

# Vežanje iona cinka na zeolitu u prisustvu otopine Humistar r razliĉitih koncentracija i pH vrijednosti

---

**Zorić, Antonija**

**Master's thesis / Diplomski 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:167:768887>

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

*Download date / Datum preuzimanja:* **2024-07-26**

*Repository / Repozitorij:*

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



UNIVERSITY OF SPLIT



**SVEUČILIŠTE U SPLITU  
KEMIJSKO-TEHNOLOŠKI FAKULTET**

**VEZANJE IONA CINKA NA ZEOLITU U PRISUSTVU OTOPINE  
HUMISTAR® RAZLIČITIH KONCENTRACIJA I pH  
VRIJEDNOSTI**

**DIPLOMSKI RAD**

**Antonija Zorić**

**Matični broj: 308**

**Split, listopad 2022.**



**SVEUČILIŠTE U SPLITU**  
**KEMIJSKO-TEHNOLOŠKI FAKULTET**  
**DIPLOMSKI STUDIJ KEMIJSKA TEHNOLOGIJA**  
**ZAŠTITA OKOLIŠA**

**VEZANJE IONA CINKA NA ZEOLITU U PRISUSTVU OTOPINE**  
**HUMISTAR® RAZLIČITIH KONCENTRACIJA I pH**  
**VRIJEDNOSTI**

**DIPLOMSKI RAD**

**ANTONIJA ZORIĆ**

**Matični broj: 308**

**Split, listopad 2022.**

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

**BINDING OF ZINC IONS ONTO ZEOLITE IN THE PRESENCE OF  
HUMISTAR<sup>®</sup> SOLUTION OF DIFFERENT CONCENTRATIONS  
AND pH VALUES**

**DIPLOMA THESIS**

**ANTONIJA ZORIĆ**

**Parent number: 308**

**Split, October 2022**

Sveučilište u Splitu  
Kemijско-tehnološki fakultet  
Diplomski studij, Kemijсka tehnologija - Zaštita okoliša

**Znanstveno područje:** tehničke znanosti

**Znanstveno polje:** kemijско inženjerstvo

**Tema rada:** je prihvaćena na 25. sjednici Fakultetskog vijeća Kemijско-tehnološkog fakulteta u Splitu održanoj 25. ožujka 2022.

**Mentor:** prof. dr. sc. Marina Trgo

**VEZANJE IONA CINKA NA ZEOLITU U PRISUSTVU OTOPINE HUMISTAR® RAZLIČITIH KONCENTRACIJA I pH VRIJEDNOSTI**

Antonija Zorić, 308

**Sažetak:**

U ovome radu ispitano je vezanje iona cinka na prirodnom zeolitu klinoptolitu u prisutnosti otopine Humistar® različitih početnih koncentracija i pH vrijednosti. Humistar® je komercijalni naziv za proizvod tvrtke Trade Corporation International S.A. koji ima veliki udio huminskih kiselina i organskih spojeva te simulira organske tvari koje se prirodno nalaze u tlu. Ispitivanje ponašanja cinkovih iona u otopini huminske kiseline ne ukazuje na formiranje metalno-organskih kompleksa i ne dolazi do taloženja cinkovog hidroksida. Dodatak Humistar® preparata ne utječe značajno na stupanj vezanja i količinu vezanog cinka po gramu zeolita. Rezultati pokazuju blago povećanje uklanjanja u kiselom mediju u odnosu na kontrolnu otopinu.

**Ključne riječi:** cink, huminske tvari, teški metali, Humistar®

**Rad sadrži:** 33 stranica, 19 slika, 8 tablica, 29 literaturnih referenci.

**Jezik izvornika:** hrvatski

**Sastav povjerenstva za obranu:**

1. Doc. dr. sc. Ivona Nuić - predsjednik
2. Izv. prof. dr. sc. Ivana Smoljko - član
3. Prof. dr. sc. Marina Trgo - član - mentor

**Datum obrane:** 27. listopada 2022.

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

## BASIC DOCUMENTATION CARD

DIPLOMA THESIS

University of Split  
Faculty of Chemistry and Technology in Split  
Graduate Study of Chemical Technology - 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<sup>th</sup> held on March 25<sup>th</sup>, 2022

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

### **BINDING OF ZINC IONS ONTO ZEOLITE IN THE PRESENCE OF HUMISTAR<sup>®</sup> SOLUTION OF DIFFERENT CONCENTRATIONS AND pH VALUES**

Antonija Zorić, 308

#### **Abstract:**

In this work, the binding of zinc ions on the natural zeolite clinoptolite in the presence of Humistar<sup>®</sup> solutions of different initial concentrations and pH values have been examined. Humistar<sup>®</sup> is a commercial name for a product of Trade Corporation International S.A. which has a large content of humic acids and organic compounds and simulates organic substances naturally present in the soil. Examination of the behavior of zinc ions in the humic acid solution does not indicate the formation of metal-organic complexes and precipitation of zinc in form of zinc hydroxide. The binding of zinc ions on zeolite in Humistar<sup>®</sup> solutions indicates that the addition of Humistar<sup>®</sup> does not significantly affect removal efficiency and the amount of zinc bound per gram of zeolite. Overall removal of zinc ions is slightly increased in the acidic medium.

**Keywords:** zinc, humic substances, heavy metals, Humistar<sup>®</sup>

**Thesis contains:** 33 pages, 19 figures, 8 tables, 29 references

**Original in:** Croatian

#### **Defence committee:**

1. Ph. D. Ivona Nuić, assistant prof. - chair person
2. Ph. D. Ivana Smoljko, associate prof. - member
3. Ph. D. Marina Trgo, full prof. - member supervisor

**Defence date:** 27<sup>th</sup> October 2022

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

*Diplomski rad je izrađen u Zavodu za inženjerstvo okoliša, Kemijsko-tehnološkog fakulteta u Splitu pod mentorstvom prof. dr. sc. Marine Trgo u razdoblju od svibnja 2021. do listopada 2022. godine.*



## *ZAHVALA*

*Zahvaljujem se svojoj mentorici prof. dr. sc. Marini Trgo na stručnoj pomoći ,  
strpljenju i prenesenom znanju prilikom izrade ovog rada.*

*Također se zahvaljujem svim profesorima i asistentima Kemijsko-tehnološkog fakulteta  
na prenesenom znanju i vještinama.*

*Najveća hvala mojoj obitelji i prijateljima na podršci tijekom studiranja.*

*Antonija Zorić*

## ZADATAK DIPLOMSKOG RADA

1. Pripremiti otopinu iona cinka koncentracije 8 mmol/L.
2. Ispitati kompleksiranje iona cinka u otopini huminske kiseline.
3. Ispitati vezanje iona cinka na zeolitu u vodenim otopinama različitih početnih koncentracija uz 3%-tnu vodenu otopinu preparata Humistar<sup>®</sup> pri pH vrijednostima u rasponu približno 6 - 8.
4. Ispitati vezanje iona cinka na zeolitu u vodenim otopinama različitih početnih koncentracija uz 0,06%-tnu vodenu otopinu preparata Humistar<sup>®</sup> pri pH vrijednostima u rasponu približno 6 - 8.
5. Na temelju dobivenih rezultata i usporedbe s rezultatima vezanja iona cinka na zeolitu bez dodatka otopine Humistar<sup>®</sup> izvesti najvažnije zaključke.

## SAŽETAK

U ovom radu ispitano je vezanje iona cinka na prirodnom zeolitu klinoptolitu u prisutnosti otopine Humistar<sup>®</sup> različite početne koncentracije i pH vrijednosti. Humistar<sup>®</sup> je komercijalni naziv za proizvod tvrtke Trade Corporation International S.A. koji ima veliki udio huminskih kiselina i organskih spojeva te simulira organske tvari koje se nalaze u tlu. Ispitivanje ponašanja cinkovih iona u otopini huminske kiseline ne ukazuje na formiranje metalno-organskih kompleksa i ne dolazi do taloženja cinkovog hidroksida. Vezanjem iona cinka na zeolitu u otopinama huminske kiseline ukazuje da dodatak Humistar<sup>®</sup> ne utječe značajno na stupanj vezanja i količinu vezanog cinka po gramu zeolita. Rezultati uklanjanja pokazuju blago povećanje u kiselom mediju u odnosu na kontrolnu otopinu.

**Ključna riječ:** cink, huminske tvari, teški metali, Humistar<sup>®</sup>

## **SUMMARY**

In this work, the binding of zinc ions on the natural zeolite clinoptolite in the presence of Humistar<sup>®</sup> solutions of different initial concentrations and pH values have been examined. Humistar<sup>®</sup> is a commercial name for a product of Trade Corporation International S.A. which has a large content of humic acids and organic compounds and simulates organic substances naturally present in the soil. Examination of the behavior of zinc ions in the humic acid solution does not indicate the formation of metal-organic complexes and precipitation of zinc in form of zinc hydroxide. The binding of zinc ions on zeolite in Humistar<sup>®</sup> solutions indicates that the addition of Humistar<sup>®</sup> does not significantly affect removal efficiency and the amount of zinc bound per gram of zeolite. Overall removal of zinc ions is slightly increased in the acidic medium.

**Keywords:** zinc, humic substances, heavy metals, Humistar<sup>®</sup>

# SADRŽAJ

<b>UVOD</b> .....	1
<b>1. OPĆI DIO</b> .....	2
<b>1.1. Teški metali</b> .....	3
<b>1.1.1. Teški metali u okolišu</b> .....	3
<b>1.1.2. Cink i njegov utjecaj na ljudsko zdravlje i okoliš</b> .....	4
<b>1.2. Zeoliti i njihova svojstva</b> .....	6
<b>1.2.1. Struktura zeolita</b> .....	7
<b>1.2.2. Klinoptilolit</b> .....	8
<b>1.3. Huminska kiselina</b> .....	9
<b>1.3.1. Humistar®</b> .....	11
<b>1.4. Metode uklanjanja teških metala</b> .....	11
<b>2. EKSPERIMENTALNI DIO</b> .....	13
<b>2.1. Priprava početne otopine cinka</b> .....	14
<b>2.4. Priprava otopine Humistar®</b> .....	16
<b>2.5. Ispitivanje kompleksiranja iona cinka u otopini huminske kiseline</b> .....	17
<b>2.6. Ispitivanje vezanja cinka na zeolitu uz otopinu huminske kiseline</b> .....	18
<b>2.7. Atomska apsorpcijska spektrofotometrija</b> .....	19
<b>3. OBRADA REZULTATA I RASPRAVA</b> .....	22
<b>3.1. Određivanje koncentracije cinkovih iona u početnoj otopini metodom kompleksometrijske titracije</b> .....	23
<b>3.2. Ispitivanje mogućeg formiranja kompleksa iona cinka u otopini huminske kiseline</b> .....	23
<b>4. ZAKLJUČAK</b> .....	29
<b>5. LITERATURA</b> .....	31

# UVOD

Gospodarski razvoj i globalizacija su značajno utjecali na opterećenje okoliša i onečišćenje biosfere (voda, tlo i zrak). Od mnogobrojnih štetnih tvari koji opterećuju biosferu, teški metali su jedni od najvećih zbog svoje toksične prirode<sup>1</sup>. Najveći izvor teških metala u okolišu su industrijske otpadne vode koje se često ispuštaju bez odgovarajuće obrade. Metoda koja se sve više koristi za uklanjanje teških metala iz otpadnih voda je adsorpcija. Adsorpcija predstavlja vezanje otopljene tvari na površinu krute tvari (adsorbent). Zbog reverzibilnosti i mogućnosti desorpcije, danas se ova metoda smatra učinkovitom i ekonomičnom u usporedbi sa drugim postupcima obrade<sup>2</sup>. Kao adsorbenti se koriste prirodni materijali – zeoliti jer su jeftini, učinkoviti i ekološki prihvatljivi. Klinoptilolit je naziv za najrašireniji prirodni zeolit koji se nalazi u sedimentnim stijenama vulkanskog porijekla, a pored udjela klinoptilolita od 60 do 70 %, sadrži i nečistoće feldspate, gline, staklo i kvarc<sup>3,4</sup>.

Vode onečišćene teškim metalima ispuštanjem u okoliš dolaze u kontakt sa različitim organskim tvarima koje su produkt razgradnje biljaka i životinja. Jedna od takvih organskih tvari je huminska kiselina. Ova kompleksna makromolekula može vezati teške metale te s njima stvarati jake komplekse kiselina i metala<sup>5-7</sup>.

Cilj ovog istraživanja je ispitivanje uklanjanja iona cinka na zeolitu u prisustvu otopine Humistar<sup>®</sup> različitih početnih koncentracija koncentracija i pH vrijednosti. U ovom radu korišten je prirodni zeolit klinoptilolit te Humistar<sup>®</sup> preparat, s visokom količinom huminskih kiselina i drugih organskih spojeva, u svrhu simulacije organske tvari u tlu.

## **1. OPĆI DIO**

## 1.1. Teški metali

Za definiranje teških metala uzimani su različiti kriteriji<sup>8</sup>. Najčešće se teški metali definiraju njihovom relativnom gustoćom. Bjerrum u "teške metale" svrstava one metale s gustoćom većom od  $7 \text{ g/cm}^3$ . Godine 1964. urednici Međunarodne enciklopedije kemijske znanosti i 1987. urednici Grant and Hack's Chemical Dictionary su u skupinu teških metala uključili one s gustoćom većom od  $4 \text{ g/cm}^3$ . Nešto kasnije, Parker, Lozet i Morris odabrali gustoću "veću od  $5 \text{ g/cm}^3$ ". Međutim, Streit je upotrijebio gustoću od  $4,5 \text{ g/cm}^3$ , a Thornton je odabrao  $6 \text{ g/cm}^3$  kao referentnu točku<sup>8-10</sup>.

Uz relativnu gustoću, kriterij kojim se određuje pripadnost nekog elementa teškim metalima može biti i atomski broj ili atomska masa. No, i prema tim kriterijima definicije teških metala se razlikuju. Neki izvori u skupinu teških metala ubrajaju elemente atomske mase 23 ili iznad 40, ili elemente čiji je atomski broj veći od 20. Različite definicije teških metala dovele su do toga da je teško odrediti koji elementi pripadaju teškim metalima pa se u tu skupinu većinom ubrajaju elementi povezani sa toksičnošću<sup>9,10</sup>. Međunarodna unija za čistu i primijenjenu kemiju savjetuje upotrebu izraza „kontaminacija metalom“.

Teški metali se dijele na esencijalne i neesencijalne. Esencijalni (Cu, Fe, Co, Mn, Ni, i Zn) su potrebni za normalan funkciju živog organizama, dok neesencijalni (As, Cd, Pb, Hg i Se) nemaju nijednu poznatu ulogu u pravilnom obavljanju procesa u živom organizmu<sup>9,10</sup>.

U današnje vrijeme raste interes za razumijevanje važnosti i štetnosti teških metala za živi svijet.

### 1.1.1. Teški metali u okolišu

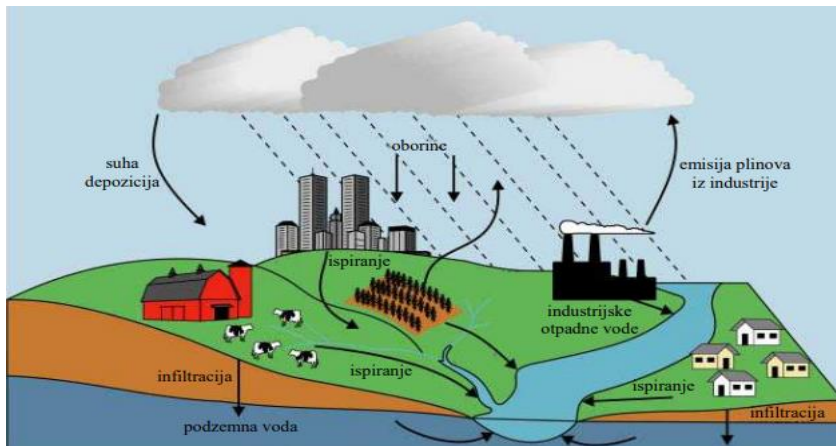
U prirodu teški metali dospijevaju prirodnim i antropogenim putem. Prirodni izvori teških metala su stijene i geološki materijali, vulkanska aktivnost, šumski požari i erozija tla. Najveći utjecaj na klimu, okoliš i zdravlje ljudi ima vulkanska aktivnost<sup>1</sup>.

Što se tiče antropogenih unosa teških metala, najveću ulogu ima proizvodnja goriva i energije, rudarstvo, metalurgija, sagorjevanje goriva, korozija, obrada otpada, poljoprivreda (mineralna i organska gnojiva, pesticidi, poboljšivači tla i dr.)<sup>1</sup>.



Teški metali koji dopijaju u okoliš kreću se vodom, zrakom ili prodiru u dublje slojeve tla i podzemne vode<sup>1</sup>.

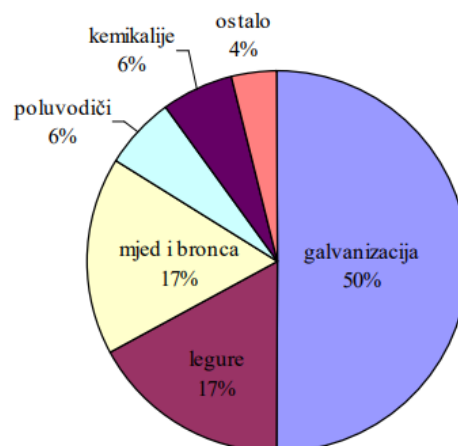
Na taj način utječu na hidrosferu, litosferu i atmosferu. Kada teški metali dopijaju u tlo ne razgrađuju se biološki i mikrobiološki. Tako ulaze u lance ishrane preko biljaka i životinja koje konzumiraju te biljke, tj. teški metali se bioakumuliraju<sup>9</sup>. Na slici 1.1. je prikazano kako teški metali dopijevaju u vode i tlo prirodnim i antropogenim putem.



Slika 1.1. Izvori teških metala u okolišu<sup>12</sup>.

### 1.1.2. Cink i njegov utjecaj na ljudsko zdravlje i okoliš

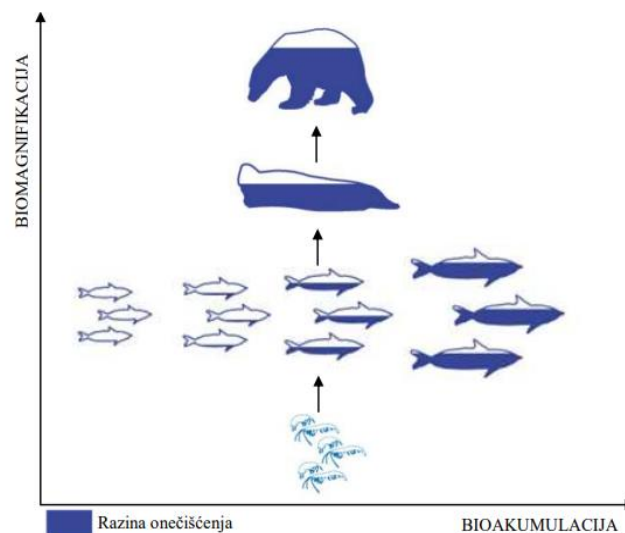
Cink je treći metal (iza aluminija i bakra) po količini proizvedenoj u svijetu. Nalazi primjenu u građevinarstvu, metalurgiji i elektrotehnici. Koristi se za sprječavanje korozije (za pocinčavanje), u proizvodnji legura, u katodnoj zaštiti, za izradu galvanskih članaka i u proizvodnji bojila<sup>12,13</sup>. Ruda iz koje se dobiva cink naziva se cinkov sulfid. Na slici 1.2. prikazana je primjena cinka u različitim industrijama.



Slika 1.2. Primjena cinka u različitim industrijama<sup>12</sup>.

Pri visokim koncentracijama cink je toksičan, dok je pri niskim koncentracijama esencijalan element. Nalazi se u svim dijelovima organizma, ulazi u sastav više od 300 enzima i utječe na hormone i diobu stanica. Količina cinka u ljudskom organizmu kreće se od 1,4 do 2,3 g, a njegov nedostatak predstavlja veliki zdravstveni problem. Nedostatak cinka slabi imunitet te utječe na fizički i intelektualni razvoj djece<sup>14</sup>. U ekstremnim slučajevima nedostatak cinka utječe na rast i razvoj dojenčadi i djece, spolnu zrelost, sniženi stupanj zgrušavanja krvi i zacjeljivanje rana. Povećana koncentracija cinka u ljudskom organizmu dovodi do disbalansa mineralnog sastava organizma. Simptomi trovanja cinkom su probavne tegobe, znojenje, drhtavica, bolovi u mišićima i umor<sup>14</sup>.

U prirodu dospijeva otapanjem, adsorpcijom i taloženjem. U atmosferi se zadržava nekoliko tjedana, u hidrosferi mjesecima i godinama, dok se u litosferi može zadržati stotinama godina. Dolazi do njegove bioakumulacije i biomagnifikacije. Bioakumulacija predstavlja proces nakupljanja tvari iz okoliša u organizmima živih bića koji pripadaju istom lancu ishrane, a biomagnifikacija je proces porasta koncentracije određene tvari u organizmima kroz hranidbeni lanac<sup>12</sup>. Na slici 1.3. prikazani su procesi bioakumulacije i biomagnifikacije.



Slika 1.3. Primjer bioakumulacije i biomagnifikacije metala u tkivu organizama<sup>12</sup>.

## 1.2. Zeoliti i njihova svojstva

Zeoliti su alumosilikatna skupina minerala koji se nalaze u prirodi u velikim količinama. Prvi prirodni zeolitni mineral bio je stilbit, a otkriven je 1756. godine zahvaljujući švedskom mineralogu po imenu Freiherr Axel Fredrick Cronstedt<sup>3</sup>. Nakon 1950. pokazalo se da zeoliti čine više od 90 % mnogih sedimentnih stijena vulkanskog porijekla. Prirodni zeoliti su stijenski, mikroporozni silikatni minerali. Nastaju kondenzacijom plinova i para koje se nakon vulkanskih erupcija talože kao vulkanske stijene<sup>15</sup>. Interes za zeolite povezan je sa razvojem nuklearne industrije i potrebe za pronalaskom odgovarajućih ionskih izmjenjivača koji bi se koristili za obradu voda onečišćenih radionuklidima<sup>3</sup>. Od 50 dosad pronađenih prirodnih zeolita, samo njih šest je prisutno u većim količinama, a to su: klinoptilolit, erionit, habazit, mordenit, hojlandit i filipsit<sup>3</sup>. Prvi sintetički zeolit proizveden je 1930-tih, ali je značajnija upotreba započela 30-tak godina nakon kada su se zeoliti počeli koristiti kao katalizatori<sup>16</sup>. Zbog izvrsnih adsorpcijskih i izmjenjivačkih svojstava, zeoliti se primjenjuju za uklanjanje teških metala iz otpadnih voda.

Nalazišta prirodnih zeolita su površinski kopovi koji zbog svoje ekonomičnosti i jednostavnosti iskopa postaju sve zanimljiviji za komercijalnu primjenu (slika 1.4.)<sup>3,17</sup>.

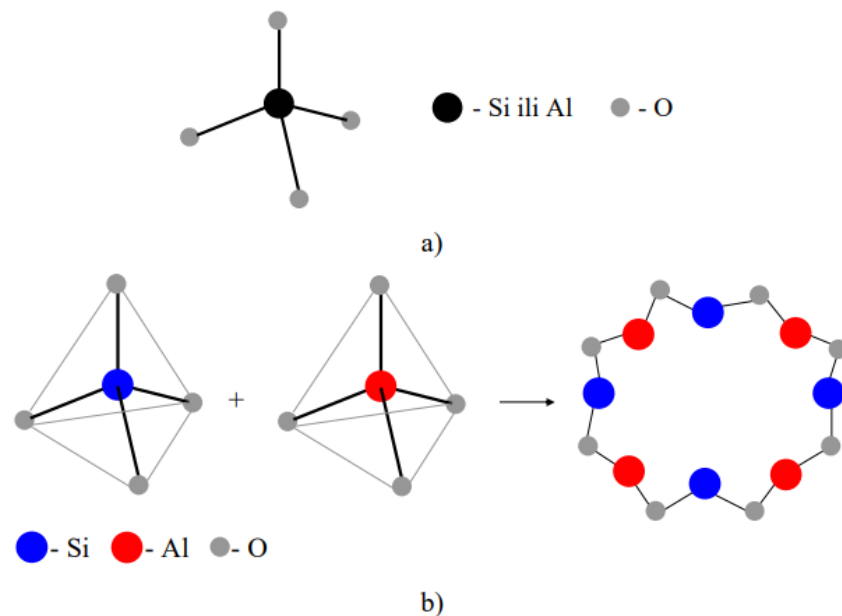


Slika 1.4. a) St. Cloud rudnik klinoptilolita, New Mexico i b) površinski kop klinoptilolita<sup>17</sup>.

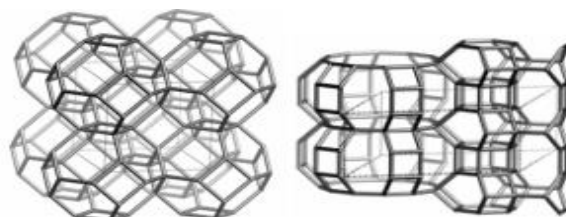
### 1.2.1. Struktura zeolita

Zeoliti su hidratizirani alumosilikati, prostorno-mrežaste strukture sastavljene od  $[\text{SiO}_4]^{4-}$  i  $[\text{AlO}_4]^{5-}$  tetraedara spojenih preko zajedničkih atoma kisika<sup>3</sup>. U strukturnu rešetku ugrađuju se hidratizirani alkalijski i zemnoalkalijski kationi radi neutralizacije negativnog naboja u  $[\text{AlO}_4]^{5-}$  tetraedru. Kationi ulaze u šupljine i kanale gdje pokazuju dosta veliku pokretljivost.

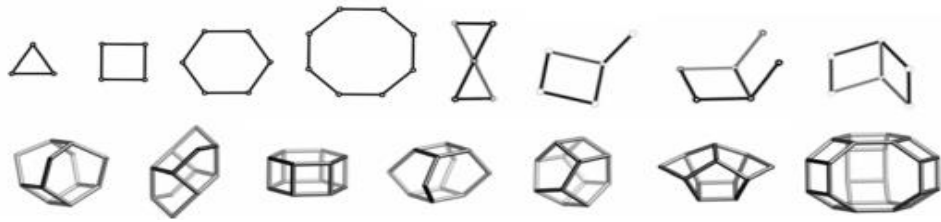
Primarne strukturne jedinice,  $[\text{SiO}_4]^{4-}$  i  $[\text{AlO}_4]^{5-}$  tetraedri, međusobnim povezivanjem stvaraju sekundarne i tercijarne strukturne jedinice čijom kombinacijom nastaju trodimenzionalne strukture zeolita (slike 1.5. - 1.7.)<sup>3,4</sup>.



Slika 1.5. a) Primarna strukturna jedinica zeolita. b) Shematski prikaz međusobnog povezivanja primarnih strukturnih jedinica<sup>12</sup>.



Slika 1.6. Sekundarne i tercijarne strukturne jedinice zeolita<sup>12</sup>.

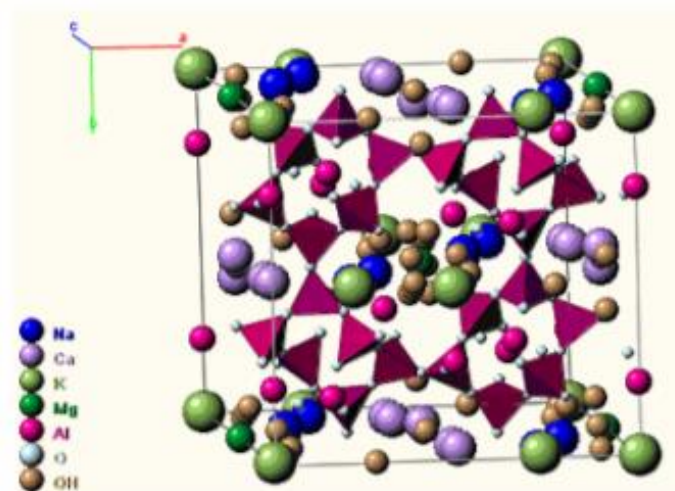


Slika 1.7. Prostorne strukture zeolita<sup>12</sup>.

Struktura zeolita razlikuje se od ostalih alumosilikata i drugih kristalnih materijala u postojanju strukturnih šupljina međusobno povezanih kanalima određenog oblika i veličine. Raspodjela, oblik i veličina pora, šupljina i kanala kao i njihovi međusobni odnosi su konstantni i točno definirani kao strukturni parametri određenog tipa zeolita<sup>19</sup>. Kao specifičnost strukture zeolita ističe se „zeolitna voda“. U uvjetima povišene temperature ili tlaka vrlo lako nastaje proces dehidracije kao i hidratacije kada se zeolit nalazi u kontaktu s vodom ili vodenim otopinama<sup>4</sup>.

### 1.2.2. Klinoptilolit

Klinoptilolit je najkorišteniji i najrasprostranjeniji prirodni zeolit koji se u najvećim količinama pronalazi u sedimentnim stijenama vulkanskog porijekla<sup>3,12</sup>. Stijene bogate klinoptilolitom u svom sastavu osim klinoptilolita (60-70 %), sadrže i nečistoće feldspate, gline, staklo i kvarc. Na slici 1.8. prikazana je prostorna struktura klinoptilolita.

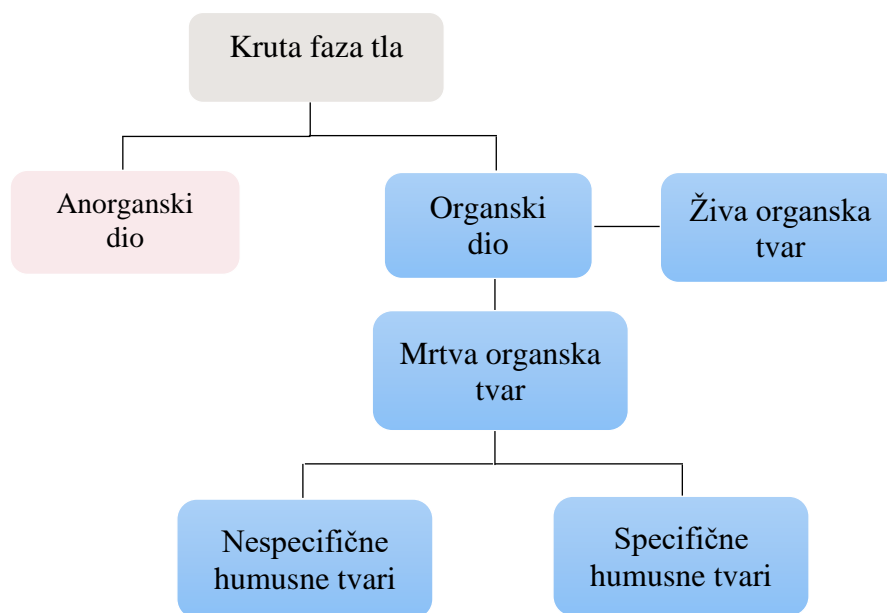


Slika 1.8. Prostorna struktura klinoptilolita<sup>12</sup>.

Kristalne struktura je negativno nabijena zbog izomorfne zamjene  $\text{Si}^{4+}$  s  $\text{Al}^{3+}$ , pa se naboj kompenzira se izmjenjivim hidratiziranim alkalijskim i zemnoalkalijskim kationima ( $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{Ca}^{2+}$  i  $\text{Mg}^{2+}$ ) koji su smješteni u kanale i šupljine strukture zeolita. Ovi izmjenjivi kationi su pokretljivi i omogućuju primjenu zeolita kao ionskih izmjenjivača<sup>12</sup>. Sadržaj izmjenjivih kationa ( $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{Ca}^{2+}$  i  $\text{Mg}^{2+}$ ) kao i Si/Al omjer može se mijenjati ovisno o nalazištu minerala. Klinoptilolit je toplinski stabilan iznad  $500\text{ }^\circ\text{C}$ <sup>12</sup>.

### 1.3. Huminska kiselina

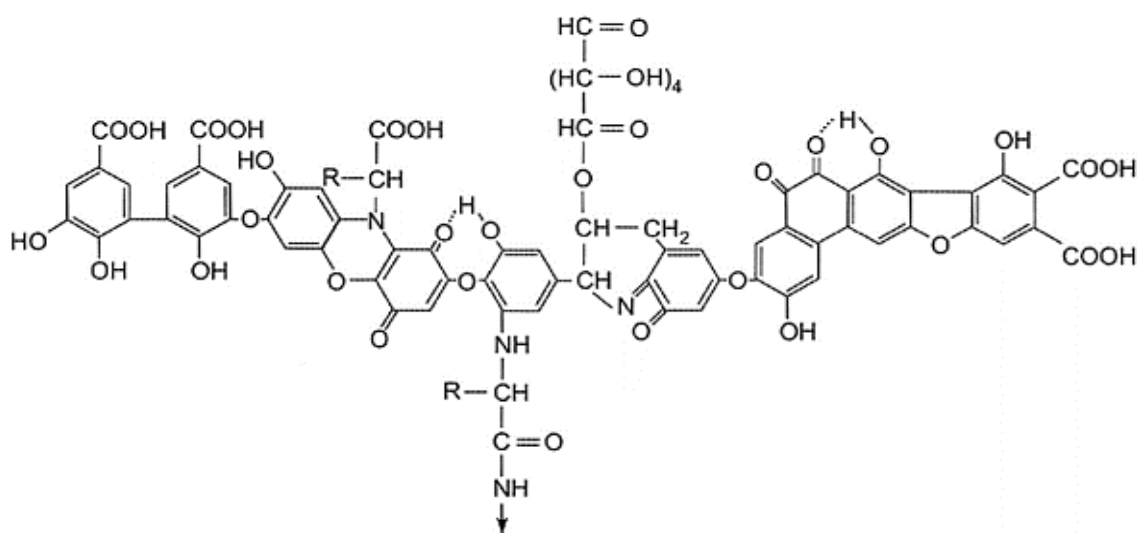
Kruta faza tla sastavljena je od anorganskog (mineralne tvari poput stijena) i organskog dijela, dok se tekuća faza sastoji ponajviše od vode u kojoj su otopljene ili koloidno raspršene organske i anorganske tvari. Organska tvar se sastoji od žive i mrtve organske tvari<sup>5</sup>. Huminska kiselina pripada mrtvoj organskoj tvari. Na slici 1.9. prikazana je podjela krute faze tla.



Slika 1.9. Podjela krute faze tla<sup>5</sup>.

Živu organsku tvar čine biljke i životinje, dok mrtvu organsku tvar čine biljni i životinjski ostaci u tlu. Oni su podložni razgradnji (fizikalnoj, kemijskoj i mikrobiološkoj) te u procesu tvorbe nastaje humus. Bjelančevine, aminokiseline, lignini, smole, ugljikohidrati, vitamini, antibiotici, poliuronske kiseline, aminosaharidi i polifenoli ubrajaju se u humusne nespecifične tvari. Čine 10-15 % humusnih tvari<sup>5</sup>.

Specifične humusne tvari se smatraju humusom, čine veći dio tj. 80-90 % huminskih tvari, a nastaju humifikacijom. Humifikacija je biokemijski i mikrobiološki proces truljenja i stvaranja humusa u prirodi. U specifične humusne tvari se zbrajaju huminske kiseline, fulvo kiseline i humini. Podjela je zasnovana na topljivosti, gdje su kiseline topljive u vodenim otopinama, dok su humini topljivi samo u organskim otopinama. Huminska kiselina je mješoviti kompleks različitih kiselina, a sadrže felotane i karboksilne skupine, za razliku od fulvo kiseline ima veliku molekularnu masu, zbog čega se može apsorbirati u korijen biljke<sup>5,18-20</sup>. Predstavlja frakcije tla koje se lako ekstrahiraju lužinama, a talože se u kiselom mediju<sup>5</sup>. Na slici 1.10. prikazana je molekularna struktura huminske kiseline



Slika 1.10. Molekularna struktura huminske kiseline<sup>5,19</sup>.

Soli huminskih kiselina sa dvovalentnim i trovalentnim kationima su teško topljive, ne ispiru se i nalaze se u tlu u obliku gela. Imaju povoljno djelovanje na tlo, sorbiraju vodu, adsorbiraju i izmjenjuju ione, sadrže antibiotike i stimulatore rasta i tako utječu na plodnost tla<sup>5,18-20</sup>. U tablici 1.1. prikazani su elementi koji se nalaze u huminskoj kiselini i njihovi maseni udjeli.

Tablica 1.1. Primjer masenih udjela elemenata koje se nalaze u huminskoj kiselini<sup>5</sup>.

Kemijski element	Ugljik	Kisik	Vodik	Dušik	Ostalo
Mas. udio, %	50-62	31-40	3-6	2-6	1-10



### 1.3.1. Humistar®

Humistar® je trgovački naziv za tekući preparat koji sadrži visoku količinu huminskih i fulvokiselina i prikazan je na slici 1.11. Osim toga u Humistar® sadrži i druge organske tvari kao što su proteini, peptidi, aminokiseline i peptoni. Proizvodi se ekstrakcijom iz leonardita. Humistar® pospješuje intenzivno usvajanje svih oblika hranjiva iz tla, potiče razvoj korisne faune u tlu<sup>21,22</sup>.



Slika 1.11. Humistar® preparat tvrtke Trade Corporation International S.A.

## 1.4. Metode uklanjanja teških metala

Tlo onečišćeno teškim metalima predstavlja veliki problem u okolišu jer ispiranjem takvog tla nastaju procjedne vode onečišćene teškim metalima. Zbog toga je nužno poznavati i primjenjivati različite tehnološke procese uklanjanja onečišćenja tla (remedijacija), kao i metode uklanjanja teških metala iz onečišćenih voda<sup>23,24</sup>.

Remedijacija tla može biti:

- biološka (bioremedijacija, fitoremedijacija, bioventilacija)
- kemijska (poplavlivanje, elektrokemijska, ispiranje, soldifikacija, prirodno slabljenje)
- fizikalna (prekrivanje, miješanje, iskop)
- termalna (spaljivanje, vitrifikacija, solarna razgradnja).

Uobičajene metode uklanjanja teških metala iz industrijskih otpadnih voda su<sup>24</sup>:

- neutralizacija i kemijsko taloženje
- oksidacija/redukcija i kemijsko taloženje
- koagulacija/flokulacija
- adsorpcija i ionska izmjena
- membranske tehnike (mikrofiltracija, ultrafiltracija, nanofiltracija i reverzna osmoza)



- elektrokemijske tehnike (elektrodijaliza, elektrokoagulacija i elektrodepozicija).

Adsorpcija je metoda uklanjanja teških metala iz otpadnih voda koja se danas sve više koristi zbog jednostavnosti i ekonomske isplativosti. Predstavlja vezanje otopljene tvari na površinu krute tvari (adsorbent). Jedna od prednosti adsorpcije je ta što može ukloniti jako male koncentracije teških metala<sup>25</sup>.

## **2. EKSPERIMENTALNI DIO**

Ispitivano je vezanje iona cinka iz vodenih otopina različitih početnih koncentracija na prirodnom zeolitu uz prisustvo otopine Humistar<sup>®</sup> preparata različitih početnih koncentracija i pH vrijednosti.

## 2.1. Priprava početne otopine cinka

Vodena otopina iona cinka pripravljena je otapanjem soli  $Zn(NO_3)_2 \times H_2O$  u ultračistoj vodi. Potrebna masa soli izračunata je prema izrazu (1-2):

$$m[Zn(NO_3)_2 \times H_2O] = c[Zn^{2+}] \cdot M[Zn(NO_3)_2 \times H_2O] \cdot V_{otopine} \quad (1-2)$$

gdje je:

$m[Zn(NO_3)_2 \times H_2O]$  – masa soli, g

$c[Zn^{2+}]$  – koncentracija cinka, mol/L

$M[Zn(NO_3)_2 \times H_2O]$  – molarna masa soli, g/mol

$V_{otopine}$  – volumen otopine, L.

*Primjer proračuna mase soli za zadanu početnu koncentraciju otopine cinka*

$$c[Zn^{2+}] = 8 \text{ mmol/L}$$

$$M[Zn(NO_3)_2 \times H_2O] = 297,49 \text{ g/mol}$$

$$V_{otopine} = 2 \text{ L}$$

---

$$m[Zn(NO_3)_2 \times H_2O] = 8 \cdot 10^{-3} \text{ mol/L} \cdot 297,49 \text{ g/mol} \cdot 2 \text{ L}$$

$$m[Zn(NO_3)_2 \times H_2O] = 4,7550 \text{ g.}$$

## 2.2. Određivanje točne početne koncentracije cinka

Točna početna koncentracija cinkovih iona u pripremljenim otopinama određena je metodom kompleksometrijske titracije na automatskom titratoru (slika 2.1. a), a početna pH vrijednost u vodenim otopinama izmjerena je pomoću pH metra (slika 2.1. b). Početna  $pH_0$  vrijednost pripravljene otopine cinka iznosila je 6,25.

### Kemikalije i pribor:

- Amonijačna vodica
- Pufer otopina
- Indikator eriokrom-crno T
- Čaša, 25 mL
- Pipeta, 2 mL
- Menzura, 100 mL
- Erlenmeyerova tikvica, 250 mL
- Magnetna miješalica
- Otopina EDTA, 0,005 mol/L
- Uređaj za pripremu ultračiste vode
- Automatski titrator „Metrohm 775 Dosimat“
- pH metar „Mettler Toledo“.



a)



b)

Slika 2.1. a) Automatski titrator „Metrohm 775 Dosimat“ ; b) pH-metar „Mettler Toledo“.

**Postupak određivanja koncentracije iona cinka:** Alikvotu 2 mL početne otopine cinka dodano je 100 mL ultračiste vode, 10 mL amonijačne vodice, 10 mL pufer otopine (pH=10) i par kapi indikatora eriokrom-crno T. Otopina je titrirana do plavog obojenja s EDTA iz čijeg je utroška izračunata točna koncentracija cinkovih iona.

Koncentracije cinka određene kompleksometrijski, računaju se na sljedeći način, iz utroška EDTA:

$$c(\text{Zn}^{2+}) = \frac{V(\text{EDTA}) \cdot c(\text{EDTA}) \cdot f(\text{EDTA})}{V_o} \cdot 1000$$

$$\gamma(\text{Zn}^{2+}) = \frac{V(\text{EDTA}) \cdot c(\text{EDTA}) \cdot f(\text{EDTA})}{V_o} \cdot 1000 \cdot M(\text{Zn}^{2+})$$

gdje je:

$c(\text{Zn}^{2+})$  - koncentracija cinka u vodenoj otopini, mmol/L

$\gamma(\text{Zn}^{2+})$  - koncentracija cinka u vodenoj otopini, mg/L

$c(\text{EDTA})$  - koncentracija otopine EDTA, mol/L

$f(\text{EDTA})$  - faktor otopine EDTA

$V(\text{EDTA})$  - utrošak EDTA za titraciju vodene otopine cinka, mL

$V_o$  - volumen uzorka vodene otopine cinka, mL

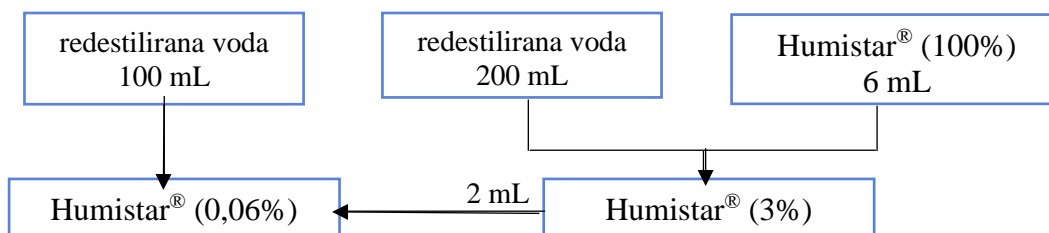
$M(\text{Zn}^{2+})$  - molarna masa cinka, g/mol.

### 2.3. Priprema uzorka prirodnog zeolita

Korišteni zeolit potječe iz nalazišta Vranjska Banja (Srbija) i ima visoki udio klinoptilolita. Uzorak je samljeven i prosijan na veličinu čestica 0,09 - 0,59 mm. Pripremljeni zeolit je ispran, osušen u sušioniku te se za potrebe eksperimenta važe po 1 g i skladišti u staklene posudice s poklopcem.

### 2.4. Priprava otopine Humistar®

U ovom eksperimentu korišten je preparat Humistar® za pripremu otopine koja simulira organske tvari u sustavu otopina cinkovih iona-zeolit. Pripremljene su dvije koncentracije otopine Humistar® (huminske kiseline) različitih početnih koncentracija prema slici 2.2.



Slika 2.2. Shema priprave otopine Humistar®.

Otopina preparata Humistar<sup>®</sup> koncentracije 3 % pripremljena je miješanjem 6 mL Humistar<sup>®</sup> preparata i 200 mL ultračiste vode. Otopina Humistar<sup>®</sup> koncentracije 0,06 % pripremljena je razrjeđenjem 2 mL 3 % - tne otopine s 200 mL redestilirane vode.

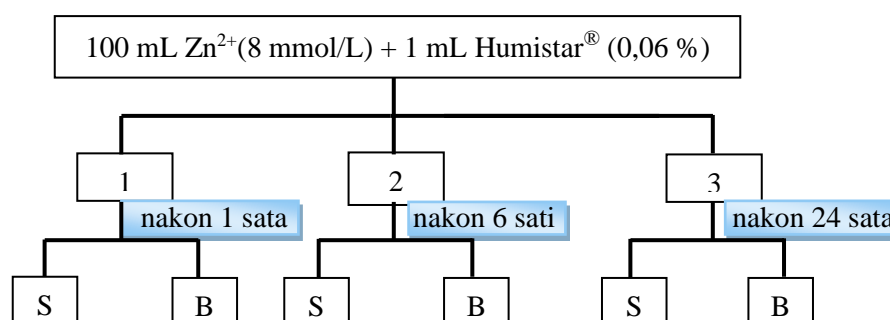
Dobivene otopine huminske kiseline imaju visoke pH vrijednosti koje je nužno smanjiti kako bi se izbjegla precipitacija. Dodatkom par kapi dušične kiseline koncentracije 0,1 M regulira se pH vrijednost huminskih kiselina te su vrijednosti prikazane tablicom 2.1.

Tablica 2.1. Regulacija pH vrijednosti.

Otopina huminske kiseline		
Koncentracija ≈, %	pH <sub>0</sub>	pH
0,06	11,40	7,62
0,06	11,40	5,94
3	11,79	7,32
3	11,79	5,21

## 2.5. Ispitivanje kompleksiranja iona cinka u otopini huminske kiseline

Kako bismo ispitali formiranje metalo-organskih kompleksa cinka u otopini huminske kiseline određuje se koncentracija iona cinka u različitim vremenima kontakta. Isto tako, zbog formiranja pahuljičastog taloga nužno je odrediti koncentraciju cinka u suspenziji i u bistrom dijelu nakon taloženja kako bi se ustanovilo formira li se talog zbog cinka ili organske tvari. Eksperiment je proveden prema shemi na slici 2.3. :



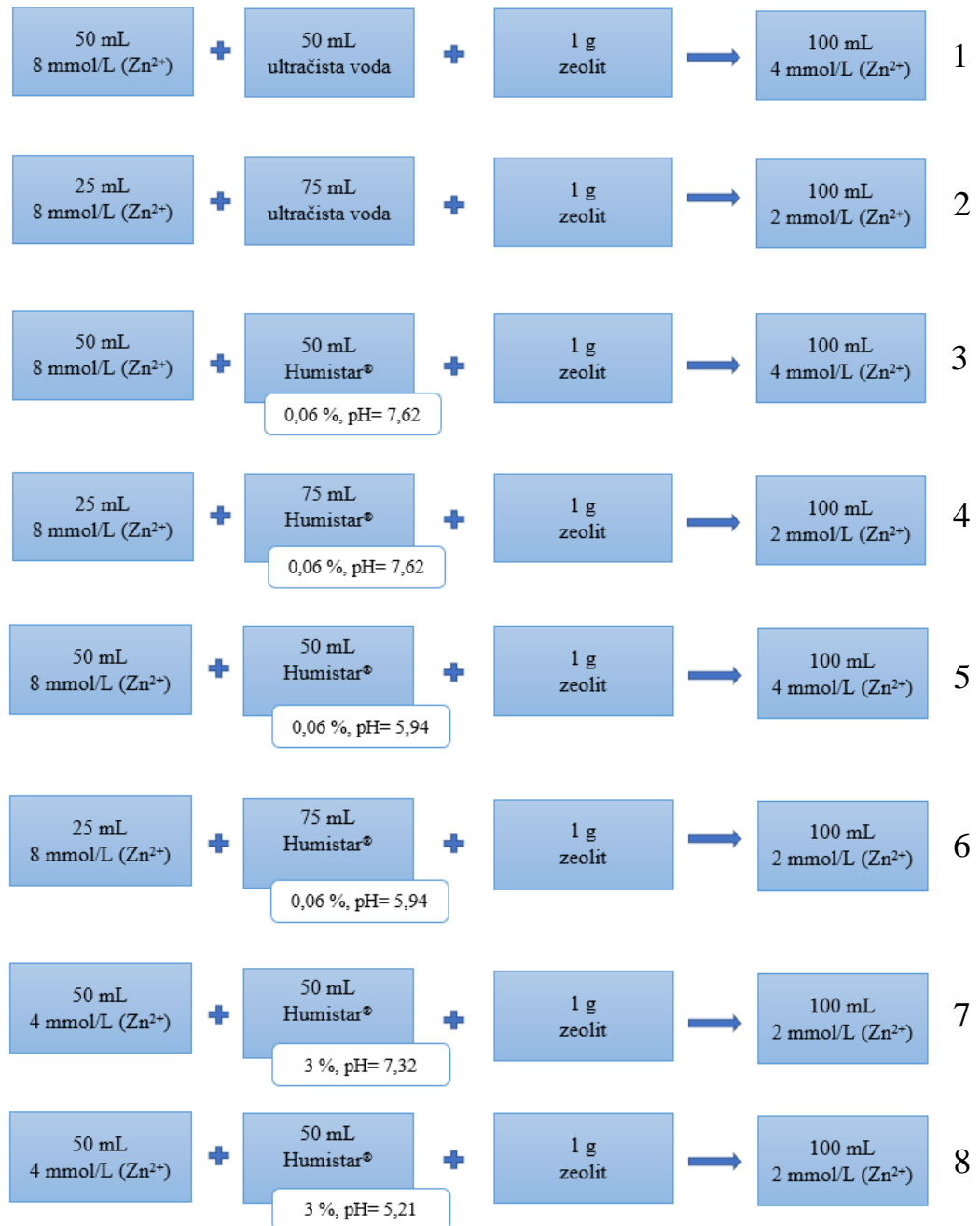
**S - suspenzija, B - bistri dio**

Slika 2.3. Shema određivanja koncentracije cinka u različitim vremenima kontakta.

## 2.6. Ispitivanje vezanja cinka na zeolitu uz otopinu huminske kiseline

Ispitano je vezanje cinka iz otopina različitih početnih koncentracija na zeolitu uz otopinu huminske kiseline. Ovo ispitivanje bi trebalo dati uvid u uspješnost uklanjanja iona cinka na zeolitu u prisutnosti huminske kiseline.

Eksperiment je postavljen prema shemi na slici 2.4., dok je sama izvedba opisana tablicom 2.2.



Slika 2.4. Shema izvedbe vezanja cinka na zeolitu u prisustvu huminske kiseline.

Tablica 2.2. Oznake uzoraka za različite suspenzije cinka i zeolita tijekom vezanja cinka na zeolitu u prisustvu huminske kiseline.

Otopina	Početna otopina cinka		Huminska kiselina			Suspenzija	
	$V(\text{Zn}^{2+})$ , mL	$c(\text{Zn}^{2+})$ , mmol/L	V, mL	Koncentracija, %	pH	$V_s$ , mL	$c_{\text{Zn}^{2+}}$ , mmol/L
1	50	8	-	-	-	100	4
2	25	8	-	-	-	100	2
3	50	8	50	0,06	7,62	100	4
4	25	8	75	0,06	7,62	100	2
5	50	8	50	0,06	5,94	100	4
6	25	8	75	0,06	5,94	100	2
7	50	4	50	3,00	7,32	100	2
8	50	4	50	3,00	5,21	100	2

Pripravljene suspenzije su miješane na tresilici pri sobnoj temperaturi tijekom 24 sata, nakon čega su filtrirane i u filtratu je određena koncentracija cinka kompleksometrijskom titracijom i atomskom apsorpcijskom spektrometrijom. Analizom rezultata u uzorcima oznake 1 i 2 koje predstavljaju sustave bez dodane otopine Humistar® i rezultata u uzorcima od 3 do 8, možemo zaključiti o utjecaju prisustva organskih tvari na uklanjanje cinka iz vodenih otopina na prirodnom zeolitu.

## 2.7. Atomska apsorpcijska spektrofotometrija

Atomska apsorpcijska spektrofotometrija (spektrometrija) je instrumentalna analitička tehnika kojom se kvantificira preko 70 elemenata u vodenim otopinama ili krutim uzorcima. Zasniva se na mjerenju elektromagnetskog zračenja nakon apsorpcije<sup>26,27,29</sup>. Dobiveni emisijski ili apsorpcijski spektri specifični su za određenu tvar. Koristi se u medicini, agrikulturi, geologiji, u analitici lijekova, dodataka prehrani, hrane i pića. Važno je istaknuti kako je atomsku apsorpcijsku spektroskopiju moguće koristiti kao zasebnu tehniku, ali i povezanu s drugim analitičkim tehnikama poput plinske i tekućinske kromatografije.

Atomski apsorpcijski spektrometar (slika 2.8.) je instrument čiji se rad temelji na principu atomske apsorpcijske spektroskopije<sup>26,27</sup>.

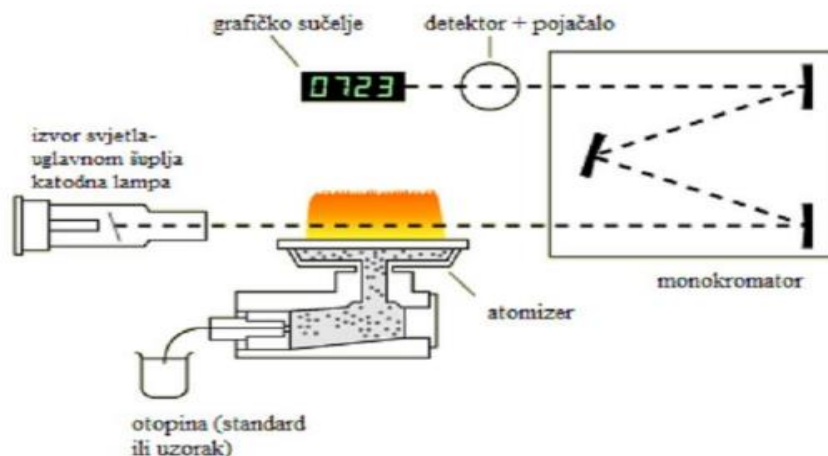




Slika 2.5. Uređaj za atomsku apsorpcijsku spektrometriju Perkin Elmer PinAAcle 900F AAS<sup>28</sup>.

Atomski apsorpcijski spektrometar (AAS) mjeri količinu svjetlosti koja se apsorbira pri nekoj valnoj duljini dok svjetlost prolazi kroz oblak atoma. Zračenje se apsorbira i pobuđuje elektrone iz osnovnog u više energetske stanje. Stupanj apsorpcije je kvantitativna mjera koncentracije atoma u osnovnom stanju.

Na slici 2.6. prikazani su glavni dijelovi AAS: izvor svjetla, plamen (atomizer), monokromator i detektor.



Slika 2.6. Princip rada atomskog apsorpcijskog spektrometra<sup>26</sup>.

Izvor zračenja je najčešće šuplja katodna lampa, a ona emitira zračenje koje je karakteristično za analit koji se određuje. Katodna lampa unutar staklene cijevi sa

inertnim plinom (argon ili neon) sadrži anodu od volframa i katodu od metala koji se analizira. Prolaskom struje kroz katodnu lampu dolazi do kretanja elektrona s katode prema anodi. Elektroni se sudaraju s atomima inertnog plina, on se ionizira i kreće se prema katodi. Izbijajući atome sa površine katode stvara se atomski oblak. Emitirana svjetlost prolazi kroz područje plamena koje sadrži najveći broj slobodnih atoma. Pobuđeni elementi povratkom u osnovno stanje emitiraju linijski spektar koji odgovara njihovoj koncentraciji. Monokromator izolira tj. propušta samo izabranu liniju iz niza karakterističnih linija koje izvor emitira. Na kraju detektor pretvara očitano elektromagnetsko zračenje u električni napon<sup>26,27</sup>.

### **3. OBRADA REZULTATA I RASPRAVA**

### 3.1. Određivanje koncentracije cinkovih iona u početnoj otopini metodom kompleksometrijske titracije

U početnim otopinama iona cinka koncentracije su određene kompleksometrijski. Rezultati dobiveni kompleksometrijskim određivanjem prikazani su u tablici 3.1. te se za izračun koncentracija cinka koriste srednje vrijednosti eksperimentalnih rezultata.

Tablica 3.1. Rezultati kompleksometrijskog određivanja koncentracije iona cinka u pripremljenim otopinama.

Oznaka	pH	V(EDTA), mL	c(Zn <sup>2+</sup> ), mmol/L	c(Zn <sup>2+</sup> ), sred., mmol/L
1	6,25	3,766	9,183	8,980
2	6,25	3,600	8,776	

### 3.2. Ispitivanje mogućeg formiranja kompleksa iona cinka u otopini huminske kiseline

Određivanje koncentracije cinka u prisutnosti otopine Humistar<sup>®</sup> za različita vremena kontakta je prikazano u tablici 3.2.

Tablica 3.2. Rezultati određivanja koncentracije cinka u otopinama cinka i huminske kiseline određene kompleksometrijski.

Oznaka	t, h	pH	V(EDTA), mL		c(Zn <sup>2+</sup> ), mmol/L	γ(Zn <sup>2+</sup> ), mg/L
			Eks.	Sred.		
1B	1	6,82	3,200	3,230	7,877	514,99
			3,260			
1S	1	6,82	3,510	3,526	8,598	562,14
			3,542			
2B	6	7,32	4,228	4,204	10,251	670,21
			4,180			
2S	6	7,32	4,256	4,253	10,371	678,06
			4,250			
3B	24	6,92	3,588	3,545	8,644	565,14
			3,502			
3S	24	6,92	3,626	3,642	8,881	580,64
			3,658			

Kako bi se ispitalo nalazi li se cink u čitavom volumenu suspenzije ili samo u bistrom dijelu suspenzije uspoređuju se koncentracije početne otopine cinka (tablica 3.1.) s koncentracijom u suspenziji (S) i u bistrom dijelu suspenzije (B) prikazani u tablici 3.2. Usporedba koncentracija se provodi izračunavanjem odstupanja izmjerene koncentracije od početne koncentracije prema izrazu (3-1):

$$\alpha = \frac{c_o - c}{c_o} \cdot 100 \quad (3-1)$$

gdje je:

$\alpha$  - udjel smanjenja koncentracije cinka

$c_o$  - početna koncentracija cinka, mmol/L

$c$  - konačna koncentracija cinka, mmol/L.

Tablica 3.3. Usporedba koncentracija i udjela smanjenja cinka određenih u čitavom volumenu te u čistom dijelu suspenzije u otopinama cinka i huminske kiseline.

Oznaka	$t$ , h	$c_o$ , mmol/L	$\gamma_o$ , mg/L	$c(\text{Zn}^{2+})$ , mmol/L	$\gamma(\text{Zn}^{2+})$ , mg/L	$\alpha$ , %
<b>1B</b>	1	8,980	587,11	7,877	514,99	-12,28
<b>1S</b>				8,598	562,14	-4,25
<b>2B</b>	6	8,980	587,11	10,251	670,21	+14,15
<b>2S</b>				10,371	678,06	+15,49
<b>3B</b>	24	8,980	587,11	8,644	565,14	-3,74
<b>3S</b>				8,881	580,64	-1,10

Analizom rezultata u tablici 3.3. može se uočiti da je koncentracija cinka približno ista u bistrom dijelu i u suspenziji što potvrđuje da nastajanje taloga nije posljedica cinkovog hidroksida. Koncentracija cinkovih iona u otopinama Humistar® pokazuje pozitivna ili negativna odstupanja ( $\alpha$ ) u svim otopinama, što se može pripisati utjecaju organskih tvari i obojenja suspenzije na točnost u preciznosti kompleksometrijske titracije.

Može se zaključiti da organska tvar ne djeluje na ione cinka u smislu formiranja cinkovih organskih kompleksa.

### 3.3. Ispitivanje stupnja vezanja iona cinka na zeolitu uz otopinu huminske kiseline

Eksperiment vezanja iona cinka iz otopina različitih početnih koncentracija na zeolitu proveden je u otopinama huminske kiseline različitih koncentracija i pH vrijednosti s ciljem određivanja utjecaja organske tvari na vezanje iona cinka korištenjem prirodnog sorbenta. Na temelju eksperimenta prikazanog na slici 2.3. i podataka u tablici 2.1. te određivanja koncentracije cinkovih iona nakon uravnoteženja na zeolitu dobiveni su rezultati prikazani u tablici 3.4.

Tablica 3.4. Koncentracije iona cinka određene kompleksometrijski i na AAS-u nakon vezanja na zeolitu.

Uzorak	pH	KOMPLEKSOMETRIJSKA TITRACIJA			AAS	
		V(EDTA), mL	c(Zn <sup>2+</sup> ), mmol/L	γ(Zn <sup>2+</sup> ), mg/L	c(Zn <sup>2+</sup> ), mmol/L	γ(Zn <sup>2+</sup> ), mg/L
1	4,81	1,639	3,997	261,3	3,714	242,8
2	4,82	0,900	2,196	143,5	1,726	112,8
3	4,92	1,779	4,338	283,6	3,552	232,2
4	4,99	1,003	2,446	159,9	1,713	112,0
5	4,67	1,808	4,408	288,1	3,665	239,6
6	4,87	0,998	2,432	159,1	1,505	98,4
7	5,32	0,993	2,421	158,3	1,724	112,7
8	5,43	0,934	2,278	148,9	1,549	101,3

Koncentracije cinkovih iona su određene kompleksometrijskom titracijom i atomskom apsorpcijskom spektrometrijom te se može uočiti da postoje značajna odstupanja koja se mogu pripisati utjecaju organske tvari na preciznost i točnost kompleksometrijske titracije. Kao relevantni rezultati za izračun stupnja uklanjanja i količine cinkovih iona vezanih po gramu zeolita se uzimaju koncentracije određene atomskom apsorpcijskom spektrometrijom.

U tablici 3.5. i na slikama 3.1. i 3.2. su prikazani rezultati stupnja uklanjanja cinkovih iona ( $\alpha_{Zn^{2+}}$ ) i količine vezanih cinkovih iona po gramu zeolita ( $q_{Zn^{2+}}$ ), koji su izračunati prema izrazima (3-2) i (3-3)

$$\alpha_{Zn^{2+}} = \frac{c_0 - c}{c_0} \cdot 100 \quad (3-2)$$

gdje je:

- $\alpha_{Zn^{2+}}$  - stupanj uklanjanja cinka, %
- $c_0$  - početna koncentracija cinka, mmol/L
- $c$  - konačna koncentracija cinka, mmol/L.

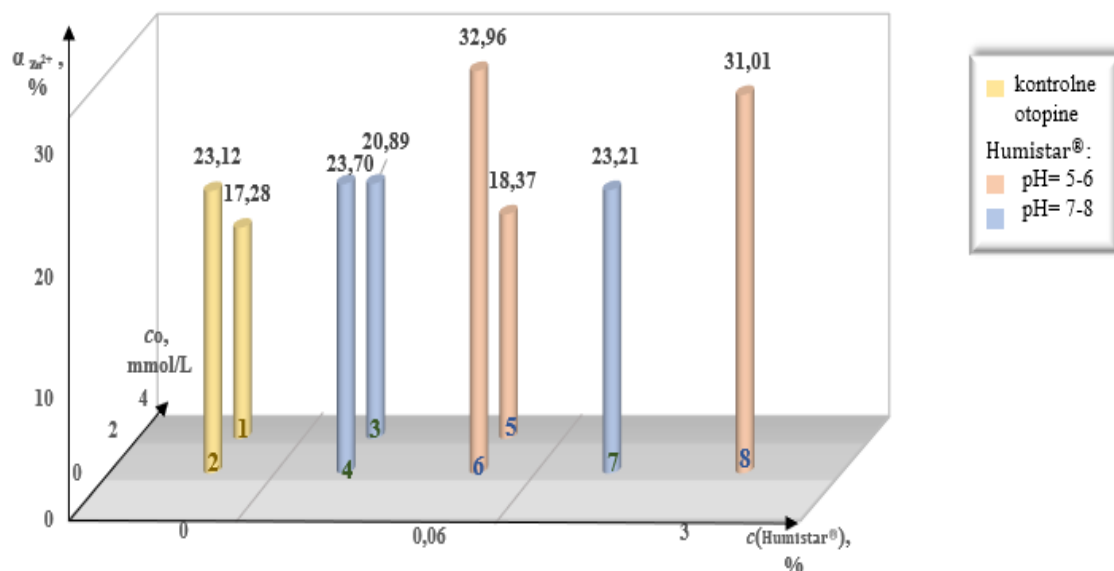
$$q_{Zn^{2+}} = \frac{(c_0 - c) \cdot V}{m \text{ (zeolita)}} \quad (3-3)$$

gdje je:

- $q_{Zn^{2+}}$  - količina vezanog cinka po jedinici mase zeolita, mmol/g
- $c_0$  - početna koncentracija cinka, mmol/L
- $c$  - konačna koncentracija cinka, mmol/L.

Tablica 3.5. Rezultati stupnja uklanjanja iona cinka i količine vezanih iona cinka po gramu zeolita.

Oznaka	pH	$c_0(Zn^{2+})$ , mmol/L	$\gamma_0(Zn^{2+})$ , mg/L	$c(Zn^{2+})$ , mmol/L	$\gamma(Zn^{2+})$ , mg/L	$\alpha_{Zn^{2+}}$ , %	$q_{Zn^{2+}}$ , mmol/g
1	4,81	4,490	293,56	3,714	242,8	17,28	0,078
2	4,82	2,245	146,78	1,726	112,8	23,12	0,052
3	4,92	4,490	293,56	3,552	232,2	20,89	0,094
4	4,99	2,245	146,78	1,713	112,0	23,70	0,053
5	4,67	4,490	293,56	3,665	239,6	18,37	0,083
6	4,87	2,245	146,78	1,505	98,4	32,96	0,074
7	5,32	2,245	146,78	1,724	112,7	23,21	0,052
8	5,43	2,245	146,78	1,549	101,3	31,01	0,070

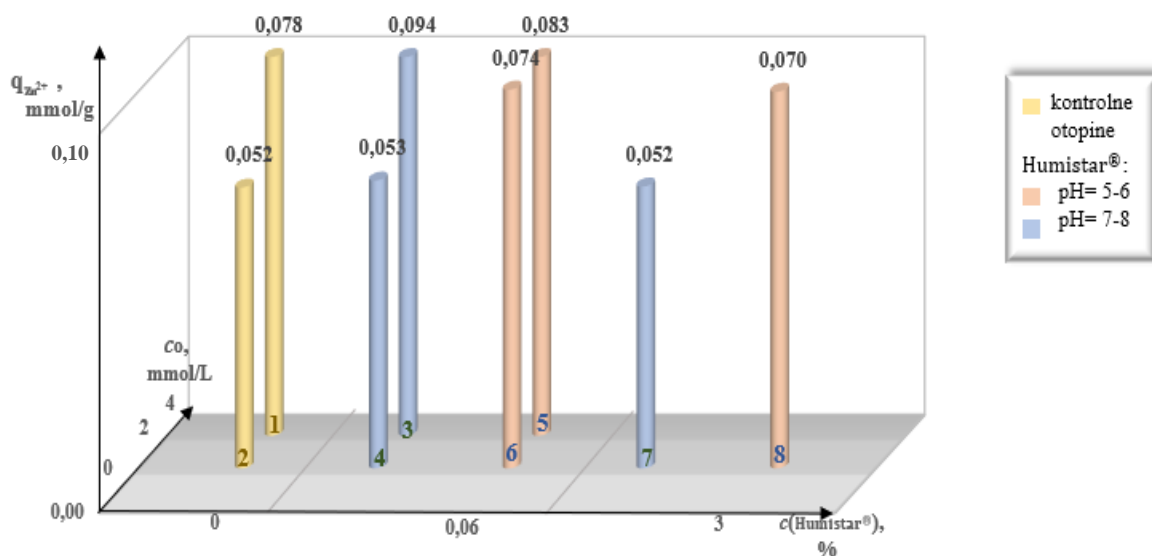


Slika 3.1. Rezultati stupnja uklanjanja iona cinka u ovisnosti o koncentraciji otopine Humistar<sup>®</sup>.

Analizom rezultata na slici 3.1. uočava se da uzorci 2, 4 i 6, s nižim početnim koncentracijama iona cinka (2 mmol/L), imaju veći stupanj uklanjanja cinka na zeolitu u odnosu na uzorke 1, 3 i 5 s višim početnim koncentracijama iona cinka (4 mmol/L). Dodatak Humistar<sup>®</sup> otopine kod niže koncentracije cinka (uzorci 4, 6, 7 i 8) ukazuje na povećanje stupnja uklanjanja u odnosu na kontrolnu otopinu (uzorak 2) samo u blago kiselom mediju (uzorci 6 i 8).

Može se zaključiti da pH vrijednost u prisustvu Humistar<sup>®</sup> otopine ima blagi utjecaj na povećan stupanj uklanjanja cinka na zeolitu.





Slika 3.2. Rezultati količine vezanih iona cinka po gramu zeolita u ovisnosti o koncentraciji otopine Humistar<sup>®</sup>.

Analizom rezultata prikazanih na slici 3.2. može se uočiti da uzorci 1, 3 i 5, koji imaju veće početne koncentracije iona cinka (4 mmol/L), imaju veću količinu iona cinka vezanog na zeolitu.

Dodatak otopine Humistar<sup>®</sup> kod niže koncentracije cinkovih iona (uzorci 4, 6, 7 i 8) pokazuje povećanu količinu vezanog cinka samo u blago kiselom mediju (uzorci 6 i 8). Povećanje količine vezanog cinka u odnosu na kontrolnu otopinu (uzorak 2) je čak 42 %. Kod viših početnih koncentracija (uzorci 3 i 5) nije uočen utjecaj pH vrijednosti na vezanje cinka u otopini Humistar<sup>®</sup>.

Dodatak Humistar<sup>®</sup> preparata povećava količinu vezanog cinka u odnosu na kontrolnu otopinu (uzorak 1) i to za 20,5 % (uzorak 3), odnosno 6,4 % (uzorak 5).

Može se zaključiti da dodatak Humistar<sup>®</sup> preparata pozitivno utječe na količinu vezanog cinka na zeolitu, što znači da prisutnost organske tvari ne bi trebala utjecati na uspješnost remedijacije tla onečišćenog cinkom korištenjem prirodnih zeolita. To je posebice izraženo u blago kiselom mediju.

## **4. ZAKLJUČAK**

Na temelju eksperimentalno dobivenih rezultata prilikom ispitivanja mogućnosti nastajanja metalno-organskih kompleksa u otopini cinka i huminske kiseline može se zaključiti:

- Koncentracija cinka u otopini cinka i huminske kiseline je približno ista u bistrom dijelu i u suspenziji, što potvrđuje da nastali talog ne odgovara cinkovom hidroksidu.
- Koncentracija cinka u otopinama huminske kiseline pokazuje pozitivna ili negativna odstupanja u svim otopinama, što se može pripisati utjecaju organskih tvari i obojenja suspenzije na točnost u preciznost kompleksometrijskog određivanja cinka.
- Vrijeme kontakta nema značajan utjecaj na razliku u koncentracijama cinka.
- Prisutnost organskih tvari ne utječe na formiranje organskih kompleksa cinkovih iona.

Iz eksperimentalno dobivenih rezultata ispitivanja uspješnosti vezanja iona cinka na prirodnom zeolitu u prisutnosti organske tvari doneseni su sljedeći zaključci:

- Stupanj uklanjanja na zeolitu kod nižih početnih koncentracija cinkovih iona je veći u odnosu na više koncentracije cinka.
- Stupanj uklanjanja cinkovih iona u prisustvu organske tvari je blago povećan u kiselom mediju ( $\text{pH} = 5 - 6$ ) u odnosu na kontrolnu otopinu bez organske tvari.
- Količina vezanog cinka po gramu zeolita se povećava sa porastom koncentracije cinka, a dodatak organske tvari dodatno povećava količinu vezanja. To je posebice izraženo za koncentraciju cinka  $4 \text{ mmol/L}$  uz dodatak otopine Humistar<sup>®</sup> pri  $\text{pH}$  vrijednosti  $7 - 8$ .

Povećanje količine vezanog cinka u prisustvu organske tvari ukazuje na pozitivan utjecaj huminskih tvari u tlu u postupku remedijacije tla korištenjem prirodnih zeolita.

## **5. LITERATURA**

1. *T. Sofilić*, Ekotoksikologija, Sveučilište u Zagrebu, Metalurški fakultet, Studij: Ekotoksikologija, Sisak, 2014., str. 7-117.
2. *V. Masindi, K. Muedi*, Heavy Metals: Environmental Contamination by Heavy Metals (Chapter 7), IntechOpen, 2018, str. 115-133.
3. *M. Rožić, Z. Bolanča, Š. Cerjan-Stefanović*, Prirodni zeoliti i mogućnost njihove primjene u kontroli polutanata grafičke industrije, Kemija u industriji **53** (2004) 449-458, doi: 10.15255/KUI.2003.009.
4. *B. Vojnović, K. Margeta, M. Šiljeg, Š. Cerjan Stefanović, Lj. Bokić*, Primjena prirodnih zeolita u zaštiti okoliša, Sigurnost **55** (2013) str. 209-218.
5. *D. Gluhić*, Humusne tvari i primjena huminske kiseline u poljoprivredi, Glasnik Zaštite Bilja **40** (2017) 64-72, 10.31727/gzb.40.3.7.
6. *A. N. Sabitova, B. B. Bayakhmetova, B. Kh. Mussabayeva1, L. K. Orazhanova, K. G. Ganiyeva*, Sorption of heavy metals by humic acids of chestnut soils, Bulletin of the Karaganda university Chemistry series **99** (2020) 88-98, doi: 10.31489 /2020Ch3/88-98.
7. *G. Barancíková, J. Makovníková*, The Influence of Soil Humic Acid Quality on Sorption and Mobility of Heavy Metals. Plant, Soil and Environment, **49**, (2003) 565-571.
8. *J. H. Duffus*, „Heavy metals“-a meaningless term?, Pure and Applied Chemistry **74**, **5** (2002) 793-807.
9. *F. Fodor*, Physiological responses of vascular plants to heavy metals, ICME, London, 2002, str. 149-150.
10. *Z. Lončarić, I. Kadar, Z. Jurković, V. Kovačević, B. Popović, K. Karalić*, Teški metali od polja do stola, Proceedings of 47th Croatian and 7th International Symposium on Agriculture, Zagreb: Sveučilište u Zagrebu, Agronomski fakultet, 2012, str. 14-23.
11. [https://bib.irb.hr/datoteka/699360.Handbook\\_01\\_Internet.pdf](https://bib.irb.hr/datoteka/699360.Handbook_01_Internet.pdf) (23. 10. 2022.)
12. *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 (2014.), str. 7-8.
13. *H. Požar*, Hrvatska tehnička enciklopedija, 2. svezak, Leksikografski zavod "Miroslav Krleža", Zagreb, 1984, str. 647-649.
14. [http://www.vmezincus.com/images/vmezinc/documentations/documents/ZincSustainableMaterial\\_IZA2010.pdf](http://www.vmezincus.com/images/vmezinc/documentations/documents/ZincSustainableMaterial_IZA2010.pdf) (22.10.2022)

15. *A. M. Grancarić i sur.*, Aktivni multifunkcijski pamuk obrađen nanočesticama zeolita, *Tekstil* **56** (2007) 563 – 553.
16. *F. Borsatto, V. Inglezakis*, Handbook of Natural Zeolites: Natural zeolite markets and strategic considerations Vol 2, Bentham Science Publishers, 2012, str. 11-27.
17. *I. Nuić*, Istraživanje procesa u koloni s nepomičnim slojem u sustavu prirodni zeolit - vodena otopina olovova i cinkova nitrata, Doktorski rad, Kemijsko-tehnološki fakultet u Splitu (2013.), str. 7-15.
18. [http://www.fazos.unios.hr/upload/documents/OBsK\\_07%20Osnovne%20znacajke%20tla.pdf](http://www.fazos.unios.hr/upload/documents/OBsK_07%20Osnovne%20znacajke%20tla.pdf) (22. 10. 2022.)
19. *F. J. Stevenson*, Humus chemistry: genesis, composition, reactions. John Wiley & Sons., New York, 1994, str. 15-64.
20. *M. Huculak-Mączka, D. Nieweś, M. Braun-Giwerska, D. Szopa, A. Tyc, J. Hoffmann*, Assessment of the efficiency of humic acids extractions with fertilizer components, *Ecological Chemistry and Engineering* **27** (2020) 1-8, doi: 10.2428/ecea.2020.27(1-2)1.
21. <https://agroexpert.hr/humistar/> (22. 10. 2022.)
22. <https://tradecorp.com.es/en/humic-acids-a-key-tool-to-combat-soil-degradation/> (22. 10. 2022.)
23. *I. Kisić*, Biološke metode sanacije onečišćenih tala, *Kemija u industriji* **63** (2014) 366-367.
24. *B. Tušar*, Pročišćavanje otpadnih voda, Kigen, Zagreb, 2009, str. 35-55.
25. *F. Fu, Q. Wang*, Removal of heavy metal ions from wastewaters : A review, *Journal of Environmental Management* **92** (2011) 407-418, doi:10.1016/j.jenvman.2010.11.011.
26. *I. Milas*, Primjena atomske apsorpcijske spektrometrije u analitici lijekova, Diplomski rad, Sveučilište u Zagrebu, Farmaceutsko-biokemijski fakultet, (2016.), str. 1-7.
27. *D. Skoog, D. West, F. Holler*, Osnove analitičke kemije, Školska knjiga, Zagreb, 1999, str. 595-596.
28. <https://emphordlas.com/product/pinaacle-900f-atomic-absorption-spectrometer/> (22. 10. 2022.)
29. *A. F. Lagalante*, Atomic Absorption Spectroscopy: A Tutorial Review, *Applied Spectroscopy Reviews* **34** (2004) 173-189, doi: 10.1081/ASR-100100844.