

Vežanje iona olova na zeolitu u prisustvu otopine Humistar r različitih koncentracija u ptf vrijednosti

Petričević, Ivana

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:167:533507>

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

Download date / Datum preuzimanja: **2024-07-06**

Repository / Repozitorij:

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



**SVEUČILIŠTE U SPLITU
KEMIJSKO-TEHNOLOŠKI FAKULTET**

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

DIPLOMSKI RAD

**IVANA PETRIČEVIĆ
Matični broj: 304**

Split, 14. srpanj, 2022.

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

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

DIPLOMSKI RAD

IVANA PETRIČEVIĆ

Matični broj: 304

Split, 14. srpanj, 2022.

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

**BINDING OF LEAD IONS ONTO ZEOLITE IN THE PRESENCE
OF HUMISTAR® SOLUTION OF DIFFERENT
CONCENTRATIONS AND pH VALUES**

DIPLOMA THESIS

IVANA PETRIČEVIĆ

Parent number: 304

Split, 14th July 2022

TEMELJNA DOKUMENTACIJSKA KARTICA

DIPLOMSKI RAD

Sveučilište u Splitu

Kemijsko-tehnološki fakultet

Diplomski studij kemijske tehnologije u Splitu smjer zaštita okoliša

Znanstveno područje: tehničke znanosti

Znanstveno polje: kemijsko inženjerstvo

Tema rada: je prihvaćena na 6. elektroničkoj Sjednici Fakultetskog vijeća Kemijsko-tehnološkog fakulteta održanoj 15. i 16. prosinca 2020. god.

Mentor: prof. dr. sc. Marina Trgo

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

Ivana Petričević, 304

Sažetak:

U ovom radu ispitano je vezanje iona olova na prirodnom zeolitu klinoptilolitu u prisutnosti otopine Humistar® koja sadrži visoki udio huminskih kiselina i drugih organskih spojeva te tako simulira organske tvari prisutne u tlu. Eksperimenti su provedeni s otopinama različitih početnih koncentracijama iona olova te je ispitan utjecaj prisustva huminskih kiselina na točnost određivanja koncentracije olova metodom kompleksometrijske titracije. Eksperimenti vezanja olova na prirodnom zeolitu u otopinama različitih početnih koncentracija olova i različitih početnih koncentracija Humistar® otopina provedeni su pri različitim pH vrijednostima. Pri višim koncentracijama iona olova utvrđena je veća količina vezanog olova po gramu zeolita, a najveće vrijednosti su dobivene uz dodatak 0,06% otopine Humistar®. Pri nižim početnim koncentracijama olova, dodatak otopine Humistar® udvostručilo je količinu vezanog olova, a porastom koncentracije Humistara® vrijednosti su se uvećale za tri puta u odnosu na kontrolnu suspenziju. Pri tome nije bilo utjecaja pH vrijednosti na kapacitet vezanja. Najviši stupanj uklanjanja olova je dobiven za niže koncentracije olova i uz veći dodatak Humistara®. Temeljem dobivenih rezultata može se zaključiti da bi prisutnost organske tvari u tlu mogla povećati učinkovitost uklanjanja pri remedijaciji teških metala primjenom prirodnog zeolita.

Ključne riječi: ioni olova, prirodni zeolit, remedijacija, Humistar®, huminska kiselina

Rad sadrži: 39 stranica, 22 sliku, 12 tablica, 42 literaturne reference

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: 14. srpnja 2022.

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

BASIC DOCUMENTATION CARD

DIPLOMA THESIS

University of Split
Faculty of Chemistry and Technology in Split
Graduate Study of Chemical Technology Environmental Protection

Scientific area: technical sciences

Scientific field: chemical engineering

Thesis subject: was approved by electronic Faculty Council of Faculty of Chemistry and Technology
session no. 6 held on December 15th and 16th, 2020

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

BINDING OF LEAD IONS ONTO ZEOLITE IN THE PRESENCE OF HUMISTAR® SOLUTION OF DIFFERENT CONCENTRATIONS AND pH VALUES

Ivana Petričević, 304

Abstract:

In this work, the binding of lead ions on the natural zeolite clinoptilolite has been examined in the presence of Humistar® solution, with high amount of humic acids and other organic compounds simulating the organic matter found in the soil. Experiments have been conducted in solutions with different initial concentrations of lead ions, and the influence of the humic acids on the accuracy of lead determination by the complexometric titration has been examined. The lead ions removal on natural zeolite in solutions of different initial concentrations of lead and different concentrations of Humistar® solutions have been performed at different pH values. At the higher concentrations of lead ions, higher amount of lead has been removed per gram of zeolite, where the highest values are recorded with addition of 0.06% of the Humistar® solution. At lower lead concentration the addition of the Humistar® solution increased removal for double, and increase of the Humistar® solution concentrations increased removal for triple compared to the control suspension, respectively. The influence of the pH value on removal capacity in all experiments was negligible. The highest removal efficiency has been observed for lower lead concentrations with higher content of the Humistar® solution. Based on the observed results it can be concluded that appearance of organic matter in the soil might increase removal efficiency during remediation of heavy metals using natural zeolites.

Keywords: lead ions, natural zeolite, remediation, Humistar®, humic acid

Thesis contains: 39 pages, 22 figures, 12 tables, 42 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: 14th July 2022

Printed and electronic (pdf format) version od 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 svibnja 2022. godine.

ZAHVALA

Na početku ovog diplomskog rada želim se zahvaliti svim profesorima Kemijsko – tehnološkog fakulteta u Splitu koji su se trudili na najbolji način prenijeti znanje i pokazali mi kako dodatno istraživati i stalno se usavršavati.

Posebne zahvale pripadaju mentorici prof. dr. sc. Marini Trgo na savjetima i uputama tijekom izrade ovog diplomskog rada.

Na kraju, posebne zahvale idu i mojim roditeljima koji su sve godine mog studiranja bili uz mene.

Veliko hvala svima.

Ivana Petričević

ZADATAK DIPLOMSKOG RADA

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

SAŽETAK

U ovom radu ispitano je vezanje iona olova na prirodnom zeolitu klinoptilolitu u prisutnosti otopine Humistar[®] koja sadrži visoki udio huminskih kiselina i drugih organskih spojeva te tako simulira organske tvari prisutne u tlu. Eksperimenti su provedeni s otopinama različitih početnih koncentracijama iona olova te je ispitan utjecaj prisustva huminskih kiselina na točnost određivanja koncentracije olova metodom kompleksometrijske titracije. Eksperimenti vezanja olova na prirodnom zeolitu u otopinama različitih početnih koncentracija olova i različitih početnih koncentracija Humistar[®] otopina provedeni su pri različitim pH vrijednostima. Pri višim koncentracijama iona olova utvrđena je veća količina vezanog olova po gramu zeolita, a najveće vrijednosti su dobivene uz dodatak 0,06% otopine Humistar[®]. Pri nižim početnim koncentracijama olova, dodatak otopine Humistar[®] udvostručilo je količinu vezanog olova, a porastom koncentracije Humistara[®] vrijednosti su se uvećale za tri puta u odnosu na kontrolnu suspenziju. Pri tome nije bilo utjecaja pH vrijednosti na kapacitet vezanja. Najviši stupanj uklanjanja olova je dobiven za niže koncentracije olova i uz veći dodatak Humistara[®]. Temeljem dobivenih rezultata može se zaključiti da bi prisutnost organske tvari u tlu mogla povećati učinkovitost uklanjanja pri remedijaciji teških metala primjenom prirodnog zeolita.

Ključna riječ: ioni olova, prirodni zeolit, remedijacija, Humistar[®], huminska kiselina

SUMMARY

In this work, the binding of lead ions on the natural zeolite clinoptilolite has been examined in the presence of Humistar[®] solution, with high amount of humic acids and other organic compounds simulating the organic matter found in the soil. Experiments have been conducted in solutions with different initial concentrations of lead ions, and the influence of the humic acids on the accuracy of lead determination by the complexometric titration has been examined. The lead ions removal on natural zeolite in solutions of different initial concentrations of lead and different concentrations of Humistar[®] solutions have been performed at different pH values. At the higher concentrations of lead ions, higher amount of lead has been removed per gram of zeolite, where the highest values are recorded with addition of 0.06% of the Humistar[®] solution. At lower lead concentration the addition of the Humistar[®] solution increased removal for double, and increase of the Humistar[®] solution concentrations increased removal for triple compared to the control suspension, respectively. The influence of the pH value on removal capacity in all experiments was negligible. The highest removal efficiency has been observed for lower lead concentrations with higher content of the Humistar[®] solution. Based on the observed results it can be concluded that appearance of organic matter in the soil might increase removal efficiency during remediation of heavy metals using natural zeolites.

Keywords: lead ions, natural zeolite, remediation, Humistar[®], humic acid

| | |
|---|----|
| 3. OBRADA REZULTATA I RASPRAVA | 26 |
| 3.1. Određivanje koncentracije početne otopine olova..... | 27 |
| 3.2. Ispitivanje kompleksiranja iona olova u otopini huminske kiseline | 27 |
| 3.3. Ispitivanje stupnja vezanja iona olova na zeolitu uz otopinu huminske kiseline..... | 30 |
| 4. ZAKLJUČAK | 34 |
| 5. LITERATURA | 36 |

UVOD

Kroz povijest dogodile su se razne industrijske revolucije koje su uzrokovale onečišćenje okoliša. U prošlosti je pitanje zaštite okoliša nije smatralo značajnim, dok se danas tom pitanju pridaje velika pozornost. Jedni od značajnih onečišćavala okoliša su teški metali. Definirani su kao metalni elementi koji imaju relativno veliku gustoću u usporedbi s vodom.¹ Izvori teških metala mogu biti antropogeni i prirodni te njihova mobilnost traje sve dok ne zaostanu u sedimentu kao netopljivi oblik. Iako je sediment stabilan, predstavlja potencijalnu opasnost ponovne aktivacije metala i njihovog kruženja u okolišu zbog čega je nužno ukloniti teške metale iz okoliša.²

Jedna od metoda uklanjanja teških metala je adsorpcija koja predstavlja proces pri kojem se otopljene tvari vezuju na površinu krute tvari (adsorbent).³ Zbog svojih ekonomskih i ekoloških aspekata kao adsorbent se koriste hidratizirani alumosilikatni minerali, odnosno zeoliti. Najrasprostranjeniji prirodni zeolit u svijetu je klinoptilolit, a pronalazi se uglavnom u sedimentnim stijinama vulkanskog porijekla.⁴ Stijene koje su bogate klinoptilolitom sadrže 60-90% klinoptilolita uz glavne mineralne nečistoće feldspate, gline, staklo i kvarc.⁵

Onečišćenje teškim metalima može biti popraćeno organskim tvarima, pogotovo kada je u pitanju poljoprivredno tlo. Jedna od najznačajnijih organskih tvari u tlu je huminska kiselina koja razgradnjom tvori humus. Huminske kiseline ubrajaju se u kompleksne aromatske makromolekule s amino kiselinama i amino šećerima.⁶ Tla koja imaju veliku količinu huminskih kiselina mogu vezati velike količine teških metala pri čemu se stvaraju jaki kompleksi kiselina i teških metala.⁷

Cilj ovog rada bio je ispitati vezanje iona olova na zeolitu u prisustvu otopine Humistar[®] različitih koncentracija i pH vrijednosti. Prirodni zeolit koji se u radu koristio je klinoptilolit, dok Humistar[®] preparat, s visokom količinom huminskih kiselina i drugih organskih spojeva simulira organske prisutne tvari u tlu.

1. OPĆI DIO

1.1. Teški metali

Teški metali definirani su kao metalni elementi koji imaju relativno veliku gustoću u usporedbi s vodom. Mnogi su znanstvenici različito definirali teške metale te su uzimali različite kriterije kao što su gustoća, atomski broj i atomska masa.¹ Smatra se da je danski kemičar Bjerrum prvi koristio pojam "teški metal" te ih je on definirao kao metali čija je prosječna gustoća veća od 7 g/cm³. Parker, Lozet i Morris teške metale definiraju kao one s gustoćom većom od 5 g/cm³ dok Thornton smatra da su teški metali oni koji imaju gustoću veću od 6 g/cm³. Biokemičar Duffus daje definiciju teškog metala kao elementa čija je atomska masa iznad 23 ili iznad 40 te čiji je atomski broj veći od dvadeset.⁸⁻¹³

Zbog različitih definicija teško je odrediti koji su elementi teški metali te se u njih uobičajeno ubrajaju metali i metaloidi koji su povezani s toksičnošću. No, ne može se pronaći poveznica između fizikalno-kemijskih karakteristika metala i toksičnosti. Stoga, Međunarodna unija za čistu i primijenjenu kemiju (IUPAC) nije definirala izraz „teški metal“ te savjetuje upotrebu izraza „kontaminacija metalom“.¹²⁻¹⁴

Teški metali se mogu podijeliti na esencijalne i neesencijalne, a podjela je prikazana na slici 1.1. Esencijalni su potrebni za normalu funkciju živog organizama, dok neesencijalni nemaju nijednu poznatu ulogu u pravilnom obavljanju procesa u živom organizmu. Esencijalni su bakar (Cu), željezo (Fe), kobalt (Co), mangan (Mn), nikal (Ni), i cink (Zn), dok arsen (As), kadmij (Cd), olovo (Pb), živa (Hg) i selen (Se) pripadaju neesencijalnim teškim metalima. U navedene grupe ubrojani su polumetal arsen zbog njegove toksičnosti, i nemetal selen jer je esencijalan za neke žive organizme.^{15,16}

| Esencijalni teški metali | | | | | |
|--------------------------|---------------------------|----------------------------|---------------------------|--------------------------|-------------------------|
| 29 Cu Bakar | 25 Mn Mangan | 26 Fe Željezo | 27 Co Kobalt | 28 Ni Nikal | 30 Zn Cink |

| Neesencijalni teški metali | | | | |
|----------------------------|---------------------------|--------------------------|-------------------------|----------------------------|
| 33 As Arsen | 48 Cd Kadmij | 82 Pb Olovo | 80 Hg Živa | 34 Se Selenij |

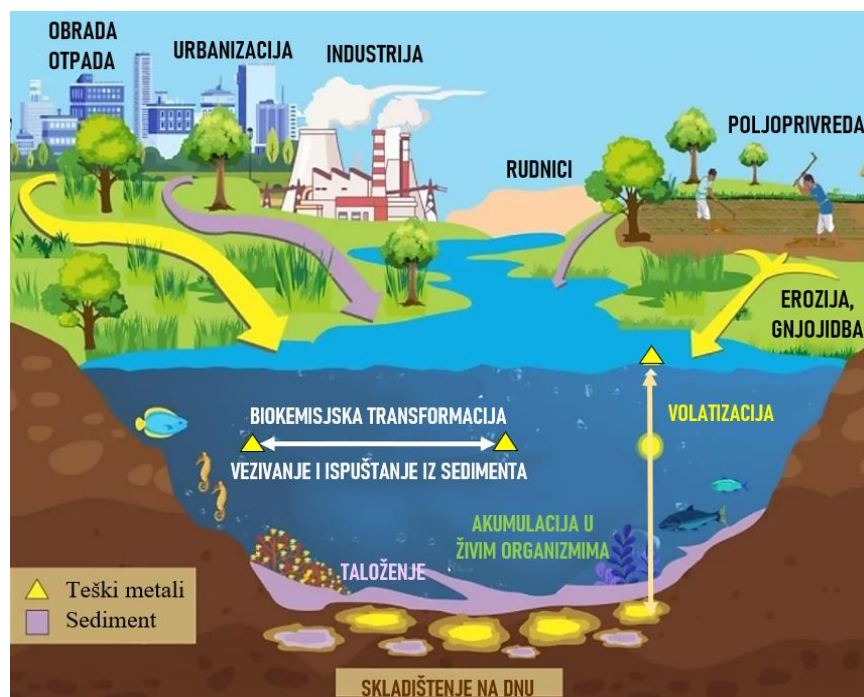
Slika 1.1. Esencijalni i neesencijalni teški metali.

Toksičnost se pojavljuje pri različitim koncentracijama metala, ovisno o kojem se elementu radi. Stoga, čak i izloženosti živih organizama većim količinama esencijalnih teških metala može uzrokovati toksične posljedice.² Toksičnost teških metala nastupa ako

ih organizam ne metabolizira te dolazi do njihovog nakupljanja u staničnim tkivima živog organizma procesom bioakumulacije, a mogu ući u organizam hranom, vodom, zrakom ili apsorpcijom kroz kožu.^{1,17}

1.1.1. Teški metali u okolišu

Teški metali stvaraju problem u okolišu zbog mogućnosti akumuliranja u biološkim sustavima, visoke toksičnosti i nemogućnosti detoksikacije prirodnim procesom. Zbog toga je iznimno važno dobro poznavati izvore teških metala koji mogu biti prirodni i antropogeni. Prirodni izvori su oni koje prirodno nalazimo na Zemlji, dok su antropogeni izvori nastali zbog čovjekova utjecaja.² Prirodni izvori teških metala nisu rijetkost, a najznačajniji su ispiranje ili erozija Zemljine kore te vulkanske aktivnosti. Ova dva izvora čine 80% svih prirodnih izvora, dok 10% čine šumski požari i biogeni izvori.¹⁸ Antropogeni izvori teških metala u ekosustavu su: proizvodnja energije i goriva, rudarenje, metalurgija i industrija, urbano-industrijski kompleksi, vojne aktivnosti, recikliranje te poljoprivreda.¹⁵



Slika 1.2. Izvori teških metala u okolišu.¹⁹

Uneseni u okoliš, metali putuju vodom, zrakom ili se transportiraju u dublje slojeve tla i podzemne vode. Njihova mobilnost je prikazana na slici 1.2. te traje sve dok ne zaostanu

u sedimentu u netopljivom obliku. Iako je sediment stabilan, predstavlja potencijalnu opasnost ponovne aktivacije metala i njihovog kruženja u okolišu.² Veliki dio metalnih iona u okolišu su kationi te se stoga lako adsorbiraju na negativno nabijene površine mineralnih glina. Pritom, metali mogu tvoriti vezu i s netopljivim organskim tvarima. Stoga, važno je istaknuti da su kemijski spojevi metala i primarnih/sekundarnih minerala relativno netopljivi i niske bioraspoloživosti. Različiti oblici metala imaju različite karakteristike kao što su topljivost, mobilnost i bioraspoloživost koje određuju potencijal metala da uđe u hranidbeni lanac, migrira u podzemne vode ili da se zadrži u sedimentu. Od svih oblika u kojima se metali mogu nalaziti u prirodi prevladavaju kemijski stabilni ili slabo topljivi oblici.¹⁴

1.1.2. Olovo

Olovo je kemijski element u IV B grupi periodnog sustava elemenata. Atomski broj olova je 82, dok mu je relativna atomska masa 207,2. Elektronska konfiguracija je [Xe] 4f¹⁴ 5d¹⁰ 6s² 6p², a može se pronaći s oksidacijskim brojevima +2 i +4. Olovo je poznato već stoljećima, a ime je dobilo od latinske riječi *plumbum* što znači tekuće srebro. Na svježem prijelomu je srebrenog sjaja, no na zraku dolazi do stvaranja zaštitnog sloja oksida i karbonata koji površini daju modrosivu boju. Najmekši je među teškim metalima, no unatoč tome ima veliku čvrstoću pri malim dodacima drugih metala. Osobita važna fizikalna svojstva olova su njegova velika gustoća i nisko talište, ali je izrazito loš vodič topline i elektriciteta. Tablicom 1.1. navedena su neka od fizikalnih svojstva olova.^{20,21}

Tablica 1.1. Fizikalna svojstva olova pri 20 °C.²¹

| Fizikalna svojstva olova | | |
|--------------------------|----------|----------------------|
| Gustoća | 11,350 | g/cm ³ |
| Molarni volumen | 18,260 | cm ³ /mol |
| Električna vodljivost | 20,648 | μΩcm |
| Toplinska vodljivost | 35,300 | W/mK |
| Temperatura taljenja | 327,460 | °C |
| Temperatura vrenja | 1749,000 | °C |
| Toplina taljenja | 5,121 | kJ/mol |
| Toplina isparavanja | 117,800 | kJ/mol |
| Toplina atomiziranja | 195,740 | kJ/mol |

Olovo i njegovi spojevi su otrovni, A njegovo otrovno djelovanje temelji se na selektivnom i praktički ireverzibilnom zadržavanju u živčanim stanicama u kojima utječe na bilancu energije te na strujanje iona natrija, kalija i kalcija.²⁰

Ovaj metal nije esencijalan za život organizma, ali je zato iznimno važan u industriji. Iza željeza i cinka ubraja se u najjeftiniji tehnički metal te je zato njegova primjena raznolika i učestala. Koristi se za izradu postrojenja i opreme, akumulatora, vodovodnih cijevi, municije i slično. Olovni spojevi koriste se kao pigmenti, u izradi stakla i keramike, kao insekticidi, u rafinaciji benzina i drugim industrijskim procesima.²⁰

1.2. Zeoliti

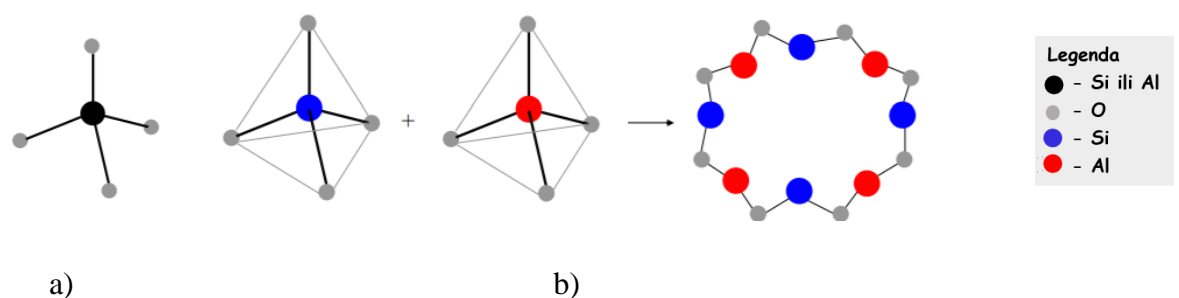
Zeoliti su hidratizirani alumosilikatni minerali čija se primjena zadnjih nekoliko desetljeća naglo povećala te danas predstavljaju jedne od najvažnijih materijala u industriji.⁴

Prvi prirodni mineral koji je definiran kao zeolit je stilbit, a otkrio ga je švedski mineralog 1756. godine kada je mineral zagrijavao u plamenu puhaljke. Mineral je bubrio zbog čega ga je toga nazvao zeolitom od grčki riječi *zeo* i *lithos* koje znače kipjeti i kamen.⁴ Do 1950. godine upotreba prirodnih zeolita je bila zanemariva jer se smatralo da su rijetkost u prirodi. Nakon otkrića da zeoliti čine 90% sedimentnih stijena vulkanskog podrijetla te da su široko rasprostranjeni u cijelom svijetu, njihova primjena naglo raste. Do kraja 20. stoljeća u prirodi je pronađeno gotovo 50 zeolitnih minerala, ali samo šest je u znatnim količinama u sedimentnim stijenama.²² Prvi sintetički zeolit proizveden je 1930-tih, ali je značajnija upotreba započela 30-tak godina nakon kada su se zeoliti počeli koristiti kao katalizatori. Do danas se proizvelo preko 200 različitih sintetičkih zeolita.²³

Mnoge su mogućnosti korištenja prirodnih zeolita koje proizlaze iz njihovih svojstva ionskih izmjenjivača, adsorbenata i molekularnih sita. Najpoznatija upotreba prirodnih zeolita je u uklanjanju teških metala i drugih kationa (Pb, Mn, Fe, Cu, Ni, Cd, Hg i sl.). Prirodni zeoliti imaju važnu ulogu u agrokulturi za poboljšanje obradivog zemljišta štiteći ga od kemikalija i organskih gnojiva.²³ Upotreba zeolita u zaštiti okoliša, poglavito u odstranjivanju teških metala, vjerojatno će se povećati zbog ekonomskih i ekoloških aspekata koje donosi taj proces. Selektivnost uklanjanja te relativno niska cijena zeolita je glavna prednost u njihovoj primjeni u praksi.⁴

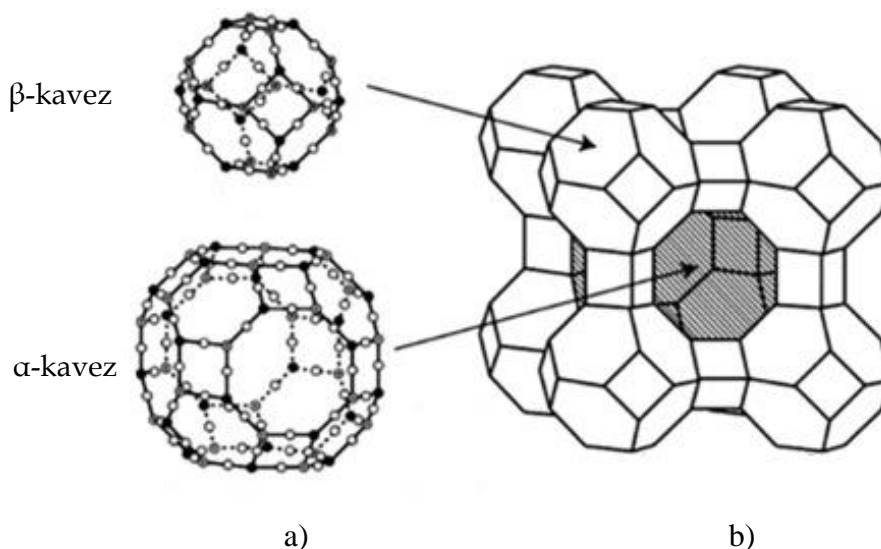
1.2.1. Svojstva i struktura zeolita

Zeoliti imaju jedinstvenu trodimenzionalnu strukturu te su sastavljeni od primarnih i sekundarnih jedinica SiO_4 i AlO_4 tetraedara međusobno spojenih kisikovim atomima pa je odnos $O/(Al + Si) = 2$. Slikom 1.3. prikazane su primarne strukturne jedinice zeolita te njihovo međusobno povezivanje. Zeoliti mogu biti prirodni ili sintetički, ali im je zajedničko da imaju karakterističnu strukturu koju čine specifično umrežene šupljine povezane kanalima određenog oblika i veličine. Upravo postojanje međusobno povezanih strukturnih šupljina razlikuje strukturu zeolita od ostalih alumosilikata te kristalnih materijala. Unutar kanala određenog oblika i veličine u prirodnim zeolitima nalazi se voda koja može činiti do 25% mase zeolita. Upravo je „zeolitna voda“ specifičnost strukture zeolita te u uvjetima povišene temperature ili tlaka nastaje proces dehidracije i hidratacije, ako se zeolit nalazi u kontaktu s vodenom otopinom. Zanimljiva je karakteristika da zeoliti mogu reverzibilno dehidrirati bez promjene njihovih morfoloških svojstva, odnosno bez razgradnje silikatnog kostura. Svi su zeoliti molekularna sita jer mogu adsorbirati molekule na temelju njihove veličine, oblika i električnog naboja. Površina zeolita je negativno nabijena zbog izomorfne zamjene Si^{4+} i Al^{3+} , ali se kompenzira hidratiziranim alkalijskim i zemnoalkalijskim kationima natrij (Na), kalij (K), kalcij (Ca) i magnezij (Mg).^{4,24,25}



Slika 1.3. a) Primarna strukturna jedinica zeolita. b) Povezivanje primarnih strukturnih jedinica.⁵

Povezivanjem primarnih strukturnih jedinica, tetraedri unutar strukture zeolita stvaraju dvodimenzionalne i trodimenzionalne sekundarne strukturne jedinice. Različitom povezivanjem sekundarnih jedinica formiraju se poliedri koji čine tercijarne strukture čijom kombinacijom nastaju trodimenzionalne prostorno mrežaste strukture.⁴ Primjer tercijarnih struktura zeolita te prostorne mrežne strukture zeolita prikazan je na slici 1.4.



Slika 1.4. a) Tercijarne strukture zeolita; b) Prostorna mrežna struktura zeolita.²⁶

Jedinična ćelija zeolita može se prikazati sljedećom bruto formulom:⁴



gdje su:

M - izmjenjivi kation naboja n

(x+y) - broj tetraedara po kristalografskoj jediničnoj ćeliji

x/y - omjer Si/Al

w - broj molekula vode.

Najznačajnija svojstva zeolita su: toplinska stabilnost, kemijska otpornost, svojstvo molekularnog sita, svojstvo katalizatora, te sposobnost ionske izmjene i adsorpcije. Adsorpcija omogućuje zeolitu da na svojoj graničnoj površini veže neku tvar a ovo se svojstvo temelji na Bronsted-Lewisovoj teoriji postojanja kiselih i baznih mjesta u strukturi zeolita. Prema ovoj teoriji atom kisika predstavlja potencijalno adsorpcijsko mjesto te će broj adsorpcijskih mjesta ovisiti o Si/Al omjeru.²⁵⁻²⁸

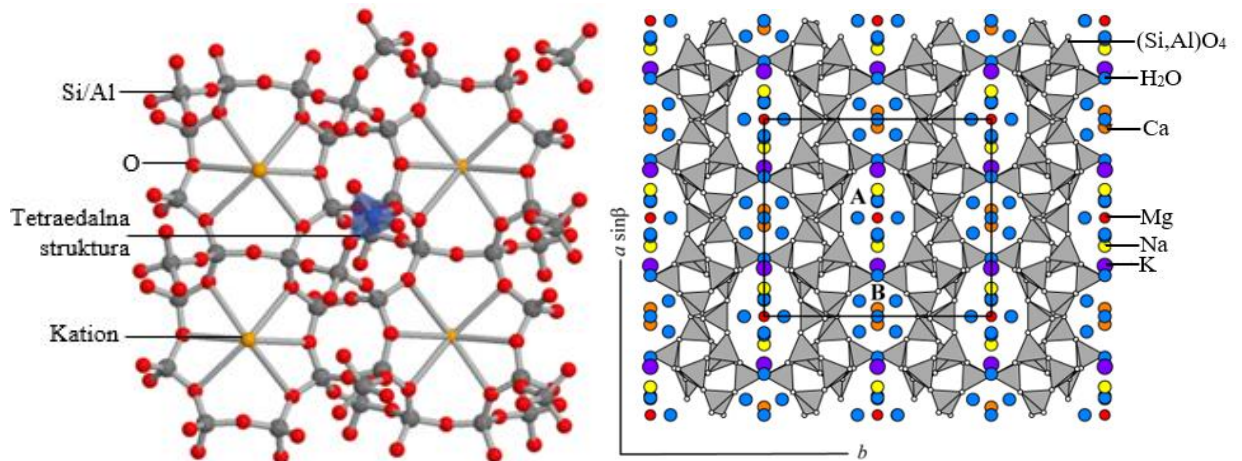
1.2.2. Klinoptilolit

Klinoptilolit je najrasprostranjeniji prirodni zeolit u svijetu, a pronalazi se uglavnom u sedimentnim stijenama vulkanskog porijekla.¹⁷ Stijene koje su bogate klinoptilolitom sadrže 60-90% klinoptilolita uz glavne mineralne nečistoće feldspate, gline, staklo i kvarc te tablicom 1.2. dat je primjer kemijskog sastava za uzorak klinoptilolita.⁵ Na slici 1.5. prikazan je izgled klinoptilolita u prirodi, dok je slikom 1.6. prikazana njegova prostorna struktura.



Slika 1.5. Prirodni zeolit klinoptilolit: a) u stvarnom mjerilu, b) u uvećanom mjerilu.²⁹

Molekularna formula klinoptilolita je:²⁴



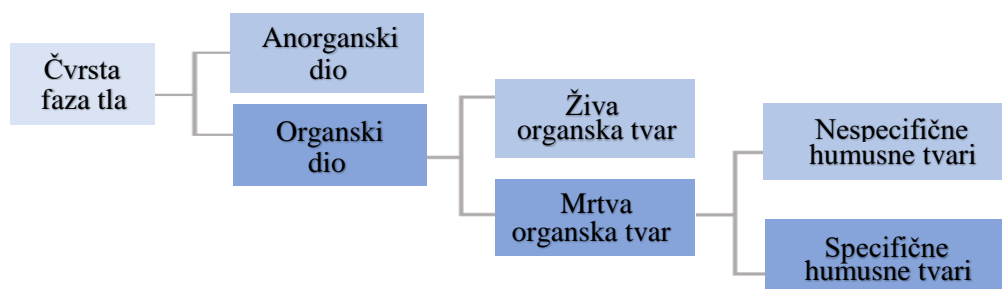
Slika 1.6. Prostorna struktura klinoptilolita sa smještajem izmjenjivih kationa.^{30,31}

Tablica 1.2. Primjer kemijskog sastava uzorka prirodnog zeolita klinoptilolita.²⁵

| Kemijske komponente | SiO ₂ | Al ₂ O ₃ | Fe ₂ O ₃ | CaO | MgO | K ₂ O | Na ₂ O |
|---------------------|------------------|--------------------------------|--------------------------------|------|------|------------------|-------------------|
| Mas. % | 68,28 | 12,30 | 0,08 | 4,34 | 1,05 | 0,94 | 0,26 |

1.3. Huminska kiselina

Huminske kiseline su prirodne tvari koje su prisutne u tlu, vodi i sedimentu. Pripadaju mrtvoj organskoj tvari tla koje razgradnjom tvore humus. Huminske kiseline dio su specifične humusne tvari, a shemom na slici 1.7. prikazana je cijela podjela čvrste faze:⁶

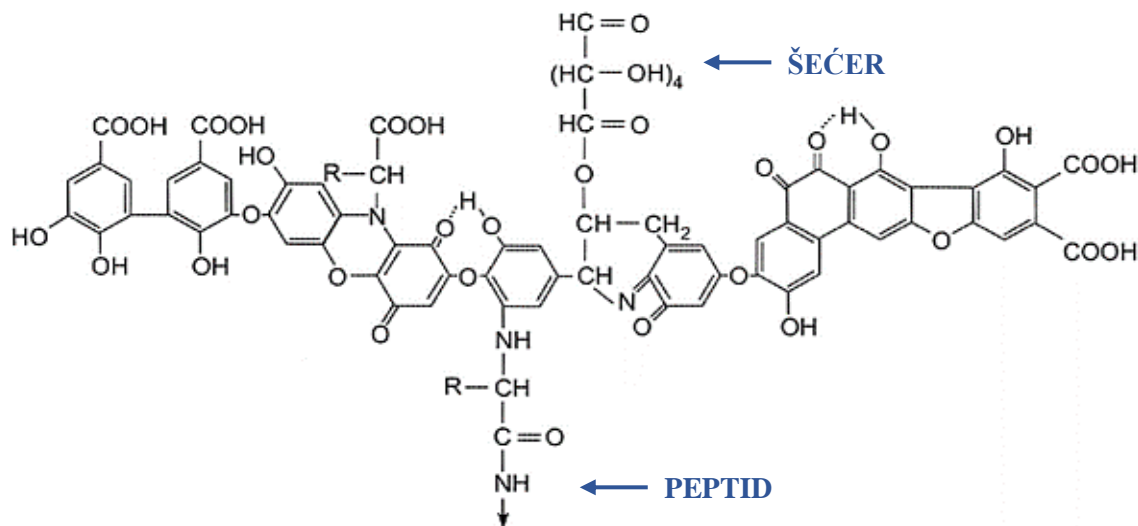


Slika 1.7. Podjela čvrste faze tla do huminske kiseline.⁶

Čvrsta faza tla sačinjena je od anorganskog i organskog dijela. Organski dio se brže transformira te njegov udio u tlu iznosi 0,5-10 %. Nadalje, organski dio dijelimo na živu i mrtvu organsku tvar. Živu organsku tvar čine flora i fauna u tlu, dok mrtvu čine svi biljni i životinjski ostaci koji svojom razgradnjom tvore humus. Humusne nespecifične tvari čine 10-15 % humusnih tvari, a to su: bjelančevine, aminokiseline, ugljikohidrati, poliuronske kiseline, aminosaharidi, polifenoli, vitamini, antibiotici, smole i lignini. Specifične humusne tvari čine veći dio tj. 80-90 % huminskih tvari. Ove tvari smatraju se u užem smislu riječi humusom, a predstavljaju visokomolekularne kompleksne produkte humifikacije.⁶ Humifikacija je mikrobiološki i biokemijski proces truljenja i stvaranja humusa u prirodi. Produkti humifikacije nastali kondenzacijom i polimerizacijom su tamnih obojenja i koloidnih dimenzija. Huminske i fulvo kiseline te humini su tri najvažnije podgrupe specifičnih huminskih tvari. Podjela je zasnovana na topljivosti, gdje su kiseline topljive u vodenim otopinama, dok su humini topljivi samo u organskim otopinama. Huminska kiselina, za razliku od fulvo kiseline ima veliku molekularnu težinu. Zbog čega se može apsorbirati u korijen biljke. Obje kiseline su topljive u vodi, ali je huminska topljiva samo pri određenim pH vrijednostima. Djelovanje obiju kiseline je slično, a potiču rast biljaka i pospješuju unos minerala.³²⁻³⁴

Huminske kiseline su kompleksne aromatske makromolekule s amino kiselinama i amino šećerima. Hipotetska struktura prikazana je na slici 1.8. gdje se mogu uočiti aromatske jezgre (fenolne ili kinonske) i bočni lanaci (alifatski). Funkcionalne skupine bočnih

lanaca su: karboksilna (COOH), fenolna (OH) i metoksilna skupina (OCH₃). Aromatične jezgre povezane atomima C, O i N tvore lance različitih duljina s različitim stupnjevima polimerizacije.^{32,34}



Slika 1.8. Molekularna struktura huminske kiseline (Stevenson).³⁴

Kemijska formula huminske kiseline je prikazana formulom 1-3, dok je u tablici 1.3. prikazan uobičajen maseni udio kemijskih elementa u huminskoj kiselini:³⁵



Tablica 1.3. Kemijski elementi sadržani u huminskoj kiselini.⁶

| Kemijski element | Ugljik (C) | Vodik (H) | Kisik (O) | Dušik (N) | Ostali |
|------------------|------------|-----------|-----------|-----------|--------|
| Mas. % | 50-62 | 3-6 | 31-40 | 2-6 | 1-10 |

Tla s velikom količinom huminskih kiselina mogu vezati velike količine teških metala jer imaju veliki broj funkcionalnih skupina kao što su karboksilne, alkoholne, fenolne, aminske, amidne i sl. Stvaraju se jaki kompleksi kiselina i teških metala, a stvaranje takve veze ovisit će o vrsti metala, ali i o strukturu huminske kiseline.⁷

1.4. Humistar®

Humistar® je komercijalni naziv za proizvod tvrtke Trade Corporation International S.A. koji je dobiven ekstrakcijom iz leonardita, bez sadržaja teških metala, a koristi se u poljoprivredi. Primjenjuje se gnojidbom u tlo, direktnom aplikacijom ili kroz sustave fertirigacije. Njegovom primjenom potiče se intenzivnije usvajanje svih oblika hranjiva iz tla, potiče početni razvoj korijenja kod biljaka, poboljšava strukturu tla i vodozračne odnose u tlu te potiče razvoj korisne mikrobiološke faune u tlu.^{36,37} Na slici 1.9. prikazan je Humistar® preparat koji dolazi pakiran u plastičnoj ambalaži kao crna tekućina.³⁶



Slika 1.9. Humistar® preparat tvrtke Trade Corporation International S.A.³⁷

Humistar® je preparat koja sadrži visoku količinu huminskih kiselina. Osim huminskih kiselina sadrži i visoku količinu i drugih organskih spojeva kao što su aminokiseline, peptidi, peptoni, proteini, biostimulatori i drugi. Sastav Humistar® preparata prikazan je tablicom 1.4.

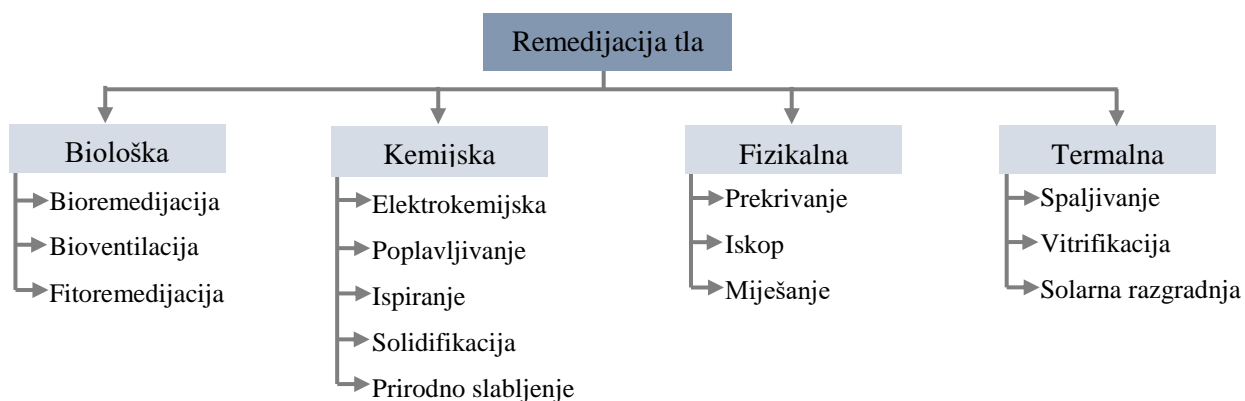
Tablica 1.4. Sastav Humistar® preparata

| Komponente | Udio, % | |
|--------------------------|---------|------|
| | m/m | m/v |
| Huminske kiseline (HA) | 12,0 | 13,2 |
| Fulvo kiseline (FA) | 3,0 | 3,3 |
| Ukupna organska tvar | 16,0 | 17,6 |
| Organski dušik (N) | 1,2 | 1,3 |
| Kalij (K ₂ O) | 5,0 | 5,5 |

Gustoća Humistar® preparata je 1,1 g/cm³ dok mu je pH vrijednost 13. Stabilan je i ne opasan preparat zbog svojih karakteristika kao što su: topljivost u vodi, ne oksidira, nije eksplozivan, nije bioakumulativan, nije lako razgradiv i sl.

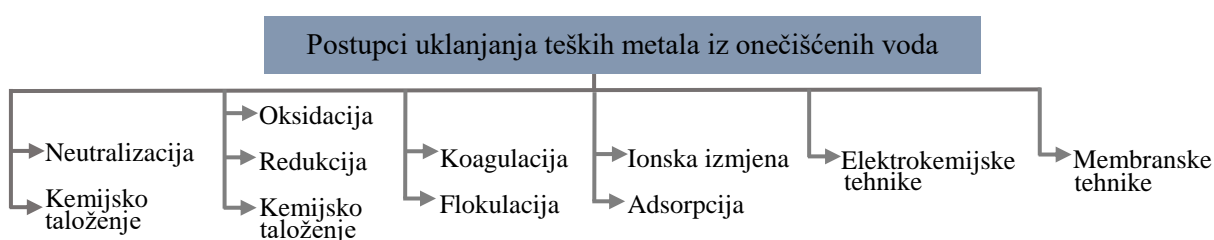
1.5. Postupci uklanjanja teških metala

Tlo onečišćeno teškim metalima je veliki problem u okolišu jer njegovim ispiranjem nastaju procjedne vode onečišćene teškim metalima. Zbog toga je nužno poznavati metode uklanjanja onečišćenja tla (remedijacija) kao i metode uklanjanja teških metala iz onečišćenih voda. Na slici 1.10. prikazani su postupci remedijacije tla, a na slici 1.11. postupci uklanjanja teških metala iz onečišćenih voda.^{38,39}



Slika 1.10. Postupci remedijacije onečišćenog tla.

Vode koje dolaze s poljoprivrednih površina mogu sadržavati organske i anorganske tvari. Zbog kompleksnosti sastava često je nužno primjenjivati više različitih metoda obrade kako bi se postigli zadovoljavajući uvjeti za ispuštanje³⁹.



Slika 1.11. Postupci uklanjanja teških metala iz onečišćenih voda su u okoliš.³⁹

Adsorpcija se danas smatra najprikladnijom za uklanjanje teških metala iz otpadnih voda jer je nespecifična i koristiti se za uklanjanje mnogih različitih onečišćujućih tvari. Također, metoda adsorpcije jedna je od najjeftinijih i najjednostavnijih metoda pročišćavanja. Značajna prednost adsorpcije u odnosu na druge metode je uklanjanje jako malih koncentracija teških metala. Adsorpcijom se otopljene tvari vezuju za površinu krute tvari³.

2. EKSPERIMENTALNI DIO

Ispitano je vezanje iona olova iz vodenih otopina različitih početnih koncentracija na prirodnom zeolitu uz prisustvo otopine Humistar[®] različitih početnih koncentracija i pH₀ vrijednosti.

2.1. Priprema početne otopine iona olova, uzorka prirodnog zeolita i otopine huminske kiseline

2.1.1. Priprema početne otopine iona olova

Vodena otopina iona olova pripravljena je otapanjem točne mase soli olovo(II) nitrata (Pb(NO₃)₂) u redestiliranoj vodi. Potrebna masa soli izračunata je 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

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

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

V_{otopine} – volumen otopine, L.

Proračun mase soli za zadane početne koncentracije otopine olova

$c[\text{Pb}] = 4 \text{ mmol/L}$

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

$V_{\text{otopine}} = 5 \text{ L}$

$m[\text{Pb}(\text{NO}_3)_2] = 4 \text{ mmol/L} \cdot 331,21 \text{ g/mol} \cdot 5 \text{ L}$

$m[\text{Pb}(\text{NO}_3)_2] = 6,6242 \text{ g}$

$c[\text{Pb}] = 8 \text{ mmol/L}$

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

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

$m[\text{Pb}(\text{NO}_3)_2] = 8 \text{ mmol/L} \cdot 331,21 \text{ g/mol} \cdot 2 \text{ L}$

$m[\text{Pb}(\text{NO}_3)_2] = 5,2994 \text{ g}$

Početna pH vrijednost u pripravljenim početnim otopinama izmjerena je pomoću pH₀ metra, dok su početne koncentracije olova određene metodom kompleksometrijske titracije pri pH ≈ 6,5 uz indikator methylthymol plavo.

Kemikalije, pribor i uređaji:

- Vodena otopina olova
- Redestilirana voda
- Kalij-natrij-tartarat tetrahidrat, $C_4H_4KNaO_6 \cdot 4 H_2O$
- Indikator methylthymol plavo
- EDTA, 0,005 mol/L
- Čaša, 25 mL
- Pipeta, 5 mL
- Menzura, 50 mL
- Erlenmeyera tikvica, 250 mL
- Magnet za miješalicu
- pH metar „Mettler Toledo“
- Automatski titrator “Metrohm 775 Dosimat”.

Uređaji korišteni u pri određivanju koncentracije iona olova prikazani su na slici 2.1.



Slika 2.1. Uređaj: a) pH metar „Mettler Toledo“, b) Automatski titrator “Metrohm 775 Dosimat”.

Postupak određivanja koncentracije iona olova: Uzorku početne otopine iona olova volumena od 5 mL doda se 100 mL redestilirane vode, 1-2 g kalij-natrij-tartarat tetrahidrata ($C_4H_4KNaO_6 \cdot 4H_2O$) i provjeri se pH vrijednost koja mora biti $\approx 6,5$. Doda se do 1 g indikatora methylthymol plavo te titrira s otopinom EDTA do prijelaza boje iz plave u žutu. Na slici 2.2. prikazan je prijelaz boje u točki ekvivalencije pri određivanju koncentracije olova metodom kompleksometrijske titracije.



Slika 2.2. Prijelaz boje u točki ekvivalencije pri kompleksometrijskoj titraciji olova.

Utrošak EDTA koristi se pri proračunu točne početne koncentracije olova. Točna koncentracija olova izračunata je prema sljedećim jednadžbama:

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

$$\gamma(\text{Pb}) = c(\text{Pb}) \cdot M(\text{Pb}) \quad (2-3)$$

gdje je:

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

$\gamma(\text{Pb})$ – 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.

Proračun koncentracije otopine olova:

$$V_{\text{EDTA}} = 3,930 \text{ mL}$$

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

$$f_{\text{EDTA}} = 0,9754$$

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

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

$$c(\text{Pb}) = \frac{3,930 \text{ mL} \cdot 0,005 \text{ mol/L} \cdot 0,9754}{5 \text{ mL}} \cdot 1000$$

$$c(\text{Pb}) = 3,833 \text{ mmol/L}$$

$$\gamma(\text{Pb}) = 3,833 \text{ mmol/L} \cdot 207,2 \text{ mg/mmol}$$

$$\gamma(\text{Pb}) = 794,264 \text{ mg/L.}$$

2.1.2. Priprema uzorka prirodnog zeolita

Za potrebe eksperimenta koristio se prirodni zeolit klinoptilolit veličina čestica 0,09-0,56 mm. Pripremljeni zeolit se za potrebe eksperimenta ispirao u destiliranoj vodi, sušio, vagao na ≈ 1 g, te skladištio u staklene posude s poklopcem. Priprema uzorka prirodnog zeolita prikazana je slikom 2.3.



a)

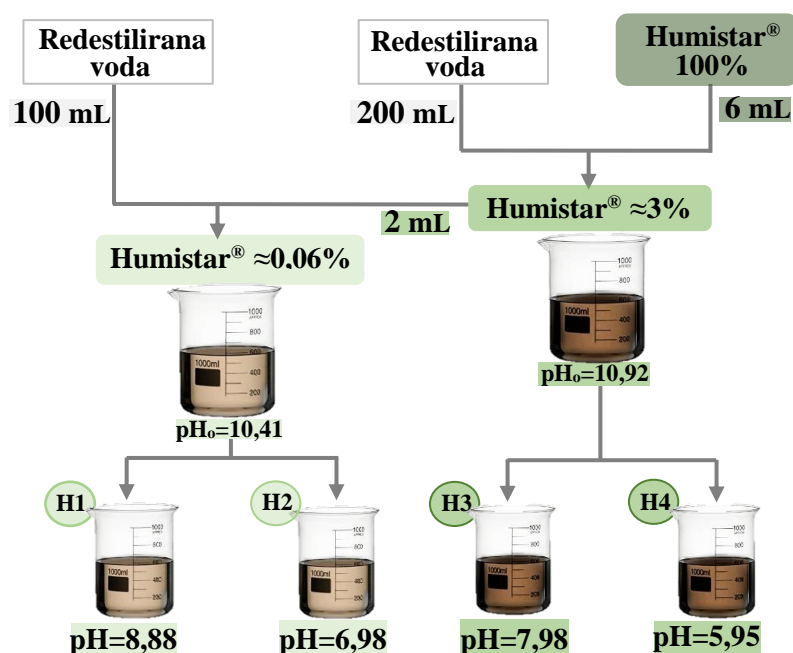


b)

Slika 2.3. Priprema uzorka zeolita: a) ispirani klinoptilolit, b) osušeni klinoptilolit.

2.1.3. Priprema otopine huminske kiseline

U eksperimentu je korišten proizvod trgovačkog naziva Humistar[®] koji sadrži visoku koncentraciju huminskih kiselina. Pripremljena je otopina Humistar[®] preparata (huminske kiseline) različitih početnih koncentracija i pH vrijednosti prema slici 2.4. i tablici 2.1.:



Slika 2.4. Shematski prikaz postupka pripreme otopine huminske kiseline.

Otopina Humistar[®] preparata koncentracije $\approx 3\%$ je pripremljena prema shemi na slici 2.4. tako da se pomiješao 100%-tni Humistar[®] s redestiliranom vodom te se dobivenim otopinama regulira pH dodatkom nitratne kiseline koncentracije 0,1 mol/L do vrijednosti otprilike 5 - 8. Humistar[®] koncentracije 0,06 % su pripremljeni razrjeđenjem 3%-tnog Humistar[®] preparata te se dobivenim otopinama reguliraju pH na niže vrijednosti nitratnom kiselinom koncentracije 0,1 mol/L.

Tablica 2.1. Priprema otopina huminske kiseline.

| Otopine huminske kiseline | | | |
|---------------------------|-----------------------------|-----------------|------|
| Oznaka | Koncentracija \approx , % | pH _o | pH |
| H ₁ | 0,06 | 10,41 | 8,88 |
| H ₂ | 0,06 | 10,41 | 6,98 |
| H ₃ | 3 | 10,92 | 7,98 |
| H ₄ | 3 | 10,92 | 5,95 |

2.2. Ispitivanje kompleksiranja iona olova u otopini huminske kiseline

Miješanjem otopine huminske kiseline i otopine iona olova ispitalo se moguće nastajanje metalno organskih kompleksa određivanjem točne koncentracije olova u otopini huminske kiseline i njenom usporedbom s početnom koncentracijom olova. U suspenzijama je određena koncentracija olova u različitim vremenima kontakta i to u cijeloj suspenziji te u bistrom dijelu nakon taloženja suspenzije.

Otopine dobivene miješanjem (slika 2.5. a) su u samom početku bile prozirne s blago smeđim obojenjem, a nakon 10-ak minuta mirovanja nastaje pahuljičasti talog (slika 2.5. b). Određivanjem koncentracije olova u cijelom volumenu i u bistrom dijelu suspenzije ustanovilo se je li pahuljičasti talog nastao zbog olova ili organskih tvari.



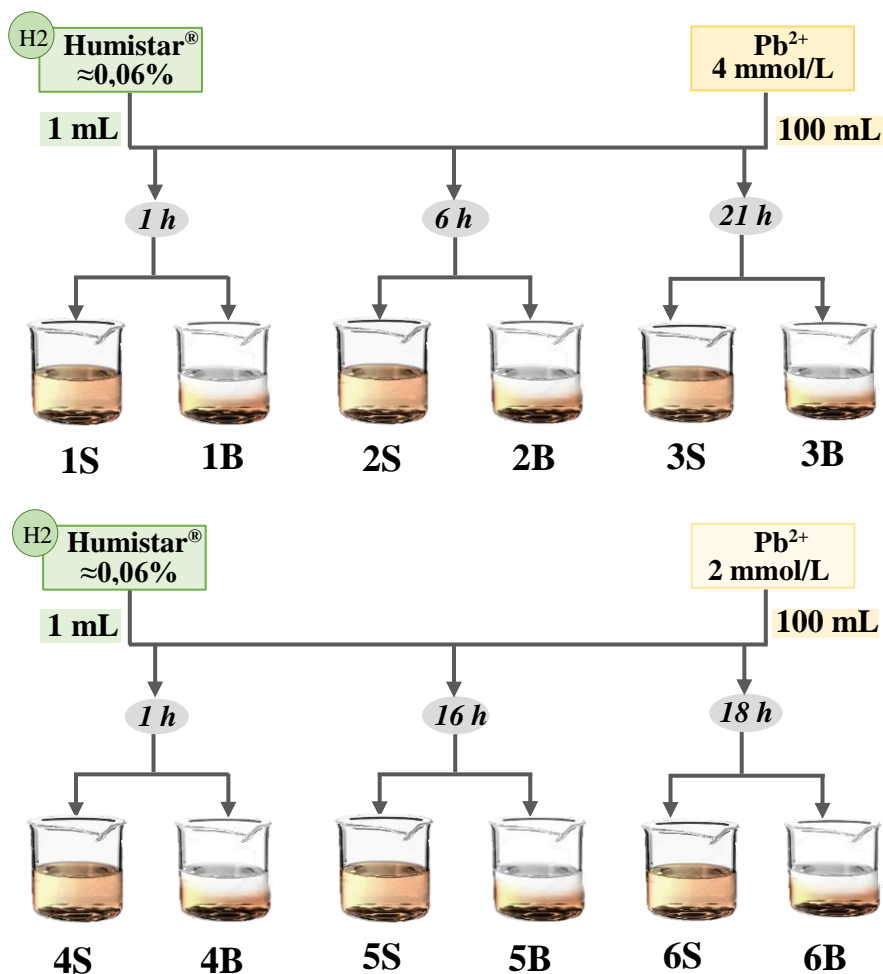
a)



b)

Slika 2.5. Suspenzija početne otopine olova i huminske kiseline: a) neposredno nakon miješanja, b) nakon mirovanja.

Eksperiment je proveden prema shematskom prikazu na slici 2.6. dok su oznake prikazane u tablici 2.2.:



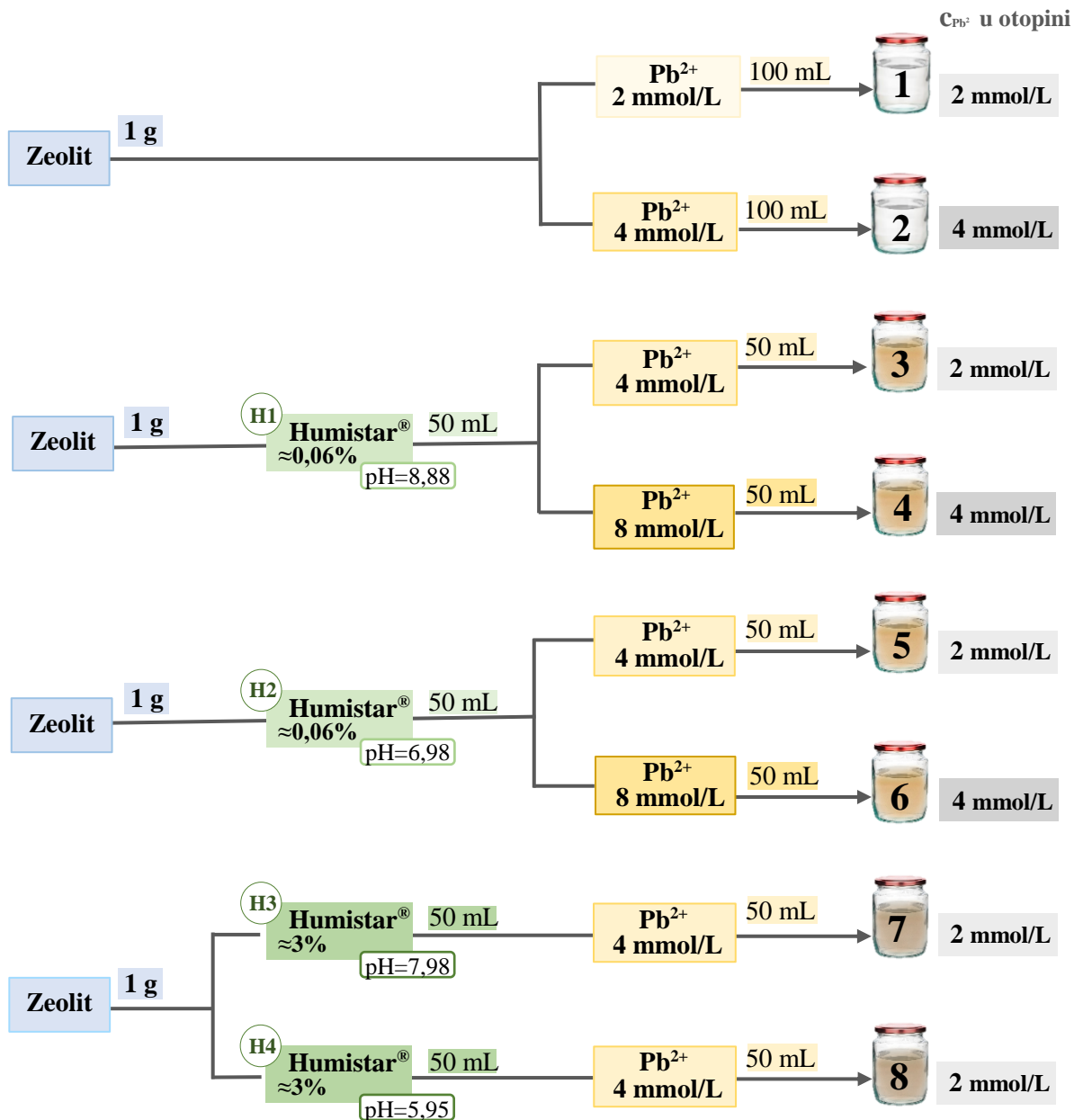
Slika 2.6. Shematski prikaz pripreme otopine olova različitih početnih koncentracija i huminske kiseline (S - suspenzija; B - bistri dio suspenzije).

Tablica 2.2. Oznake uzoraka dobivene miješanjem otopine olova različite početne koncentracije i huminske kiseline.

| Otopina olova | | Otopina huminske kiseline | | | | Otopina olova i huminske kiseline | | | |
|---------------|-----------|---------------------------|-------|------------------|------|-----------------------------------|------|----|------|
| V, mL | c, mmol/L | Oznaka | V, mL | Koncentracija, % | pH | Oznaka | t, h | pH | |
| 100 | 4 | H2 | 1 | 0,06 | 6,98 | 1S | 1B | 1 | 6,02 |
| 100 | 4 | | | | | 2S | 2B | 6 | 6,05 |
| 100 | 4 | | | | | 3S | 3B | 21 | 6,00 |
| 100 | 2 | | | | | 4S | 4B | 1 | 6,95 |
| 100 | 2 | | | | | 5S | 5B | 16 | 6,14 |
| 100 | 2 | | | | | 6S | 6B | 18 | 6,70 |

2.2.1. Ispitivanje stupnja vezanja iona olova na zeolitu uz otopinu huminske kiseline

Ispitano je vezanje iona olova iz otopina različitih početnih koncentracija na prirodnom zeolitu u prisustvu huminske kiseline različitih pH vrijednosti i koncentracija. Ovo ispitivanje je trebalo dati uvid u uspješnost uklanjanja iona olova na zeolitu u prisutnosti organske tvari. Eksperiment je postavljen prema shemi 2.7., dok je sama izvedba opisana tablicom 2.3.:



Slika 2.7. Shema pripreme uzoraka za različite otopine olova i zeolita uz prisustvo huminske kiseline.

Tablica 2.3. Oznake uzoraka za različite suspenzije otopina olova i zeolita uz prisustvo huminske kiseline.

| Zeolit m, g | Otopina olova | | Otopina huminske kiseline | | | | Otopina olova i huminske kiseline | | | |
|-------------------|---------------|--------------|---------------------------|----------|---------------------|------|-----------------------------------|----------|--|------|
| | V, mL | c, mmol/L | Oznaka | V, mL | Koncentracija, % | pH | Oznaka | V, mL | c _{Pb²⁺} , mmol/L | pH |
| ≈1,0 | 100 | 2 | - | - | - | - | 1 | 100 | 2 | - |
| ≈1,0 | 100 | 4 | - | - | - | - | 2 | 100 | 4 | - |
| ≈1,0 | 50 | 4 | H1 | 50 | 0,06 | 8,88 | 3 | 100 | 2 | 5,83 |
| ≈1,0 | 50 | 8 | H1 | 50 | 0,06 | 8,88 | 4 | 100 | 4 | 5,69 |
| ≈1,0 | 50 | 4 | H2 | 50 | 0,06 | 6,98 | 5 | 100 | 2 | 5,32 |
| ≈1,0 | 50 | 8 | H2 | 50 | 0,06 | 6,98 | 6 | 100 | 4 | 5,22 |
| ≈1,0 | 50 | 4 | H3 | 50 | 3,00 | 7,98 | 7 | 100 | 2 | 5,55 |
| ≈1,0 | 50 | 4 | H4 | 50 | 3,00 | 5,95 | 8 | 100 | 2 | 4,56 |

Pripremljene suspenzije se ulijevaju u staklene posude s poklopcem te se tijekom 24 sata uravnoteže na tresilici brzinom od ≈ 250 okr/min. Zatim se suspenzije filtriraju, a filtrat se odvaja u plastične posude s poklopcem. Filtrirane otopine su prozirne s blagim žuto-smeđim obojenjem, koje je intenzivnije u filtratima suspenzija 7 i 8, u kojima je prisutna otopina huminske kiseline koncentracije $\approx 3\%$.

U filtratu suspenzija određuje se konačna koncentracija olova metodom kompleksometrijske titracije te instrumentalno korištenjem atomske apsorpcijske spektrometrije (AAS). Rezultati su prikazani u poglavlju Obrada rezultata i rasprava.

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

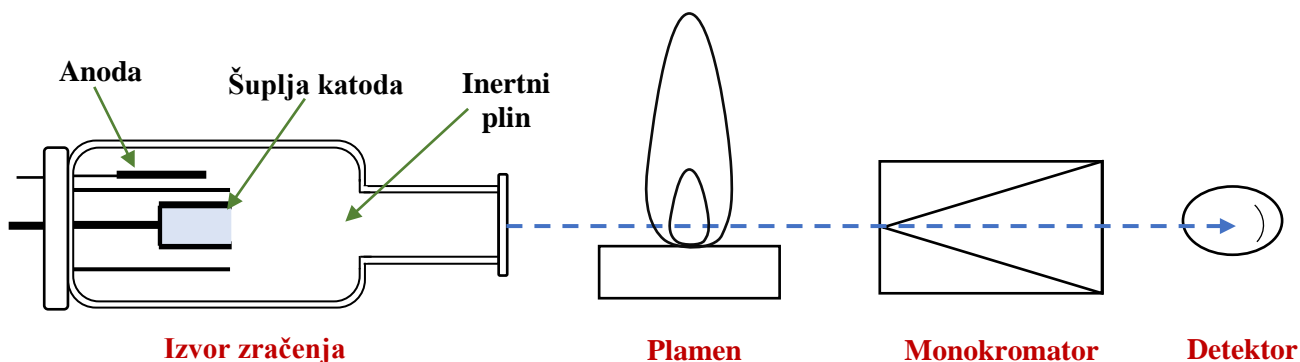
Spektrometrija je grana analitičke kemije pomoću koje dobivamo informacije o kemijskom sastavu i strukturi tvari temeljem energetskih promjena koje se događaju u atomu/molekulu pri interakciji s elektromagnetskim zračenjem ili česticama. Dobiveni emisijski ili apsorpcijski spektri specifični su za određenu tvar.

Atomski apsorpcijski spektrometar (slika 2.8.) je instrument čiji se rad temelji na principu atomske apsorpcijske spektroskopije. Atomska apsorpcijska spektrometrija je tehnika u kojoj se mjeri elektromagnetsko zračenje nakon apsorpcije, odnosno zasniva se na apsorpciji vidljivog/ultraljubičastog zračenja koje prolazi kroz atomnu paru uzorka. Najvažnije karakteristike AAS je selektivno određivanje koncentracije olova bez interferencija.^{40,41}



Slika 2.8. Uređaj za atomsku apsorpcijsku spektrometriju Perkin Elmer PinAAcle 900F AAS.

AAS mjeri količinu svjetlosti koja se apsorbira pri nekoj valnoj duljini dok svjetlost prolazi kroz oblak atoma. Apsorbirano zračenje pobudit će elektrone iz osnovnog u više energetske stanje, a stupanj apsorpcije je kvantitativna mjera koncentracije atoma u osnovnom stanju. Kako odziv uzrokuju samo atomi u osnovnom stanju nužno je provesti elektrotermičku atomizaciju, kojom se poveća osjetljivost. Zagrijavanjem uzorka u plamenu stvaraju se slobodni atomi u AAS uređaju⁴¹. Shema optičkog puta AAS prikazana je slikom 2.9. gdje se mogu uočiti glavni dijelovi: izvor zračenja, plamen, monokromator i detektor.



Slika 2.9. Shema optičkog puta AAS.

Kao izvor zračenja najčešće se koristi šuplja katodna lampa koja unutar staklene cijevi sa inertnim plinom sadrži anodu i cilindričnu katodu. Za inertni plin najčešće se koristi neon ili argon, anoda je od volframa, dok je katoda od metala kojeg analiziramo. Kroz katodnu lampu prolazi struja te dolazi do kretanja elektrona s katode prema anodi. Pri putu k anodi elektroni se sudaraju s atomima inertnog plina koji se ionizira. Ionizirani inertni plin kreće

se prema katodi te izbija atome s površine katode stvarajući atomski oblak. Nastala emitirana svjetlost prolazi kroz područje plamena koje sadrži najveći broj slobodnih atoma kako bi se postigla maksimalna osjetljivost. Uobičajeni plameni plinovi koji se koriste u AAS su zrak-acetilen ili dušikov oksid-acetilen, čiji odabir utječe na maksimalnu radnu temperaturu. Stvarna temperatura plamena određena je omjerom oksidans/gorivo te utječe na broj atoma u pobuđenom stanju.⁴² Prilikom povratka u osnovno stanje pobuđeni elementi emitiraju linijski spektar proporcionalan njihovoj koncentraciji. Monokromator izolira izabranu liniju iz niza karakterističnih linija koje izvor emitira. Na kraju optičkog puta nalazi se detektor koji pretvara očitano elektromagnetsko zračenje u električni napon.^{40,41}

Kako bi se odredile koncentracije olova na ovom uređaju, uzorke je potrebno pripremiti centrifugiranjem te snižavanjem pH vrijednost dodatkom par kapi nitratne kiseline. Prije određivanja nužno je kalibrirati uređaj što se radi za različite početne koncentracije olova kod kojih metoda pokazuje linearnost odziva apsorbiranog svjetla. Otopine olova moraju imati koncentracije od 1 do 20 mg/L jer u tom području kalibracija pokazuje linearnost.

3. OBRADA REZULTATA I RASPRAVA

3.1. Određivanje koncentracije početne otopine olova

U početnim otopinama iona olova koncentracije su određene kompleksometrijski uz tri paralelna određivanja. Rezultati dobiveni kompleksometrijski prikazani su u tablici 3.1., a za izračun koncentracija olova korištene su srednje vrijednosti eksperimentalnih rezultata.

Tablica 3.1. Rezultati određivanja koncentracije iona olova u pripremljenim otopinama kompleksometrijski.

| V _{KIII} , mL | | pH | c _o , mmol/L | γ _o , mg/L |
|------------------------|-------|------|----------------------------|--------------------------|
| Eksp. | Sred. | | | |
| 3,930 | 3,958 | 5,40 | 3,86 | 799,92 |
| 3,962 | | | | |
| 3,982 | | | | |
| 7,714 | 7,736 | 5,36 | 7,55 | 1563,47 |
| 7,716 | | | | |
| 7,778 | | | | |

Početna otopina približne koncentracije 2 mmol/L dobiva se razrjeđenjem početne otopine olova približne koncentracije 4 mmol/L te se stoga njena točna vrijednost koncentracije izračunava preko faktora razrjeđenja.

3.2. Ispitivanje kompleksiranja iona olova u otopini huminske kiseline

Ispitivanje mogućeg stvaranja kompleksa iona olova u otopinama huminske kiseline provedeno je određivanjem koncentracije olova u različitim vremenima kontakta. Rezultati su prikazani u tablici 3.2.

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

| Oznaka | t, h | pH | V _{KIII} , mL | | c, mmol/L | γ, mg/L | |
|-----------|------|------|------------------------|-------|-----------|---------|-------|
| | | | Eksp. | Sred. | | | |
| 1B | 1 | 6,02 | 3,762 | 3,731 | 3,639 | 754,046 | |
| | | | 3,700 | | | | |
| 1S | | | 3,802 | 3,804 | | | 3,710 |
| | | | 3,806 | | | | |
| 2B | 6 | 6,05 | 3,646 | 3,649 | 3,559 | 737,474 | |
| | | | 3,652 | | | | |
| 2S | | | 3,854 | 3,836 | | | 3,742 |
| | | | 3,818 | | | | |
| 3B | 21 | 6,00 | 3,620 | 3,626 | 3,537 | 732,825 | |
| | | | 3,632 | | | | |
| 3S | | | 3,806 | 3,791 | | | 3,698 |
| | | | 3,776 | | | | |
| 4B | 1 | 6,95 | 1,824 | 1,812 | 1,767 | 366,211 | |
| | | | 1,800 | | | | |
| 4S | | | 1,878 | 1,882 | | | 1,835 |
| | | | 1,885 | | | | |
| 5B | 16 | 6,14 | 1,798 | 1,863 | 1,817 | 376,518 | |
| | | | 1,928 | | | | |
| 5S | | | 1,976 | 1,916 | | | 1,869 |
| | | | 1,856 | | | | |
| 6B | 18 | 6,70 | 1,978 | 1,968 | 1,920 | 397,739 | |
| | | | 1,958 | | | | |
| 6S | | | 1,952 | 1,927 | | | 1,880 |
| | | | 1,902 | | | | |

Kako bi se ustanovilo nalazi li se olovo u čitavom volumenu suspenzije ili samo u bistrom dijelu suspenzije, uspoređuju se koncentracije početne otopine olova c_0 iz tablice 3.1. s koncentracijom u suspenziji (S) i u bistrom dijelu suspenzije (B) prikazane u tablici 3.2. Usporedba koncentracija se provodi izračunavanjem odstupanja izmjerene koncentracije od početne koncentracije prema izrazu (3-1):

$$\alpha_{Pb^{2+}} = \frac{c_0 - c}{c_0} \cdot 100 \quad (3-1)$$

gdje je:

$\alpha_{Pb^{2+}}$ – odstupanje od početne koncentracije olova

c_0 – početna koncentracija olova, mmol/L

c – konačna koncentracija olova, mmol/L.

Tablica 3.3. Usporedba koncentracija i udjela smanjenja olova određenih u čitavom volumenu suspenzije (S) te u bistrom dijelu suspenzije (B) u otopinama olova i huminske kiseline.

| Oznaka | t, h | c_0 , mmol/L | γ_0 , mg/L | c, mmol/L | γ , mg/L | $\alpha_{Pb^{2+}}$, % |
|-----------|------|----------------|-------------------|-----------|-----------------|------------------------|
| 1B | 1 | 3,861 | 799,923 | 3,639 | 754,046 | 5,750 |
| 1S | | | | 3,710 | 768,799 | 3,911 |
| 2B | 6 | 3,861 | 799,923 | 3,559 | 737,473 | 7,822 |
| 2S | | | | 3,742 | 775,267 | 3,082 |
| 3B | 21 | 3,861 | 799,923 | 3,537 | 732,825 | 8,392 |
| 3S | | | | 3,698 | 766,172 | 4,222 |
| 4B | 1 | 1,951 | 399,962 | 1,767 | 366,210 | 9,431 |
| 4S | | | | 1,835 | 380,257 | 5,946 |
| 5B | 16 | 1,951 | 399,962 | 1,817 | 376,518 | 6,868 |
| 5S | | | | 1,869 | 387,229 | 4,203 |
| 6B | 18 | 1,951 | 399,962 | 1,920 | 397,738 | 1,589 |
| 6S | | | | 1,880 | 389,452 | 3,639 |

Za sve koncentracije postoji pozitivno odstupanje od početne koncentracije olova, što bi značilo da dolazi do smanjenja koncentracije olova u otopinama. To smanjenje se može objasniti utjecajem obojenja otopine na točku ekvivalencije pri kompleksometrijskom određivanju koncentracije olova.

Usporedbom početnih koncentracija iona olova i izračunatog odstupanja može se zaključiti da koncentracija nema utjecaja, što ide u prilog utjecaju obojenja na ishod kompleksometrijske titracije.

Usporedbom koncentracije olova u bistrom dijelu i suspenziji može se uočiti blago viša koncentracija u suspenziji. Stoga se može zaključiti da zbog prisutne organske tvari dolazi do vrlo blage sorpcije iona olova na pahuljičastom talogu te on nije posljedica taloženja olova.

Vrijeme kontakta 1-21 h nema značajan utjecaj na odstupanje za koncentraciju od 4 mmol/L iona olova te isto tako vrijeme kontakta 1-18 h nema značajan utjecaj na odstupanje za koncentraciju od 2 mmol/L.

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

Eksperiment vezanja iona olova na zeolitu iz otopina različitih početnih koncentracija izveden je u prisustvu huminske kiseline različite koncentracije i pH vrijednosti prema shemi 2.7., a dobiveni uzorci su prikazani u tablici 2.3. Koncentracije olova nakon uravnoteženja na zeolitu određene su kompleksometrijski i atomskom apsorpcijskom spektrometrijom, a rezultati su prikazani u tablici 3.4.:

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

| Oznaka | pH | Kompleksometrijska titracija | | | | AAS | |
|--------|------|------------------------------|------------------------|-----------|---------|-----------|---------|
| | | V _{KIII(Eksp)} , mL | V _{KIII} , mL | c, mmol/L | γ, mg/L | c, mmol/L | γ, mg/L |
| 1 | 4,88 | 0,650 | 0,662 | 0,646 | 130,501 | 0,681 | 141,040 |
| | | 0,646 | | | | | |
| | | 0,678 | | | | | |
| | | 0,674 | | | | | |
| 2 | 4,74 | 2,048 | 2,066 | 2,015 | 407,174 | 1,476 | 305,875 |
| | | 2,062 | | | | | |
| | | 2,098 | | | | | |
| | | 2,054 | | | | | |
| 3 | 5,21 | 0,614 | 0,620 | 0,605 | 122,221 | 0,494 | 102,440 |
| | | 0,634 | | | | | |
| | | 0,628 | | | | | |
| | | 0,604 | | | | | |
| 4 | 4,87 | 1,924 | 2,020 | 1,970 | 398,106 | 1,458 | 302,125 |
| | | 1,954 | | | | | |
| | | 2,090 | | | | | |
| | | 2,110 | | | | | |
| 5 | 5,03 | 0,674 | 0,650 | 0,634 | 128,135 | 0,617 | 127,840 |
| | | 0,628 | | | | | |
| | | 0,650 | | | | | |
| | | 0,648 | | | | | |
| 6 | 4,74 | 2,014 | 2,074 | 2,022 | 408,751 | 1,461 | 302,625 |
| | | 2,060 | | | | | |
| | | 2,040 | | | | | |
| | | 2,180 | | | | | |
| 7 | 5,73 | 0,406 | 0,367 | 0,367 | 74,220 | 0,162 | 33,620 |
| | | 0,410 | | | | | |
| | | 0,332 | | | | | |
| | | 0,358 | | | | | |
| 8 | 5,13 | 0,452 | 0,429 | 0,429 | 86,787 | 0,269 | 55,790 |
| | | 0,480 | | | | | |
| | | 0,411 | | | | | |
| | | 0,418 | | | | | |

Postoji značajno odstupanje za sve koncentracije određene na AAS-u u odnosu kompleksometrijsku tehniku, a što se može objasniti mutnoćom i obojenošću uzorka zbog čega pri kompleksometrijskoj titraciji nije bilo moguće točno odrediti točku ekvivalencije. Stoga se kao mjerodavni eksperimentalni rezultati uzimaju oni dobiveni atomskom apsorpcijskom spektrometrijom.

U tablici 3.5. prikazana je usporedba rezultata stupnja uklanjanja iona olova ($\alpha_{Pb^{2+}}$) te količine vezanih iona olova po gramu zeolita prema izrazu (3-2):

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

gdje je:

q_E – količina vezanog olova po jedinici mase zeolita, mmol/g

c_o – početna koncentracija olova, mmol/L

c – konačna koncentracija olova, mmol/L

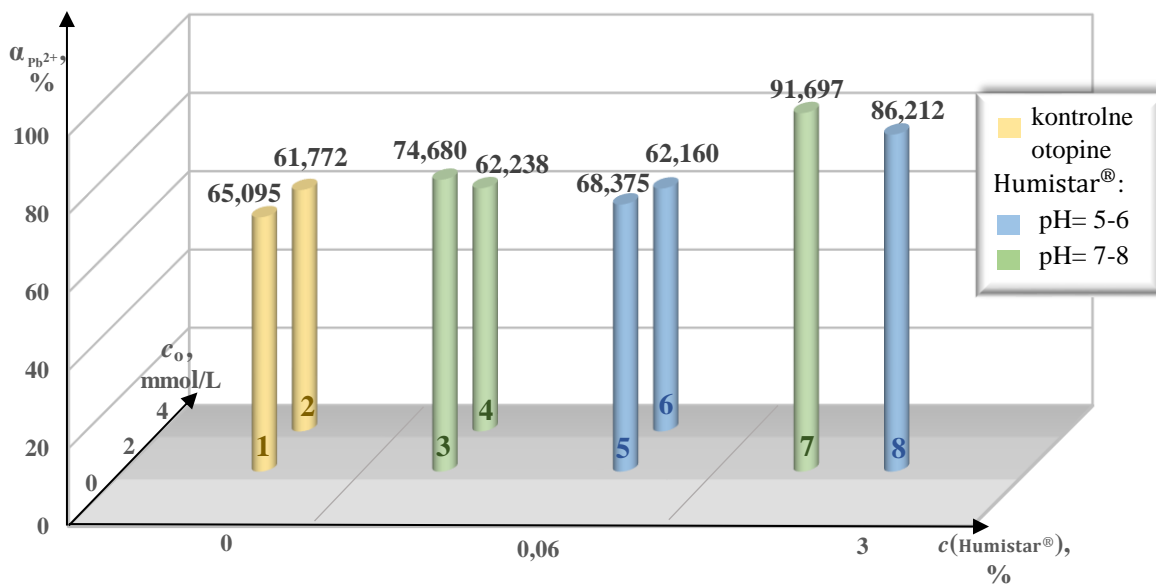
V – volumen otopine olova, L

m – masa zeolita, g.

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

| Oznaka | pH | c_o , mmol/L | γ_o , mg/L | c , mmol/L | γ , mg/L | $\alpha_{Pb^{2+}}$, % | q_E , mmol/g |
|--------|------|-------------------|----------------------|-----------------|--------------------|---------------------------|-------------------|
| 1 | 4,88 | 1,951 | 399,962 | 0,681 | 141,040 | 65,095 | 12,70 |
| 2 | 4,74 | 3,861 | 799,923 | 1,476 | 305,875 | 61,772 | 23,85 |
| 3 | 5,21 | 1,951 | 399,962 | 0,494 | 102,440 | 74,680 | 29,14 |
| 4 | 4,87 | 3,861 | 799,923 | 1,458 | 302,125 | 62,238 | 48,06 |
| 5 | 5,03 | 1,951 | 399,962 | 0,617 | 127,840 | 68,375 | 26,68 |
| 6 | 4,74 | 3,861 | 799,923 | 1,461 | 302,625 | 62,160 | 48,00 |
| 7 | 5,73 | 1,951 | 399,962 | 0,162 | 33,620 | 91,697 | 35,78 |
| 8 | 5,13 | 1,951 | 399,962 | 0,269 | 55,790 | 86,212 | 33,64 |

Prikaz rezultata stupnja uklanjanja iona olova u ovisnosti o početnoj koncentraciji olova i koncentraciji huminske kiseline prikazan je grafički na slici 3.1., dok su rezultati količine vezanih iona olova po gramu zeolita u ovisnosti o početnoj koncentraciji olova i koncentraciji huminske kiseline prikazani slikom 3.2.:

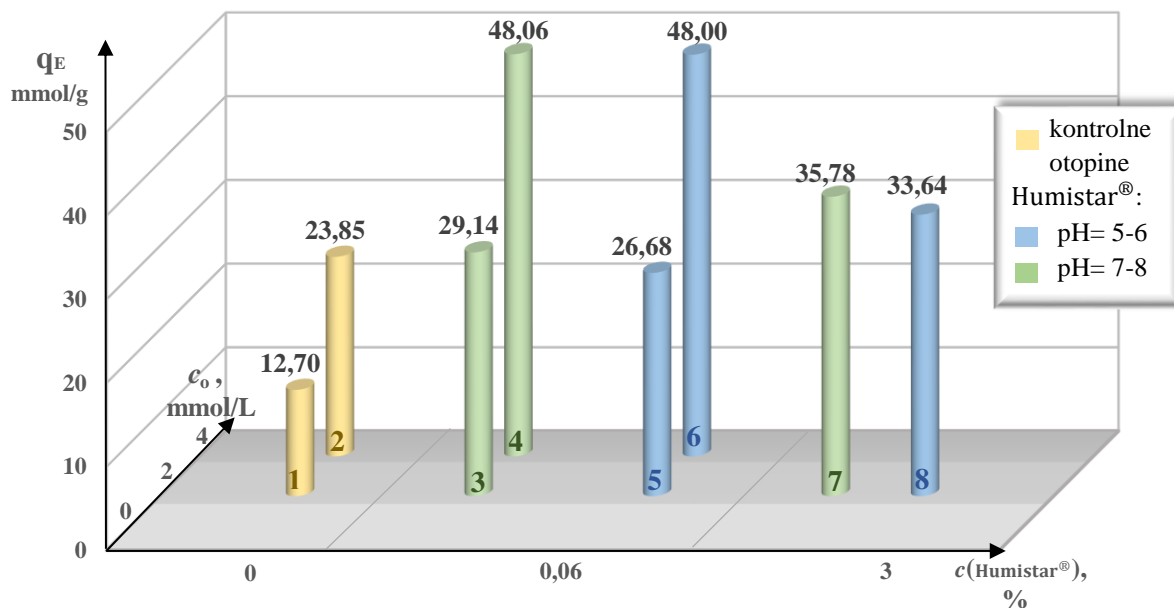


Slika 3.1. Rezultati stupnja uklanjanja iona olova u ovisnosti o početnoj koncentraciji olova i koncentraciji huminske kiseline.

Analizom rezultata na slici 3.1. uočava se da uzorci 1, 3 i 5, koji imaju niže početne koncentracije iona olova (2 mmol/L), imaju blago veći stupanj uklanjanja iona olova na zeolitu u odnosu na uzorke 2, 4 i 6 koji imaju više početne koncentracije iona olova (4 mmol/L). Zaključuje se da nema značajnog utjecaja početne koncentracije iona olova na stupanj uklanjanja.

Nadalje, usporedbom uzoraka 3 i 5, 4 i 6 te 7 i 8 koji se razlikuju u pH vrijednosti Humistar[®] otopine, uočava se zanemariva razlika u stupanju uklanjanja. stoga se može zaključiti da pH vrijednost ne utječe na stupanj uklanjanja iona olova.

Usporedbom uzoraka 2, 4 i 6 te 1, 3, 5, 7 i 8, koji se razlikuju u dodatku Humistar[®] otopine može se uočiti da veći stupanj uklanjanja iona olova na zeolitu imaju uzorci s dodatkom Humistar[®] otopine. Usporedbom uzoraka sa kontrolnim otopinama (1 i 2) može se zaključiti da dolazi do porasta stupnja uklanjanja iona olova kod uzoraka s dodatkom Humistar[®] otopine u koncentraciji $\approx 0,06\%$ (3, 4, 5 i 6), dok u uzorcima (7 i 8) s dodatkom $\approx 3\%$ Humistar[®] otopine dolazi do značajnog porasta stupnja uklanjanja iona olova. Odnosno, najveći dodatak Humistar[®] otopine rezultira najvećim stupnjem uklanjanja iona olova.



Slika 3.2. Rezultati količine vezanih iona olova po gramu zeolita u ovisnosti o početnoj koncentraciji olova i koncentraciji huminske kiseline.

Analizom rezultata prikazanih na slici 3.2. može se uočiti da uzorci 2, 4 i 6, koji imaju veće početne koncentracije iona olova (4 mmol/L), imaju veću količinu iona olova vezanog na zeolitu u odnosu na uzorke 1, 3 i 5 koji imaju manje početne koncentracije iona olova (2 mmol/L). Zaključuje se da postoji utjecaj početne koncentracije iona olova na količinu vezanih iona olova po gramu zeolita.

Uzorci 3 i 5, 4 i 6 te 7 i 8 razlikuju se u pH vrijednost Humistar[®] otopine te se ne uočava značajna razlika u količini vezanog iona, stoga se može zaključiti da pH vrijednost ne utječe na količinu vezanih iona olova po gramu zeolita.

Usporedbom uzoraka 2, 4 i 6 te 1, 3, 5, 7 i 8 koji se razlikuju u dodatku Humistar[®] otopine, može se uočiti da veću količinu iona olova vezanog na zeolitu imaju uzorci s dodatkom Humistar[®] otopine. Usporedbom uzoraka sa kontrolnim otopinama (1 i 2) može se zaključiti da količina vezanog iona olova po gramu zeolita se udvostručuje kod uzoraka s dodatkom Humistar[®] otopine u koncentraciji $\approx 0,06\%$ (3, 4, 5 i 6), dok se utrostručuje u uzorcima (7 i 8) gdje je dodatak Humistar[®] otopine od $\approx 3\%$. Najveći dodatak Humistar[®] otopine rezultira najvećom količinom vezanih iona olova po gramu zeolita te se stoga zaključuje da postoji značajan utjecaj dodatka huminskih kiselina na količinu vezanja.

4. ZAKLJUČAK

Ispitivanjem mogućeg nastajanja metalno organskih kompleksa u otopini huminske kiseline i otopini iona olova, a može se zaključiti:

- Pozitivno odstupanje od početne koncentracije zabilježeno je u svim otopinama što se objašnjava utjecajem obojenja otopine na određivanje točke ekvivalenciji pri kompleksometrijskoj titraciji.
- Pahuljičasti talog u suspenzijama pojavljuje se zbog prisustva organske tvari, a blaga razlika u koncentracijama olova u suspenziji i bistrom dijelu ukazuje na pojavu sorpcije iona olova na pahuljičastom talogu.
- Vrijeme kontakta 1-21 h nema značajan utjecaj na odstupanje za koncentraciju od 4 mmol/L iona olova te isto tako vrijeme kontakta 1-18 h nema značajan utjecaj na odstupanje za koncentraciju od 2 mmol/L.

Uspješnost vezanja iona olova na prirodnom zeolitu provedena je u prisutnosti organske tvari, te iz eksperimentalno dobivenih te izračunatih podataka može se zaključiti:

- Nema značajnog utjecaja početne koncentracije iona olova na stupanj uklanjanja iona olova na zeolitu.
- pH vrijednost Humistar[®] preparata ne utječe na stupanj uklanjanja iona olova na zeolitu.
- Najvećim dodatkom Humistar[®] preparata dolazi do najvećeg stupnjem uklanjanja iona olova te se stoga zaključuje da postoji utjecaj dodatka huminskih kiselina na uklanjanje iona olova.
- Postoji utjecaj početne koncentracije iona olova na količinu vezanih iona olova po gramu zeolita te se veće vrijednosti postižu kod viših početnih koncentracija iona olova.
- pH vrijednost Humistar[®] preparata ne utječe na količinu vezanih iona olova po gramu zeolita.
- Većim dodatkom Humistar[®] preparata veže se veća količina iona olova po gramu zeolita. Dodatkom Humistar[®] preparata koncentracije $\approx 0,06\%$ udvostručuje se količina vezanog iona olova na zeolitu, dok se dodatkom od $\approx 3\%$ utrostručuje u odnosu na sustav bez dodatka Humistar[®] preparata. Stoga se zaključuje da postoji utjecaj dodatka huminskih kiselina na količinu vezanja iona olova po gramu zeolita.

5. LITERATURA

1. V. Masindi, K. Muedi, Heavy Metals: Environmental Contamination by Heavy Metals (Chapter 7), IntechOpen, 2018, str. 115-133.
2. T. Sofilić, Ekotoksikologija, Sveučilište u Zagrebu, Metalurški fakultet, Studij: Ekotoksikologija, Sisak, 2014., str. 7-117.
3. 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.
4. 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.
5. M. Ugrina, Kemijska modifikacija prirodnog zeolita klinoptilolita - analiza ravnoteže i kinetike vezivanja kadmija i cinka iz vodenih otopina, Doktorski rad, Kemijsko-tehnološki fakultet u Splitu (2014.), str. 13-19.
6. D. Gluhić, Humusne tvari i primjena huminske kiseline u poljoprivredi, Glasnik Zaštite Bilja **40** (2017) 64-72, doi: 10.31727/gzb.40.3.7.
7. A.N. Sabitova, B.B. Bayakhmetova, B.Kh. Mussabayeva, 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
8. N. Bjerrum, Bjerrum's Inorganic Chemistry, 3rd Danish ed., Heinemann, London, 1936, str. 626-627.
9. P. Parker (Ed.), McGraw-Hill Dictionary of Scientific and Technical Terms, 4th ed., McGraw-Hill, New York, 1989, str. 35.
10. J. Lozet, C. Mathieu, Dictionary of Soil Science, 2nd ed., A. A. Balkema, Rotterdam, 1991, str. 71.
11. C. Morris (Ed.), Academic Press Dictionary of Science and Technology, Academic Press, San Diego, 1992, str. 85.
12. I. Thornton, Metals in the Global Environment—Facts and Misconceptions, ICME, Ottawa, 1995, str. 1-22.
13. J.H. Duffus, "Heavy metals"- a meaningless term? (IUPAC technical report), Pure and Applied Chemistry **74** (2002) 793-807, doi: 10.1351/pac200274050793.
14. M. Nikinmaa, An introduction to aquatic toxicology, Elsevier Science, Elsevier Science, Burlington, 2014, str. 23-25.

15. 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.
16. F. Fodor, Physiological responses of vascular plants to heavy metals, ICME, London, 2002, str. 149-150.
17. Uredba o standardu kakvoće voda, broj NN 96/19
18. E. Callender, Heavy Metals in the Environment– Historical Trends, Treatise on Geochemistry **9** (2004) str. 67-105, doi: 10.1016/B0-08-043751-6/09161-1.
19. URL: <https://harithabharat.org/blogs/f/heavy-metal-water-pollution#>, (20. 11. 2021.)
20. H. Požar, Hrvatska tehnička enciklopedija, 9. svezak, Leksikografski zavod "Miroslav Krleža", Zagreb, 1984., str. 593-594.
21. URL: <https://www.periodni.com/pb.html>, (3. 12. 2021.)
22. F. Borsatto, V. Inglezakis, Handbook of Natural Zeolites: General Introduction Vol. 1, Bentham Science Publishers, 2012, str. 3-11.
23. F. Borsatto, V. Inglezakis, Handbook of Natural Zeolites: Natural zeolite markets and strategic considerations Vol 2, Bentham Science Publishers, 2012, str. 11-27.
24. B. Vojnović, K. Margeta, M. Šiljeg, Š. Cerjan Stefanović, Lj. Bokić, Primjena prirodnih zeolita u zaštiti okoliša, Sigurnost **55** (2013) str. 209-218.
25. F. Borsatto, V. Inglezakis, Handbook of Natural Zeolites: Physical and Chemical Properties Vol 5, Bentham Science Publishers, 2012, str. 70-103.
26. E. Johnson, S. Arshad, Hydrothermally synthesized zeolites based on kaolinite: A review, Applied Clay Science **97-98** (2014) 215-221, doi: 10.1016/j.clay.2014.06.005.
27. H. Požar, Hrvatska tehnička enciklopedija, 1. svezak, Leksikografski zavod "Miroslav Krleža", Zagreb, 1963., str.1-7.
28. D. Hendrichs, Water treatment unit processes physical and chemical, CRC Press, Taylor & Francis Group, New York, 2006, str. 856-910.
29. URL: <https://rruff.info/Clinoptilolite-Ca/R060662>, (2. 2. 2022.)
30. URL: <https://www.chemtube3d.com/ss-z-clinoptilolite/>, (2. 2. 2022.)
31. URL: <http://www.izaonline.org/natural/Datasheets/Clinoptilolite/clinoptilolite.htm>, (2. 2. 2022.)

32. *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.
33. URL: <https://hr.weblogographic.com/what-is-difference-between-humic>, (4. 4. 2022.)
34. *F.J. Stevenson*, Humus chemistry: genesis, composition, reactions. John Wiley & Sons., New York, 1994, str. 15-64.
35. URL: <https://www.britannica.com/science/humic-acid>, (6. 2. 2022)
36. URL: <https://agroexpert.hr/humistar/>, (6. 2. 2022.)
37. URL: <https://tradecorp.com.es/en/humic-acids-a-key-tool-to-combat-soil-degradation/>, (6. 2. 2022.)
38. *I. Kisić*, Biološke metode sanacije onečišćenih tala, *Kemija u industriji* **63** (2014) 366-367.
39. *B. Tušar*, Pročišćavanje otpadnih voda, Kigen, Zagreb, 2009., str. 35-55.
40. *H. Požar*, Hrvatska tehnička enciklopedija, 12. svezak, Leksikografski zavod "Miroslav Krleža", Zagreb, 1992., str. 150-178.
41. *D. Skoog, D. West, F. Holler*, Osnove analitičke kemije, Školska knjiga, Zagreb, 1999., str. 595-596.
42. *A. F. Lagalante*, Atomic Absorption Spectroscopy: A Tutorial Review, *Applied Spectroscopy Reviews* **34** (2004) 173-189, doi: 10.1081/ASR-100100844.