{pH}_0=2$  and a solid/liquid ratio of  $10\text{ g/L}$ . The maximum obtained sorption capacity of sulphur-impregnated natural zeolite towards  $\text{Hg}(\text{II})$  was  $1.02\text{ mmol/g}$ , which is 3.6 times more compared to natural zeolite ( $0.28\text{ mmol/g}$ ). The sorption mechanism of  $\text{Hg}(\text{II})$  on sulphur-impregnated natural zeolite includes electrostatic attraction, ion exchange and surface complexation with coprecipitation of  $\text{Hg}(\text{II})$  in the form of  $\text{HgS}$ , which was confirmed by determining the amount of exchangeable zeolite cations as well as SEM-EDS and TG-DTG analysis of mercury saturated sulphur-impregnated natural zeolite.

**Keywords:** natural zeolite clinoptilolite, sulphur-impregnated natural zeolite, mercury, sorption, sorption mechanism

## SADRŽAJ

UVOD .....	1
<b>1. OPĆI DIO .....</b>	<b>2</b>
1.1. Teški metali .....	3
1.1.1. Teški metali u okolišu .....	3
1.1.2. Mehanizam djelovanja teških metala .....	3
1.1.3. Utjecaj teških metala na čovjeka .....	4
1.2. Živa .....	4
1.2.1. Nalazišta žive .....	5
1.2.2. Uporaba žive .....	6
1.2.3. Toksičnost žive .....	7
1.3. Metode remedijacije živom onečićenog okoliša .....	9
1.3.1. Biološka remedijacija .....	10
1.3.2. Termička remedijacija .....	11
1.3.3. Kemijska remedijacija .....	11
1.3.3.1. Elektrokemijska remedijacija .....	11
1.3.3.2. Ispiranje tla .....	11
1.3.3.3. Solidifikacija/stabilizacija .....	12
1.3.3.4. Imobilizacija .....	12
1.4. Zeoliti .....	13
1.4.1. Prirodni zeoliti .....	13
1.4.2. Kemijska modifikacija prirodnih zeolita .....	15
<b>2. EKSPERIMENTALNI DIO .....</b>	<b>16</b>
2.1. Priprava uzoraka zeolita .....	17
2.1.1. Priprava uzoraka prirodnog zeolita .....	17
2.1.2. Priprava uzoraka sumporom-impregniranog prirodnog zeolita .....	17
2.2. Ispitivanje utjecaja početne koncentracije na sorpciju Hg(II) na prirodni i sumporom-impregnirani prirodni zeolit .....	18

2.3.	Karakterizacija živom zasićenog sumporom-impregniranog prirodnog zeolita.....	19
<b>3.</b>	<b>REZULTATI</b> .....	<b>20</b>
<b>4.</b>	<b>RASPRAVA</b> .....	<b>23</b>
4.1.	Rezultati utjecaja početne koncentracije na sorpciju Hg(II) na prirodni i sumporom-impregnirani prirodni zeolit.....	24
4.2.	Rezultati određivanja količine izmjenjivih strukturnih zeolitnih kationa nakon sorpcije Hg(II) na sumporom-impregniranom prirodnom zeolitu.....	25
4.3.	Karakterizacija živom zasićenog sumporom-impregiranog prirodnog zeolita	27
<b>5.</b>	<b>ZAKLJUČAK</b> .....	<b>32</b>
<b>6.</b>	<b>LITERATURA</b> .....	<b>34</b>

## UVOD

Živimo u naprednom tehnološkom i industrijskom razdoblju s trendom povećanja broja stanovništva, a samim time i povećanja proizvodnje i iskorištavanja sirovina i odlaganja otpada. Čovjek već desetljećima ne pridaje pažnju da svojim neadekvatnim odlaganjem otpada ili ispuštanjem otpadnih tokova u vodne ekosustave, može značajno utjecati na promjene u prirodi. Stoga je danas veliki naglasak na gospodarenju otpada te mogućoj sanaciji već ugroženih dijelova ekosustava. Jedno od značajnih onečišćenja u okolišu je upravo prisutnost žive u povećanim koncentracijama. Najveći udio žive u okolišu dopijeva antropogenim djelovanjem kroz preradu ruda, ispuštanjem otpadnih tokova iz industrije, poljoprivrede i dr. Kruženje žive u prirodi upućuje na veliki problem u kojemu ne dolazi do uklanjanja žive, već živa kruži i mijenja svoje agregatno stanje sukladno spojevima koje stvara. Pare žive odlaze u atmosferu u kojoj se kondenziraju i putem oborina dopijevaju na površine i tlo. Anorganski oblik žive prelazi u organski oblik, metil živu, koji se vrlo brzo akumulira u živim organizmima te djeluje toksično. Akumulacija metil žive u živim organizmima ne utječe samo na životinje ili biljke već neposredno i na čovjeka i njegovo zdravlje. Upravo zbog toga znanstvenicima je veliki izazov ukloniti živu i njezine toksične spojeve iz okoliša. Jedna od metoda remedijacije žive iz okoliša je metoda imobilizacije odnosno sorpcija žive na prikladnim sorbensima. Budući da živa reagira sa sumporovim spojevima te stvara netopljiv talog HgS, u ovom radu korišten je sumporom-impregnirani prirodni zeolit za uklanjanje Hg(II), a cilj rada je definiranje mehanizma sorpcije Hg(II) na sumporom-impregniranom prirodnom zeolitu.

## **1. OPĆI DIO**



## **1.1. Teški metali**

Teškim metalima nazivamo metale molarne mase veće od 40,04 g/mol i gustoće iznad 5 g/cm<sup>3</sup>. Dijele se na esencijalne i neesencijalne. Esencijalni metali (Co, Cu, Cr, Fe, Mg, Mn, Mo, Ni, Se, Zn) sastavni su dio biokemijskih i fizioloških funkcija svih živih bića te se nalaze u nekim važnim enzimima. Ostali teški metali poput Sb, Hg, Bi, As, Ge, Ga, Cd, Pb nemaju biološku funkciju u živim organizmima stoga se smatraju neesencijalnim. Važno je istaknuti da bilo koji esencijalni metal može postati toksičan za živi organizam ili ekosustav ako je prisutan u koncentraciji većoj od dopuštene.<sup>1</sup>

### **1.1.1. Teški metali u okolišu**

Izloženost čovjeka i okoliša teškim metalima najveće uporište ima u antropogenim aktivnostima kao što su: rudarstvo, industrije koje koriste metale za proizvodnju novih sirovina, sagorijevanje fosilnih goriva te korištenje metala u poljoprivredi.<sup>2</sup> Teški metali u okoliš mogu dospjeti i prirodnim putem: korozijom, taloženjem štetnih čestica metala koje su dospjele u atmosferu, erozijom tla, vulkanskim erupcijama, ispiranjem tla<sup>1</sup> i dr.

Prema tome, metali su svuda oko nas, u atmosferi, zemljinoj kori, vodnim sustavima te akumulirani u organizmima uključujući biljke, životinje i čovjeka.<sup>3</sup>

### **1.1.2. Mehanizam djelovanja teških metala**

Dokazano je da teški metali utječu na stanične organele i dijelove stanica poput stanične membrane, mitohondrija, lizosoma i endoplazmatskog retikuluma. Ioni teških metala ulaze u reakciju sa dijelovima DNA i proteinima te uzrokuju oštećenje DNA mijenjajući strukturu molekule što dovodi do pojave kancerogeneze i apoptoze.<sup>1</sup> Točnije, kancerogeneza je uzrokovana nastankom slobodnih radikala (reaktivne vrste kisika kao što su superoksidi, peroksidi i hidroksil radikali) koji potiču oksidativni stres uništavajući lipide, proteine i DNA.<sup>3</sup>

### 1.1.3. Utjecaj teških metala na čovjeka

Ulaskom u organizam teški metali ulaze u krvotok i tkiva. Dugoročna akumulacija teških metala u tijelu rezultira usporavanjem fizičkih, metaboličkih i neuroloških funkcija te može potaknuti nastanak Parkinsonove i Alzheimerove bolesti.<sup>4</sup> Također, učestala izloženost metalima utječe na uništavanje nukleinskih kiselina u tijelu, uzrokuje poremećaj hormona, smetnje u endokrinom i reproduktivnom sustavu te razvoj raznih tumora.<sup>5</sup> Među teškim metalima, živa ima najizraženije toksično djelovanje na čovjeka i okoliš.

## 1.2. Živa

Živa je metal koji pripada dvanaestoj skupini periodnog sustava elemenata, a u prirodi se pojavljuje u tri oblika: elementarna ( $\text{Hg}^0$ ), anorganska ( $\text{Hg(I)}$  i  $\text{Hg(II)}$ ) i organska živa (metil živa i dimetil živa).<sup>1</sup> Pri sobnoj temperaturi, elementarna živa (slika 1.1.) nalazi se u tekućem stanju sa visokom površinskom napetošću te visokim tlakom pare. Zbog niske temperature tališta ( $-38,87\text{ }^\circ\text{C}$ ) lako može dospjeti u okoliš hlapljenjem.<sup>6</sup>

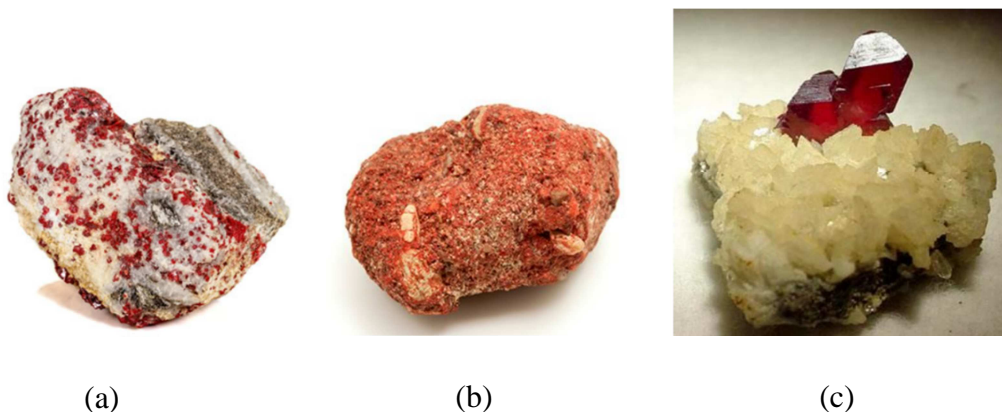


Slika 1.1. Elementarna živa.<sup>7</sup>

Najčešći anorganski spojevi  $\text{Hg(II)}$  su: živin(II) oksid ( $\text{HgO}$ ), živin(II) sulfid ( $\text{HgS}$ ) i živin(II) klorid ( $\text{HgCl}_2$ ). Mnogi anorganski spojevi su u obliku bijelog praha, osim  $\text{HgO}$  koji može biti crven ili crn pod utjecajem svjetla. Živa se otapa samo u oksidirajućim kiselinama, dušičnoj (razrijeđena i koncentrirana) i sumpornoj kiselini (koncentrirana i vruća). U interakciji živa-metal, živa uglavnom otapa većinu metala

(osim željeza) i s njima stvara slitine koje nazivamo amalgamima.<sup>8</sup> Amalgami se mogu nalaziti u tekućem ili čvrstom agregatnom stanju.

Cinabarit je najvažniji živin mineral u kojem se živa nalazi kemijski vezana u obliku sulfida, HgS. Nastaje na područjima vulkana pri vrlo niskim temperaturama. Uz cinabarit, živa se u rudama može pronaći i u obliku samorodne žive.<sup>9</sup> Nekoć se fino usitnjen cinabarit primjenjivao kao crveni pigment iako je danas poznato da je cinabarit izrazito toksičan.<sup>10</sup> Neki od oblika cinabarita prikazani su na slici 1.2.



**Slika 1.2.** (a) Cinabarit na dolomitu<sup>10</sup>, (b) Cinabarit u sedimentu<sup>10</sup> i (c) kristali cinabarita.<sup>10</sup>

### 1.2.1. Nalazišta žive

Znanstveno je dokazano da je živa kao prirodni element prisutna u Zemljinoj kori.<sup>11</sup> Otkriće žive seže duboko u prošlost gdje je živa tektonskim poremećajima prodirala iz donjih slojeva u gornje slojeve Zemlje. Veliki broj nalazišta žive nalaze se u naborima gornjih slojeva Zemlje koji su uzrokovani erozijom. Dva najpoznatija nalazišta u Europi iz kojih se moglo eksploatirati više od 1000 tona žive godišnje su Almadén u Španjolskoj i Monte Amiata u Italiji. Treće nalazište u Europi iz kojeg se više od 400 tona žive godišnje eksploatiralo pripada rudniku Idrija u Sloveniji. Na slici 1.3. prikazana su tri glavna nalazišta žive u Europi.



**Slika 1.3.** Najveća nalazišta žive u Europi.<sup>12</sup>

Almadén (Španjolska), bilo je nalazište s najvećom eksploatacijom žive na svijetu. Nalazište se eksploatiralo u periodu prije Krista u vrijeme Rimljana, a osobito u srednjem vijeku. Građeno je od sedimentnih stijena naboranih erupcijom granita, porfira i dijabaza. Prisutna ruda je kvarcit (impregniran grubokristaličnim cinabaritom) s uprskanom živom. Iako se još uvijek provodi eksploatacija i prerada žive ipak postoje velike količine zaliha žive, neke od procjena su oko 5 milijuna tona. Monte Amiata u Italiji, drugo je veliko nalazište žive u svijetu. Živa se eksploatirala od 1846. godine. Ruda se može pronaći u sedimentima (pješčenjaci, lapor, vapnenac) i sadrži tamnocrven i kristaličan cinabarit. Nalazište Idrija u Sloveniji, područje je složene tektonike s različitim stijenama, prvenstveno vapnenačko-dolomitnim, zatim pješčenjaka i bituminoznih škriljavaca prožetih cinabaritom i samorodnom živom. U Hrvatskoj možemo cinabarit pronaći u pijesku Samoborskog gorja te u pješčenjcima u blizini grada Čabra koji je smješten u Gorskom kotaru.<sup>9</sup>

### 1.2.2. Uporaba žive

U prošlosti, živa se smatrala lijekom ili otrovom. U Kini i Indiji živu i njezine spojeve upotrebljavali su kako bi liječili razne bolesti. Primjerice živin(II) amidoklorid koristio se kao mast za liječenje kožnih i očnih bolesti, dok su antički liječnici živu strogo smatrali otrovom.<sup>9</sup> Živa u obliku HgO dugo vremena se upotrebljavala u liječenju

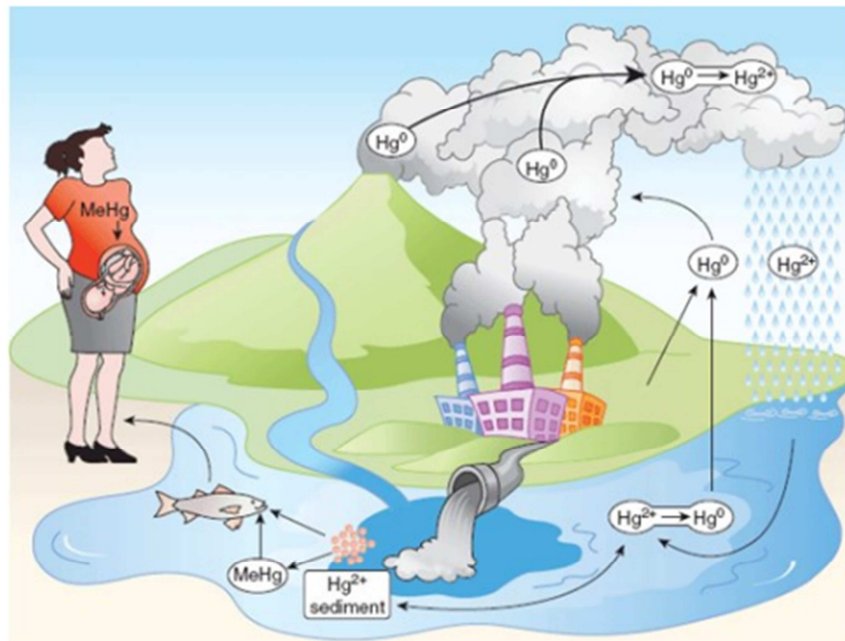
sifilisa. Ne tako davno,  $\text{HgCl}_2$  upotrebljavao se za dezinfekciju te kao sredstvo protiv začeca, a u 18. st. se koristio za zaštitu drva i drvne stolarije.<sup>8</sup> Najveća primjena elementarne je u proizvodnji žarulja, mjernih instrumenata, baterija i fluorescentnih lampi. Također veliku primjenu imala je u dentalnoj medicini i to u obliku amalgama koji se danas zamjenjuje polimernim materijalima istih svojstva. Koristila se kao katalizator u kemijskim reakcijama, u industriji papira i celuloze i za proizvodnju pesticida (organoživini spojevi).<sup>13</sup> Zbog mogućnosti otapanja metala, živa je nekoć služila za pozlaćivanje, ekstrakciju srebra i zlata te za izradu ogledala od amalgama. Najpoznatiji živin amalgam, zlato-živa upotrebljavao se za vađenje zlata iz rude, srebro-živa kao zubna ispuna u dentalnoj medicini te aluminij-živa u zračnom prometu dok nije dokazano da živa u jako malim količinama korodira aluminij što bi kao posljedicu izazvalo nesreću u zrakoplovstvu.<sup>14</sup>

### 1.2.3. Toksičnost žive

Neupitno je da živa ima toksični učinak na okoliš i čovjeka, koji je zabilježen već od davnina s jasnim posljedicama koje su uslijedile naknadno. Ovisno o oksidacijskom stanju žive, zabilježeni su karakteristični učinci pojedinih živinih spojeva. Nije potvrđeno štetno djelovanje elementarne žive, međutim pare elementarne žive mogu se apsorbirati kroz pluća i tkiva, doći u krv te tako proći kroz staničnu membranu. Kada uđe u stanicu, elementarna živa se oksidira u reaktivniji oblik  $\text{Hg(II)}$ . Jedno istraživanje potvrdilo je da anorganski oblik žive uzrokuje mutagenost eukariotske stanice i to u dozi od  $0,5 \text{ mol/L}$ .<sup>1</sup> Najtoksičniji organski spoj žive je metil živa koji nastaje reakcijom anorganskog oblika žive i mikroorganizama u tlu u anaerobnim uvjetima.<sup>8</sup> Vrlo toksičan oblik žive, dimetilživa, može prodrijeti do kože kroz lateks rukavice i štetan je u vrlo malim dozama s utjecajem na centralni živčani sustav te može uzrokovati i smrt.

Na slici 1.4. prikazan je kružni ciklus žive koji započinje ulaskom para  $\text{Hg}^0$  u atmosferu koja se najvećim dijelom emitira sagorijevanjem goriva iz industrija te dolazi do oksidacije  $\text{Hg}^0$  u  $\text{Hg}^{2+}$  i kondenzacije živinih para. Živine pare se adsorbiraju na česticama prašine u zraku, vjetrom prenose na udaljena područja te putem oborina talože na tlu. Anorganska živa uz pomoć sulfatnih reducirajućih bakterija ulazi u proces metilacije. Živi organizmi i biljke, posebice oni u vodi, akumuliraju živine spojeve koji unutar njih postaju vrlo toksični. Metil živa se unosi u čovjekov organizam najčešće

konzumacijom ribe. Jedna od najznačajnih riba je tuna koja može akumulirati velike količine žive stoga se ne preporuča njena konzumacija u velikim količinama.



**Slika 1.4.** Bioakumulacija žive.<sup>15</sup>

Unesena u organizam, živa se apsorbira u probavnom traktu te se teže izlučuje iz organizma. Veći dio metil žive se akumulira u bubrezima, jetri i moždanom tkivu.<sup>6</sup> Izloženost živi kod trudnica može utjecati na fetus uzrokujući razne poremećaje na području mozga i ostalim funkcijama u organizmu. Čovjek je najviše izložen spojevima žive kroz dentalne amalgame. Neki od simptoma mogućeg trovanja metil živom su: ataksija (poremećaj ravnoteže), poremećaj govora, utrnutost ruku i stopala, mišićna slabost, suženje vidnog polja te pojava autoimunih bolesti.<sup>16</sup> U jako ekstremnim slučajevima nastupit će ludilo, paraliza, koma i na kraju smrt.<sup>8</sup> U Hrvatskoj je zabilježen slučaj onečišćenja metil živom u Kaštelanskom zaljevu budući da se kod postupka proizvodnje polivinilklorida u Kaštel Sućurcu živa ispuštala u more dugi niz godina.

Jedno od velikih svjetskih trovanja živom u kojoj su bili vidljivi navedeni simptomi zabilježena je 1956. godine u zaljevu Minamata kod Japana, tzv. Minamata bolest. Kontaminacija zaljeva je trajala od 1932. do 1968. godine. Metil živa ispuštena je iz kemijske tvornice korporacije Chisso u industrijske otpadne vode. Metil živa se bioakumulirala u ribama i školjkama koje su ljudi konzumirali. Nastupila je masovna smrtnost ljudi, ali i životinja koje su konzumirale vodu iz zaljeva. Do ožujka 2001. bilo je 2 265 žrtava bolesti Minamata sindroma od kojih je 1 784 umrlo.<sup>17</sup> Ono što je uslijedilo je rađanje djece koja su imala Minamata sindrom sa određenim deformacijama (slika 1.5.)



**Slika 1.5.** Primjeri Minamata bolesti.<sup>18</sup>

Budući da je živa ekstremno toksična, otpadne vode koje sadrže živu potrebno je obraditi, a onečišćena područja u okolišu nastojati vratiti u prvobitno stanje primjenom odgovarajućih metoda remedijacije.

### **1.3. Metode remedijacije živom onečišćenog okoliša**

Metode remedijacije prvenstveno se koriste s ciljem smanjenja ukupne koncentracije Hg u vodi i tlu kao i smanjenja mobilnosti i topljivosti Hg.<sup>19</sup> Odabir pojedinih metoda remedijacije tla ovisiti će o kakvoći, strukturi i pH tla te koncentraciji Hg. Neke od mogućih metoda remedijacije koje se mogu primijeniti prikazane su u (tablici 1.1)

**Tablica 1.1.** Prikaz metoda remedijacije onečićenog tla.<sup>20</sup>

BIOLOŠKA REMEDIJACIJA	TERMIČKA REMEDIJACIJA	KEMIJSKA REMEDIJACIJA
Fitoekstrakcija/fitoakumulacija Fitostabilizacija Fitovolatizacija	Termička desorpcija	Elektrokemijska remedijacija Ispiranje tla Solidifikacija/stabilizacija Imobilizacija

U nastavku će biti objašnjene metode navedene u tablici 1.1 koje se danas koriste zbog svoje učinkovitosti te se mogu provoditi *in situ* (na mjestu onečišćenja) i *ex situ* (izvan mjesta onečišćenja).

### 1.3.1. Biološka remedijacija

Biološka remedijacija obuhvaća fitostabilizaciju, fitoekstrakciju i fitovolatizaciju. Temelje se na korištenju biljaka i mikroorganizama koji imaju mogućnost uklanjanja, razlaganja ili imobilizacije žive iz tla, sedimenta te površinskih i podzemnih voda.<sup>19</sup>

*Fitostabilizacija* koristi korijenje biljaka koji kontroliraju pokretljivost i topljivost žive u tlu. Važno je istaknuti da se fitostabilizacijom ne uklanja živa iz tla već se mijenja oblik žive kako bi se ona mogla imobilizirati i na taj način biti inertna u tlu. Zanimljivo je da su znanstvenici otkrili kako je biljka vrba jako pogodna za fitostabilizaciju jer ne prenosi živu kroz korijenje u druge dijelove biljke zbog smanjenog koeficijenta prijenosa tvari.

*Fitoekstrakcijom* živa se prenosi kroz korijenje na površinski dio biljke.<sup>19</sup> Posebna vrsta biljaka ima mogućnost akumuliranja teških metala, no za sada nije poznata vrsta biljke koja bi mogla akumulirati specifično samo živu, stoga ova metoda ima ograničenja u svojoj uporabi.

*Fitovolatizacijom* živa se prevodi u hlapljivi oblik te otpušta u atmosferu. Ovom metodom dolazi do djelomičnog uklanjanja žive jer se na ovaj način mogu samo ukloniti hlapljivi oblici.<sup>19</sup>



### 1.3.2. Termička remedijacija

Termička remedijacija odnosno desorpcija je metoda imobilizacije direktnim ili indirektnim zagrijavanjem tla. Metoda je učinkovita za uklanjanje onečišćivala koje ima nisku temperaturu vrelišta poput žive. Zatim slijedi obrada plina *in situ* ili *ex situ*.<sup>19</sup> Termička desorpcija zagrijavanjem konvertira živu koja je prisutna u tlu u plinovito stanje. Ono što utječe na efikasnost ovog postupka su: karakteristika tla, prisutna organska tvar, količina vode, koncentracija i oblik žive. Potrebna temperatura za hlapljenje je različita s obzirom na oblik i stanje žive prisutne u tlu (zbog fizikalnih i kemijskih svojstva). Neki od spojeva žive poput HgS, HgO i HgCO<sub>3</sub>, kada je temperatura između 600-800 °C odmah se konvertiraju u plinovito stanje.<sup>21</sup> Nedostaci ove metode su visoki utrošak energije te negativan učinak visoke temperature na fizička svojstva termički obrađenog tla. Zbog toga je predloženo da se termička obrada provodi na nižoj temperaturi kroz dulji period.<sup>22</sup>

### 1.3.3. Kemijska remedijacija

#### 1.3.3.1. Elektrokemijska remedijacija

U elektrokemijskoj remedijaciji koriste se inertne elektrode (katoda i anoda) postavljene sa obje strane onečišćenog tla uz uspostavljanje napona kako bi se stvorilo električno polje s ciljem migracije žive prema katodi.<sup>23</sup> Kationskom membranom odvaja se katolit, a anionskom membranom anolit. Na anodi nastaje kisik, a zaostaju vodikovi ioni (elektroliza vode) zbog čega dolazi do smanjenja pH, dok na katodi nastaje vodik, a zaostaju hidroksidni ioni. Kada se živini ioni nakupe na katodi, prolaze kroz membranu i uklanjaju se taloženjem. Nedostatak kod ove metode obrade tla onečišćenog živom je niska topljivost žive u prirodnim tlama. Također prisutnost velike koncentracije organske tvari u tlu smanjuje učinkovitost uklanjanja žive iz tla.<sup>21</sup>

#### 1.3.3.2. Ispiranje tla

Ispiranje tla je *ex situ* metoda uklanjanja žive iz tla kemijskim ili fizikalnim ispiranjem tla.<sup>24,25</sup> Sredstva za kemijsko ispiranje žive iz tla su EDTA i tiosulfat (sa

učinkovitošću od oko 30 %) sa vrlo malim utjecajem na fizikalna i kemijska svojstva tla. Kemikalije poput kalijevog jodida i klorovodične kiseline mogu ukloniti i do 77 % žive iz tla, ali su tu prisutne dugotrajne negativne posljedice za tlo. Prednost ove metode je mogućnost trajnog uklanjanja žive iz tla, a obrađeno tlo se može vratiti natrag u okoliš. Trajanje procesa je vrlo kratko s obzirom na druge metode. Nedostaci ove metode su visoka potrošnja vode potrebne za pripremu otopina za ispiranje koje se moraju obraditi na način da se ukloni prisutna živa prije ispuštanja u okoliš.<sup>19</sup>

#### 1.3.3.3. Solidifikacija/stabilizacija

Solidifikacija/stabilizacija je kemijska metoda imobilizacije žive iz onečišćenog tla koja podrazumijeva fizičko vezanje žive unutar stabilizirane mase (solidifikacija) uz kemijske reakcije između stabilizirajućeg sredstva (veziva) i žive u svrhu smanjenja pokretljivosti žive (stabilizacija). Neka od veziva koje se mogu koristiti su: cement, sulfidi, fosfati, poliesteri i dr. Najčešća veziva koja se koriste u svrhu uklanjanja žive su aktivni ugljen i modificirani zeoliti. Istraživanje koje su proveli Zhang i Bishop<sup>26</sup>, potvrdilo je kako se otpad koji je sadržavao 1000 mg Hg/kg uspješno stabilizirao primjenom kombinacije aktivnog ugljena i cementa što ukazuje na veću učinkovitost uklanjanja žive primjenom kombiniranih metoda i materijala.<sup>21</sup>

#### 1.3.3.4. Imobilizacija

Imobilizacija je *in situ* metoda kojom se živa uklanja dodavanjem sredstva za stabilizaciju u onečišćenu vodu ili tlo. Sredstva koja se koriste sadrže ligande sa sumporom, djeluju reduktivno ili imaju adsorpcijska svojstva. Nedostatak ove metode je potrebno dugoročno praćenje stabilnosti dobivenog stabiliziranog otpada.<sup>21</sup> Uz mnogobrojne metode imobilizacije žive važno je dati naglasak na metode sorpcije u koje se ubraja adsorpcija i ionska izmjena, a primjenjuju se u vodnim sustavima.<sup>25</sup> Živa tvori komplekse sa slabim ligandima (prema teoriji jakih i slabih kiselina i baza) kao što je sumpor te će formirati teško topljivi HgS. Potvrđeno je da visok sadržaj sumpora u sorbentu povećava kapacitet sorpcije.<sup>27</sup> Kao jedan od učinkovitih sorbenta za uklanjanje žive istraživan je aktivni ugljen. Sa velikom učinkovitošću veže živu na svoju površinu i

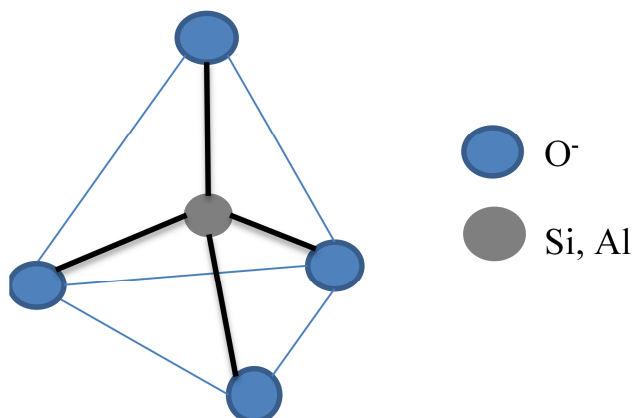
onemogućuje joj daljnju desorpciju. Za uklanjanje žive primjenjuju se i sorbensi poput minerala bogatih sumporom te silikatni minerali kao što su zeoliti i glineni minerali. Najveća prednost ovih materijala je njihova široka rasprostranjenost u prirodi, niska tržišna cijena i relativno velika sorpcijska sposobnost. Danas su najinteresantniji sorbensi upravo zeoliti.

## 1.4. Zeoliti

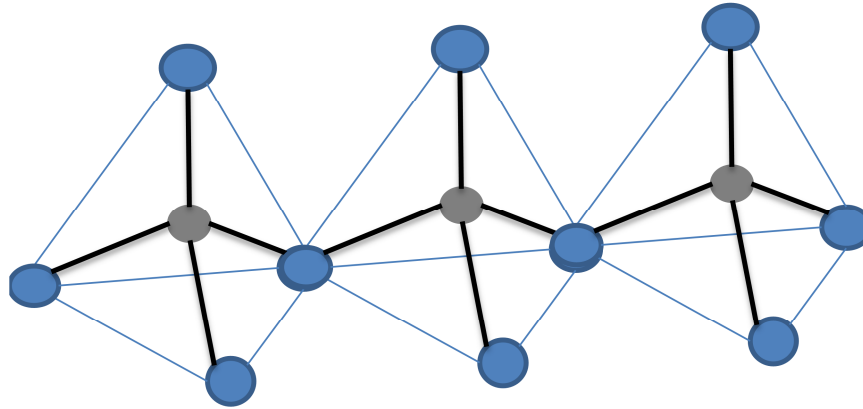
### 1.4.1. Prirodni zeoliti

U prirodi je pronađeno oko 50 zeolitnih minerala od kojih samo šest (klinoptilolit, habazit, mordenit, erionit, hojlandit i filipsit) u značajnim količinama.<sup>28</sup> Najrasprostranjeniji i najkorišteniji prirodni zeolit je klinoptilolit. S obzirom na velike količine klinoptilolita, nalazimo ga i na našim područjima Hrvatske, Srbije kao i u daljim zemljama kao što su Kina i Australija.<sup>29</sup>

Građa zeolita može se proučavati kroz primarne, sekundarne i tercijarne strukturne jedinice. Primarnu strukturu sačinjavaju tetraedri  $\text{SiO}_4$  i  $\text{AlO}_4$  (slika 1.6.) koji međusobno povezani kisikovim atomima tvore sekundarnu strukturu (slika 1.7.), a daljnjim međusobnim povezivanjem nastaje trodimenzionalna mrežna struktura.<sup>29</sup> Stoga, zeolite nazivamo i aluminosilikatnim mineralima. Uslijed zamjene  $\text{Si}^{4+}$  i  $\text{Al}^{3+}$  iona, zeolit ima negativan naboj koji se neutralizira alkalijskim i zemnoalkalijskim kationima koji se smještaju u šupljine i kanale zeolita pa zbog toga prirodne zeolite ubrajamo u kationske izmjenjivače.

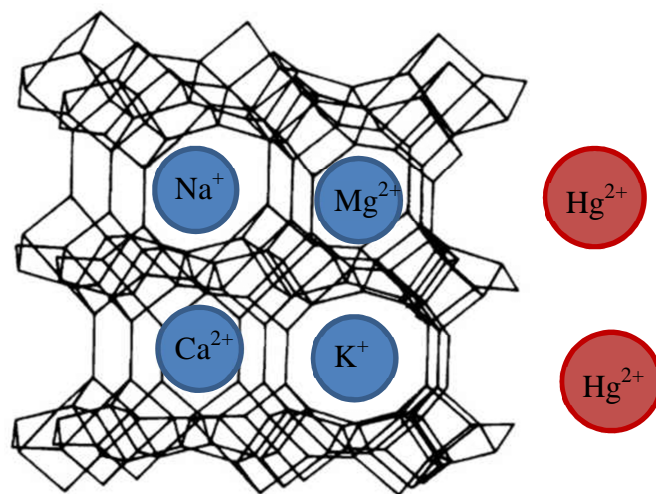


Slika 1.6. Primarna struktura zeolita.



**Slika 1.7.** Sekundarna struktura zeolita.

Mehanizam djelovanja zeolita obuhvaća adsorpciju i ionsku izmjenu. Adsorpcijom se najčešće ioni teških metala, adsorbiraju na površinu zeolita, a ionska izmjena podrazumijeva reverzibilnu izmjenu iona iz otopine sa ionima unutar strukture zeolita. Na slici 1.8. shematski je prikazana ionska izmjena iona  $\text{Hg}^{2+}$  s izmijenjivim zeolitnim ionima ( $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ) što se može prikazati reakcijom (1-1).



**Slika 1.8.** Ionska izmjena na prirodnom zeolitu klinoptilolitu.<sup>30</sup>



gdje je:

A-protuioni naboja n u strukturi zeolita ( $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{Ca}^{2+}$ )

B-ioni u otopini ( $\text{Hg}^{2+}$ )

Z-ionski izmjenjivač (zeolit)

Značajni faktori koji utječu na efikasnost sorpcije su: pH otopine, površina i struktura pora sorbensa, koncentracija, vrijeme sorpcije te utjecaj temperature. U cilju povećanja sorpcijskih svojstva prirodnih zeolita, a posebno prema specifičnim toksičnim tvarima, danas se provode različite kemijske modifikacije.

#### 1.4.2. Kemijska modifikacija prirodnih zeolita

Uspoređujući prirodne i modificirane zeolite, modificirani zeoliti pokazuju veći sorpcijski kapacitet zbog promjene svojstva poput broja aktivnih mjesta, veličine pora i specifične površine.<sup>31</sup> Kemijska modifikacija anorganskim solima poput NaCl, CaCl<sub>2</sub>, BaCl<sub>2</sub>, NH<sub>4</sub>Cl, FeCl<sub>3</sub> ili kationskim aktivnim površinskim tvarima (npr. heksadeciltrimetilamonijev ion), poboljšava svojstva i efikasnost zeolita kao sorbensa.<sup>29</sup> Povećanje specifične površine omogućava i povećanje broja aktivnih mjesta što dovodi do veće sorpcije na površini zeolita.<sup>32</sup> Zbog velike potrebe za uklanjanjem žive iz okoliša istražuje se mogućnost primjene sumporom modificiranih sorbenasa budući da živa ima veliku tendenciju prema sumpornim vrstama stvarajući teško topljivi HgS. Stoga, radi što kvalitetnijeg uklanjanja žive u cilju je površinu sorbensa (zeolita) impregnirati sumporom kako bi se poboljšala sposobnost sorpcije žive. U metodama impregnacije sorbenasa sumporom koriste se kemikalije poput ugljikovog disulfida (CS<sub>2</sub>), natrijevog sulfida (Na<sub>2</sub>S), kalijevog sulfida (K<sub>2</sub>S), sumporne kiseline (H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>), sumporovog (IV) oksida (SO<sub>2</sub>), dimetil disulfida (CH<sub>3</sub>SSCH<sub>3</sub>), sumpornog praha i cisteinamin hidroklorida. Prirodni zeoliti pokazuju izvrsnu selektivnost za ione teških metala. Iako imaju manji kapacitet sorpcije u usporedbi s modificiranim zeolitima, prednost im je široka dostupnost u svijetu, što ih čini ekonomski dostupnim sorbensima. U ovom radu koristit će se modificirani zeolit sa Na<sub>2</sub>S. Rezultati modifikacije pokazali su da je površina modificiranog zeolita impregnirana sumpornim vrstama u obliku FeS i CaS. Kemijska modifikacija uzrokovala je povećanje bazičnosti i ukupnog negativnog naboja površine zbog povećanja broja funkcionalnih skupina koje sadrže kisik kao i smanjenje specifične površine i kristaliničnosti zbog stvaranja nakupina koje sadrže sumpor na površini zeolita.<sup>33</sup>

## **2. EKSPERIMENTALNI DIO**

## 2.1. Priprava uzoraka zeolita

### 2.1.1. Priprava uzoraka prirodnog zeolita

Uzorak prirodnog zeolita porijeklom iz nalazišta Zlatokop (Vranjska Banja, Srbija) je samljeven te je mokrim postupkom klasiranja izdvojena frakcija veličine čestica 0,6 – 0,8 mm. Potom je uzorak ispran u ultračistoj vodi s ciljem uklanjanja zaostalih nečistoća, osušen pri 60 °C i pohranjen u eksikator. Pripravljeni uzorak označen je oznakom PZ.

### 2.1.2. Priprava uzoraka sumporom-impregniranog prirodnog zeolita

Kemijska modifikacija PZ provedena je na način da se 1 g PZ pomiješao s 10 mL 1 mol/L otopine Na<sub>2</sub>S te je suspenzija zagrijavana 4 h pod refluksum pri 150 °C. Nakon toga, uzorak je ispiran ultračistom vodom do negativne reakcije na sulfidne ione te do postizanja neutralnog pH. Potom je uzorak osušen na 60 °C i pohranjen u eksikator. Dobiveni sumporom-impregnirani prirodni zeolit označen je oznakom SZ. Na slici 2.1. je prikazan prirodni (a) i sumporom-impregnirani prirodni zeolit (b).



**Slika 2.1.** Fotografije uzorka: (a) PZ i (b) SZ.

Slika 2.1. jasno ukazuje da su čestice SZ obložene crnim filmom koji se pripisuje formiranim specijama željezovog sulfida. Međutim, može se primijetiti da crna boja na česticama zeolita nije ujednačena, sadrži bijele točkice koje odgovaraju CaS što je detaljno obrazloženo u objavljenom diplomskom radu.<sup>33</sup>

## 2.2. Ispitivanje utjecaja početne koncentracije na sorpciju Hg(II) na prirodni i sumporom-impregnirani prirodni zeolit

Eksperiment je proveden pri optimalnim uvjetima,  $\text{pH}_0 \approx 2$  i omjeru kruto/tekuće (engl. *Solid/Liquid*),  $S/L=10$  g/L na temelju prethodno provedenog eksperimenta koji je objavljen u diplomskom radu.<sup>33</sup>

Korištene kemikalije,  $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ , 0,1 mol/L i 1 mol/L  $\text{HNO}_3$  bile su analitičke čistoće. Iz soli  $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$  pripremljena je otopina Hg(II) koncentracije 14,099 mmol/L u ultračistoj vodi, a otopine nižih koncentracija pripremljene su razrjeđivanjem početne otopine. Dakle, pripremljene su otopine Hg(II) početnih koncentracija 0,461 – 14,099 mmol/L te im je namješten  $\text{pH}_0$  u rasponu,  $1,99 < \text{pH}_0 < 2,10$  sa 0,1 mol/L i/ili 1 mol/L otopinom  $\text{HNO}_3$ . Početne koncentracije Hg(II) određene su metodom plamene atomske apsorpcijske spektrofotometrije na uređaju PinAAcle 900F (AAS).

**Izvedba eksperimenta:** Masi od 1,0 g PZ i SZ dodano je 100 mL otopine Hg(II) različitih početnih koncentracija te je suspenzija miješana na inkubatorskoj tresilici tijekom 24 sata, pri 230 okr/min i 25 °C. Nakon uravnoteženja, suspenzije su filtrirane, a u filtratima su određene ravnotežne koncentracije Hg(II) na AAS uređaju te je izmjeren i ravnotežni pH ( $\text{pH}_e$ ). Osim toga, u svim filtratima određena je i koncentracija oslobođenih izmjenjivih zeolitnih kationa ( $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ) ionskom kromatografijom na uređaju Metrohm 761 Compact IC.

Količina sorbirane Hg(II) na PZ ili SZ u ravnoteži,  $q_e$  (mmol/g), kao i učinkovitost sorpcije u ravnoteži izražena u postotku,  $\alpha_e$  (%), izračunate su koristeći jednadžbe (2-1) i (2-2):

$$q_e = (c_o - c_e) \cdot \frac{V}{m} \quad (2-1)$$

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

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



Kako bi se sa sigurnošću tvrdilo da je sorpcija jedini mehanizam Hg(II) na SZ, iznimno je važno da tijekom eksperimenta ne dolazi do taloženja žive u suspenziji. Stoga su za sve  $c_0$  izračunate pH vrijednosti pri kojima dolazi do taloženja Hg(II),  $\text{pH}_{\text{ppt}}$  prema jednadžbi (2-3)<sup>34</sup>:

$$\text{pH}_{\text{ppt}} = 14 - \log \sqrt{\frac{c_0 [\text{Hg}(\text{II})]}{K_{\text{pt}} [\text{Hg}(\text{OH})_2]}} \quad (2-3)$$

gdje je:  $c_0[\text{Hg}(\text{II})]$  početna koncentracija žive, a  $K_{\text{pt}}$  je konstanta produkta topljivosti  $\text{Hg}(\text{OH})_2$ ,  $K_{\text{pt}}[\text{Hg}(\text{OH})_2] = 3,9 \cdot 10^{-26}$ .<sup>35</sup>

### 2.3. Karakterizacija živom zasićenog sumporom-impregniranog prirodnog zeolita

Semi-kvantitativni kemijski sastav površine živom zasićenog sumporom-impregniranog prirodnog zeolita (SZHg) analiziran je pretražnom elektronskom mikroskopijom (engl. *Scanning Electron Microscopy*, SEM) u kombinaciji sa energijsko disperzivnom rendgenskom spektrometrijom (engl. *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. Prije analize uzorci su napareni ugljikom kako bi bili vodljivi. 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 Hg faza od površine zeolitnih čestica, budući da su Hg faze svjetlije od zeolita u BSE načinu rada.

Termička analiza uzoraka SZHg provedena je na uređaju Perkin Elmer STA 6000. Uzorci su zagrijavani od 40 °C do 1000 °C u atmosferi dušika pri brzini zagrijavanja od 10 °C/min.

### **3. REZULTATI**

Rezultati određivanja koncentracija Hg(II) prije i nakon sorpcije na prirodnom i sumporom-impregniranom prirodnom zeolitu, izmjereni  $pH_o$  i  $pH_e$ , izračunate vrijednosti količine sorbirane Hg(II) na PZ i SZ kao i učinkovitost sorpcije prema formuli (2-1) i (2-2) te  $pH_{ppt}$  prema formuli (2-3) prikazane su u tablicama 3.1. i 3.2.

**Tablica 3.1.** Rezultati  $c_o$ ,  $c_e$ ,  $pH_o$ ,  $pH_e$ ,  $q_e$ ,  $\alpha_e$ , i  $pH_{ppt}$  za PZ.

$c_o$ , mmol/L	$c_e$ , mmol/L	$pH_o$	$pH_e$	$q_e$ , mmol/g	$\alpha_e$ , %	$pH_{ppt}$
0,461	0,110	2,00	2,28	0,035	76,23	2,92
0,998	0,297	2,00	2,26	0,070	70,26	2,75
1,948	0,769	2,00	2,23	0,118	60,51	2,61
3,003	1,371	1,99	2,22	0,163	54,35	2,51
4,063	2,144	1,99	2,21	0,192	47,24	2,45
5,150	2,891	1,99	2,20	0,226	43,86	2,40
6,135	3,739	2,00	2,18	0,240	39,06	2,36
8,286	5,584	1,99	2,13	0,270	32,61	2,29
10,105	7,308	2,01	2,15	0,280	27,68	2,25
12,258	9,442	2,00	2,09	0,282	22,97	2,21

**Tablica 3.2.** Rezultati  $c_o$ ,  $c_e$ ,  $pH_o$ ,  $pH_e$ ,  $q_e$ ,  $\alpha_e$ , i  $pH_{ppt}$  za SZ.

$c_o$ , mmol/L	$c_e$ , mmol/L	$pH_o$	$pH_e$	$q_e$ , mmol/g	$\alpha_e$ , %	$pH_{ppt}$
0,461	0,017	2,00	2,85	0,044	96,22	2,92
0,998	0,052	2,00	2,70	0,095	94,90	2,75
1,948	0,120	2,00	2,60	0,182	93,60	2,61
3,003	0,199	1,99	2,45	0,280	93,36	2,51
4,063	0,274	1,99	2,35	0,379	93,25	2,45
5,150	0,374	1,99	2,30	0,478	92,74	2,40
6,135	0,474	2,00	2,25	0,566	92,28	2,36
8,286	0,848	1,99	2,20	0,744	89,77	2,29
10,105	1,297	2,01	2,15	0,881	87,16	2,25
12,258	2,309	2,00	2,10	0,995	81,16	2,21
14,099	3,864	2,00	2,10	1,024	72,60	2,92

Rezultati određivanja količine izmjenjivih zeolitnih kationa nakon sorpcije Hg(II) na SZ prikazani su u tablici 3.3.

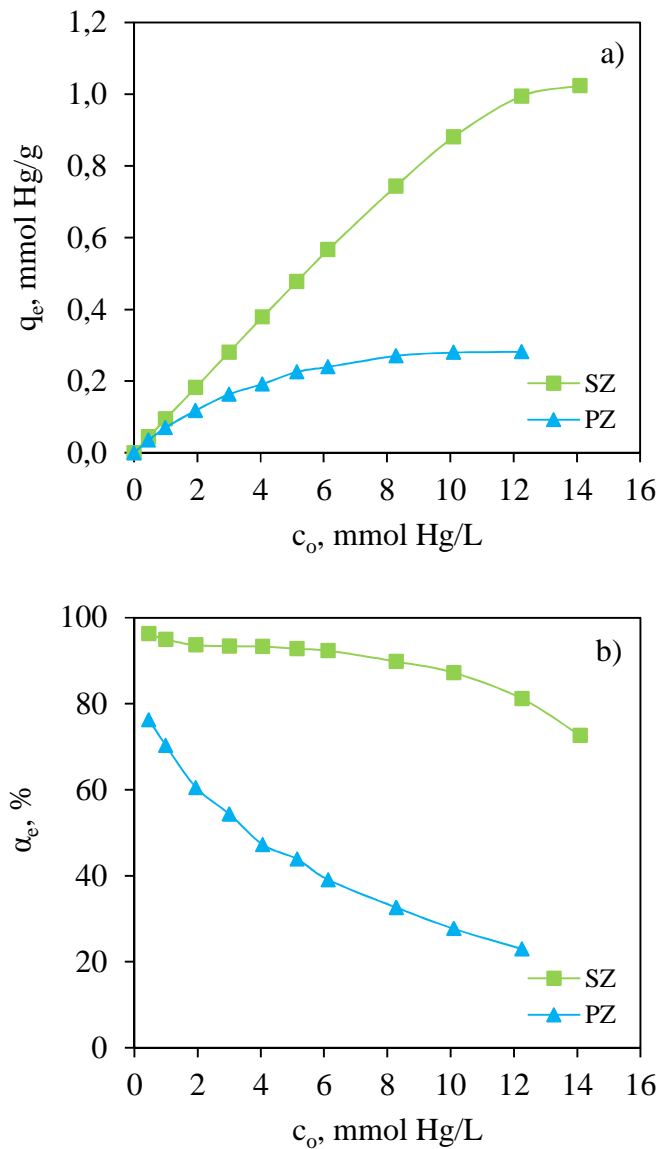
**Tablica 3.3.** Koncentracije izmjenjivih zeolitnih kationa nakon sorpcije Hg(II) na SZ za različite  $c_o$ .

$c_o$ , mmol/L	$c(\text{Na}^+)$ , mmol/L	$c(\text{K}^+)$ , mmol/L	$c(\text{Ca}^{2+})$ , mmol/L	$c(\text{Mg}^{2+})$ , mmol/L
0,461	292,048	4,327	11,106	1,109
0,998	312,854	3,509	22,100	2,530
1,948	319,287	4,050	32,919	3,983
3,003	336,539	4,760	45,905	5,467
4,063	343,595	5,406	63,401	7,373
5,150	347,139	6,017	76,482	8,659
6,135	369,217	7,203	91,767	10,766
8,286	370,316	9,110	106,912	12,049
10,105	391,237	12,648	125,168	12,942
12,258	400,954	18,175	139,450	14,654
14,099	415,954	18,275	145,450	15,654

## **4. RASPRAVA**

#### 4.1. Rezultati utjecaja početne koncentracije na sorpciju Hg(II) na prirodni i sumporom-impregnirani prirodni zeolit

Utjecaj početne koncentracije na količinu sorbirane Hg(II) kao i na učinkovitost sorpcije na prirodni, PZ i sumporom-impregnirani prirodni zeolit, SZ prikazan je na slici 4.1. a i b.

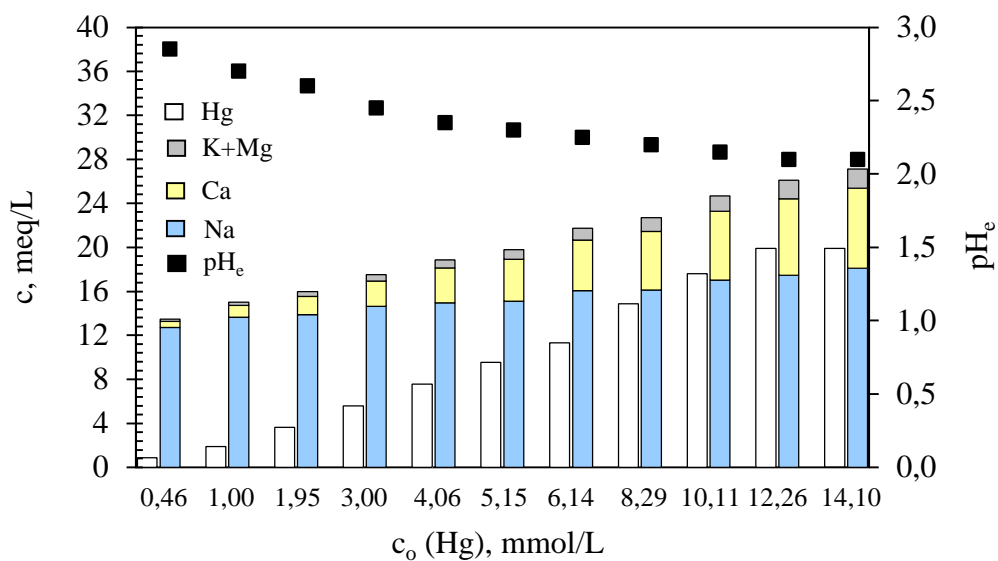


**Slika 4.1.** a) Količina sorbirane Hg(II) i b) učinkovitost sorpcije na PZ i SZ u odnosu na početnu koncentraciju Hg(II).

Rezultati pokazuju blagi porast količine sorbirane Hg(II) s porastom početne koncentracije za PZ do  $c_0 = 8,29$  mmol Hg/L, dok se za SZ uočava linearno povećanje količine sorbirane Hg(II) s porastom početne koncentracije do  $c_0 = 12,26$  mmol Hg/L. Pri kritičnim koncentracijama,  $c_0 > 8,29$  mmol Hg/L za PZ i  $12,26$  mmol Hg/L za SZ, sva raspoloživa sorpcijska mjesta na zeolitima su zasićena, stoga daljnje povećanje  $c_0$  neće utjecati na povećanje  $q_e$  vrijednosti što ukazuje na uspostavu platoa. Suprotno ovome, učinkovitost sorpcije Hg(II) se smanjuje s porastom  $c_0$ , a izraženija je za PZ (slika 4.1. b). Međutim, vrijedi napomenuti da se za SZ pri  $c_0 < 8,29$  mmol Hg/L postiže učinkovitost veća od 92,28%, dok je pri istim uvjetima ostvarena maksimalna učinkovitost sorpcije Hg(II) na PZ manja od 80%. Ovo ukazuje da SZ posjeduje izvrsnu sposobnost sorpcije Hg(II) u širokom koncentracijskom rasponu. Maksimalna količina sorbirane Hg(II) na SZ iznosi 1,02 mmol Hg/g, što je za 3,6 puta više u odnosu na PZ, čija maksimalna sorbirana količina iznosi 0,28 mmol Hg/g. Dobiveni rezultati pokazuju značajno povećanje količine sorbirane Hg(II) na SZ, što ga čini obećavajućim sorbentom za primjenu u remedijaciji okoliša onečišćenog živom. Tome u prilog ide i činjenica da bi se u stvarnim uvjetima, u kojima bi koncentracija žive mogla biti niža od 0,46 mmol/L, SZ mogao koristiti u remedijacijske svrhe budući da je postignuta učinkovitost od 96 % za najnižu ispitivanu početnu koncentraciju od 0,46 mmol Hg/L.

#### **4.2. Rezultati određivanja količine izmjenjivih strukturnih zeolitnih kationa nakon sorpcije Hg(II) na sumporom-impregniranom prirodnom zeolitu**

Na slici 4.2. prikazan je odnos između količine sorbirane Hg(II) i oslobođenih izmjenjivih zeolitnih kationa ( $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{Ca}^{2+}$  i  $\text{Mg}^{2+}$ ) kao i ravnotežni  $\text{pH}_e$  u funkciji početne koncentracije Hg(II) za SZ.



**Slika 4.2.** Odnos između količine sorbirane Hg(II) i oslobođenih izmjenjivih zeolitnih kationa te  $\text{pH}_e$  u funkciji početne koncentracije Hg(II) za SZ.

Rezultati ukazuju na nestehiometrijski odnos između količine sorbirane Hg(II) i oslobođenih izmjenjivih kationa. Međutim, povećanje količine sorbirane Hg(II) popraćeno je povećanjem količine oslobođenih izmjenjivih kationa, što upućuje da bi ionska izmjena mogla biti glavni mehanizam sorpcije Hg(II) na SZ. Tome u prilog ide i činjenica da se razlika između količine sorbirane Hg(II) i količine oslobođenih izmjenjivih kationa smanjuje s povećanjem početne koncentracije Hg(II). Ovo također ukazuje na kompeticiju između Hg(II) i  $\text{H}^+$  iona zbog visoke koncentracije  $\text{H}^+$  iona ( $1,99 < \text{pH}_o < 2,10$ ) u početnim otopinama Hg(II). Kompeticija je izraženija u otopinama nižih koncentracija Hg(II) jer se negativan naboj SZ kompenzira elektrostatskim privlačenjem oba,  $\text{H}^+$  iona i pozitivnih Hg(II) specija. Kompeticija slabi s povećanjem početne koncentracije Hg(II), što potvrđuje i praćenje  $\text{pH}_e$  vrijednosti. Manje povećanje  $\text{pH}_e$  vrijednosti u odnosu na  $\text{pH}_o$  ( $1,99 < \text{pH}_o < 2,10$ ) uočeno je s povećanjem početne koncentracije Hg(II), odnosno povećanjem količine sorbirane Hg(II), pri čemu su sve vrijednosti  $\text{pH}_e$  bile manje od izračunatih taložnih pH vrijednosti,  $\text{pH}_{\text{ppt}}$  (tablica 3.2.).

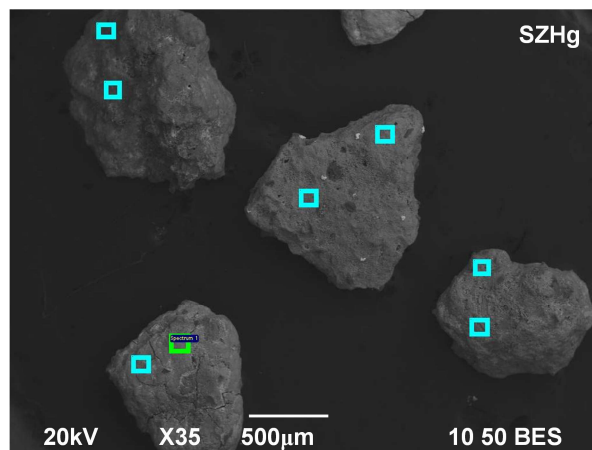
Dominantni izmjenjivi kation u SZ je natrij (slika 4.2.). Također je uočeno da se s povećanjem  $c_o(\text{Hg})$ , količina oslobođenog natrija blago povećava, dok je količina oslobođenog kalcija izraženija. Razlog tome može se pripisati djelomičnom otapanju eventualno nastalog CaS tijekom procesa modifikacije u kiselom mediju, budući da je konstanta produkta topljivosti CaS ( $K_{\text{pt}} = 6,3 \cdot 10^{-8}$ ) manja od eventualno nastalog FeS



( $K_{pt} = 6,3 \cdot 10^{-19}$ ). Prema tome, izmjenom  $\text{Ca}^{2+}$  iona s  $\text{Hg(II)}$  formira se teško topljivi  $\text{HgS}$  ( $K_{pt} = 3,9 \cdot 10^{-53}$ ). Stoga, SEM-EDS i TG-DTG analiza živom zasićenog SZ mogla bi pružiti dodatan uvid u mehanizam sorpcije  $\text{Hg(II)}$ .

#### 4.3. Karakterizacija živom zasićenog sumporom-impregiranog prirodnog zeolita

Energijsko disperzivna rendgenska spektrometrija (EDS) površine SZ nakon zasićenja sa  $\text{Hg(II)}$  (ime uzorka SZHg) izvedena je na 8 označenih površina na slici 4.3. pri uvećanju od  $35\times$ . Kemijski sastav detektiranih elemenata na analiziranim površinama (izražen u mas. %) prikazan je u tablici 4.1.

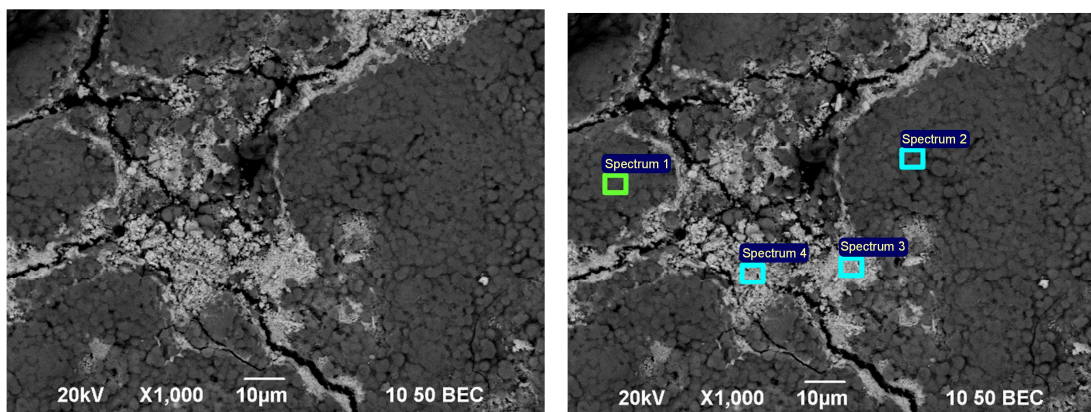


**Slika 4.3.** BSE (engl. backscattered-electron) slika dobivena pomoću povratno raspršenih elektrona na osam analiziranih površina (spectrum, Sp) na uzorku SZHg EDS analizom.

**Tablica 4.1.** Semi-kvantitativni kemijski sastav (izražen u mas. %) osam analiziranih površina na SZHg uzorku (spectrum, Sp; analiziran EDS analizom) uspoređen sa srednjim vrijednostima osam analiziranih površina na SZ uzorku EDS analizom.

Element	O	Si	Al	Na	K	Ca	Mg	S	Fe	Hg
<b>SZHg</b>										
Sp 1	34,75	16,03	6,75	1,60	-	0,34	-	1,07	-	39,46
Sp 2	38,09	14,57	7,18	2,36	0,39	0,39	-	1,27	-	35,75
Sp 3	42,84	25,85	4,09	0,48	0,37	0,70	0,58	0,63	-	24,46
Sp 4	41,20	24,14	4,07	0,37	0,41	0,52	0,51	1,12	0,49	27,17
Sp 5	45,83	17,43	4,08	0,40	0,37	0,43	0,83	1,60	4,53	24,49
Sp 6	50,44	22,22	4,17	0,61	0,93	0,60	0,89	0,82	4,59	14,73
Sp 7	43,81	22,75	4,84	-	0,86	0,43	0,28	1,02	2,83	23,20
Sp 8	45,98	20,26	4,85	-	0,53	0,34	0,32	0,58	2,03	25,10
Sr. vrijednost	42,87	20,63	5,00	0,73	0,48	0,47	0,43	1,01	1,81	26,80
<b>SZ</b>										
Sr. vrijednost	57,07	15,94	6,95	16,05	0,32	0,91	0,14	1,30	1,31	

Rezultati potvrđuju prisutnost Hg(II) na svim osam promatranih površina, ali s akumulacijom Hg(II) u većim količinama na nekim mjestima u odnosu na ostale. Uspoređujući srednje vrijednosti masenih postotaka detektiranih elemenata na označenim površinama SZ i SZHg (tablica 4.1.) vrijednosti natrija drastično su se smanjile, dok su se vrijednosti sumpora i željeza neznatno promijenile kao i vrijednosti ostalih detektiranih elemenata. Ovo ukazuje da se natrij izmjenjuje s Hg(II) specijama i H<sup>+</sup> ionima, što je u skladu s rezultatima praćenja količine oslobođenih izmjenjivih kationa tijekom procesa sorpcije. Međutim, budući da je bilo teško povezati veće vrijednosti Hg(II) sa sadržajem sumpora na pojedinim označenim površinama, provedena je dodatna SEM-EDS analiza pri većem uvećanju od 1000×. SEM snimka dobivena pomoću povratno raspršenih elektrona (BSE) za četiri označene površine prikazana je na slici 4.4., a rezultati detektiranih elemenata EDS analizom u tablici 4.2.



**Slika 4.4.** SEM snimka dobivena pomoću povratno raspršenih elektrona (BSE) uzorka SZHg (**lijevo**) i odgovarajuća BSE slika s označene četiri površine (spectrum, Sp) za EDS analizu (**desno**), obje pri uvećanju od 1000×.

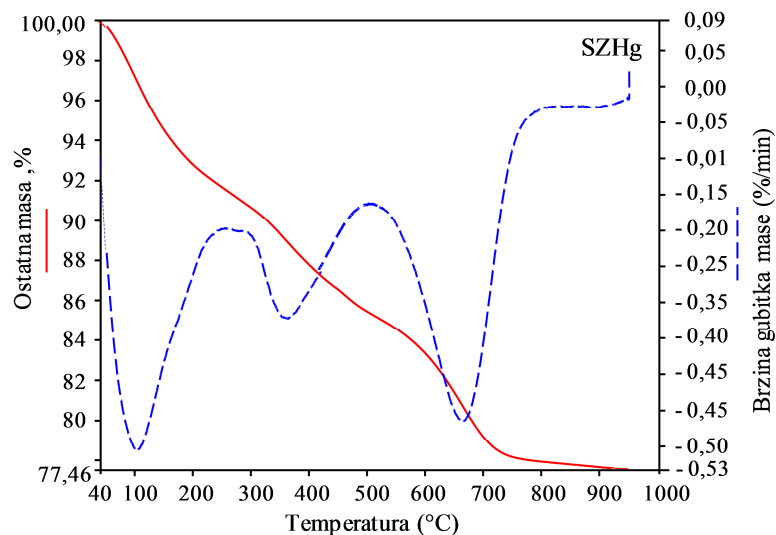
**Tablica 4.2.** Semi-kvantitativni kemijski sastav (izražen u mas. %) četiri analizirane površine na SZHg uzorku (spectrum, Sp; analiziran EDS analizom).

Element	O	Si	Al	Na	Ca	S	Fe	Hg
Sp 1	35,69	15,95	7,95	1,21	0,29	-	-	38,92
Sp 2	39,44	16,78	8,43	1,35	0,26	-	0,41	33,32
Sp 3	9,00	1,53	0,52	-	-	11,50	1,10	76,34
Sp 4	10,97	1,52	0,48	-	-	10,56	3,35	73,12

BSE snimka prikazuje neravnomjerno raspoređene svijetle aglomeracije koje označavaju nastajanje nove faze na površini uzorka. Stoga su analizirane dvije površine izvan (Sp 1 i 2) i dvije unutar (Sp 3 i 4) aglomerata. Rezultati su pokazali dva puta veću količinu Hg(II) na promatranim aglomeratima. Područja u kojima nema aglomerata uglavnom sadrže Hg(II) i kisik, dok aglomerati prvenstveno sadrže Hg(II) i sumpor. Ovo ukazuje da veća količina sorbirane Hg(II) može biti povezana s većim količinama sumpora na površini SZ uzorka, gdje su također uočene veće količine željeza. Tako bi intenzivnija sumporizacija površine zeolita mogla biti povezana s većim sadržajem željeza, a rezultati SEM-EDS, FTIR i TG-DTG analize SZ potvrdili su stvaranje i CaS i FeS na površini zeolita nakon modifikacije.<sup>33</sup> Međutim, budući da kalcij nije detektiran u spektrima 3 i 4, moglo bi se zaključiti da su veće količine Hg(II) povezane s otapanjem formiranog CaS, pri čemu slobodni sulfidni ioni i Hg(II) specije tvore teže topljiviji HgS na površini SZ uzorka. Ovo je potkrijepljeno povećanjem količine oslobođenih kalcijevih iona s

povećanjem količine sorbirane Hg(II) (slika 4.2.). Dakle, rezultati pokazuju da je Hg(II) sorbirana po cijeloj površini SZ, dok mjesta a s većim sadržajem sumpora pokazuju veći afinitet prema Hg(II) specijama.

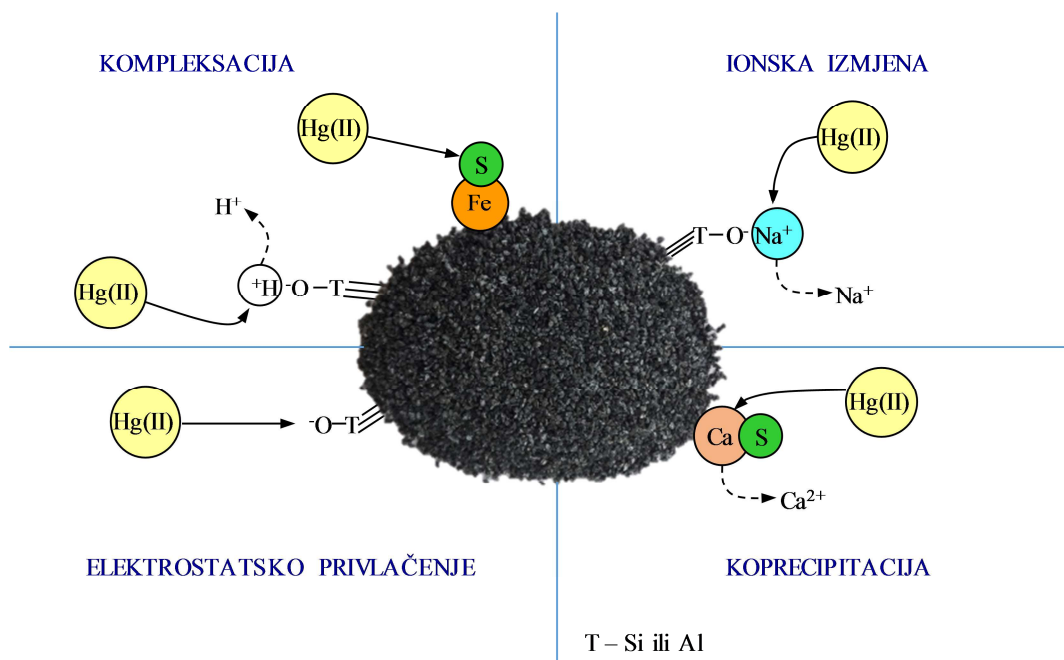
TG-DTG analiza SZHg prikazana je slici 4.5.



**Slika 4.5.** TG-DTG krivulje za SZHg.

Sa slike 4.5. se uočava da SZHg u temperaturnom rasponu od 40 do 900 °C pokazuje tri gubitka mase. Prvi gubitak mase javlja se pri 60 – 250°C kao kod SZ uzorka, a odgovara uklanjanju slabo vezane vode i vode vezane na izmjenjive katione. Gubitak mase u rasponu od 300 do 500 °C pripisuje se razgradnji formiranog HgS što je u skladu sa proučavanjem Rumayora i suradnika, koji su izvijestili o toplinskoj razgradnji HgS u jednom koraku, s pikom pri 305 °C.<sup>36</sup> Treći gubitak mase koji se javlja u temperaturnom rasponu od 550 do 800 °C odgovara razgradnji sorbiranih Hg(II) specija, odnosno može se pripisati dehidroksilaciji i isparavanju kompleksa žive. Naime, Praus i suradnici, koji su istraživali sorpciju Hg(II) na montmorilonitu, također su uočili gubitak mase pri 550-800 °C na TG krivuljama, što su pripisali kompleksima žive na površini montmorilonita.<sup>37</sup> S druge strane, Brigatti i suradnici<sup>38</sup> imali su ista zapažanja za sorpciju Hg(II) na montmorilonitu, koja su pripisali isparavanju Hg(II) specija kao i interkalaciji Hg-O veze.

Uzimajući u obzir sve rezultate, sorpcija Hg(II) specija na SZ je složen proces i uključuje nekoliko mogućih mehanizama (slika 4.6.).



**Slika 4.6.** Ilustracija predloženog mehanizma sorpcije Hg(II) specija na SZ.

Povećanje bazičnih svojstava SZ, a time i negativnog površinskog naboja uzrokuje elektrostatičko privlačenje Hg(II) specija, ionsku izmjenu Hg(II) specija s izmjenjivim zeolitnim kationima, među kojima dominira natrij te površinsku kompleksaciju na mjestima koja sadrže kisik i FeS specije praćenu koprecipitacijom u obliku HgS zbog djelomičnog otapanja CaS.

## **5. ZAKLJUČAK**

Sorpcijski kapacitet Hg(II) na sumporom-impregniranom prirodnom zeolitu (1,02 mmol/g) uspoređen je s polaznim uzorkom, prirodnim zeolitom (0,28 mmol/g). Rezultati su pokazali da se kapacitet sorpcije SZ povećao za 3,6 puta, što opravdava modifikaciju zeolita. SEM-EDS i TG-DTG analize živom zasićenog SZ uzroka, kao i mjerenje količine izmjenjivih kationa nakon zasićenja, poslužile su za predlaganje mehanizma sorpcije Hg(II) na SZ. Rezultati su pokazali da je kombinacija sorpcijskih mehanizama odgovorna za poboljšani kapacitet sorpcije, a uključuje elektrostatsko privlačenje, ionsku izmjenu i površinsku kompleksaciju praćenu koprecipitacijom u obliku HgS.

## **6. LITERATURA**



1. *P. B. Tchounwou , C. G Yedjou, A. K Patlolla, D. J Sutton*, Heavy Metals Toxicity and the Environment, *Exp. Suppl.* **101** (2012) 133–164.
2. *N. A. Minase, M. M. Masafu, A. E. Geda, A. T. Wolde*, Heavy Metals in Agricultural Soils of Central Ethiopia: The Contribution of Land Use Types and Organic Sources to Their Variability, *Open J. Soil Sci.* **6** (2016) 99-112.
3. *G. A. Engwa, P. U. Ferdinand, F. N. Nwalo, M. N. Unachukwu*, Mechanism and Health Effects of Heavy Metal Toxicity in Humans, In: *Poising in the modern world*, O. Karcioğlu, IntechOpen, 2019.
4. *M. Jaishankar, T. Tseten, N. Anbalagan, B. Mathew, K. Beeregowda*, Toxicity, mechanism and health effects of some heavy metals, *Interdiscip. Toxicol.* **7** (2014) 60-72.
5. *L. Järup*, Hazards of heavy metal contamination, *Br. Med. Bull.* **68** (2003) 167-182.
6. *G. Guzzi, C. A. La Porta*, Molecular mechanisms triggered by mercury, *Toxicology* **244** (2008) 1-12.
7. URL:<https://www.britannica.com/science/mercury-chemical-element> (15. 2. 2022.).
8. *G. Pavlović, S. Siketić*, Kemijski aspekti ekotoksikologije žive i njezinih spojeva, *Sigurnost* **53** (2011) 17-28.
9. *D. Grdenić*, *Živa*, Tehnička enciklopedija, Zagreb, 1987., str. 685-692.
10. URL: <https://geology.com/minerals/cinnabar.shtml> (15. 2. 2022.).
11. *P. Agamuth*, Mercury-the real story, *Waste Manag. Res.* **31** (2013) 233–234.
12. URL:[https://www.wikiwand.com/en/Heritage\\_of\\_Mercury.\\_Almad%C3%A9n\\_and\\_Idrija](https://www.wikiwand.com/en/Heritage_of_Mercury._Almad%C3%A9n_and_Idrija) (15. 2. 2022.)
13. *K. M. Rice, E. M. Walker Jr, M. Wu, C. Gillette, E. R. Blough*, Environmental Mercury and Its Toxic Effects, *J. Prev. Med. Public Health* **47** (2014) 74-83.
14. URL: [https://hr.wikipedia.org/wiki/Amalgam\\_\(kemija\)](https://hr.wikipedia.org/wiki/Amalgam_(kemija)) (15. 2. 2022.).
15. *E. J. Tokar, W. A. Boyd, J. H. Freedman, M. P. Waalkes*, Chapter 23: Toxic Effects of Metals, C. D. Klaassen (ur.) *Casarett and Doull's Toxicology: The Basic Science of Poisons*, McGraw Hill, New York, 2015., str.1-91.

16. V. Stejskal, Allergy and autoimmunity caused by metals: a unifying concept. In: Vaccines and Autoimmunity, Y. Schoenfeld, N. Agmon-Levin, L. Tomljenovic, (ur.), Wiley, Hoboken, 2015. str. 57–63.
17. URL: <https://hr.history-hub.com/minamata-bolest-bolesti-svijeta> (21. 2. 2022.).
18. URL: <https://deokis.wordpress.com/2010/08/05/minamata-la-bahia-maldita/> (21. 2. 2022.).
19. D. Teng, K. Mao, W. Ali, G. Xu, G. Huang, N. K. Niazi, X. Feng, H. Zhang, Describing the toxicity and sources and the remediation technologies for mercury-contaminated soil, RSC Adv. **10** (2020) 23221–23232.
20. I. Kisić, Sanacija onečišćenog tla, Zagreb, Agronomski fakultet, 2012.
21. 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.
22. J. Xu, A. G. Bravo, A. Lagerkvist, S. Bertilsson, R. Sjöblom, J. Kumpiene, Sources and remediation techniques for mercury contaminated soil, Environ. Int., **74** (2015) 42–53.
23. S. Khalid, M. Shahid, N. K. Niazi, B. Murtaza, I. Bibi, C. Dumat, A comparison of technologies for remediation of heavy metal contaminated soils, J. Geochem. Explor. **182** (2017) 247-268.
24. 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** (2008) 1-31.
25. G. Dermont, M. Bergeron, G. Mercier, M. Richer-Lafleche, Metal-contaminated soils: remediation practices and treatment technologies, Pract. Period. Hazard. Tox. Radioact. Waste Manage. **12** (2008) 188-210.
26. J. Zhang, P. L. Bishop, Stabilization/solidification (S/S) of mercury-containing wastes using reactivated carbon and Portland cement, J. Hazard. Mater. **92** (2002) 199–212.
27. L. Wanga, D. Houa, Y. Caoa, Y. Sik Ok, F. M. G. Tackc, J. Rinklebed, D. O'Connora, Remediation of mercury contaminated soil, water, and air: A review of emerging materials and innovative technologies, Environ. Int. **134** (2020) 1-19.

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. *K. Margeta, N. Zabukovec Logar, M. Šiljeg, A. Farkaš*, Natural Zeolites in Water Treatment – How Effective is Their Use, *Water Treatment, London*, 2013, str. 82-112.
30. URL: [https://www.researchgate.net/figure/Clinoptilolite-structure\\_fig15\\_280400520](https://www.researchgate.net/figure/Clinoptilolite-structure_fig15_280400520) (9. 4. 2022.).
31. *S. Wang, Y. Peng*, Natural zeolites as effective adsorbents in water and wastewater treatment, *Chem. Engin. J.* **156** (2010) 11-24.
32. *B. Vojnović, K. Margeta, M. Šiljeg, Š. Cerjan Stefanović, Lj. Bokić*, Primjena prirodnih zeolita u zaštiti okoliša, *Sigurnost* **55** (2013) 209-218.
33. *LJ. Tunjić*, Priprema i karakterizacija sumporom-impregniranog prirodnog zeolita klinoptilolita - sorbensa za vezivanje Hg(II) iz vodenih otopina, *Diplomski rad*, Split, 2021.
34. *M. Minceva, R. Fajagar, L. Markovska, V. Meshko*, Comparative study of Zn<sup>2+</sup>, Cd<sup>2+</sup>, and Pb<sup>2+</sup> removal from water solution using natural clinoptilolitic zeolite and commercial granulated activated carbon. Equilibrium and adsorption. *Sep. Sci. Technol.* **43** (2008) 2117-2143.
35. *J. F. Blais, Z. Djedidi, R. Ben Cheikh, R. D. Tyagi, G. Mercier*, Metals Precipitation from Effluents: Review. *Pract. Period. Hazard., Toxic, Radioact. Waste Manag.* **12** (2008) 135-149.
36. *M. Rumayor, M. Diaz-Somoano, M. A. Lopez-Anton, M. R. Martinez-Tarazona*, Mercury compounds characterization by thermal desorption, *Talanta* **114** (2013) 318-322.
37. *P. Praus, M- Motáková, M. Ritz*, Montmorillonite ion exchanged by mercury (II), *Acta Geodyn. Geomater.* **9** (2012) 63-70.
38. *M. F. Brigatti, S. Colonna, D. Malferrari, L. Medici, L. Poppi*, Mercury adsorption by montmorillonite and vermiculite: a combined XRD, TG-MS, and EXAFS study, *Appl. Clay Sci.* **28** (2005) 1-8.