

Utjecaj fulvinskih kiselina na vezanje iona olova na prirodnom zeolitu

Ilić, Ana

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:167:593743>

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

Download date / Datum preuzimanja: **2025-02-05**

Repository / Repozitorij:

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



UNIVERSITY OF SPLIT



DIGITALNI AKADEMSKI ARHIVI I REPOZITORIJI

**SVEUČILIŠTE U SPLITU
KEMIJSKO-TEHNOLOŠKI FAKULTET**

**UTJECAJ FULVINSKIH KISELINA NA VEZANJE IONA OLOVA NA
PRIRODNOM ZEOLITU**

ZAVRŠNI RAD

**ANA ILIĆ
Matični broj: 1376**

Split, rujan 2022.

SVEUČILIŠTE U SPLITU
KEMIJSKO-TEHNOLOŠKI FAKULTET
PREDDIPLOMSKI STUDIJ KEMIJSKE TEHNOLOGIJE
KEMIJSKO INŽENJERSTVO

UTJECAJ FULVINSKIH KISELINA NA VEZANJE IONA OLOVA NA
PRIRODNOM ZEOLITU

ZAVRŠNI RAD

ANA ILIĆ
Matični broj: 1376

Split, rujan 2022.

UNIVERSITY OF SPLIT
FACULTY OF CHEMISTRY AND TECHNOLOGY
UNDERGRADUATE STUDY OF CHEMICAL TECHNOLOGY
CHEMICAL ENGINEERING

EFFECT OF THE FULVIC ACIDS ON BINDING OF LEAD IONS ON
NATURAL ZEOLITE

BACHELOR THESIS

ANA ILIĆ

Parent number: 1376

Split, September 2022.

TEMELJNA DOKUMENTACIJSKA KARTICA

ZAVRŠNI RAD

Sveučilište u Splitu

Kemijsko tehnološki fakultet

Preddiplomski studij, Kemijska tehnologija-Kemijsko inženjerstvo

Znanstveno područje: tehničke znanosti

Znanstveno polje: kemijsko inženjerstvo

Tema rada: je prihvaćena na 25., izvanrednoj sjednici Fakultetskog vijeća Kemijsko-tehnološkog fakulteta održanoj 18. ožujka 2022.

Mentor: prof. dr. sc. Marina Trgo

UTJECAJ FULVINSKIH KISELINA NA VEZANJE IONA OLOVA NA PRIRODNOM ZEOLITU

Ana Ilić, 1376

Sažetak:

Ispitano je vezanje iona olova iz vodenih otopina na prirodnom zeolitu u prisutstvu organske tvari. Simulacija organske tvari izvedena je dodatkom vodene otopine preparata Fertireg[®] različitih početnih koncentracija. Fertireg[®] je trgovački naziv za organsko gnojivo koje ima visoku koncentraciju fulvinskih i drugih organskih kiselina koje se nalaze u tlu u prirodi. Utvrđeno je da ne dolazi do kompleksiranja olova u otopini Fertireg[®] za obje početne koncentracije. Također je uočeno malo odstupanje u točnosti određivanja koncentracije olova zbog nemogućnosti određivanja točke ekvivalencije. Vezanje iona olova na zeolitu u suspenziji bez i s dodatkom otopine Fertireg[®] ne pokazuje značajna odstupanja u količini vezanog olova po gramu zeolita. Može se zaključiti da organsko gnojivo Fertireg[®] u navedenim eksperimentalnim uvjetima ne bi trebalo imati utjecaj na remedijaciju tla onečišćenog ionima olova korištenjem prirodnog zeolita.

Ključne riječi: olovo, Fertireg[®], prirodni zeolit, fulvinska kiselina.

Rad sadrži: 14 slika, 8 tablica, 36 stranica, 21 literaturne reference.

Jezik izvornika: hrvatski

Sastav povjerenstva za obranu:

1. Doc. dr. sc. Marin Ugrina - predsjednik
2. Doc. dr. sc. Mario Nikola Mužek - član
3. Prof. dr. sc. Marina Trgo - član - mentor

Datum obrane: 20. rujna 2022.

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

BASIC DOCUMENTATION CARD

BACHELOR THESIS

University of Split
Faculty of Chemistry and Technology Split
Undergraduate Study, Chemical Tehnology-Chemical Engineering

Scientific area: technical sciences

Scientific field: chemical engineering

Thesis subject: was approved at an extraordinary Faculty Council of Faculty of Chemistry and Technology session no. 25 held on March 18th, 2022

Mentor: Ph. D. Marina Trgo, full prof.

EFFECT OF THE FULVIC ACIDS ON LEAD IONS BINDING ON NATURAL ZEOLITE

Ana Ilić, 1376

Abstract:

The removal of lead ions from aqueous solutions on natural zeolite in the presence of organic matter has been examined. The simulation of organic matter has carried out by preparation of aqueous solution of the Fertireg[®] of different initial concentrations. The Fertireg[®] is a trade name for organic fertilizer which contains high content of fulvic and other organic acids, which are found in the soil in nature. It was found that no precipitation of lead occurs in the Fertireg[®] solution for both initial concentrations. A small deviation in the accuracy of determining the lead concentration has been observed due to the impossibility of determining the equivalence point. The binding of lead ions on zeolite in suspension without and with the addition of Fertireg[®] solution does not show significant deviations in the amount of bound lead per gram of zeolite. It can be concluded that Fertireg[®] organic fertilizer in the mentioned experimental conditions should not have an impact on the remediation of soil contaminated with lead ions using natural zeolite.

Keywords: lead, Fertireg[®], natural zeolite, fulvic acid.

Thesis contains: 14 figures, 8 tables, 36 pages and 21 literature references.

Original in: Croatian

Defence committee:

1. Ph. D. Marin Ugrina, assistant prof.- chair person
2. Ph. D. Mario Nikola Mužek, assistant prof.- member
3. Ph. D. Marina Trgo, full prof.- member supervisor

Defence date: 20th September 2022.

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

Završni rad je izrađen u Zavodu za inženjerstvo okoliša, Kemijsko-tehnološkog fakulteta u Splitu pod mentorstvom prof. dr. sc. Marine Trgo u razdoblju od studenog 2021. do rujna 2022.

ZAHVALA

Zahvaljujem se mentorici prof. dr. sc. Marini Trgo na korisnim savjetima i strpljivosti prilikom iskazivanja uputa za izradu ovog završnog rada.

Također se zahvaljujem i laborantici ing. Renati Dumanić na pomoći pri izvedbi eksperimentalnog dijela rada.

Posebne zahvale idu mojoj obitelji i prijateljima koji su me kroz ove godine studiranja podupirali i bili uz mene.

Hvala svima!

Ana Ilić

ZADATAK ZAVRŠNOG RADA

1. Pripremiti otopine iona olova različitih početnih koncentracija.
2. Pripremiti 0,12%-tne i 3%-tne vodene otopine preparata Fertireg[®].
3. Ispitati ponašanje iona olova različitih početnih koncentracija u vodenoj otopini preparata Fertireg[®].
4. Ispitati vezanje iona olova iz vodenih otopina različitih početnih koncentracija na zeolit uz dodatak 0,12%-tne otopine Fertireg[®].
5. Ispitati vezanje iona olova iz vodenih otopina različitih početnih koncentracija na zeolit uz dodatak 3%-tne otopine Fertireg[®].
6. Na temelju dobivenih rezultata izvesti najvažnije zaključke te ih usporediti sa vezanjem olova na zeolit sa i bez dodataka otopine Fertireg[®].

SAŽETAK

Ispitano je vezanje iona olova iz vodenih otopina na prirodnom zeolitu u prisutstvu organske tvari. Simulacija organske tvari izvedena je dodatkom vodene otopine preparata Fertireg[®] različitih početnih koncentracija. Fertireg[®] je trgovački naziv za organsko gnojivo koje ima visoku koncentraciju fulvinskih i drugih organskih kiselina koje se nalaze u tlu u prirodi. Utvrđeno je da ne dolazi do taloženja olova u otopini Fertireg[®] za obje početne koncentracije. Također je uočeno malo odstupanje u točnosti određivanja koncentracije olova zbog nemogućnosti određivanja točke ekvivalencije. Vezanje iona olova na zeolitu u suspenziji bez i s dodatkom otopine Fertireg[®] ne pokazuje značajna odstupanja u količini vezanog olova po gramu zeolita. Može se zaključiti da organsko gnojivo Fertireg[®] u navedenim eksperimentalnim uvjetima ne bi trebalo imati utjecaj na remedijaciju tla onečišćenog ionima olova korištenjem prirodnog zeolita.

Ključne riječi: olovo, Fertireg[®], prirodni zeolit, fulvinska kiselina.

SUMMARY

The removal of lead ions from aqueous solutions on natural zeolite in the presence of organic matter has been examined. The simulation of organic matter has carried out by preparation of aqueous solution of the Fertireg[®] of different initial concentrations. The Fertireg[®] is a trade name for organic fertilizer which contains high content of fulvic and other organic acids, which are found in the soil in nature. It was found that no precipitation of lead occurs in the Fertireg[®] solution for both initial concentrations. A small deviation in the accuracy of determining the lead concentration has been observed due to the impossibility of determining the equivalence point. The binding of lead ions on zeolite in suspension without and with the addition of Fertireg[®] solution does not show significant deviations in the amount of bound lead per gram of zeolite. It can be concluded that Fertireg[®] organic fertilizer in the mentioned experimental conditions should not have an impact on the remediation of soil contaminated with lead ions using natural zeolite.

Keywords: lead, Fertireg[®], natural zeolite, fulvic acid.

SADRŽAJ

UVOD	1
1. OPĆI DIO	2
1.1. Teški metali	3
1.1.1. Podjela teških metala.....	3
1.1.2. Teški metali u okolišu	4
1.1.3. Olovo	4
1.2. Zeoliti	6
1.2.1. Struktura i svojstva zeolita	6
1.2.2. Klinoptilolit.....	8
1.3. Fulvinske kiseline	9
1.4. Fertireg®	10
2. EKSPERIMENTALNI DIO	12
2.1. Priprema vodenih otopina iona olova i otopina fulvinske kiseline	13
2.1.1. Priprema otopina iona olova	13
2.1.2. Postupak određivanja koncentracije iona olova u vodenoj otopini kompleksometrijskom titracijom	15
2.1.3. Priprema otopina fulvinske kiseline.....	17
2.2. Ispitivanje kompleksiranja iona olova u otopini fulvinske kiseline	19
2.3. Ispitivanje vezanja iona olova na zeolitu uz otopinu preparata Fertireg®	22
2.3.1. Određivanje koncentracije olova atomskom apsorpcijskom spektrometrijom nakon vezivanja na zeolitu	23
3. REZULTATI I RASPRAVA	25
3.1. Ispitivanje kompleksiranja iona olova u otopini fulvinske kiseline	26
3.2. Ispitivanje vezanja iona olova na zeolitu uz otopinu fulvinske kiseline	28
4. ZAKLJUČAK	32

5.	LITERATURA	34
-----------	-------------------------	-----------

UVOD

Razvoj industrije utječe na sve veće onečišćenje okoliša koje u zadnjim desetljećima dolazi do kritičnih vrijednosti. Onečišćuju se voda, tlo, zrak, a prisutnost štetnih tvari u okolišu utječe i na onečišćenje resursa za proizvodnju hrane. Ekosustavi nisu sposobni umanjiti utjecaj štetnih tvari u procesima samopročišćavanja, što se odražava na uvjete za razvoj biljnog i životinjskog svijeta i ljudsko zdravlje. Teški metali u okoliš dopijevaju iz različitih izvora koji po svojoj prirodi mogu biti antropogeni i prirodni. Po štetnosti, teški metali se već nalaze na drugom mjestu, dok bi u budućnosti mogli postati opasniji od otpada iz nuklearnih elektrana. S obzirom da se svijest o onečišćenju okoliša sve više razvila, s time su se razvile i razne metode za uklanjanje teških metala iz okoliša. Svojstvo teških metala da se adsorbiraju na površinu neke krute tvari omogućilo je razvoj metode kojom se otopljene tvari vežu na zeolit. U tu svrhu najčešće se koristi prirodni zeolit klinoptilolit.¹

Onečišćenje okoliša teškim metalima odvija se u okruženju koje sadrži organske tvari koje mogu imati značajnu ulogu kod mineralizacije, formiranja metalo organskih kompleksa metala i oblika metala u kojem će se na poslijetku taj metal nalaziti u okolišu. Ukupna količina organske tvari u tlu iznosi 0,5-10% te se taj dio vrlo brzo transformira.² Humus je izvor fulvinske kiseline koja se ubraja u specifične humusne tvari u tlu, kao produkt razgradnje biljne i životinjske tvari pod djelovanjem mikroorganizama. Fulvinska kiselina je jedna od najjačih prirodnih antioksidansa i poznatih hvatača slobodnih radikala.³

Cilj ovog rada je ispitati vezanje iona olova na zeolitu u prisustvu otopine Fertireg[®] različitih koncentracija uz praćenje pH vrijednosti. Preparat Fertireg[®] u eksperimentu simulira organske tvari prisutne u tlu, dok je prirodni zeolit koji se koristio klinoptilolit.

1. OPĆI DIO

1.1. Teški metali

Teški metali općenito se definiraju kao metali s relativno velikom gustoćom, velikom atomskom težinom ili atomskim brojem. Kriterij definicije teških metala se razlikuju od autora do autora. U metalurgiji se teški metal definira na temelju gustoće, u fizici je kriterij za razlikovanje atomski broj, dok bi kemičar vjerojatno bio više zabrinut za kemijsko ponašanje. Specifične definicije se nalaze u nizu referenci međutim nijedna od njih nije široko prihvaćena.⁴

Najraniji poznati metali poput željeza, bakra i kositra te plemeniti metali poput srebra, zlata i platine smatraju se teškim metalima. Od 1809. otkriveni su laki metali, poput magnezija, titana i aluminijska, kao i teški metali koji su manje poznati, uključujući galij, talij i hafnij. Teški metali su relativno veće gustoće, manje reaktivniji od lakših metala i imaju manje topljivih soli kao što su npr. sulfidi i hidroksidi. Iako je relativno lako razlikovati teške metale poput volframa od lakših metala poput natrija, nekoliko teških metala, poput cinka, žive i olova, imaju neke karakteristike lakših metala, a lakši metali poput berilija, skandija i titana, imaju neke karakteristike težih metala.⁵

Teški metali su najčešće sadržani u mineralima (npr. željezo, olovo, živa, cink), ne moraju biti štetni za zdravlje, ali mogu biti otrovni u većim količinama ili određenim oblicima. Drugi teški metali, poput kadmija, žive i olova, vrlo su otrovni i u malim koncentracijama. Potencijalni izvori trovanja teškim metalima uključuju rudarstvo, jalovinu, industrijski otpad, poljoprivredni otpad, profesionalnu izloženost, boje i tretirano drvo.⁶

1.1.1. Podjela teških metala

Teški metali se dijele u dvije skupine, esencijalni i neesencijalni. U prvu skupinu esencijalnih metala ubrajaju se elementi poput bakra, mangana, željeza, kobalta, nikla i cinka, dok se u drugu skupinu svrstavaju kadmij, arsen, olovo, živa i selen. Esencijalni metali su bitni za obavljanje bioloških procesa u organizmu, a smanjenjem njihove količine kao i prekomjerna količina u ljudskom organizmu može dovesti do određenih poremećaja.

Neesencijalni, toksični metali u koje se ubrajaju gore navedeni, nalaze se u zemljinoj biosferi te u prirodi cirkuliraju u raznim kemijskim i oksidacijskim oblicima. Ljudi svojim načinom života utječu na povećanje koncentracije tih elemenata u prirodi.⁷

1.1.2. Teški metali u okolišu

Teški metali u okolišu dolaze iz dva glavna izvora, antropogenog i prirodnog. Među temeljnim prirodnim izvorima teških metala su: stijene i razne geološke formacije, vulkani, šumski požari i sl. U prirodi se nalaze u obliku karbonata, sulfata ili sulfida. Emisija iz prirodnih izvora ovisi o uvjetima u okolišu, a predstavlja ispiranje, odnosno eroziju zemljine kore i vulkanske aktivnosti, dok su antropogeni izvori teških metala rudarstvo, metalurgija, poljoprivreda i vojne aktivnosti.⁴

Metali u prirodne recipijente uglavnom dolaze reakcijama adsorpcije, otapanja i taloženja. Koliko dugo će se zadržati u biosferi ovisi o njihovim fizikalno-kemijskim svojstvima (topljivost, stabilnost, vrsta tvari, stupanj hidratacije), fizikalno-kemijskim svojstvima biosfere (pH vrijednost medija, vrsta medija, temperatura i redoks potencijal), kao i o prisutnosti nekih drugih elemenata i materijala u mediju.⁷

1.1.3. Olovo

Olovo kemijskog simbola Pb (od latinskog *plumbum*) i atomskog broja 82 teški je metal veće gustoće od uobičajenih metala. Mekan je i savitljiv, ima relativno nisko talište, a kad se svježe izreže ima srebrenasto plavu boju koja na zraku potamni u mutno sivu. Olovo ima najveći atomski broj od bilo kojeg stabilnog elementa i tri su njegova izotopa krajnje točke glavnih lanaca nuklearnog raspada težih elemenata. Relativno je nereaktivan prijelazni metal. Njegov slab metalni karakter ilustriran je amfoternom prirodom. Olovo i olovni oksidi reagiraju s kiselinama i bazama. Spojevi olova obično se nalaze u oksidacijskom stanju +2, a ne u +4 uobičajenom za lakše članove ugljikove skupine. Iznimke su ograničene uglavnom na olovne organske spojeve. Poput nekih lakših članova grupe, olovo ima tendenciju vezati se sa samim sobom, može tvoriti lančane i poliedarske

strukture.⁸ Visoka gustoća olova, nisko talište i relativna inertnost na oksidaciju čine ga korisnim. Ova svojstva, u kombinaciji s relativnom zastupljenošću i niskom cijenom, rezultirala su širokom uporabom u građevinarstvu, vodoopskrbi, proizvodnji baterija, proizvodnji streljiva, legurama, bojilima, olovnom benzinu i sredstvima za zaštitu od zračenja.⁷

Toksičnost olova postala je široko poznata krajem 19. stoljeća, iako su obrazovani starogrčki i rimski pisci bili svjesni te činjenice i čak poznavali neke od simptoma trovanja olovom. Olovo se nakuplja u kostima i mekim tkivima kao neurotoksin, oštećuje živčani sustav i ometa funkciju bioloških enzima, uzrokujući neurološke poremećaje u rasponu od problema u ponašanju do oštećenja mozga, a također utječe na opće zdravlje, kardiovaskularni i bubrežni sustav.⁹

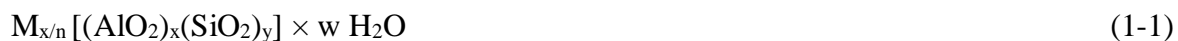
1.2. Zeoliti

Zeoliti su mikroporozni, aluminosilikatni minerali, koriste se kao komercijalni adsorbensi i katalizatori. Oni su trodimenzionalni, tetraedarski, kristalni aluminosilikatni minerali i pripadaju kiselim katalizatorima. Izraz zeolit izvorno je osmislio 1756. godine švedski mineralog Axel Fredrik Cronstedt, koji je uočio da brzo zagrijavanje materijala, za koji se vjeruje da je bio stilbit, proizvodi velike količine pare i vode koju je materijal apsorbirao.¹⁰ Zeoliti se javljaju u prirodi, ali se također proizvode industrijski u velikim količinama. Interes za zeolite kao anorganske ionske izmjenjivače porastao je od 1950. godine te je povezan sa potrebom za pronalaskom ionskih izmjenjivača koji su pogodni za obradu voda kontaminiranih radionuklidima i s razvojem nuklearne industrije.¹¹

1.2.1. Struktura i svojstva zeolita

Zeoliti su aluminosilikatni članovi obitelji mikroporoznih krutina poznatih kao "molekularna sita" i uglavnom se sastoje od silicija, aluminijskih, kisika. Imaju poroznu kristalnu strukturu koja može u svojim kanalima i šupljinama primiti širok raspon hidratiziranih kationa, kao što su Na^+ , K^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+} i drugi. Ovi pozitivni ioni prilično su slabo vezani za zeolitnu strukturu i mogu se lako zamijeniti s drugim ionima iz okolnog medija. Neki od najčešćih minerala zeolita su analcim, habazit, klinoptilolit, heulandit, natrolit, filipsit i stilbit.

Opća molekulska formula zeolita je:¹²



gdje je:

M - ili metalni ion ili H^+

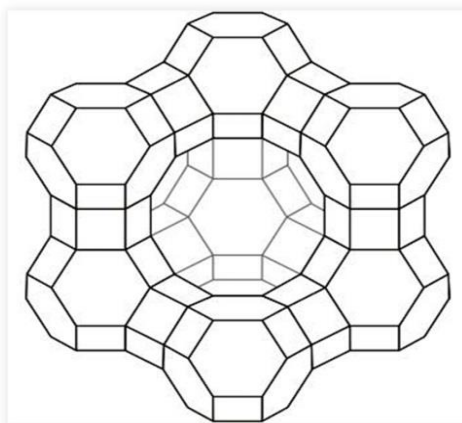
n - nabojni broj kationa M

w - broj molekula vode

omjer y/x - obično ima vrijednost od 1 do 5, ovisno o strukturi rešetke zeolita.

Iako postoji širok raspon mogućih struktura, zajedničko im je da nastaju povezivanjem kutnih atoma kisika AlO_4 i SiO_4 tetraedra kako bi se formirale kovalentne mrežne strukture. Izraz molekularno sito odnosi se na određeno svojstvo ovih materijala, tj. sposobnost selektivnog razvrstavanja molekula temeljeno prvenstveno na postupku isključivanja veličine. To je zbog vrlo pravilne strukture pora molekularnih dimenzija. Maksimalna veličina molekularne ili ionske vrste koja može ući u pore zeolita kontrolirana je dimenzijama kanala.¹⁰

Primjer prostorne mrežne strukture zeolita prikazan je na slici 1.1.

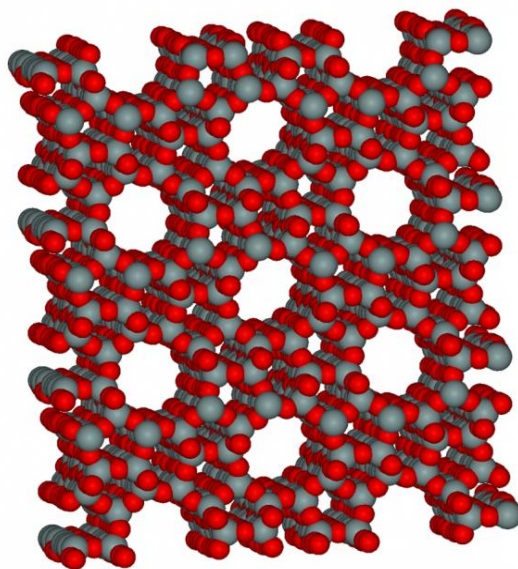


Slika 1.1. Prostorna mrežna struktura zeolita.¹³

Važno je spomenuti svojstva zeolita kao što su: ionoizmjenjivačka sposobnost, adsorpcijska svojstva, toplinska stabilnost, kemijska otpornost te svojstvo molekularnog sita. Kod zeolitnih minerala adsorpcijska svojstva temelje se na Brönsted-Lewisovoj teoriji postojanja kiselih i baznih mjesta u mikroporoznoj strukturi. Kisikov atom u strukturi je proton akceptor koji ima negativan naboj te predstavlja potencijalno mjesto adsorpcije za pozitivne ione ili organske molekule koje su polarne.¹⁴

1.2.2. Klinoptilolit

Klinoptilolit je najviše korišteni i najrasprostranjeniji mineral prirodnog zeolita, pripada heulanditnoj grupi zeolita. Heulandit i klinoptilolit imaju istu kristalnu strukturu, ali im se omjer Si/Al razlikuje. Sedimentne stijene vulkanskog podrijetla najbogatije su klinoptilolitom s udjelom klinoptilolita 60-90% uz mineralne nečistoće. Klinoptilolit je stabilan iznad 500 °C. Slika 1.2. prikazuje izgled prostorne strukture klinoptilolita koja je prikazana kao trodimenzionalna kristalna rešetka.

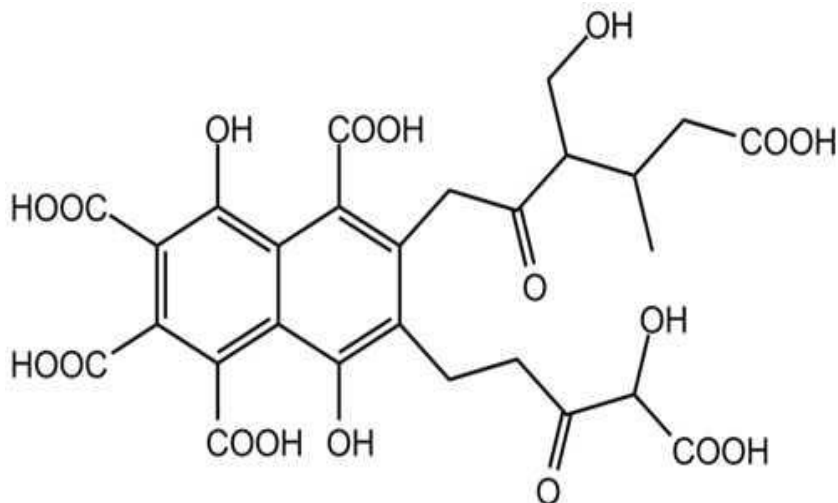


Slika 1.2. Prostorna struktura klinoptilolita.¹⁵

Znanstvenici ga definiraju kao najjači prirodni imunostimulans i antioksidans. Suština ovog učinka temelji se na selektivnoj adsorpcijskoj sposobnosti, selektivnoj ionskoj izmjeni, regulaciji acidobaznog sustava, međustaničnih i unutarstaničnih prostora, čime se poboljšava izmjena materijala na staničnoj razini.¹⁶

1.3. Fulvinske kiseline

Fulvinske kiseline su organske makromolekule i prirodni elektroliti. Nalaze se u humusu koji predstavlja visoko hranjivi sloj zemlje. Predstavljaju žuto obojenu, nisko molekularnu komponentnu humusa koja je bogata kisikom i topljiva u vodi pri svim pH vrijednostima i biološki je vrlo aktivna. Zbog svoje niske molekulske mase i svojstva proton donora imaju potrebu i sposobnost vezanja minerala i elemenata u svoju molekularnu strukturu uzrokujući njihovo otapanje i pretvaranje u organske komplekse. Fulvinska kiselina iz naslaga humusa obično nosi 60 ili više minerala i elemenata u tragovima otopljenih u svojim molekularnim kompleksima. One su tada u idealnom prirodnom obliku za apsorpciju i interakciju sa živim stanicama biljaka. Ove kiseline sadrže veliku količinu prirodnih biokemikalija, hranjivih tvari, enzima, hormona, aminokiselina i fungicida. Lako prolaze kroz stanične membrane biljaka, omogućujući pravilnu apsorpciju i povećavajući asimilaciju drugih hranjivih tvari ili dodataka. Detoksikacijska aktivnost fulvinskih kiselina proizlazi iz strukture koju čine aromatski, organski polimeri s mnogo karboksilnih skupina koji otpuštaju ione vodika, što rezultira električnim nabojem, te potiče privlačenje slobodnih radikala, teških metala i drugih toksina unutar tijela, pomaže im da postanu topljivi u vodi, te se lakše izlučuju.¹⁸ Struktura fulvinske kiseline prikazana je na slici 1.3.



Slika 1.3. Molekularna struktura fulvinske kiseline.¹⁷

Fulvinska kiselina se oduvijek prirodno nalazila u organskim biljakama i tlima, no njezino nedavno otkriće i golema vrijednost tek se počinje prepoznavati. Utvrđeno je da je bitna za žive stanice u odvijanju metaboličkih procesa te održava idealno okruženje za otopljene mineralne komplekse, elemente i stanice koji biološki reagiraju međusobno, uzrokujući prijenos elektrona, katalitičke reakcije i transmutacije u nove minerale.¹⁸

1.4. Fertireg[®]

Fertireg[®] je tekuće organsko gnojivo koje sadrži visoku količinu huminskih ekstrakta (huminske i fulvinske kiseline). Riječ je o otopini koja je gusta, neprozirna, smeđeg do crnog obojenja. Ovaj preparat koristi se prilikom gnojidbe tla kroz sustav fertirigacije ili direktnom aplikacijom. Dobiva se isključivo ekstrakcijom humusnih sastojaka iz biljne mase koja je fermentirana. Osim huminskih ekstrakta u ovom preparatu se mogu pronaći visoke količine ostalih organskih spojeva.¹⁹ Na slici 1.4. prikazan je preparat Fertireg[®] u ambalaži u kojoj ga se može pronaći u prodaji, dok tablica 1.1. prikazuje sastav gnojiva Fertireg[®].



Slika 1.4. Preparat Fertireg[®].²⁰

Tablica 1.1. Sastav Fertireg[®] preparata.²⁰

Komponente	Udio, % m/m
Ukupna organska tvar	40,0
Ukupni huminski ekstrakti	35,0
Dušik (N), organski	4,5
Kalij (K ₂ O)	3,0
Organski ugljik (C)	22,0

Gustoća preparata Fertireg[®] iznosi 1,1 kg/L , a pH vrijednost mu je 4,7. S obzirom da ima nisku pH vrijednost preparat Fertireg[®] ima vrlo pozitivan učinak na usvajanje svih mikroelemenata u tlu.

2. EKSPERIMENTALNI DIO

Ispitivano je vezanje iona olova iz vodenih otopina različitih početnih koncentracija na zeolit uz dodatak otopine preparata Fertireg® različite početne koncentracije.

2.1. Priprema vodenih otopina iona olova i otopina fulvinske kiseline

2.1.1. Priprema otopina iona olova

Vodena otopina olova je pripravljena iz soli olovo(II)nitrata ($\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$) molarne mase 331,21 g/mol otapanjem izračunate mase u ultračistoj vodi u odmjernoj tikvici od 1 L. Izračunata je potrebna masa $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ prema formuli (2-1):

$$m[\text{Pb}(\text{NO}_3)_2] = c[\text{Pb}^{2+}] \cdot M[\text{Pb}(\text{NO}_3)_2] \cdot V_{\text{otopine}} \quad (2-1)$$

gdje je:

$m[\text{Pb}(\text{NO}_3)_2]$ - masa soli, g

$c[\text{Pb}^{2+}]$ - množinska koncentracija olova, mol/L

$M[\text{Pb}(\text{NO}_3)_2]$ - molarna masa soli, g/mol

V_{otopine} - volumen otopine, L.

Primjer proračuna mase soli za zadanu početnu koncentraciju otopine olova:

$$c [\text{Pb}] = 2 \text{ mmol/L}$$

$$V_{\text{otopine}} = 1 \text{ L}$$

$$M[\text{Pb}(\text{NO}_3)_2] = 331,21 \text{ g/mol}$$

$$m[\text{Pb}(\text{NO}_3)_2] = 2 \cdot 10^{-3} \text{ mol/L} \cdot 331,21 \text{ g/mol} \cdot 1 \text{ L}$$

$$m[\text{Pb}(\text{NO}_3)_2] = 0,6624 \text{ g}$$

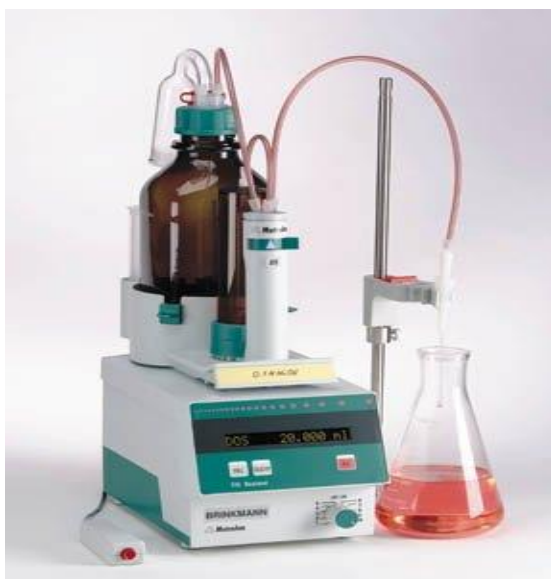
Za pripravu otopine olova početne koncentracije 2 mmol/L potrebno je odvagati 0,6642 g soli olovo(II) nitrata, a za pripravu otopine olova 4 mmol/L potrebno odvagati 1,3248 g te

iste soli. Nakon odvage, koncentracije je potrebno potvrditi kompleksometrijskom titracijom.

Pribor i kemikalije za kompleksometrijsku titraciju:

- početna otopina olova
- redestilirana voda
- kalij natrij tartarat tetrahidrat
- methylthymol plavo
- EDTA, 0,005 mol/L
- čaša, 25 mL
- pipeta, 5 mL
- menzura, 50 mL
- Erlenmeyerova tikvica, 250 mL
- miješalica
- magnet za miješalicu.

Uređaj za titraciju prikazan na slici 2.1. korišten je tijekom eksperimenta.



Slika 2.1. Uređaj: Automatski titrator “Metrohm 775 Dosimat”.

2.1.2. Postupak određivanja koncentracije iona olova u vodenoj otopini kompleksometrijskom titracijom

Postupkom kompleksometrijske titracije određene su koncentracije iona olova u vodenoj otopini. Uzorak od 5 mL početne otopine olova razrijedi se sa 100 mL ultračiste vode te se doda 1-2 g kalij natrij tartarata tetrahidrata ($C_2H_4KNaO_6 \cdot 4H_2O$) i na vrh noža methylthymol plavo indikatora. Uzorak se titrira otopinom EDTA, $c = 0,005 \text{ mol/L}$, sve dok ne dođe do prijelaza iz plave u žutu boju, a navedeni prijelaz je prikazan na slici 2.2.



Slika 2.2. Prikaz prijelaza boje pri kompleksometrijskoj titraciji u točki ekvivalencije.

Koncentracija olova izračunava se iz volumena utrošenog EDTA prema sljedećim izrazima:

$$c(\text{Pb}) = \frac{V_{\text{EDTA}} \cdot c_{\text{EDTA}} \cdot f_{\text{EDTA}}}{V_0} \cdot 1000 \quad (2-2)$$

$$\gamma(\text{Pb}) = \frac{V_{\text{EDTA}} \cdot c_{\text{EDTA}} \cdot f_{\text{EDTA}}}{V_0} \cdot 1000 \cdot M(\text{Pb}) \quad (2-3)$$

gdje je:

$c(\text{Pb})$ – množinska koncentracija olova u vodenoj otopini, mmol/L

$\gamma(\text{Pb})$ – masena koncentracija olova u vodenoj otopini, mg/L

c_{EDTA} – koncentracija otopine EDTA, mol/L

f_{EDTA} – faktor otopine EDTA

V_{EDTA} – utrošak EDTA za titraciju vodene otopine olova, mL

V_0 – volumen uzorka vodene otopine olova, mL

$M(\text{Pb})$ – molarna masa olova, g/mol.

Tijekom eksperimenta korištene su dvije različite početne koncentracije iona olova u pripremljenim otopinama koje su određene kompleksometrijski. Izračunate koncentracije prikazane su u tablici 2.1.

Primjer proračuna za nižu koncentraciju otopine olova:

$$V_{\text{EDTA}} = 2,0405 \text{ mL}$$

$$c_{\text{EDTA}} = 0,005 \text{ mol/L}$$

$$f_{\text{EDTA}} = 0,9127$$

$$V_0 = 5 \text{ mL}$$

$$M(\text{Pb}) = 207,2 \text{ g/mol}$$

$$c(\text{Pb}) = \frac{2,0405 \text{ mL} \cdot 0,005 \frac{\text{mol}}{\text{L}} \cdot 0,9127}{5 \text{ mL}} \cdot 1000 = 1,86 \frac{\text{mol}}{\text{L}}$$

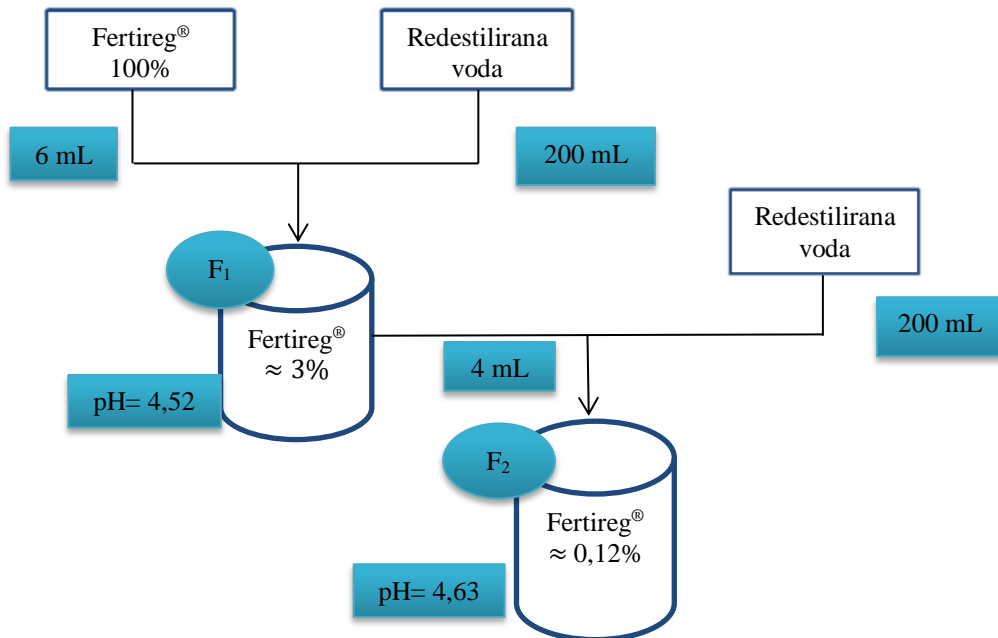
$$\gamma(\text{Pb}) = \frac{2,0405 \text{ mL} \cdot 0,005 \frac{\text{mol}}{\text{L}} \cdot 0,9127}{5 \text{ mL}} \cdot 1000 \cdot 207,2 \frac{\text{g}}{\text{mol}} = 385,88 \frac{\text{mg}}{\text{L}}$$

Tablica 2.1. Prikaz početnih koncentracija iona olova u otopinama.

V_{EDTA} , mL		$c_0(\text{Pb}^{2+})$, mmol/L	$\gamma_0(\text{Pb}^{2+})$, mg/L
Eksp.	Sred.		
2,036	2,0405	1,86	385,392
2,024			
2,078			
3,784	3,85	3,51	727,272
3,926			
3,906			
2,004	1,994	1,89	391,608
2,020			
1,958			
3,666	3,78	3,45	714,840
3,802			
3,882			

2.1.3. Priprema otopina fulvinske kiseline

Kao primjer fulvinske kiseline korišten je proizvod trgovačkog naziva Fertireg® kojeg proizvodi tvrtka Idai Nature. Otopina fulvinske kiseline pripravljena je razrijeđenjem redestiliranom vodom prema shemi 2.3.



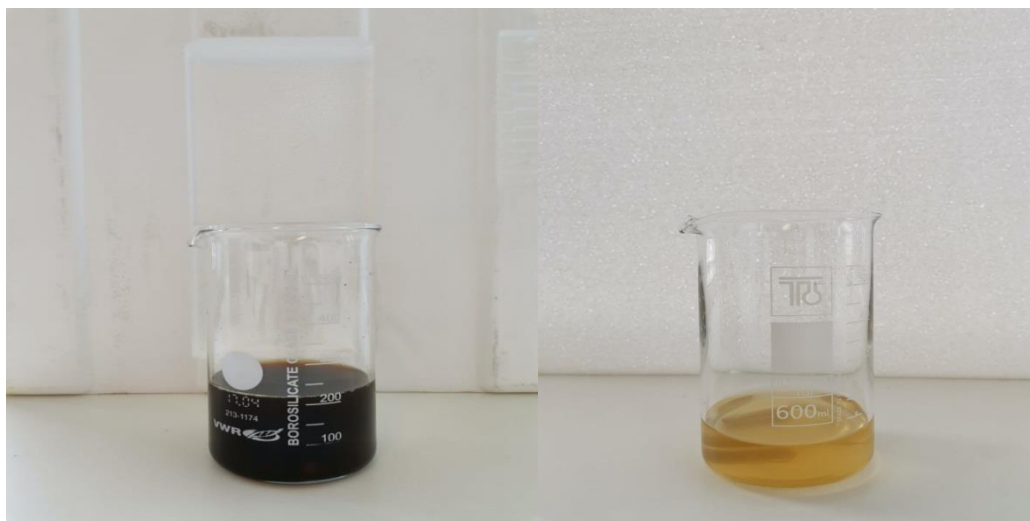
Slika 2.3. Shematski prikaz postupka pripreme otopina fulvinske kiseline iz preparata Fertireg[®].

Otopina preparata Fertireg[®] koncentracije 3% pripremljena je tako da je pomiješano 6 mL izvorne otopine Fertireg[®] (100%) sa 200 mL ultračiste vode, dok se niža koncentracija pripremila razrjeđenjem 3%-tnog Fertirega[®]. Pripremljene otopine Fertirega[®] označene su oznakama F₁ i F₂ te su podatci o njihovim koncentracijama i pH vrijednosti prikazani u tablici 2.2.

Tablica 2.2. Priprema otopina fulvinske kiseline.

Otopina preparata Fertireg [®]		
Oznaka	Koncentracija, %	pH
F ₁	≈3	4,52
F ₂	≈0,12	4,63

Na slici 2.4. pod a je prikazana 3%-tna otopina preparata Fertireg[®] smeđe je boje , mutna i dolazi do pojave smeđeg pahuljičastog taloga, dok je pod b prikazana 0,12%-tna otopina preparata Fertireg[®] koja je zlatnožute boje, bez taloga te blago zamućena.



a)

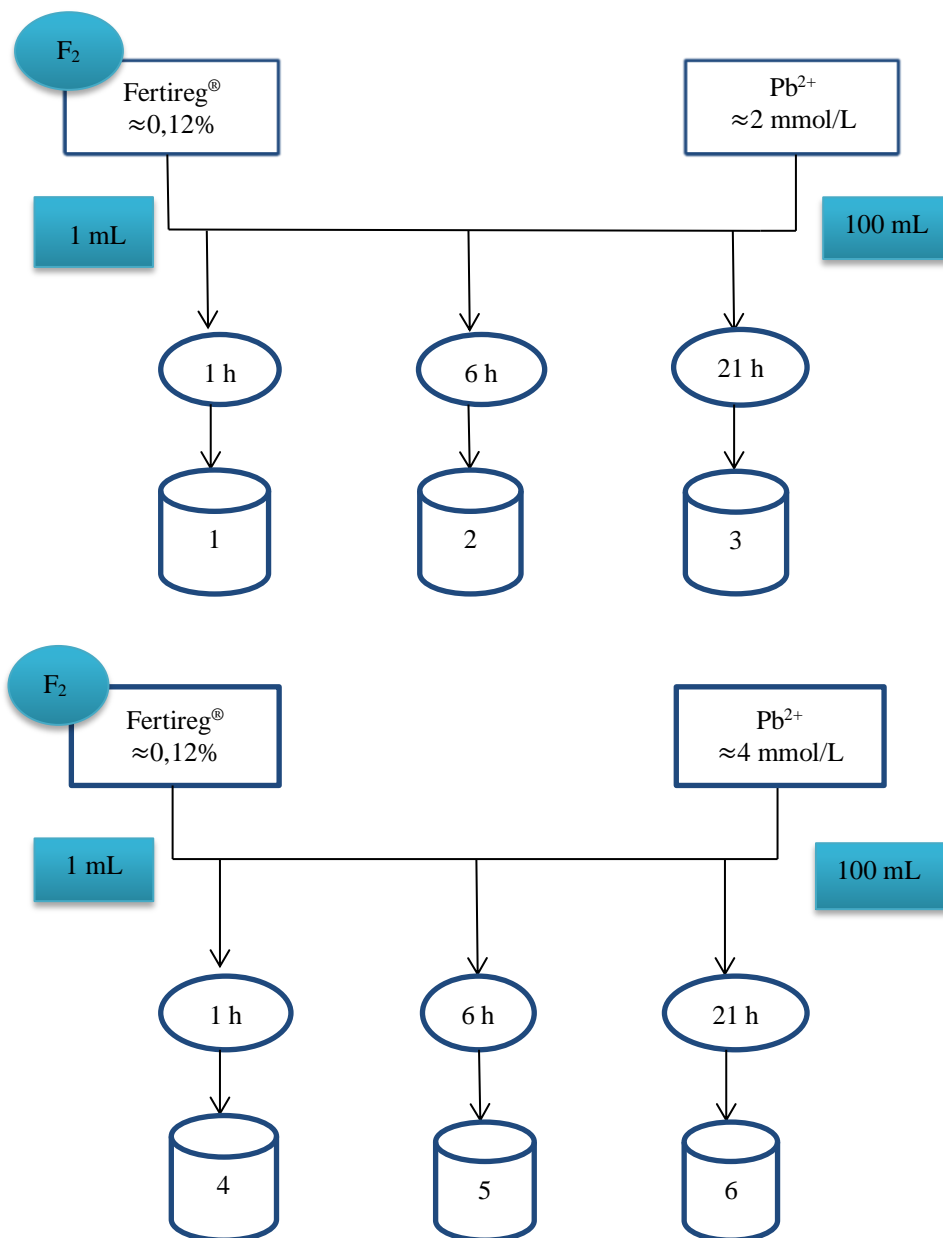
b)

Slika 2.4. Pripremljene otopine preparata Fertireg[®] ; a) 3%-tna otopina, b) 0,12%-tna otopina.

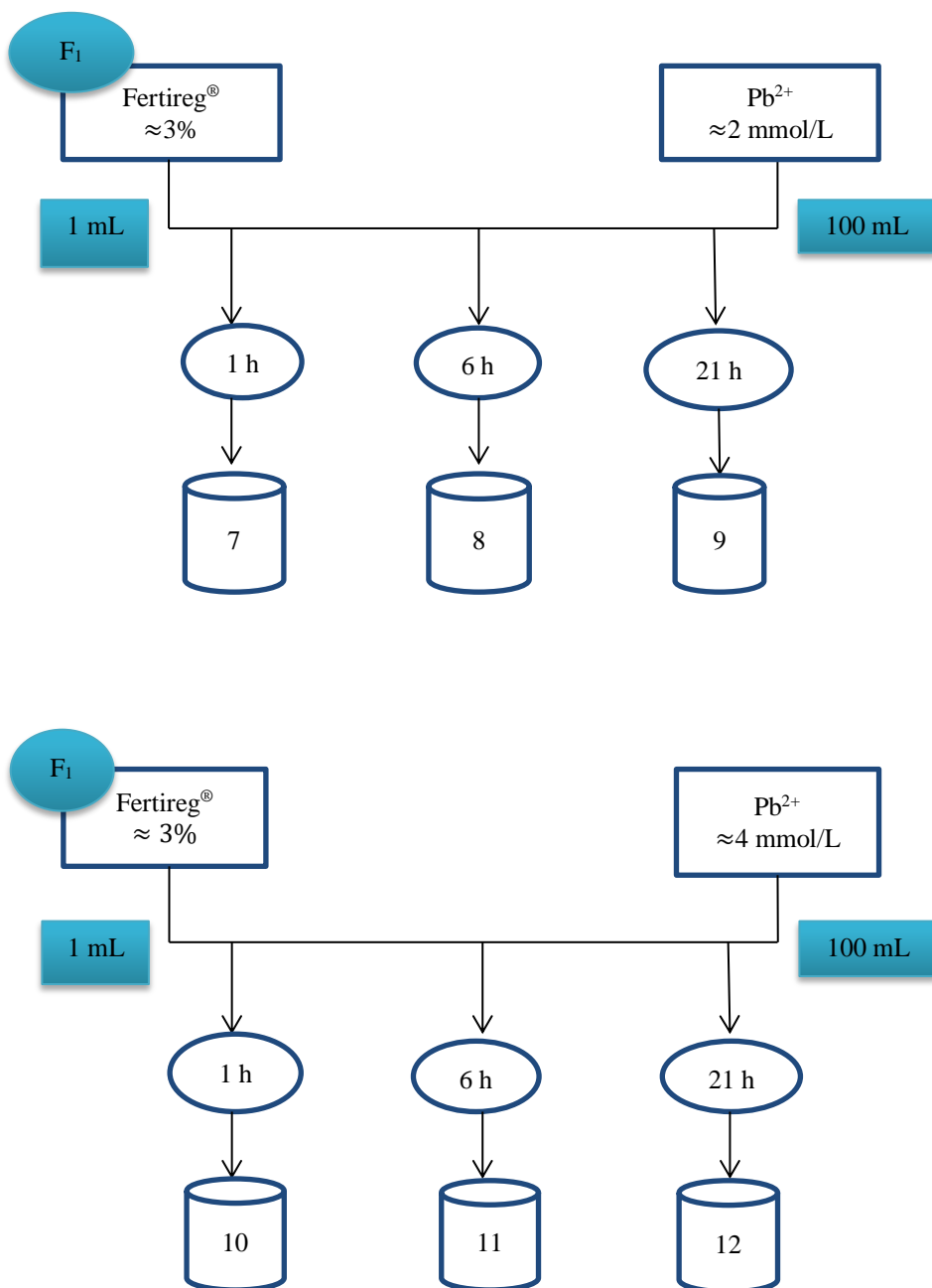
2.2. Ispitivanje kompleksiranja iona olova u otopini fulvinske kiseline

Ispitano je ponašanje otopine iona olova početne koncentracije 2 mmol/L i 4 mmol/L u 0,12%-tnoj i 3%-tnoj otopini Fertirega[®]. Uzorci koji su ispitivani označeni su na slikama 2.5. i 2.6. gdje je shemom prikazana i provedba eksperimenta. Prilikom eksperimenta kod svakog je uzorka praćena mutnoća, obojenost, pojava taloga te u konačnici određena koncentracija olova metodom kompleksometrijske titracije. Određivanjem koncentracije olova u datom trenutku i uspoređivanjem sa početnim koncentracijama ispituje se moguće nastajanje metalno organskih kompleksa. Kod otopina s nižom koncentracijom Fertirega[®]

ne dolazi do obojenja, dok se kod otopina sa višom koncentracijom odmah prilikom pripreme primjeti žućkasto obojenje.



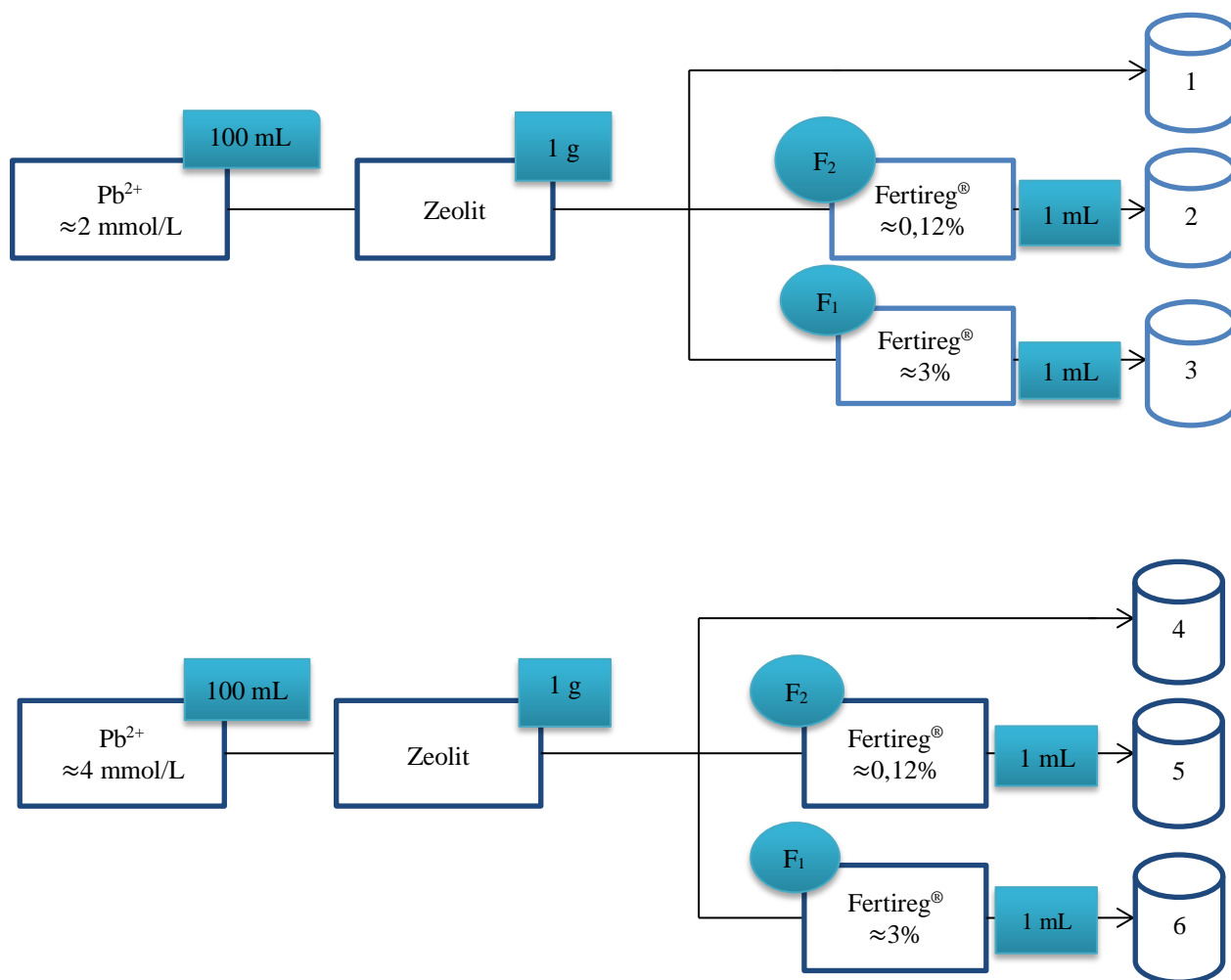
Slika 2.5. Shematski prikaz izvedbe eksperimenta određene koncentracije iona olova u prisustvu otopine Fertireg® koncentracije 0,12%.



Slika 2.6. Shematski prikaz izvedbe eksperimenta određene koncentracije iona olova u prisustvu otopine Fertireg[®] koncentracije 3%.

2.3. Ispitivanje vezanja iona olova na zeolitu uz otopinu preparata Fertireg®

Ispitano je vezanje iona olova na prirodnom zeolitu uz prisustvo fulvinske kiseline. Prirodni zeolit korišten u eksperimentu je porijeklom iz nalazišta Vranjska Banja (Republika Srbija), samljeven je na veličinu čestica 0,09-0,56 mm, sušen na sobnoj temperaturi i pohranjen u eksikatoru za daljnje eksperimente. Eksperiment je izveden s dvije koncentracije iona olova, te dvije koncentracije otopine Fertireg® bez i uz dodatak zeolita. Opisani eksperiment prikazan je shemom na slici 2.7., a uvjeti izvedbe eksperimenta prikazani su u tablici 2.3.



Slika 2.7. Shema pripreme suspenzije otopine olova različitih početnih koncentracija i otopine preparata Fertireg® uz dodatak zeolita.

Tablica 2.3. Prikazani podatci potrebni za izvedbu eksperimenta.

Zeolit		Otopina olova		Otopina fulvinske kiseline			Otopina olova i fulvinske kiseline		
<i>m</i> , g	<i>V</i> , mL	<i>c</i> , mmol/L	Oznaka	<i>V</i> , mL	Konc, %	pH	Oznaka uzorka	$c_{Pb^{2+}}$, mmol/L	pH
≈1,0	100	1,86	–	–	–	–	1	2	3,55
≈1,0	100	1,89	F ₂	1	≈0,12	4,63	2	2	3,68
≈1,0	100	1,89	F ₁	1	≈3	4,52	3	2	3,81
≈1,0	100	3,51	–	–	–	–	4	4	3,47
≈1,0	100	3,45	F ₂	1	≈0,12	4,63	5	4	3,47
≈1,0	100	3,45	F ₁	1	≈3	4,52	6	4	3,65

Nakon što se suspenzije pripreme ulijevaju se u staklene posude i ostave na tresilici 24 sata uz brzinu okretaja od 250 okr./min. Nakon 24 sata suspenzija se filtrira, centrifugira i pohranjuje. U tekućoj fazi je zatim određena pH vrijednost te i koncentracija olova kompleksometrijskom titracijom i atomskom apsorpcijskom spektrometrijom. Rezultati su prikazani i obrađeni u poglavlju broj 3.

2.3.1. Određivanje koncentracije olova atomskom apsorpcijskom spektrometrijom nakon vezivanja na zeolitu

Atomska spektrometrija koristi se za kvalitativno i kvantitativno određivanje 70 elemenata, temelji se na emisiji ili apsorpciji energije koja je karakteristična za svaki element, zbog toga se ova analitička tehnika smatra jednom od najselektivnijih za određivanje koncentracije teških metala u vodenim otopinama.²¹

Uređaj koji se koristi za određivanje koncentracije iona olova atomskom apsorpcijskom spektrometrijom je prikazan na slici 2.8.



Slika 2.8. Atomski apsorpcijski spektrometar Perkin Elmer PinAAcle 900F AAS.

Korištenjem uređaja na slici 2.8. odredile su se koncentracije olova u uzorcima. Uzorci su pripremljeni tako što su centrifugirani i razrijeđeni dodatkom ultračiste vode te im je dodana po kap koncentrirane dušične kiseline zbog smanjenja pH vrijednosti na $\text{pH} < 2$. Prije određivanja nužno je pripremiti razrijeđenje otopina, a određivanje točne koncentracije olova se temelji na izradi kalibracijskog pravca za raspon koncentracija od 0-20 mg/L. Izvan ovog područja određivanje ne pokazuje linearnost.

3. REZULTATI I RASPRAVA

3.1. Ispitivanje kompleksiranja iona olova u otopini fulvinske kiseline

Početne koncentracije prikazane u tablici 2.1. uspoređene su s koncentracijama iona olova određenim nakon miješanja s otopinama Fertirega® koncentracije 0,12% i 3% za različita vremena kontakta. Rezultati usporedbe su prikazani u tablicama 3.1. i 3.2., a odstupanje koncentracije u otopini Fertirega® u odnosu na početnu je izračunato preko sljedećeg izraza (3-1);

$$\alpha_{\text{Pb}^{2+}} = \frac{c_o - c_e}{c_o} \cdot 100 \quad (3-1)$$

gdje je;

$\alpha_{\text{Pb}^{2+}}$ - odstupanje od početne koncentracije olova, %

c_o - početna koncentracija olova, mmol/L

c_e - konačna koncentracija olova, mmol/L.

Tablica 3.1. Rezultati utjecaja otopine fulvinske kiseline koncentracije 0,12% na određivanje koncentracije olova kompleksometrijskom titracijom.

Oznaka	t, h	$c_o(\text{Pb}^{2+})$, mmol/L	$\gamma_o(\text{Pb}^{2+})$, mg/L	pH _o	$V_{\text{K(III)}}$, mL Eksp. Sred.	c_e , mmol/L	γ_e , mg/L	$\alpha_{\text{Pb}^{2+}}$, %	
Otopina Fertirega® koncentracije 0,12%									
1	1	1,86	385,392	4,63	1,790 1,914 1,886	1,863	1,70	352,24	8,602
2	6	1,86	385,392	4,60	1,930 1,822 1,880	1,877	1,71	354,312	8,065
3	21	1,86	385,392	4,95	1,980 1,926 1,864	1,920	1,75	362,60	5,914
4	1	3,51	727,272	4,63	3,732 3,398 3,924	3,685	3,36	696,192	4,274
5	6	3,51	727,272	4,59	3,880 3,912 3,858	3,846	3,51	727,272	0
6	21	3,51	727,272	4,61	4,012 3,992 4,094	4,030	3,68	762,496	-4,840

Kod svih koncentracija postoji odstupanje. U tablici 3.1. za otopinu Fertirega[®] koncentracije 0,12% postoji odstupanje koncentracije olova od početne vrijednosti. Za niže koncentracije otopine iona olova, vrijeme kontakta nema utjecaj na odstupanje i ono je pozitivno. Za višu koncentraciju odstupanje je u početku pozitivno te nakon određenog vremena kontakta prelazi u negativnu vrijednost.

Tablica 3.2. Rezultati utjecaja otopine fulvinske kiseline koncentracije 3% na određivanje koncentracije olova kompleksometrijskom titracijom.

Oznaka	t , h	$c_o(\text{Pb}^{2+})$, mmol/L	$\gamma_o(\text{Pb}^{2+})$, mg/L	pH _o	$V_{K(III)}$, mL Eksp. Sred.	c_e , mmol/L	γ_e , mg/L	$\alpha_{\text{Pb}^{2+}}$, %	
Otopina Fertirega [®] koncentracije 3%									
7	1	1,86	385,392	4,35	1,866 1,874 1,996	1,912	1,75	362,600	5,914
8	6	1,86	385,392	4,38	1,946 1,862 1,754	1,854	1,69	350,168	9,140
9	21	1,86	385,392	4,38	1,692 2,046 1,912	1,883	1,72	356,384	7,527
10	1	3,51	727,272	4,27	3,830 3,932 3,890	3,884	3,54	733,488	-0,85
11	6	3,51	727,272	4,30	3,910 3,912 3,942	3,921	3,58	741,776	-1,99
12	21	3,51	727,272	4,24	3,950 3,978 3,958	3,962	3,62	750,064	-3,13

Tablica 3.2. pokazuje da kod otopine Fertirega[®] koncentracije 3% također postoji odstupanje za obje početne koncentracije olova. Kod niže koncentracije to odstupanje je pozitivno, a kod više koncentracije negativno. Odstupanje se može pripisati nemogućnosti preciznog određivanja točke ekvivalencije prilikom kompleksometrijske titracije. S obzirom da se odstupanje koncentracije ne može povezati sa stvaranjem taloga olova odnosno olovovog hidroksida može se zaključiti da prisutnost Fertireg[®] otopine ne utječe na taloženje olova. Ovaj zaključak je od velike važnosti jer omogućava nastavak izvedbe eksperimenta u prisustvu zeolita.

3.2. Ispitivanje vezanja iona olova na zeolitu uz otopinu fulvinske kiseline

Ekspirimentom koji je izveden prema shemi na slici 2.7. ispitan je stupanj vezanja iona olova na zeolitu uz 0,12%-tnu i 3%-tnu otopinu Fertireg[®].

Tablica 3.3. Koncentracije iona olova nakon vezanja na zeolitu određene kompleksometrijski i uz pomoć AAS.

Oznaka	Konc. Ferirega [®] , %	pH ₀ suspenzije	Kompleksometrijska titracija				AAS	
			V _{K(III)} , mL		c _{Pb²⁺} , mmol/L	γ _{Pb²⁺} , mg/L	c _{Pb²⁺} , mmol/L	γ _{Pb²⁺} , mg/L
			Eksp.	Sred.				
≈2 mmol/L								
1	0	3,55	0,390	0,412	0,376	77,907	0,286	59,259
			0,440					
			0,418					
			0,400					
2	0,12	3,68	0,368	0,386	0,352	72,934	0,292	60,502
			0,380					
			0,390					
			0,405					
3	3	3,81	0,538	0,499	0,455	94,276	0,306	63,475
			0,450					
			0,558					
			0,450					
≈4 mmol/L								
4	0	3,47	1,770	1,880	1,720	356,384	1,870	387,500
			1,882					
			1,900					
			1,968					
5	0,12	3,47	1,886	1,923	1,756	363,843	1,799	372,800
			1,938					
			1,998					
			1,872					
6	3	3,65	1,850	1,884	1,720	356,384	1,783	369,500
			1,912					
			1,852					
			1,922					

Koncentracija olova nakon vezanja na zeolitu određena je kompleksometrijskom titracijom i atomskom apsorpcijskom spektrometrijom (AAS), i to za uzorak bez dodatka Fertirega[®] i za uzorke s različitim udjelima Fertirega[®] od 0,12% i 3%.

S obzirom da se u tablici 3.3. uočavaju odstupanja u rezultatima za koncentracije određene kompleksometrijskom metodom od onih koje su određene na AAS-u može se zaključiti da metodom kompleksometrijske titracije nije moguće dobiti mjerodavan rezultat. Uzrok nepreciznog određivanja koncentracije metodom kompleksometrijske titracije je teško određivanje točke ekvivalencije zbog obojenosti i mutnoće uzorka. Zbog toga, rezultati dobiveni metodom atomske apsorpcijske spektrometrije uzimaju se kao mjerodavni. Temeljem rezultata dobivenih metodom atomske apsorpcijske spektrometrije izračunat je stupanj uklanjanja prema izrazu (3-2) i količina vezanih iona olova po gramu zeolita prema sljedećem izrazu (3-3):

$$\alpha_{Pb^{2+}} = \frac{c_o - c_e}{c_o} \cdot 100 \quad (3-2)$$

$$\gamma_E = \frac{n(Pb^{2+})}{g \text{ zeolita}} = \frac{(c_o - c) \cdot V}{g \text{ zeolita}} \quad (3-3)$$

gdje je:

γ_E - količina vezanog olova po jedinici mase zeolita, mmol/g

α_E - stupanj uklanjanja, %

c_o - početna koncentracija olova, mmol/L

c_e - konačna koncentracija olova, mmol/L

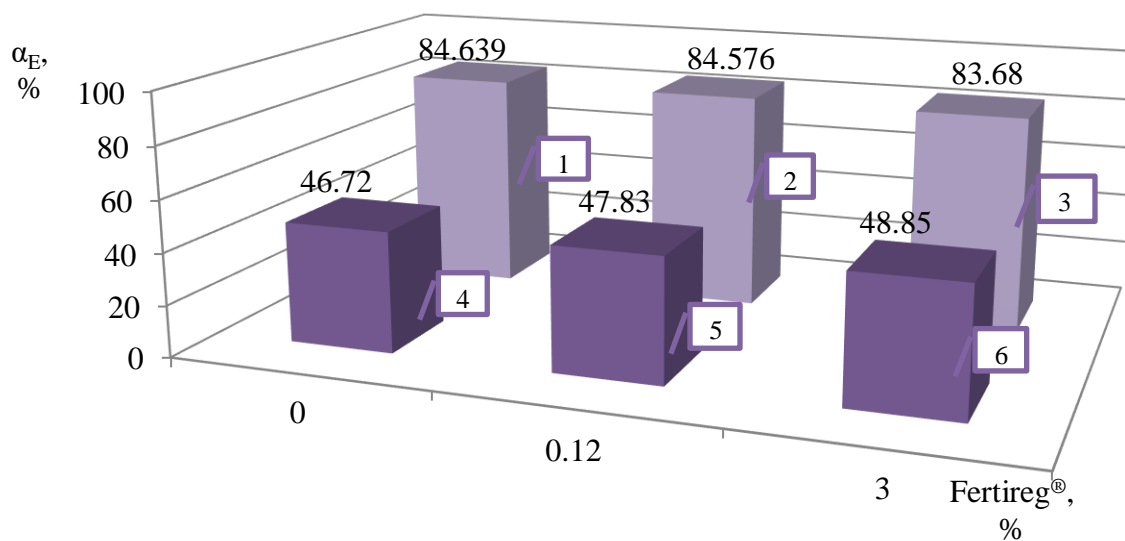
V - volumen otopine olova, L

m - masa zeolita, g.

Dobiveni rezultati prikazani su u tablici 3.4. i na slikama 3.1. i 3.2.

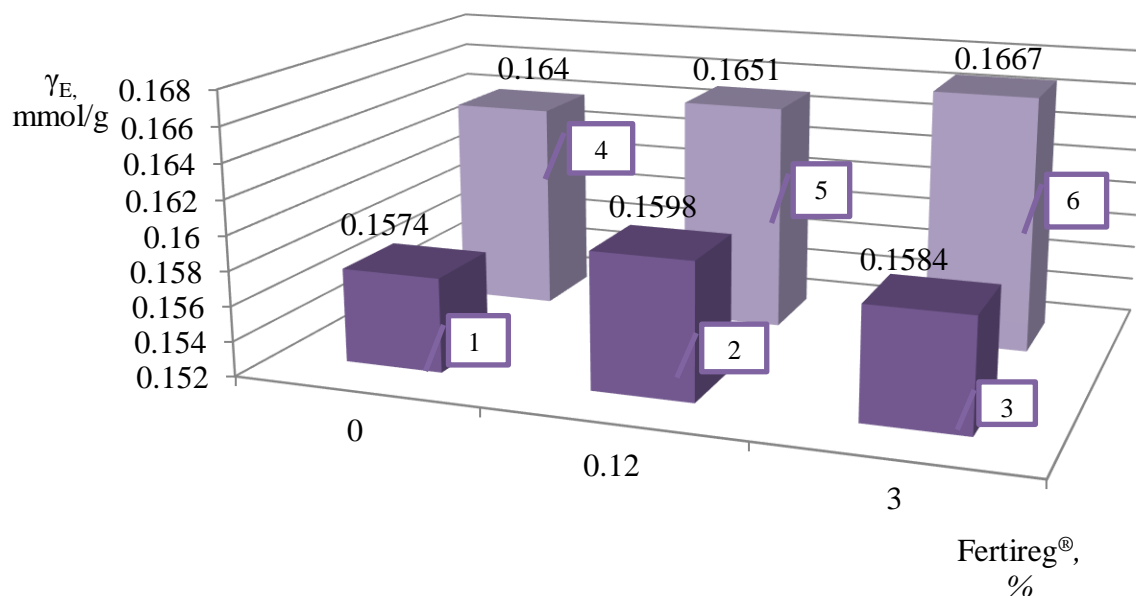
Tablica 3.4. Rezultati stupnja uklanjanja iona olova i količina vezanog olova po gramu zeolita.

Oznaka	Konc. Fert. [®] %	pHo suspenzije	c_0 , mmol/L	γ_0 , mg/L	c , mmol/L	γ , mg/L	α_E , %	γ_E , mmol/g
1	0	3,55	1,86	385,392	0,286	59,259	84,639	0,1574
2	0,12	3,68	1,89	391,608	0,292	60,502	84,576	0,1598
3	3	3,81	1,89	391,608	0,306	63,475	83,68	0,1584
4	0	3,47	3,51	727,392	1,870	387,500	46,72	0,1640
5	0,12	3,47	3,45	714,840	1,799	372,800	47,83	0,1651
6	3	3,65	3,45	714,840	1,783	369,500	48,85	0,1667



Slika 3.1. Stupanj uklanjanja iona olova na zeolitu sa i bez dodatka Fertirega[®].

Analizom rezultata koji su prikazani na slici 3.1. uočava se da uzorci 1, 2, i 3, koji imaju niže početne koncentracije iona olova (2 mmol/L), imaju znatno veći stupanj uklanjanja iona olova na zeolitu u odnosu na uzorke 4, 5, i 6, koji imaju više početne koncentracije iona olova (4 mmol/L). Usporedbom uzoraka 1, 2 i 3 može se zaključiti da nema odstupanja rezultata za uzorak bez dodatka Fertirega® (uzorak 1) u odnosu na uzorke s dodatkom Fertirega® (uzorci 2 i 3). Također postotak dodatka Fertirega® nema značajan utjecaj na stupanj uklanjanja. Slični rezultati se dobivaju i kod veće početne koncentracije gdje uzorak bez dodatka Fertirega® pokazuje vrlo malo odstupanje u odnosu na uzorke s dodatkom Fertirega® (uzorci 5 i 6).



Slika 3.2. Količina vezanih iona olova po gramu zeolita sa i bez dodatka Fertirega®.

Rezultati na slici 3.2. pokazuju da uzorci bez dodatka Fertirega® za obje početne koncentracije olova ne pokazuju značajna odstupanja u odnosu na uzorke s dodatkom Fertirega® od 0,12% i 3%. Može se zaključiti da u području koncentracije olova koje su ispitivane i u području primjenjenih koncentracija Fertirega® nema utjecaja na količinu vezanog olova na zeolite. Preporuka je ponoviti eksperiment s višim koncentracijama fulvinskih kiselina.

4. ZAKLJUČAK

Nakon provedenih eksperimenata i dobivenih rezultata može se zaključiti:

- Odstupanja od početnih koncentracija koja se javljaju prilikom određivanja kompleksometrijskom titracijom pripisuju se nemogućnosti preciznog određivanja točke ekvivalencije.
- Smeđi pahuljičasti talog koji se pojavljuje posljedica je prisustva organske tvari.
- Vrijeme kontakta između olovovih iona i organske tvari u vodenim otopinama ne utječe na koncentraciju olova.
- Dodatak fulvinske kiseline u obliku preparata Fertireg[®] u koncentracijama od 0,12% i 3% nema utjecaj na vezanje iona olova na zeolitu za ispitane početne koncentracije.
- Preporuka je ponoviti eksperiment koristeći veće koncentracije preparata Fertireg[®] kako bi se ispitaio utjecaj veće koncentracije fulvinskih kiselina na vezanje iona olova na zeolitu.

5. LITERATURA

1. URL: <https://ege-land.ru/hr/show-participants/tyazhelye-metally-v-pochvah-istochniki-zagryazneniya-pochvy-tyazhelyimi-metallami.html> (30. 8. 2022.).
2. URL: <https://gospodarski.hr/rubrike/ostalo/biostimulatori-na-bazi-huminskih-kiselina/> (30. 8. 2022.).
3. *C. Van Rensburg, S. Malfeld, J. Decker*, Topical application of oxiFulvic acid suppresses the cutaneous immune response in mice, *Drug Dev Res.* **53** (2001) 29-32.
4. *I. Thornton*, Metals in the Global Environment-Facts and Misconceptions, ICME, Ottawa, 1995, str. 44, 51.
5. URL: [https://hmn.wiki/bs/Heavy_metal_\(chemistry\)](https://hmn.wiki/bs/Heavy_metal_(chemistry)) (30. 8. 2022.).
6. *J. Siegmund*, Primary Lead Production, A Survey of Existing Smelters, RSR, Technologies Inc., USA, 2003, str. 13.
7. *Z. Lenhard*, Metalurgija obojenih metala I, Sveučilište u Zagrebu Metalurški fakultet, Sisak, (2008), str. 20, 22, 43.
8. *I. Filipović*, Olovo, cink i srebro, Sveučilište u Zagrebu Rudarsko-geološko-naftni fakultet, Zagreb, 2012, str. 10-11.
9. URL: <https://wikihrr.top/wiki/Lead> (1. 9. 2022.).
10. *G. Blanchard, M. Maunaye, G. Martian*, Removal of heavy metals from waters by means of natural zeolites, *Water Res.* **18** (1984) 1501-1507.
11. *M. Ugrina*, Kemijska modifikacija prirodnog zeolita klinoptilolita – analiza ravnoteže kinetike vezivanja kadmija i cinka iz vodenih otopina, Doktorski rad, Kemijsko-tehnološki fakultet u Splitu (2014), str. 12.
12. *M. Rožić, Z. Bolanča, Š. Cerjan-Stefanović*, Prirodni zeoliti i mogućnost njihove primjene u kontroli polutanata grafičke industrije, *Kem. u ind.* **53** (2004) 449-458.
13. URL: <https://www.facebook.com/mineralpromet.hr/photos/a.290222164480295/1828017170700779/> (1. 9. 2022.).
14. *R. C. Deka*, Acidity in zeolites and their characterization by different spectroscopic methods, *Indian J. Chem. Technol.* **5** (1998) 109-203.
15. URL: <https://zeolit.rs/zeolit-klinoptilolit/> (1. 9. 2022.).

16. *M. R. Luo, G. Cui, B. Rigg*, The Development of the CIE 2000 Colour Difference Formula: CIEDE2000, UK, Colour & Imaging Institute, University of Derby, **26** (5), (2001) 340-350.
17. URL: <https://hr.sawakinome.com/articles/science--nature/difference-between-humic-acid-and-fulvic-acid-2.html> (30. 8. 2022.).
18. *M. Hideko, Y. Parida, H. Junkyu, O. Masuo, S. Hideyuki, I. Hiroko*, Properties of Fulvic Acid Extracted from Excess Sludge and Its Inhibiting Effect on β -Hexosaminidase Release, *Bioscience, Biotechnol. and Biochem.* **73** (10) (2009) 2210-2216.
19. URL: <https://kokoteno.hr/product/fertireg/> (2. 9. 2022.)
20. URL: <https://agroexpert.hr/fertireg/> (2. 9. 2022.)
21. *R. D. Beaty, J. D. Kerber*, Concepts, Instrumentation and Techniques in Atomic Absorption Spectrophotometry, USA, Norwalk, (1993).