

# Ispitivanje utjecaja vremena kontakta na sorpciju Hg(II) na prirodni i sumporom impregnirani zeolit

---

Martić, Matea

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:167:815029>

*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**

**ISPITIVANJE UTJECAJA VREMENA KONTAKTA NA SORPCIJU**  
**Hg(II) NA PRIRODNI I SUMPOROM-IMPREGNIRANI ZEOLIT**

**ZAVRŠNI RAD**

**MATEA MARTIĆ**

**Matični broj: 1328**

**Split, rujan 2022.**

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

**ISPITIVANJE UTJECAJA VREMENA KONTAKTA NA SORPCIJU**  
**Hg(II) NA PRIRODNI I SUMPOROM-IMPREGNIRANI ZEOLIT**

**ZAVRŠNI RAD**

**MATEA MARTIĆ**  
**Matični broj: 1328**

**Split, rujan 2022.**

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

**INVESTIGATION OF THE EFFECT OF CONTACT TIME ON**  
**SORPTION OF Hg(II) ON THE NATURAL AND SULPHUR-**  
**IMPREGNATED ZEOLITE**

**BACHELOR THESIS**

**MATEA MARTIĆ**

**Parent number: 1328**

**Split, September 2022**

## TEMELJNA DOKUMENTACIJSKA KARTICA

ZAVRŠNI RAD

Sveučilište u Splitu

Kemijsko-tehnološki fakultet u Splitu

Preddiplomski studij Kemijske tehnologije, smjer: Zaštita okoliša

**Znanstveno područje:** Tehničke znanosti

**Znanstveno polje:** Kemijsko inženjerstvo

**Tema rada** je prihvaćena na 25. sjednici Fakultetskog vijeća Kemijsko-tehnološkog fakulteta od 25. ožujka 2022.

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

### ISPITIVANJE UTJECAJA VREMENA KONTAKTA NA SORPCIJU Hg(II) NA PRIRODNI I SUMPOROM-IMPREGNIRANI ZEOLIT

Matea Martić, broj indeksa: 1328

**Sažetak:** U ovom radu je provedena kemijska modifikacija prirodnog zeolita s otopinom Na<sub>2</sub>S pri 150 °C. Ispitano je vremensko zasićivanje prirodnog i sumporom-impregniranog zeolita ionima Hg(II) početne koncentracije  $\approx 6$  mmol/L tijekom 24 sata. Minimalno vrijeme za postizanje maksimalnog zasićenja oba uzorka iznosilo je 600 minuta. Rezultati su pokazali 2,3 puta veću količinu sorbirane Hg(II) po gramu sumporom-impregniranog zeolita (0,524 mmol/g) u odnosu na prirodni zeolit (0,23 mmol/g), što opravdava modifikaciju.

**Ključne riječi:** prirodni zeolit, sumporom-impregnirani zeolit, sorpcija, Hg(II), utjecaj vremena kontakta

**Rad sadrži:** 36 stranica, 21 sliku, 3 tablice, 41 literaturnu referencu

**Jezik izvornika:** hrvatski

**Sastav Povjerenstva za obranu:**

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

**Datum obrane:** 13. 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

### INVESTIGATION OF THE EFFECT OF CONTACT TIME ON SORPTION OF Hg(II) ON THE NATURAL AND SULPHUR-IMPREGNATED ZEOLITE

Matea Martić, index number: 1328

**Abstract:** In this paper, the chemical modification of natural zeolite was carried out with Na<sub>2</sub>S solution at 150 °C. The saturation of the natural and the sulphur-impregnated zeolite with Hg(II) ions in time, at an initial concentration of  $\approx 6$  mmol/L during 24 hours was tested. The minimum time to achieve maximum saturation of both samples was 600 minutes. The results showed a 2.3 times greater amount of sorbed Hg(II) per gram of sulphur-impregnated zeolite (0.524 mmol/g) compared to the natural zeolite (0.23 mmol/g), which justifies the modification.

**Keywords:** natural zeolite, sulphur-impregnated zeolite, sorption, Hg(II), effect of contact time

**Thesis contains:** 36 pages, 21 figures, 3 tables, 41 references

**Original in:** Croatian

**Defence committee:**

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

**Defence date:** September 13<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 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. koji financira Ministarstvo znanosti i obrazovanja Republike Hrvatske i Slovenska istraživačka agencija u okviru istraživačkog programa Groundwater and Geochemistry (P1-0020).

*Zahvaljujem se mentoru doc. dr. sc. Marinu Ugrini na velikoj pomoći, trudu i strpljenju tijekom pisanja ovog završnog rada.*

*Također veliko hvala mojoj obitelji i prijateljima na podršci i razumijevanju tijekom mog studiranja.*



## ZADATAK ZAVRŠNOG RADA

1. Pripremiti uzorak prirodnog zeolita.
2. Provesti kemijsku modifikaciju uzorka prirodnog zeolita s otopinom  $\text{Na}_2\text{S}$ .
3. Ispitati utjecaj vremena kontakta na sorpciju  $\text{Hg}(\text{II})$  na prirodnom i sumporom-impregniranom zeolitu.
4. Usporediti sorpcijske kapacitete prirodnog i sumporom-impregniranog zeolita.
5. Definirati minimalno vrijeme potrebno za postizanje maksimalnog zasićenja prirodnog i sumporom-impregniranog zeolita ionima  $\text{Hg}(\text{II})$ .

## SAŽETAK

U ovom radu je provedena kemijska modifikacija prirodnog zeolita s otopinom  $\text{Na}_2\text{S}$  pri  $150\text{ }^\circ\text{C}$ . Ispitano je vremensko zasićivanje prirodnog i sumporom-impregniranog zeolita ionima  $\text{Hg}(\text{II})$  početne koncentracije  $\approx 6\text{ mmol/L}$  tijekom 24 sata. Minimalno vrijeme za postizanje maksimalnog zasićenja oba uzorka iznosilo je 600 minuta. Rezultati su pokazali 2,3 puta veću količinu sorbirane  $\text{Hg}(\text{II})$  po gramu sumporom-impregniranog zeolita ( $0,524\text{ mmol/g}$ ) u odnosu na prirodni zeolit ( $0,23\text{ mmol/g}$ ), što opravdava modifikaciju.

**Ključne riječi:** prirodni zeolit, sumporom-impregnirani zeolit, sorpcija,  $\text{Hg}(\text{II})$ , utjecaj vremena kontakta

## **ABSTRACT**

In this paper, the chemical modification of natural zeolite was carried out with  $\text{Na}_2\text{S}$  solution at  $150\text{ }^\circ\text{C}$ . The saturation of the natural and the sulphur-impregnated zeolite with  $\text{Hg}(\text{II})$  ions in time, at an initial concentration of  $\approx 6\text{ mmol/L}$  during 24 hours was tested. The minimum time to achieve maximum saturation of both samples was 600 minutes. The results showed a 2.3 times greater amount of sorbed  $\text{Hg}(\text{II})$  per gram of sulphur-impregnated zeolite ( $0.524\text{ mmol/g}$ ) compared to the natural zeolite ( $0.23\text{ mmol/g}$ ), which justifies the modification.

**Keywords:** natural zeolite, sulphur-impregnated zeolite, sorption,  $\text{Hg}(\text{II})$ , effect of contact time

## SADRŽAJ

<b>UVOD</b> .....	1
<b>1. OPĆI DIO</b> .....	2
1.1. Teški metali.....	3
1.2. Živa.....	3
1.2.1. Spojevi žive.....	5
1.2.2. Nalazišta žive.....	7
1.2.3. Biogeokemijski ciklus žive u biosferi.....	9
1.2.4. Uporaba žive.....	10
1.2.5. Toksičnost žive.....	12
1.3. Metode remedijacije živom onečišćenog okoliša.....	13
1.3.1. Fitoremedijacija.....	14
1.3.2. Elektroremedijacija.....	15
1.3.3. Ispiranje tla.....	15
1.3.4. Stabilizacija/solidifikacija.....	16
1.3.5. Sorpcija.....	17
1.4. Prirodni zeoliti.....	17
1.4.1. Kemijske modifikacije prirodnih zeolita.....	19
<b>2. EKSPERIMENTALNI DIO</b> .....	21
2.1. Priprava uzoraka zeolita.....	22
2.1.1. Priprava uzorka prirodnog zeolita.....	22
2.2. Priprava uzoraka sumporom-impregniranog prirodnog zeolita.....	22
2.3. Ispitivanje utjecaja vremena kontakta na sorpciju Hg(II) na prirodni i sumporom-impregnirani zeolita.....	23
<b>3. REZULTATI</b> .....	24
<b>4. RASPRAVA</b> .....	27
4.1. Analiza utjecaja vremena kontakta na sorpciju Hg(II) na prirodnom sumporom-impregniranom zeolitu.....	28
<b>5. ZAKLJUČAK</b> .....	31
<b>6. LITERATURA</b> .....	33

## UVOD

Teški metali su elementi koji štetno utječu na okoliš i žive organizme, a dijele se na esencijalne i neesencijalne. Esencijalni su neophodni za pravilno obavljanje bioloških procesa u organizmu, a toksičnost im ovisi o koncentraciji u organizmu. Neesencijalni teški metali nemaju utvrđene životne funkcije. Iz ove skupine metala izdvaja se živa, element 12. skupine periodnog sustava elemenata. Onečišćenje ekosustava živom iz prirodnih, a posebice antropogenih izvora predstavlja ozbiljan problem zbog poznatog toksičnog djelovanja spojeva žive na živi svijet. Najznačajniji antropogeni izvori žive su rudarenje i prerada ruda, budući da tijekom tih procesa dolazi do isparavanja žive u atmosferu, koja zatim putem oborina dopijeva u sve dijelove okoliša. Stoga je od iznimnog značaja nastojati onečišćene dijelove okoliša vratiti u prvobitno stanje ili spriječiti širenje onečišćenja. Ovo se može postići različitim metodama remedijacije.

Poznato je da živa ima izniman afinitet prema sumporu. Stoga se danas među brojnim metodama remedijacije živom onečišćenog okoliša, izdvaja *in situ* remedijacija primjenom ekonomski prihvatljivih i lako dostupnih sorbenata. Kako prirodni sorbensi često ne posjeduju funkcionalne skupine koje sadrže sumporne spojeve, provode se razne metode modifikacije sa sumporom u cilju povećanja efikasnosti uklanjanja i jačine zadržavanja sorbirane žive na sorbensu. Budući da se sumporni spojevi prirodno nalaze u okolišu, sumporom modificirani sorbensi se smatraju ekološki prihvatljivima.

U ovom radu pratit će se utjecaj vremena kontakta na sorpciju Hg(II) na prirodni i sumporom-impregnirani zeolit čime će se dobiti uvid u efikasnost zeolita prema Hg(II) ionima kao i minimalno vrijeme potrebno za postizanje maksimalne efikasnosti sorpcije.

## **1. OPĆI DIO**

## 1.1. Teški metali

Teški metali su elementi koji štetno utječu na okoliš i žive organizme. Gustoća im je veća u odnosu na vodu, a definirana je različitim vrijednostima, od  $3,5 \text{ g/cm}^3$  do iznad  $7 \text{ g/cm}^3$ .<sup>1,2</sup> Osim po gustoći, teški metali se mogu definirati i kao elementi relativne atomske mase u rasponu 63,5-200,6.<sup>3</sup>

Teški metali se dijele na esencijalne i neesencijalne.<sup>4</sup> U esencijalne se ubrajaju bakar, cink, mangan i željezo. Neophodni su za pravilno obavljanje bioloških procesa u organizmu, a toksičnost im ovisi o koncentraciji u organizmu. Primjerice, cink je u visokim koncentracijama toksičan, posebice za bubrege, a neki od simptoma trovanja su probavne tegobe i bol u mišićima. Pri niskim koncentracijama, cink je mikronutrijent, dok njegov nedostatak uzrokuje ozbiljne zdravstvene probleme.<sup>5</sup>

Neesencijalni teški metali nemaju utvrđene životne funkcije. Toj skupini pripadaju olovo, živa, kositar, arsen i krom.<sup>6</sup> Među navedenim neesencijalnim teškim metalima, živa se smatra najtoksičnijom te predstavlja veliku opasnost za ljudsko zdravlje i ekosustav.<sup>2</sup>

## 1.2. Živa

Živa (lat. *Hydrargyrum*, Hg) je element 12. skupine periodnog sustava elemenata. Poznata je pod nazivom tekuće srebro budući da je tekućina srebrno-bijele boje. Atomski broj joj je 80, a relativna atomska masa 200,59.<sup>7</sup> Na slici 1.1. prikazana je elementarna živa, a u tablici 1.1. fizikalna svojstva žive.



Slika 1.1. Elementarna živa<sup>8</sup>

**Tablica 1.1.** Fizikalna svojstva žive<sup>7</sup>

Svojstvo	Vrijednost
Kritična temperatura	~1480 °C
Kritični tlak	~1150 bar
Kritična gustoća	4,60 g/cm <sup>3</sup>
Talište	-38,87 °C
Vrelište	356,57 °C
Gustoća (25 °C)	13,534 g/cm <sup>3</sup>
Toplina taljenja	2,367 kJ/mol
Toplina isparavanja (pri vrelištu)	59,455 kJ/mol
Specifični toplinski kapacitet, cp (0 °C)	0,1397 J/g K
Toplinska provodnost (17 °C)	0,082 J/cm s K
Električna otpornost (20 °C)	95,76 x 10 <sup>8</sup> Ω m
Površinska napetost (25 °C)	4,84 x 10 <sup>-3</sup> N/cm
Topljivost u vodi (25 °C)	0,6 µg/100g
Standardni elektrodni potencijal, E/V Hg <sup>2+</sup> /Hg	+0,854 V

Živa je pri sobnoj temperaturi u tekućem i plinovitom agregatnom stanju budući da joj je temperatura tališta pri -38,87 °C. Slabo provodi toplinu i električnu struju te je stabilna na zraku. Površinska napetost žive u odnosu na vodu je velika. Uzrok tome su razmjerno velike kapi žive unatoč njezinoj velikoj gustoći. Pare žive su monoatomne i bezbojne, nisu električni vodljive, ali u blizini jakog električnog polja živine pare ioniziraju te postaju vodljive. Živa je u krutom stanju svjetlija od tekuće, nalikuje više kositru nego srebru. Pod tlakom se lako deformira, poput olova, a lom joj je zrnat.<sup>7</sup>

U elektrokemijskom nizu, za razliku od metala iste skupine, cinka i kadmija, živa se nalazi iza vodika, što znači da se ne otapa u kiselinama uz razvijanje vodika. Ne otapa se u klorovodičnoj kiselini ako nije prisutan zrak. Otapa se samo u oksidirajućim kiselinama kao što su dušična (razrijeđena i koncentrirana) i sumporna kiselina (koncentrirana i vruća).<sup>9</sup> Tekuća živa otapa mnoge metale tvoreći amalgame. Ovisno o količini otopljenog metala, amalgami mogu biti u tekućem ili krutom stanju. Kemijska svojstva žive određena su elektronima zadnje i predzadnje ljuske. Ionizacijska energija u usporedbi s



drugim metalima jako je velika. Od metala svoje skupine jedino živa tvori dva niza spojeva, s oksidacijskim brojevima +I i +II.<sup>9</sup>

### 1.2.1. Spojevi žive

Spojevi žive, osim prema oksidacijskom stanju žive, mogu se podijeliti na anorganske i organometalne. U najčešće anorganske spojeve žive ubrajaju se živin(II) sulfid (HgS), živin(II) oksid (HgO) i živin(II) klorid (HgCl<sub>2</sub>). Ti spojevi nazivaju se živinim solima. Određene soli žive, poput HgCl<sub>2</sub>, dovoljno su hlapljive da odlaze kao plinovi u atmosferu. Ipak, njihova topljivost u vodi i kemijska reaktivnost dovode do mnogo bržeg uklanjanja iz atmosfere nego u slučaju elementarne žive.<sup>7</sup>

Živin(II) klorid (HgCl<sub>2</sub>), poznat pod imenom sublimat, dobiva se reakcijom žive s klorom u suvišku ili zagrijavanjem živina(II) sulfata s natrijevim kloridom (slika 1.2.)<sup>7</sup>



Slika 1.2. Sol živina(II) klorida<sup>10</sup>

Cinabarit (HgS), najvažnija ruda žive, mineral je crvene boje, koji nastaje u području ugaslih vulkana hidrotermalnim putem na prilično niskoj temperaturi.

Vrste cinabarita su:<sup>11</sup>

- ciglena ruda, praškast cinabarit impregniran u dolomitu
- čelična ruda, prilično čist cinabarit, čelično sive boje od primjese bitumena
- bituminozni glineni škriljavac s cinabaritom
- idrijalit, gust cinabarit s puno bitumena.

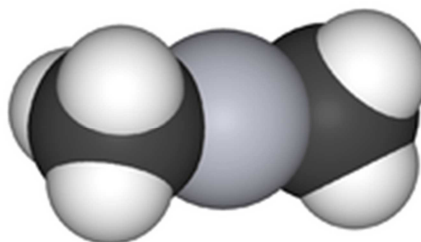
Na slici 1.3. prikazane su neke od živinih ruda.



**Slika 1.3.** Živine rude: (a) ciglena ruda i (b) čelična ruda<sup>12</sup>

Kada živa reagira s ugljikom, nastali spojevi nazivaju se organoživini spojevi. Tih spojeva ima mnogo, a najčešći su dimetil živa, metil živa, fenil živa, etil živa itd. Od ovih spojeva, metil živa ( $\text{CH}_3\text{Hg}^+$ ) zauzima posebno mjesto zbog izloženosti faune i ljudske populacije njome. Snažan je neurotoksin za žive organizme. Može nastati iz raznih oblika žive pod djelovanjem bakterija.<sup>7</sup>

Dimetil živa je zapaljiva, bezbojna tekućina, organski spoj žive koji se također ubraja u snažne neurotoksine kao i metil živa. Miris joj je slatkast, premda količina potrebna da se miris osjeti smatra već značajnim izlaganjem. Dimetil živa u nekoliko sekundi prolazi kroz lateks, PVC i neopren te se apsorbira kroz kožu. Iz toga razloga, većina laboratorijskih rukavica ne pruža adekvatnu zaštitu.<sup>7</sup> Na slici 1.4. prikazan je model dimetil žive.



**Slika 1.4.** Model dimetil žive<sup>13</sup>

### 1.2.2. Nalazišta žive

Živa se može pronaći kao samородna te dispergirana u obliku sitnih kapljica u kamenju i stijenama. Najveće količine žive nalaze se u spojevima, u obliku minerala cinabarita ( $\text{HgS}$ ) i levingstonita ( $\text{Hg}[\text{Sb}_4\text{S}_7]$ ).<sup>14</sup>

Najvažnija Europska nalazišta živine glavne rude, cinabarita su Almadén u južnoj Španjolskoj i Idrija u Sloveniji. Danas su oba rudnika zatvorena.<sup>7</sup>

Almadén u Španjolskoj, bilo je najveće nalazište s najvećom eksploatacijom žive na svijetu. Živa je eksploatirana već u doba prije Krista, za vrijeme Rimljana, a osobito u srednjem vijeku za vrijeme Arapa. *Al-madin* na arapskom znači rudnik. Rudno se područje nalazi na obroncima planine Sierra Morena, na nadmorskoj visini od 700 m, u pokrajini Castilla la Nueva. Sastoji se od sedimentnih stijena naboranih erupcijom porfira, granita i dijabaza. Unatoč redovitoj eksploataciji, zalihe žive se procjenjuju na otprilike 5 milijuna tona.<sup>9</sup> Na slici 1.5. je prikazan rudnik žive Almadén u Španjolskoj.



**Slika 1.5.** Prikaz rudnika žive iz Almadenskog područja<sup>15</sup>

Drugo poznato nalazište i rudnik žive je Idrija u Sloveniji, oko 40 km zapadno od Ljubljane na jugoistočnim obroncima Julijskih Alpa. Eksploatacija je porasla šestdesetih godina 20. stoljeća, da bi zatim, zbog pada potražnje i nerentabilnosti proizvodnje, rudnik bio 1977. zatvoren, pa je 1983. reaktiviran do 1995. godine, nakon čega je trajno zatvoren. Područje je to složene tektonike s različitim stijenama, u prvom redu vapnenačko-dolomitnim iz trijasa, pješčenjaka i bituminoznih škriljavaca prožetih cinabaritom i samородnom živom. Od početka prerade rude 1497. do sredine 20. stoljeća u Idriji je

eksploatirano oko 93 000 tona žive.<sup>9</sup> Na slici 1.6. je prikazana unutrašnjost rudnika Idrija u Sloveniji.



**Slika 1.6.** Unutrašnjost rudnika Idrija u Sloveniji<sup>16</sup>

Na slici 1.7. je prikazana svjetska eksploatacija žive od 1900. do 2015. godine.



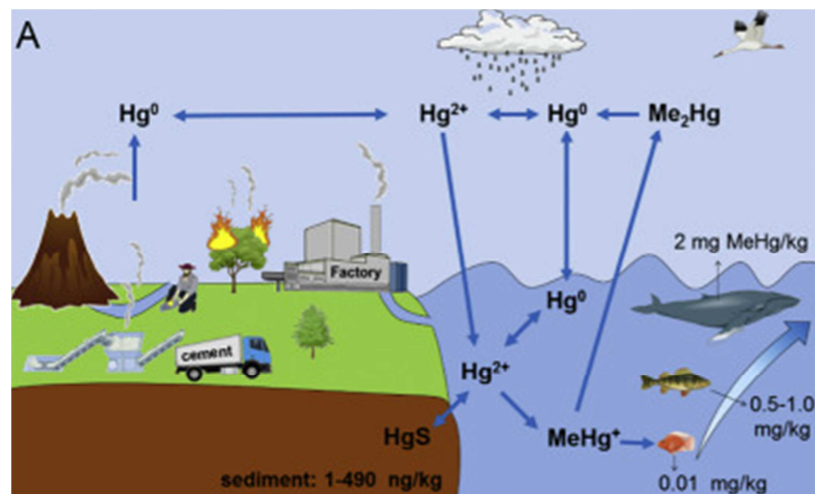
**Slika 1.7.** Svjetska eksploatacija žive od 1900. do 2015. godine<sup>17</sup>

Svjetska eksploatacija žive dosegla je vrhunac četrdesetih i sedamdesetih godina 20. stoljeća jer se koristila u proizvodnji vojne opreme. Trenutno se eksploatira u samo 4 zemlje (Kina, Indonezija, Kirgistan i Meksiko). Nakon sedamdesetih godina 20. stoljeća uslijedio je postupni pad zbog javne svijesti o toksičnosti žive zbog čega je eksploatacija u 2015. godini bila i do pet puta manja u odnosu na 1970. godinu.<sup>17</sup>

### 1.2.3. Biogeokemijski ciklus žive u biosferi

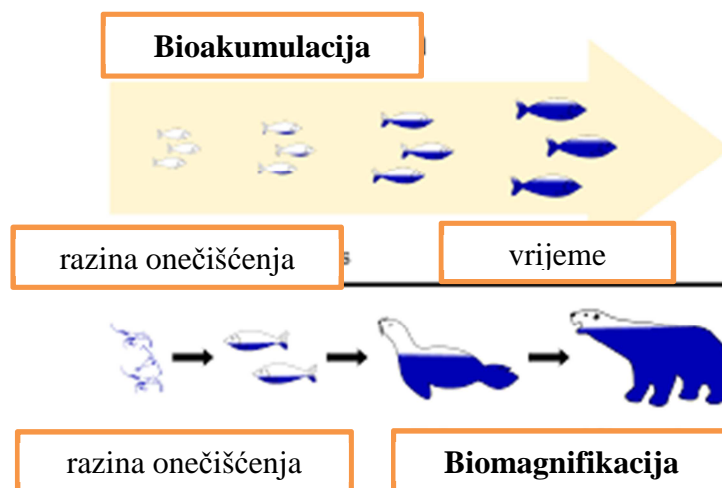
Živa u biosferu dopijeva iz prirodnih i antropogenih izvora. Iz prirodnih izvora u biosferu dopijeva kao rezultat erupcije vulkana, erozije tla te bakterijske razgradnje organskih živinih spojeva. Iz antropogenih izvora dopijeva kao posljedica rudarenja i industrijskih aktivnosti (kozmetička industrija, industrija boja i lakova, tekstilna industrija, industrija pesticida, itd.).<sup>2,7</sup>

Živine pare koje dopijevaju u atmosferu iz prirodnih i antropogenih izvora, kruže u atmosferi te se raspršuju u okoliš i ulaze u biogeokemijski ciklus (slika 1.8.)<sup>7</sup>



Slika 1.8. Biogeokemijski ciklus žive<sup>18</sup>

Fotokemijskom oksidacijom živinih para u atmosferi nastaje anorganska živa. Ona oborinama dopijeva na površinu tla gdje se taloži, ali i dopijeva u vode. Anorganska živa u vodnom okolišu može se inaktivirati prevođenjem u  $HgS$ , živin sulfid. Dio anorganske žive metanogene bakterije transformiraju u neurotoksin metil živu koju u hranidbenom lancu prvo apsorbira plankton. Njega zatim konzumiraju ribe te tim putem dopijeva i do čovjeka. Živa nije biorazgradljiva te ostaje trajno u biogeokemijskom ciklusu. U živim organizmima ima svojstvo bioakumulacije, dok u hranidbenom lancu svojstva biotransformacije i biomagnifikacije (slika 1.9.).<sup>19</sup>

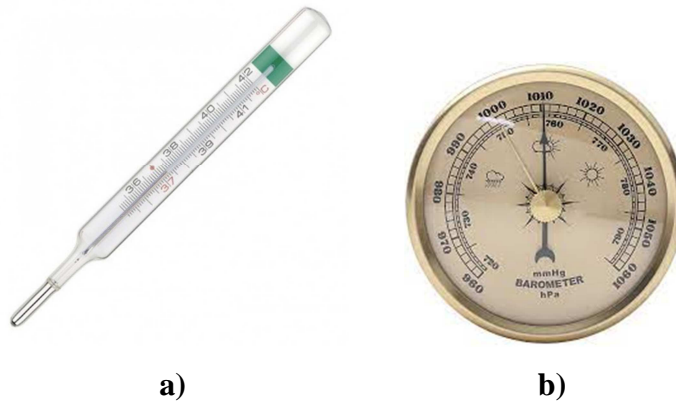


**Slika 1.9.** Bioakumulacija žive u istim vrstama i biomagnifikacija u hranidbenom lancu<sup>20</sup>

Metil živa, u vodnim ekosustavima, ima sklonost akumuliranja u organizmima u većim koncentracijama nego u okolnom okruženju. Primjerice, zooplankton sadrži i do stotinu puta više metil žive od vodnog medija u kojem se nalazi. Kako je izlučivanje žive sporije od procesa nakupljanja, živa se akumulira u organizmima tijekom svog kružnog ciklusa (bioakumulacija). Također, kada predator napada i jede plijen koji u sebi sadrži živu, koncentracija žive se povećava u hranidbenom lancu, a taj proces naziva se biomagnifikacija.<sup>21</sup>

#### 1.2.4. Uporaba žive

Živa je poznata od davnih vremena, otprilike 1500 godina prije Krista. Prvi pisani dokaz o živi potječe od Aristotela, a prema ostacima iz egipatskih grobnica, pretpostavlja se da su Egipćani već u 6. stoljeću prije Krista poznavali postupak dobivanja žive te njenu sposobnost amalgamiranja. Počela se upotrebljavati u medicinske svrhe u prvom stoljeću, primjerice za liječenje sifilisa.<sup>22</sup> Danas je njena uporaba vrlo ograničena budući da je zabranjena njena primjena u industriji. Koristila se u termometrima, stomatologiji, bojama, baterijama i fluorescentnim svjetlima. Međutim, u pojedinim djelovima svijeta, živa se još uvijek koristi u industrijskim djelatnostima, dok u rudnicima zlata u manjoj mjeri.<sup>14</sup> Na slici 1.10. prikazani su neki mjerni instrumenti koji sadrže živu.



**Slika 1.10. a) toplomjer<sup>23</sup> , b) barometar<sup>17</sup>**

Živini anorganski spojevi koristili su se u industriji, medicini i kozmetici. Organoživini spojevi koristili su se u poljoprivredi zbog svojih baktericidnih i fungicidnih svojstava.<sup>9</sup> Primjerice, živin(II) klorid je jako otrovan spoj, koji se prije upotrebljavao kao baktericid i fungicid, ali se danas njegova primjena zbog velike otrovnosti sve više izbjegava.<sup>7</sup>

Amalgami su spojevi žive i nekog metala. Gotovo svi metali mogu tvoriti amalgame sa živom osim željeza, platine, tantala i volframa. Najpoznatiji amalgami su srebro-živa, zlato-živa te aluminij-živa, a amalgam aluminij-živa koristio se u zračnom prometu dok se zlato-živa amalgam upotrebljavao za vađenje zlata iz ruda. Najpoznatija uporaba srebro-živa amalgama bila je kao zubna ispuna u stomatologiji (slika 1.11.).<sup>24</sup>



**Slika 1.11. Primjena srebro-živa amalgama kao zubne ispune<sup>25</sup>**

### 1.2.5. Toksičnost žive

Živa je uz olovo najstariji poznati toksični kemijski element. Njena otrovnost je bila poznata već starim Rimljanima. Plinije i Dioskurid (1. stoljeće) spominju štetno djelovanje žive tijekom rudarenja i prerade žive. Oba opisuju i prve zaštitne maske u rudnicima cinabarita. Justinijan (483.-565.) je napisao da je osuda na radu u španjolskim rudnicima žive jednaka smrtnoj osudi, a Plutarh se protivio zapošljavanju u rudnicima žive robova koji nisu zločinci. Agrikola 1530. godine kao bolest rudara navodi trovanje živom. Mattioli je 1554. godine opisao trovanja živom u rudniku Idrija te spominje korištenje platnenih krpa koje su rudari koristili za sprječavanje oboljenja zubnog mesa. Fernel je 1557. godine, prvi detaljno opisao simptome profesionalnog trovanja živom. O trovanjima u rudniku žive Almadén u Španjolskoj pisao je de Jussieu (1719.), a Scopoli (1761.) o trovanjima u Idriji. Najznačajnije djelo o trovanju živom, čuvenog kliničara Kussmaula datira iz 19. stoljeća. Krajem 19. stoljeća i tijekom 20. stoljeća pa sve do danas objavljeni su mnogi radovi o trovanju živom.<sup>26</sup>

Živa je element koji je imao mnoge korisne industrijske primjene. Međutim, čak i male koncentracije žive mogu biti opasne i uzrokovati neurološka i druga oštećenja kod ljudi i životinja. Nepovoljni učinci na ljudsko zdravlje uzrokovani živom su zabrinjavajući jer živa utječe na živčani sustav i može se prenijeti sa majke na nerođeno dijete. Do trovanja živom može doći gutanjem kontaminirane hrane, dermalnom primjenom kozmetike i/ili udisanjem živinih para.<sup>27</sup>

U ljudskom organizmu živa djeluje izuzetno toksično. Trovanje živom, poznato pod nazivom merkurijalizam, ovisi o izloženosti i kemijskom obliku unutar kojih se razlikuje akutno i kronično trovanje te djelovanje na različite organe i organske sustave.<sup>14</sup>

Spojevi koji sadrže živu u oksidacijskom stanju +I manje su toksični od spojeva žive u oksidacijskom stanju +II, jer su slabije topljivi. Organski spojevi su toksičniji od anorganskih.<sup>27</sup>

Najpoznatija masovna trovanja živom zabilježena su u Japanu u zaljevima Minamata i Niigata. Zaljev Minamata je poznat kao poprište jedne od najvećih ekoloških katastrofa, gdje je oko 27 tona žive ispušteno u more u razdoblju od 1923. do 1969. godine. Razlog tome bilo je ispuštanje neobrađenih industrijskih



otpadnih voda iz tvornice Chisso u kojoj se živa koristila kao katalizator u proizvodnji acetaldehida. Trovanje je nastalo kao posljedica konzumiranja ribe koja je u sebi sadržavala visoke koncentracije metil žive, a bolest je dobila naziv “Minamata bolest”. Službeno je priznato 2 265 žrtava od kojih je 1 435 umrlo. Prije desetak godina koncentracija žive u zaljevu je pala na prirodnu vrijednost zbog remedijacije onečišćenog područja.<sup>28</sup>

Drugi slučaj jednog od najvećih trovanja metil živom u prošlosti bio je u Iraku 1960. godine te ponovo 1971./72. godine kada se pšenica, tretirana fungicidima koji sadrže živu, radi sprečavanja gljivičnih infekcija, upotrebljavala za prehranu.<sup>28</sup>

U Hrvatskoj je bio slučaj zagađivanja metil živom kao posljedica postupka proizvodnje polivinilklorida u Kaštel Sućurcu, gdje se živa ispuštala u Kaštelanski zaljev.<sup>28</sup>

Stoga, zbog iznimne toksičnosti žive, onečišćena područja u okolišu potrebno je na adekvatan način sanirati što se postiže različitim metodama remedijacije.

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

Remedijacija je postupak kojim se smanjuje ili uklanja onečišćujuća tvar iz okoliša u tolikoj mjeri da njen sadržaj dopušta korištenje sanirane lokacije.<sup>29</sup>

Osnovni kriteriji pri odabiru metode remedijacije su vrsta i količina onečišćujuće tvari. Metode remedijacije mogu se podijeliti na *in situ* i *ex situ*.<sup>29</sup>

Metode remedijacije koje imaju za cilj pročišćavanje podzemnih voda i geološkog sloja, mogu se izvoditi na samom mjestu onečišćenja te su u praksi poznate kao *in situ* metode. S druge strane, crpljenje podzemnih voda ili iskopavanje geološkog sloja i njegovo prenošenje na bliža ili udaljenija mjesta od samog žarišta onečišćenja, gdje se vrši sanacija, podrazumijeva primjenu *ex situ* metoda.<sup>30</sup>

U praksi se češće primjenjuju *in situ* metode, jer su jednostavnije za izvođenje i ekonomski su prihvatljivije. Najčešće primjenjivane metode su fitoremedijacija, elektroremedijacija, ispiranje tla, stabilizacija/solidifikacija i sorpcija.<sup>30</sup>

### 1.3.1. Fitoremedijacija

Fitoremedijacija podrazumijeva primjenu biljaka i njihovih rizosferičnih mikroorganizama za uklanjanje, razgradnju ili imobilizaciju toksičnih tvari u tlu, vodi i atmosferi. Poznata je i pod nazivom zelena tehnologija. Biljke imaju sposobnost uklanjanja relativno velikog broja onečišćujućih tvari, posebice teških metala. Za uklanjanje agrokemikalija iz tla koristi se Lucerna (*Medicago sativa*) koja je prikazana na slici 1.12.<sup>29,31</sup>



**Slika 1.12.** Biljka Lucerna<sup>32</sup>

Prema različitim mehanizmima remedijacije, fitoremedijacija se dijeli na fitostabilizaciju, fitoekstrakciju te fitovolatilizaciju.<sup>29</sup>

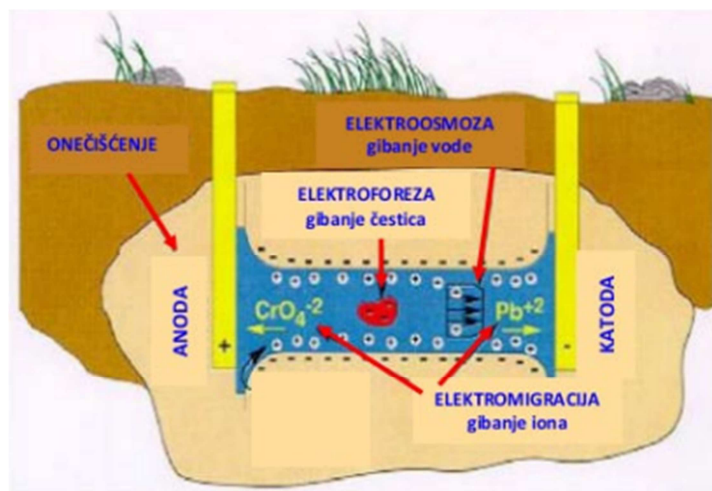
Fitostabilizacija podrazumijeva uporabu korijenja biljaka čime se sprječava kretanje metala unutar tla, a odvija se biokemijskim procesima koji se javljaju u korijenu ili korijenskom sustavu.<sup>29</sup>

Fitoekstrakcija podrazumijeva uporabu živih biljaka za uklanjanje onečišćujućih tvari iz tla. Onečišćujuće tvari se prenose iz tla korjenskim sustavom biljke do površinskih dijelova biljke. Zatim se gornji dijelovi uklanjaju žetvom.<sup>29</sup>

Fitovolatilizacija je metoda ekstrakcije metala iz tla koji imaju visoku hlapljivost. Metal iz tla ulazi u korijenski sustav biljke, transportira se kroz biljku te se oslobađa u atmosferu.<sup>29</sup>

### 1.3.2. Elektroremedijacija

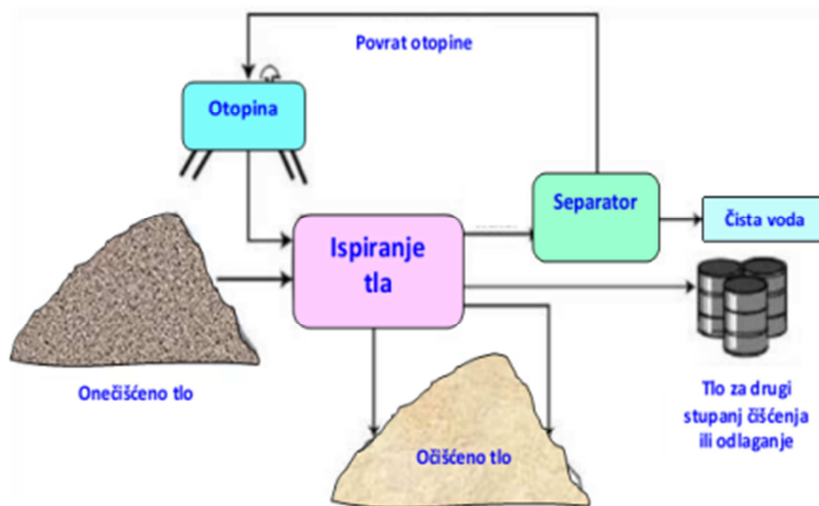
Elektroremedijacija je metoda kojom se izdvajaju teški metali i/ili organska onečišćenja iz tla djelovanjem istosmjerne struje slabog intenziteta kroz mrežu katoda i anoda u onečišćenom tlu. Učinkovitost ove metode ovisi o fizikalno-kemijskim svojstvima tla, okolišu onečišćenog tla te o koncentraciji metala u tlu. Na uklanjanje metala znatno utječe proces elektrolize vode koja se provodi na površini anode i katode.<sup>29,33</sup> Na slici 1.13. shematski je prikazana elektroremedijacija onečišćenog tla.



Slika 1.13. Shematski prikaz elektroremedijacije<sup>29</sup>

### 1.3.3. Ispiranje tla

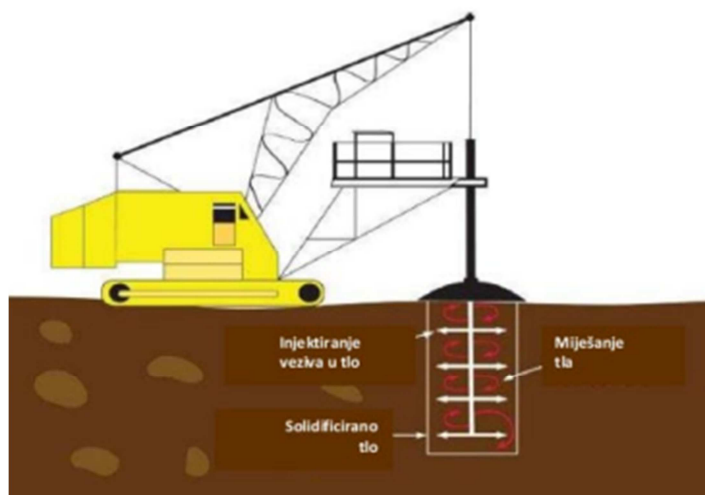
Ispiranje tla je *ex-situ* metoda remedijacije koja se provodi ispiranjem onečišćujućih tvari s čestica tla vodenim otopinama različitih kemikalija. Prednost ispiranja tla kao sanacijske metode ogleda se u trajnom uklanjanju metala iz tla. Ova metoda nije pogodna za glinovita i muljevita tla zbog jake povezanosti metala s česticama tla, budući da postupak ispiranja treba ponavljati, što povećava troškove.<sup>29</sup> Na slici 1.14. je prikazana shema ispiranja tla.



Slika 1.14. Shema ispiranja tla<sup>29</sup>

### 1.3.4. Stabilizacija/solidifikacija

Solidifikacija/stabilizacija je metoda sanacije tla koja se temelji na imobilizaciji onečišćujućih tvari iz tla. Ove dvije metode čine kombinaciju kemijskih i fizikalnih procesa. Ovi procesi se temelje uglavnom na taloženju, sorpciji ili ugradnji onečišćujuće tvari u strukturu aktivne tvari. Postupci remedijacije stabilizacijom/solidifikacijom mogu se izvoditi *ex-situ* i *in-situ*.<sup>29,34</sup> Na slici 1.15. je prikazana shema ove metode.



Slika 1.15. Shema stabilizacije/solidifikacije<sup>29</sup>

### 1.3.5. Sorpcija

Najčešće korišteni pristup uklanjanja žive iz vodnih sustava je sorpcija na sorbensima koji imaju veliku specifičnu površinu i visoku poroznost. Prema teoriji jakih i slabih kiselina i baza, živa preferencijalno tvori komplekse sa slabim ligandima kao što je sumpor te formira teško topljivi HgS. Utvrđeno je da visoki sadržaj sumpora u sorbensu povećava kapacitet sorpcije. Kao isplativi sorbensi za uklanjanje žive pokazali su se minerali bogati sumporom te silikatni minerali kao što su zeoliti i gline. Zbog svoje široke rasprostranjenosti u prirodi, niske cijene, fizikalno-kemijskih svojstava te velikog kapaciteta izmjene iona, zeoliti se ističu kao obećavajući sorbensi.<sup>35</sup>

### 1.4. Prirodni zeoliti

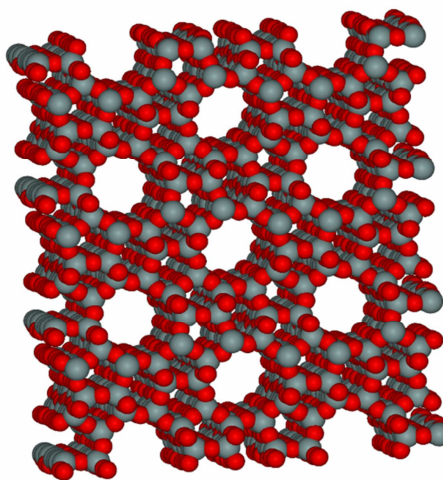
Prirodni zeoliti su ekološki i ekonomski prihvatljivi hidratizirani aluminosilikatni minerali s izuzetnim svojstvima ionske izmjene i adsorpcije.<sup>36</sup> Nalaze se u velikim količinama u prirodi, a nastali su interakcijom vulkanskog stakla, pepela i vode pri različitim uvjetima tlaka i temperature složenim reakcijama otapanja i taloženja. U svijetu je poznato mnogo prirodnih zeolita. Klinoptilolit, mordenit, filipsit, habazit, erionit su vrlo česti oblici zeolita, dok su ofretit, paulingit, barerit i mazit mnogo rjeđi. Među zeolitima, klinoptilolit je najzastupljeniji prirodni zeolit i ima široku primjenu u svijetu.<sup>37</sup>

Klinoptilolit se pronalazi uglavnom u sedimentnim stijinama vulkanskog porijekla. Nalazišta klinoptilolita izazivaju jake komercijalne interese jer su prilično čista te se mogu iskopavati jednostavnim tehnikama. Glavna nalazišta stijena bogatih klinoptilolitom se protežu po cijelome svijetu, posebice u istočnoj Europi, npr. u Bugarskoj, Grčkoj, Mađarskoj, Italiji, Rumunjskoj, Slovačkoj, Sloveniji, Hrvatskoj, Turskoj i Srbiji. U Hrvatskoj se naslage klinoptilolita nalaze u poroznim stijinama u Donjem Jesenju s udjelom klinoptilolita 50-60 %.<sup>38</sup> Na slici 1.16. prikazan je zeolitni mineral klinoptilolit.



**Slika 1.16.** Zeolit klinoptilolit<sup>39</sup>

Prirodni zeolit ima vrlo složenu strukturu. Primarne strukturne jedinice,  $(\text{SiO}_4)^{4-}$  i  $(\text{AlO}_4)^{5-}$  tetraedri međusobno se povezuju atomima kisika te nastaju sekundarne i tercijarne strukturne jedinice, a daljnjim umrežavanjem nastaju trodimenzionalne mrežne strukture zeolita.<sup>38</sup> Na slici 1.17. prikazana je mrežna struktura zeolita klinoptilolita.



**Slika 1.17.** Mrežna struktura zeolita klinoptilolita<sup>40</sup>

Zbog specifične strukture zeolita koja sadrži  $(\text{SiO}_4)^{4-}$  i  $(\text{AlO}_4)^{5-}$  tetraedre, zeolit ima negativni naboj na svakom atomu aluminijskog tetraedra. Negativan naboj zeolitne strukture kompenzira se alkalijskim i zemnoalkalijskim kationima, koji su za zeolitnu strukturu vezani slabim elektrostatskim vezama. Ovo omogućuje izmjenu zeolitnih kationa s drugim ionima na temelju čega se ostvaruju sorpcijska svojstva zeolita.<sup>5</sup>

Zahvaljujući svojoj jedinstvenoj kristalnoj strukturi, zeoliti pokazuju jedinstvena adsorpcijska i ionoizmjenjivačka svojstva. Adsorpcija predstavlja vezivanje tvari iz otopine na površinu adsorbensa. Prema Brønsted-Lewisovoj teoriji postojanja kiselih i bazičnih mjesta u zeolitnoj strukturi objašnjavaju se adsorpcijska svojstva zeolita. U strukturi Si-O-Al, proton akceptor je atom kisika koji ima negativan naboj te označava potencijalno mjesto za adsorpciju pozitivnih iona ili polarnih organskih molekula.<sup>5</sup>

Proces ionske izmjene u sustavu zeolit/otopina karakterističan je za uklanjanje teških metala i radioaktivnih tvari, a vrlo korisna primjena je u procesima mekšanja vode, gdje se ioni  $\text{Na}^+$  i  $\text{K}^+$  iz zeolita zamjenjuju s  $\text{Ca}^{2+}$  i  $\text{Mg}^{2+}$  ionima koji čine tvrdoću vode.<sup>41</sup>

Osim adsorpcije i ionske izmjene, zeoliti imaju i katalitička svojstva. Oni nalaze svoju primjenu u industrijskim procesima, ponajviše u organskoj industriji, gdje je za određene reakcije nužno potreban i katalizator. Iako je uporaba sintetskih zeolita češća, prirodni zeoliti se kao katalizatori upotrebljavaju pri izomerizaciji i sintezi goriva, krekiranju sirove nafte te u sintezi visokovrijednih kemikalija poput farmaceutika.<sup>41</sup>

Uz ekonomsku isplativost, zeoliti se mogu uvrstiti u najvažnije prirodne sorbente u zaštiti okoliša. Dosadašnja istraživanja pokazala su veliku učinkovitost prirodnih zeolita u procesima pročišćavanja voda, a u novije vrijeme se istražuju modifikacije zeolita u svrhu povećanja sorpcijskog kapaciteta za ciljane onečišćivača.<sup>41</sup>

#### **1.4.1. Kemijske modifikacije prirodnih zeolita**

S ciljem dobivanja materijala većeg kapaciteta od polaznog, mnogi istraživači modificiraju površinu prirodnih zeolita. Izvode se različite modifikacije, s kiselinama i lužinama te kationskim i anionskim površinski aktivnim tvarima.<sup>5</sup>

Zeolitna struktura te njegova fizikalna i kemijska svojstva mogu se modificirati bilo s anorganskim lužinama ( $\text{NaOH}$ ,  $\text{Ca(OH)}_2$ ) ili kiselinama ( $\text{HCl}$ ,  $\text{HNO}_3$ ). Lužine djeluju na Si-O veze te uzrokuju površinske, strukturne ili kemijske promjene. Za razliku od lužina, kiseline djeluju na Al-O veze.

Djelovanjem kiseline na prirodne zeolite dolazi do uklanjanja nečistoća koje blokiraju pore, progresivne dekontaminacije i dealuminacije strukture.<sup>5</sup>

Površinski aktivne organske tvari, koje se još nazivaju i surfaktanti, koriste se za modifikaciju zeolita, čime oni postaju sorbensi za uklanjanje nepolarnih i slabo polarnih organskih i anionskih anorganskih tvari.<sup>5</sup>

Jedna od modifikacija s anorganskim solima, NaCl i CaCl<sub>2</sub> je prevođenje zeolita u homoionski oblik. Oksidi željeza, mangana i aluminijski imaju veliku specifičnu površinu i veliki afinitet prema ionima metala, ali su dostupni isključivo u praškastom obliku te njihovom primjenom u tehnologijama obrade voda nastaju problemi prilikom separacije zbog stvaranja gelova i taloga. Stoga je ove okside potrebno imobilizirati na fiksnu podlogu i na taj način spriječiti onečišćenje već pročišćene vode. Modifikacije prevlačenjem ili nanošenjem sloja oksida na površinu zeolita najčešće se provode s anorganskim solima poput Fe(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>, FeCl<sub>3</sub> i MnCl<sub>2</sub>.<sup>5</sup>

Kada je u pitanju živa, dobro je poznata njena sklonost vezivanja na sumporne vrste, što dovodi do stvaranja netopljivog HgS. Iz toga razloga su provedena mnoga istraživanja kako bi se površina sorbenasa impregnirala sumporom te poboljšala njegova sposobnost sorpcije prema specijama žive.<sup>21</sup>



## **2. EKSPERIMENTALNI DIO**

## 2.1. Priprava uzoraka zeolita

### 2.1.1. Priprava uzorka prirodnog zeolita

Uzorak prirodnog zeolita klinoptilolita porijeklom je iz nalazišta Zlatokop u Vranjskoj Banji (Srbija). Usitnjavanjem u kugličnom mlinu i prosijavanjem pripravljena je frakcija veličine čestica 0,6-0,8 mm. Uzorak je ispran u ultračistoj vodi kako bi se uklonila zaostala onečišćenja, osušen pri 60 °C i pohranjen u eksikator. Ovako pripremljen uzorak označen je oznakom PZ.

### 2.2. 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 uz refluksom 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 pri 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

Modifikacija je uzrokovala promjenu boje uzorka. Crno obojenje se pripisuje formiranju željezo sulfidnih specija, a bijele točkice na slici 2.1. (b) se pripisuju formiranju kalcijevog sulfida. Također, porast bazičnih svojstava kao i porast negativnog naboja, kao posljedica modifikacije mogli bi utjecati na poboljšanje sorpcijskih svojstava dobivenog sumporom-impregniranog zeolita.<sup>21</sup>

### 2.3. Ispitivanje utjecaja vremena kontakta na sorpciju Hg(II) na prirodni i sumporom-impregnirani zeolit

Ekperiment je proveden pri optimalnim uvjetima,  $\text{pH}_0 \approx 2$  i omjeru kruto/tekuće,  $\text{S/L}=10$  g/L na temelju prethodno provedenih eksperimenata.<sup>21</sup>

Korištene kemikalije,  $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$  i 1 mol/L  $\text{HNO}_3$  bile su analitičke čistoće. Iz soli  $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$  pripravljena je vodena otopina Hg(II) koncentracije 6,085 mmol/L za zasićivanje PZ, odnosno 5,982 mmol/L za zasićivanje SZ te im je podešen pH na vrijednost 1,99 dodatkom 1 mol/L otopine  $\text{HNO}_3$ . Početne koncentracije Hg(II) određene su metodom plamene atomske apsorpcijske spektrofotometrije na uređaju PinAAcle 900F (AAS).

**Izvedba eksperimenta:** U staklenu čašu od 3 L stavljeno je 20 g PZ ili SZ i 2 L pripravljene otopine Hg(II) te miješano laboratorijskom miješalicom uz brzinu vrtnje od 550 okr.  $\text{min}^{-1}$  pri 25 °C tijekom 24 sata. U željenim vremenskim intervalima uzorci su uzorkovani, filtrirani te su u nima na AAS određene koncentracije Hg(II). Ukupan volumen uzorkovanja bio je manji od 5-6% ukupnog volumena otopine.

Količina sorbirane Hg(II) na PZ ili SZ u vremenu,  $q_t$ , kao i učinkovitost sorpcije u vremenu izražena u postotku,  $\alpha_t$ , izračunate su koristeći jednadžbe (2-1) i (2-2):

$$q_t = (c_o - c_t) \cdot \frac{V}{m}, \text{ mmol/g} \quad (2-1)$$

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

gdje je:  $c_o$  i  $c_t$  – početna i u vremenu  $t$  koncentracija Hg(II),  $V$  je volumen otopine (L), a  $m$  je masa zeolita (g).

### **3. REZULTATI**

Rezultati vremenskog praćenja zasićivanja prirodnog i sumporom-impregniranog zeolita ionima Hg(II) prikazani su u tablicama 3.1. i 3.2.

**Tablica 3.1.** Rezultati promjene koncentracije Hg(II),  $c_t$  u suspenziji tijekom vremenskog praćenja zasićivanja prirodnog zeolita kao i izračunate vrijednosti količine sorbirane Hg(II),  $q_t$  te učinkovitost sorpcije,  $\alpha_t$  u vremenu

t, min	$c_t$ , mmol/L	$q_t$ , mmol/g	$\alpha_t$ , %
0	6,085	-	-
5	5,687	0,040	6,55
10	5,643	0,044	7,26
15	5,404	0,068	11,20
20	5,344	0,074	12,18
30	5,171	0,091	15,02
40	4,866	0,122	20,04
60	4,746	0,134	22,01
120	4,594	0,149	24,51
240	4,228	0,186	30,53
360	4,051	0,203	33,44
600	3,854	0,223	36,67
1380	3,731	0,235	38,68
1440	3,731	0,235	38,68

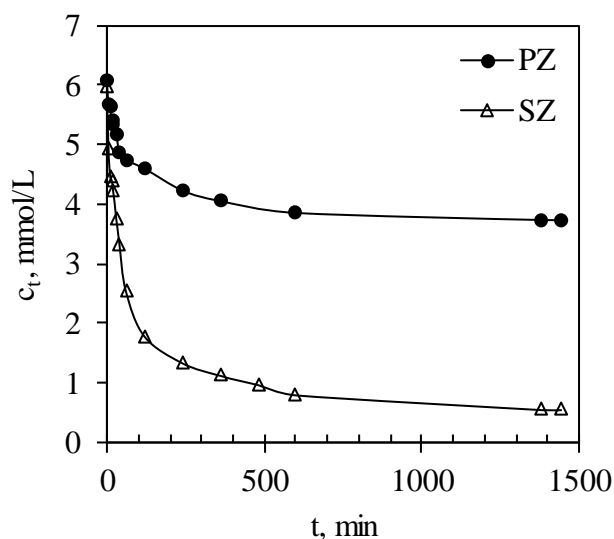
**Tablica 3.2.** Rezultati promjene koncentracije Hg(II),  $c_t$  u suspenziji tijekom vremenskog praćenja zasićivanja sumporom-impregniranog zeolita kao i izračunate vrijednosti količine sorbirane Hg(II),  $q_t$  te učinkovitost sorpcije,  $\alpha_t$  u vremenu

t, min	$c_t$ , mmol/L	$q_t$ , mmol/g	$\alpha_t$ , %
0	5,982	-	-
5	4,940	0,104	17,42
10	4,482	0,150	25,08
15	4,402	0,158	26,42
20	4,242	0,174	29,08
30	3,766	0,222	37,04
40	3,335	0,265	44,25
60	2,552	0,343	57,33
120	1,785	0,420	70,16
240	1,342	0,464	77,56
360	1,131	0,485	81,09
480	0,975	0,501	83,70
600	0,807	0,518	86,51
1380	0,561	0,542	90,63
1440	0,561	0,542	90,63

## **4. RASPRAVA**

#### 4.1. Analiza utjecaja vremena kontakta na sorpciju Hg(II) na prirodnom i sumporom-impregniranom zeolitu

Iznimno je bitno u praktičnoj primjeni poznavati minimalno vrijeme kontakta za postizanje maksimalne učinkovitosti uklanjanja onečišćivala postupkom sorpcije. Stoga je utjecaj vremena kontakta na smanjenje koncentracije Hg(II) u suspenziji tijekom zasićivanja prirodnog i sumporom-impregniranog zeolita prikazan na slici 4.1.

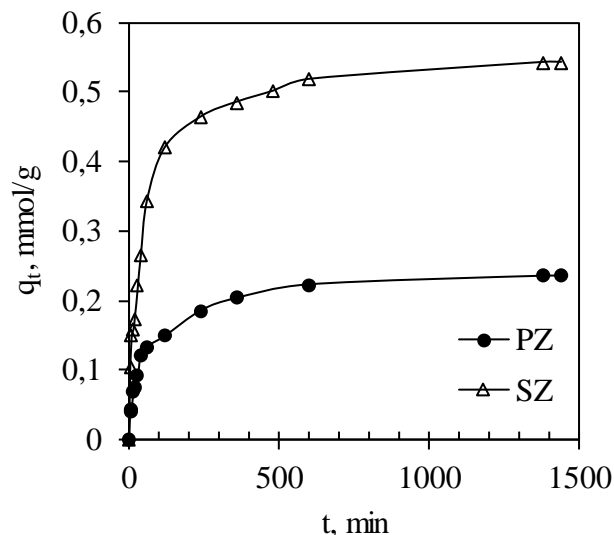


**Slika 4.1.** Vremenska promjena koncentracije Hg(II) u suspenziji tijekom zasićivanja prirodnog i sumporom impregniranog zeolita ionima Hg(II)

Iz slike 4.1. za oba uzorka uočava se nagli pad koncentracije u vremenu do 120 minuta, nakon čega koncentracija postepeno opada do 600 minuta trajanja procesa te nadalje postiže konstantnu vrijednost. Smanjenje koncentracije za SZ je izraženije u odnosu na PZ što je posljedica modifikacije, odnosno većeg negativnog naboja i sumpornih vrsta koje omogućuju poboljšanu sorpciju Hg(II) specija.



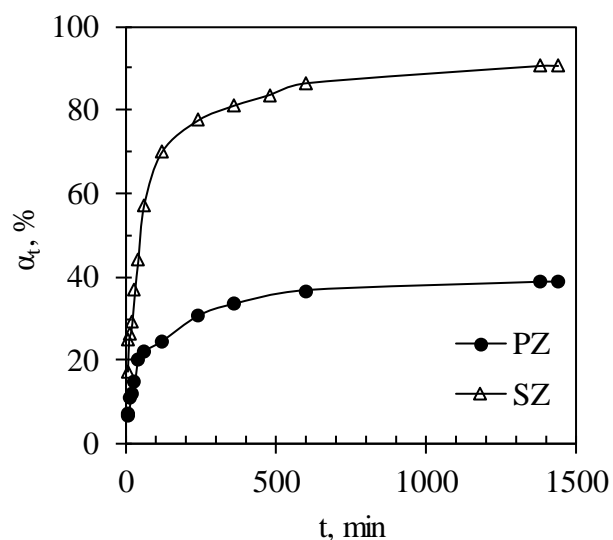
Vremenska promjena količine sorbirane Hg(II) po gramu prirodnog i sumporom-impregniranog zeolita tijekom zasićivanja s ionima Hg(II) prikazana je na slici 4.2.



**Slika 4.2.** Količina sorbirane Hg(II) po gramu prirodnog i sumporom-impregniranog zeolita u vremenu

Na slici 4.2. mogu se uočiti dvije faze na obje krivulje. Prva je brza faza do 100 minuta, u kojoj se većina Hg(II) sorbira na lako dostupnim, najvjerojatnije površinski aktivnim mjestima. Nakon toga slijedi spora faza do 600 minuta, u kojoj se zeoliti postupno zasićuju, vjerojatno zbog sorpcije Hg(II) na manje dostupnim mjestima, u porama i šupljinama unutar čestice zeolita. Ravnoteža se postiže nakon 600 minuta, sa zasićenjem zeolita od 0,235 mmol Hg/g za PZ i 0,542 mmol Hg/g za SZ. Postignuta 2,3 puta veća količina sorbirane Hg(II) na SZ ukazuje na veći afinitet modificiranog zeolita prema Hg(II) specijama u odnosu na PZ.

Vremenska promjena učinkovitosti sorpcije tijekom zasićivanja prirodnog i sumporom-impregniranog zeolita ionima Hg(II) prikazana je na slici 4.3.



**Slika 4.3.** Vremenska promjena učinkovitosti sorpcije tijekom zasićivanja prirodnog i sumporom-impregniranog zeolita ionima Hg(II)

Učinkovitost sorpcije naglo raste u prvih 120 minuta eksperimenta, postićući učinkovitost od 25 % za PZ i 70% za SZ. Nakon toga, slično  $q_t$  vrijednostima, vrijednosti  $\alpha_t$  postupno se povećavaju do uspostave ravnoteže, odnosno nakon 600 minuta, a iznose 39% za PZ i 91 % za SZ. Iznimno visoka učinkovitost sorpcije SZ prema Hg(II) opravdava modifikaciju SZ te ga svrstava u sorbente koji bi se mogli primijeniti za *in situ* remedijaciju živom onečišćenog okoliša, tim više što se sumporne vrste prirodno nalaze u okolišu. Za eventualnu primjenu potrebno je provesti dodatna ispitivanja stabilnosti vezanih Hg(II) specija na SZ.

## **5. ZAKLJUČAK**

Temeljem provedenih eksperimenata mogu se izvesti sljedeći zaključci:

- sorpcija Hg(II) na PZ i SZ odvija u dvije faze, brzoj fazi do 100 minuta te sporoj fazi do 600 minuta, nakon čega se uspostavlja ravnoteža
- maksimalna količina sorbirane Hg(II) na PZ iznosi 0,235 mmol Hg/g te na SZ 0,542 mmol Hg/g
- postignuta 2,3 puta veća učinkovitost sorpcije na SZ u odnosu na PZ opravdava postupak modifikacije doprinoseći eventualnoj primjeni u remedijacijske svrhe.

## **6. LITERATURA**

1. *M. Jaishankar, T. Tseten, N. Anbalagan, B. B. Mathew, K. N. Beeregowda*, Toxicity, mechanism and health effects of some heavy metals, *Interdiscip. Toxicol.* **7** (2014) 60-72.
2. *P. B. Tchounwou, C. G. Yedjou, A. K. Patlolla, D. J. Sutton*, Heavy Metals Toxicity and the Environment, *Exp. Suppl.* **101** (2012) 133-164.
3. URL: <https://bs.eferrit.com/definicija-i-lista-teskih-metala/> (2. 6. 2022.).
4. *B. Fowler, L. Friberg, G. Nordberg, M. Nordberg*, *Handbook of Toxicology*, Copenhagen, EEA (2005) str. 163-176.
5. *M. Ugrina*, *Kemijska modifikacija prirodnog zeolita klinoptilolita - analiza ravnoteže i kinetike vezivanja kadmija i cinka iz vodenih otopina*, Doktorski rad, Kemijsko-tehnološki fakultet u Splitu, Split, 2014.
6. *J. Pleadin, T. Bogdanović, T. Maurati, I. Kmetič*, *Kemijska onečišćivala i njihovi ostaci u hrani životinjskog podrijetla*, *CJFSAU* **12** (2017) 19-29.
7. *G. Pavlović, S. Siketić*, *Kemijski aspekti ekotoksikologije žive i njezinih spojeva*, *Sigurnost* **53** (2011) 17-28.
8. URL: <https://images.app.goo.gl/RHFFQR93Lwqf1Sat7> (4. 6. 2022.).
9. *D. Grdenić, Živa, Tehnička enciklopedija*, Zagreb (1987) str. 685-692.
10. URL: <https://images.app.goo.gl/hnU1ip9vjQZiisZj8> (5. 6. 2022.).
11. *Hrvatska enciklopedija, Mrežno izdanje. Leksikografski zavod Miroslav Krleža*, (2021).
12. URL: <https://hr.wikipedia.org/wiki/Datoteka:Cinnabar-d6a.jpg> (5. 6. 2022.).
13. URL: <https://images.app.goo.gl/vF8Mwzfh2LkG8UqdA> (5. 6. 2022.).
14. *I. Gudelj*, *Štetnost žive za okoliš i zdravlje ljudi, Hrvatske vode* **28** (2020) 39-42.
15. *B. Šebečić*, *Povijest rudnika žive u Almadenskom području – Španjolska*, Zagreb, *Rud.-geol.-naft. zb.*, **20** (2008) 101-108.
16. URL: <https://static.jutarnji.hr/images/slike/2021/09/15/12888569.jpg> (5.6.2022.).
17. *Mercury in Europe's environment, - A priority for European and global action*, Report No 11/2018., EEA, Copenhagen, Denmark, 2018.
18. *P. A. Nogara, C. S. Oliveira, G. L. Schmitz, P.C. Piquini, M. Farina, M. Aschner, J. B. T. Rocha*, Methylmercury's chemistry: From the environment to the mammalian brain, *Biochim. Biophys. Acta. Gen. Subj.* **1863** (2012) 129284.
19. *K. Capak, N. Janev Holcer, P. Jeličić, M. Šekerija, J. Jurasović, L. Bucić, A. Benutić, I. Trumbetić, P. Čukelj*, *Primjena biomonitoringa za procjenu izloženosti živi tijekom prenatalnog perioda u dvije hrvatske regije uporabom standardizirane*

- metodologije Svjetske zdravstvene organizacije, K. Capak (ur.), Hrvatski zavod za javno zdravstvo, 2017.
20. URL: <https://images.app.goo.gl/5quxTVENgVfdNmFv7> (5.6.2022.).
21. *Lj. Tunjić*, Priprema i karakterizacija sumporom-impregniranog prirodnog zeolita klinoptilolita-sorbensa za vezivanje Hg(II) iz vodenih otopina, diplomski rad, Kemijsko-tehnološki fakultet u Splitu, Split, 2021.
22. URL: [https://hr.wikipedia.org/wiki/Živa#Fizičko\\_kemijska\\_klasifikacija](https://hr.wikipedia.org/wiki/Živa#Fizičko_kemijska_klasifikacija) (4. 6. 2022.).
23. URL: <https://images.app.goo.gl/U9QveH6p8AE7EMB7> (7. 7. 2022.).
24. URL: [https://hr.wikipedia.org/wiki/Amalgam\\_\(kemija\)](https://hr.wikipedia.org/wiki/Amalgam_(kemija)) (5. 6. 2022.).
25. URL: <https://images.app.goo.gl/CPX1nGMUBEoijrRc8> (5. 6. 2022.).
26. *T. Beritić*, Profesionalno trovanje živom i njenim spojevima, Arh. Hig. Rada Toksikol. **8** (1957) 339-359.
27. *P. Agamuthu*, Mercury-the real story, Waste. Manag. Resear. **31** (2013) 233-234.
28. *M. Križelj, R. Kuzmanić-Šamija, V. Lakoš, V. Šimat, V. Križelj*, Problem unosa žive u organizam prehranom namirnicama iz mora, Nasljedne metaboličke bolesti 2011, Djeca, metali i nove bolesti, I. Barić (ur.), Zagreb 2011., Medicinska naklada.
29. *T. Sofilić*, Onečišćenje i zaštita tla, Sveučilište u Zagrebu, Metalurški fakultet, Sisak, 2014.
30. *N. Krešić, S. Vujasinović, I. Matić*, Remedijacija podzemnih voda i geosredine, Rudarsko geološki fakultet, Beograd, 2006.
31. *D. Teng, K. Mao, W. Ali, G. Xu, G. Huang, N. K. Niazi, X. Feng and H. Zhang*, Describing the toxicity and sources and the remediation technologies for mercury – contaminated soil, RSC Adv. **10** (2020) 23221-23232.
32. URL: <https://images.app.goo.gl/NuPVKXTuE9TKLGLt6> (6. 6. 2022.).
33. *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.
34. *J. Xu, A. G. Bravo, A. Lagerkvist, S. Bertilsson, R. Sjöblom, J. Kumpiene*, Sources and remediation techniques for mercury contaminated soil, Environ. Inter. **74** (2015) 42-53.
35. *L. Wang, D. Hou, Y. Cao, Y. Sik Ok, F. M. G. Tack, J. Rinklebe, D. O'Connor*, Remediation of mercury contaminated soil, water and air : A review of emerging materials and innovative technologies, Environ. Int. **134** (2020), 105281.

36. *K. Margeta, N. Zabukovec Logar, M. Šiljeg, A. Farkaš*, Natural Zeolites in Water Treatment – How Effective Their Use, Water treatment, Elshorbagy, Walid, Chowdhury, Rezaul Kabir (ur.), Rijeka: InTech (2013) 81-112.
37. *S. Wang, Y. Peng*, Natural zeolites as effective adsorbents in water and wastewater treatment, Chem. Eng. J. **156** (2010) 11-24.
38. *M. Rožić, Z. Bolanča i Š. Cerjan-Stefanović*, Prirodni zeoliti i mogućnost njihove primjene u kontroli polutanata grafičke industrije, Zagreb, Kem. Ind. **53** (2004) 449-458.
39. URL: <https://images.app.goo.gl/yvcXa6Fv4J2RFu8w6> (6. 6. 2022.).
40. URL: <https://images.app.goo.gl/szZq7pMwQ4R5T8j56> (6. 6. 2022.).
41. *B. Vojnović, K. Margeta, M. Šiljeg, Š. Cerjan Stefanović, Lj. Bokić*, Primjena prirodnih zeolita u zaštiti okoliša, Sigurnost **55** (2013) 209-218.