

# Utjecaj fulvinskih kiselina na vezanje iona cinka na prirodnom zeolitu

---

Ivančević, Antea

Undergraduate thesis / Završni rad

2022

*Degree Grantor / Ustanova koja je dodijelila akademski / stručni stupanj:* **University of Split, Faculty of Chemistry and Technology / Sveučilište u Splitu, Kemijsko-tehnološki fakultet**

*Permanent link / Trajna poveznica:* <https://urn.nsk.hr/urn:nbn:hr:167:190065>

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

*Download date / Datum preuzimanja:* **2024-11-23**

*Repository / Repozitorij:*

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



**SVEUČILIŠTE U SPLITU**

**KEMIJSKO-TEHNOLOŠKI FAKULTET**

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

**ZAVRŠNI RAD**

**ANTEA IVANČEVIĆ**

Matični broj:1425

Split, rujan 2022.

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

PREDDIPLOMSKI STUDIJ KEMIJSKA TEHNOLOGIJA  
KEMIJSKO INŽENJERSTVO

UTJECAJ FULVINSKIH KISELINA NA VEZANJE IONA CINKA NA  
PRIRODNOM ZEOLITU

**ZAVRŠNI RAD**

ANTEA IVANČEVIĆ

Matični broj: 1425

Split, rujan 2022.

**UNIVERSITY OF SPLIT**  
**FACULTY OF CHEMISTRY AND TECHNOLOGY**

UNDERGRADUATE STUDY OF CHEMICAL TECHNOLOGY  
CHEMICAL ENGINEERING

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

**BACHELOR THESIS**

ANTEA IVANČEVIĆ

Parent number: 1425

Split, September 2022

Sveučilište u Splitu  
Kemijsko tehnološki fakultet  
Preddiplomski studij, Kemijska tehnologija-Kemijsko inženjerstvo

**Znanstveno područje:** tehničke znanosti

**Znanstveno polje:** kemijsko inženjerstvo

**Tema rada:** je prihvaćena na 25. izvanrednoj Sjednici Fakultetskog vijeća Kemijsko tehnološkog fakulteta održanoj 25. ožujka 2022. godine.

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

## UTJECAJ FULVINSKIH KISELINA NA VEZANJE IONA CINKA NA PRIRODNOM ZEOLITU

### Sažetak:

U radu je ispitano vezanje cinkovih iona iz vodenih otopina različite početne koncentracije na prirodnom zeolitu klinoptiolitu u prisustvu organske tvari. Organska tvar je simulirana dodatkom vodene otopine trgovačkog naziva Fertireg<sup>®</sup> koja na tržištu ima funkciju organski proizvedenog gnojiva. Otopina Fertireg<sup>®</sup> je u eksperimentu pripremljena razrijeđivanjem s ultračistom vodom do koncentracija 3% i 0,12%. Miješanjem otopine cinkovih iona s otopinom Fertireg<sup>®</sup> nije utvrđeno nastajanje taloga cinkovog hidroksida i formiranje kompleksa koji bi ometali određivanje koncentracije cinka. Vezanje cinkovih iona na zeolitu bez prisustva otopine Fertireg<sup>®</sup> je vrlo blisko vrijednosti u prisustvu otopine Fertireg<sup>®</sup> različitih koncentracija. Može se zaključiti da otopina Fertireg<sup>®</sup> ima blagi utjecaj na vezanje cinka na zeolitu te u praksi može utjecati na postupak remedijacije u okolišu.

**Glavne riječi:** Fertireg<sup>®</sup>, fulvinska kiselina, prirodni zeolit, cink

**Rad sadrži:** 19 slika, 7 tablica, 43 stranice i 39 literaturnih referenci

**Jezik izvornika:** hrvatski

### Sastav povjerenstva za obranu:

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

**Datum obrane:** 19. rujna 2022.

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

## BASIC DOCUMENTATION CARD

## BACHELOR THESIS

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

**Scientific area:** technical sciences

**Scientific field:** chemical engineering

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

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

### EFFECT OF THE FULVIC ACIDS ON ZINC IONS BINDING ON NATURAL ZEOLITE

**Abstract:**

The binding of zinc ions from aqueous solutions of different initial concentrations onto natural zeolite clinoptiolite in the presence of organic matter has been examined. An organic matter is simulated by adding of the Fertireg<sup>®</sup> organic fertilizer. Experiments are performed in aqueous solutions of the Fertireg<sup>®</sup> prepared with ultrapure water in concentrations of 3% and 0.12% respectively. In the solutions of the zinc ions with the Fertireg<sup>®</sup> are not observed formation of zinc hydroxide formations and complexes which could affect determining of the zinc ions concentrations. Binding of the zinc ions on the zeolite in suspensions without Fertireg<sup>®</sup> solutions has shown very similar values compared to suspensions with Fertireg<sup>®</sup> solutions of different concentrations. It can be concluded that Fertireg<sup>®</sup> solution slightly affect zinc ions binding onto zeolite and could affect remediation procedure into environment.

**Keywords:** Fertireg<sup>®</sup>, fulvic acid, natural zeolite, zinc ions

**Thesis contains:** 19 figures, 7 tables, 43 pages, 39 references

**Original in:** Croatian

**Defence committee:**

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

**Defence date:** September, 19<sup>th</sup> 2022.

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

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

## ZAHVALA

*Na početku ovog završnog rada želim se zahvaliti svim profesorima Kemijsko – tehnološkog fakulteta u Splitu koji su se trudili na najbolji način prenijeti svoje znanje.*

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

*Na kraju, posebne zahvale idu i mojoj obitelji koja je sve vrijeme mog studiranja bila uz mene.*

*Velika hvala svima.*

*Antea Ivančević*



## ZADATAK ZAVRŠNOG RADA

1. Pripremiti otopine iona cinka različitih početnih koncentracija.
2. Ispitati ponašanje iona cinka različitih početnih koncentracija u vodenoj otopini fulvinske kiseline.
3. Pripremiti 0,12%-tnu i 3%-tnu vodenu otopinu preparata Fertireg<sup>®</sup>.
4. Ispitati vezanje iona cinka na zeolitu u vodenim otopinama različitih početnih koncentracija uz 0,12%-tnu vodenu otopinu preparata Fertireg<sup>®</sup>.
5. Ispitati vezanje iona cinka na zeolitu u vodenim otopinama različitih početnih koncentracija uz 3%-tnu vodenu otopinu preparata Fertireg<sup>®</sup>.
6. Na temelju dobivenih rezultata izvesti najvažnije zaključke te ih usporediti sa vezanjem cinka na zeolitu bez dodatka vodene otopine Fertireg<sup>®</sup>.

## SAŽETAK

U radu je ispitano vezanje iona cinka iz vodenih otopina različitih početnih koncentracija na prirodnom zeolitu klinoptiolitu u prisustvu organske tvari. Organska tvar je simulirana dodatkom vodene otopine trgovačkog naziva Fertireg<sup>®</sup> koja na tržištu ima funkciju organski proizvedenog gnojiva. 0,12%-tna i 3%-tna otopina Fertireg<sup>®</sup> je u eksperimentu pripremljena razrijeđivanjem s ultračistom vodom. Miješanjem otopine cinkovih iona s otopinom Fertireg<sup>®</sup> nije utvrđeno nastajanje taloga cinkovog hidroksida i formiranje kompleksa koji bi ometali određivanje koncentracije cinka. Vezanje cinkovih iona na zeolitu bez prisustva otopine Fertireg<sup>®</sup> je vrlo blisko vrijednosti u prisustvu otopine Fertireg<sup>®</sup> različitih koncentracija. Može se zaključiti da otopina Fertireg<sup>®</sup> ima blagi utjecaj na vezanje cinka na zeolitu te u praksi može utjecati na postupak remedijacije u okolišu.

**Ključna riječ:** Fertireg<sup>®</sup>, fulvinska kiselina, prirodni zeolit, cink

## **SUMMARY**

The binding of zinc ions from aqueous solutions of different initial concentrations onto natural zeolite clinoptilolite in the presence of organic matter has been examined. An organic matter is simulated by adding of the Fertireg<sup>®</sup> organic fertilizer. Experiments are performed in aqueous solutions of the Fertireg<sup>®</sup> prepared with ultrapure water in concentrations of 3% and 0,12% respectively. In the solutions of the zinc ions with the Fertireg<sup>®</sup> are not observed the zinc hydroxide and zinc complexes formation which could affect determining of the zinc ions concentrations. Zinc ions binding on the zeolite in suspensions without Fertireg<sup>®</sup> solutions has shown very similar values compared to suspensions with Fertireg<sup>®</sup> solutions of different concentrations. It can be concluded that Fertireg<sup>®</sup> solution slightly affect zinc ions binding onto zeolite and could affect remediation procedure into environment.

**Keywords:** Fertireg<sup>®</sup> fulvic acid, natural zeolite, zinc ions

## SADRŽAJ

UVOD .....	1
<b>1. OPĆI DIO .....</b>	<b>2</b>
<b>1.1. Teški metali.....</b>	<b>3</b>
<b>1.2. Onečišćenje tla.....</b>	<b>4</b>
<b>1.3. Cink .....</b>	<b>6</b>
<b>1.4. Zeoliti.....</b>	<b>8</b>
1.4.1. Svojstva i struktura zeolita .....	9
1.4.2. Primjena zeolita.....	11
<b>1.5. Organske tvari u tlu .....</b>	<b>12</b>
<b>1.6. Fertireg® .....</b>	<b>14</b>
<b>1.7. Metode uklanjanja teških metala .....</b>	<b>15</b>
<b>2. EKSPERIMENTALNI DIO.....</b>	<b>17</b>
<b>2.1. Priprema početne vodene otopine iona cinka i otopine fulvinske kiseline.....</b>	<b>18</b>
2.1.1. Priprema početne otopine iona cinka .....	18
2.1.2. Kompleksometrijski postupak određivanja koncentracije .....	20
iona cinka u vodenoj otopini .....	20
2.1.3. Priprema otopine fulvinske kiseline.....	22
<b>2.2. Ispitivanje kompleksiranja iona cinka u otopini fulvinske kiseline.....</b>	<b>23</b>
<b>2.3. Ispitivanje vezanja iona cinka na zeolitu uz otopinu preparata Fertireg® .....</b>	<b>26</b>
2.3.1. Određivanje koncentracije cinka atomskom apsorpcijskom spektrometrijom nakon vezivanja na zeolitu .....	27
<b>3. REZULTATI I RASPRAVA.....</b>	<b>29</b>
<b>3.1. Ispitivanje kompleksiranja iona cinka u otopini fulvinske kiseline.....</b>	<b>30</b>
<b>3.2. Ispitivanje vezanja iona cinka na zeolitu uz otopinu fulvinske kiseline .....</b>	<b>32</b>
<b>4. ZAKLJUČAK.....</b>	<b>37</b>
<b>5. LITERATURA .....</b>	<b>39</b>



## UVOD

Stalni porast broja stanovnika i razvoj industrijskih procesa, dovodi do povećanih koncentracija emisije teških metala i industrijskih otpadnih voda u sve sastavnice okoliša. Onečišćenje vode i tla uzrokovano teškim metalima postalo je jedan od najozbiljnijih problema u današnjem svijetu. S brzim razvojem industrije bojila i premaza, stakla, keramike, papira i kompozitnih materijala, sve je više slučajeva izravnog ili neizravnog ispuštanja teških metala u okoliš, posebice u zemljama u razvoju.

U ionskom obliku nisu biorazgradljivi i skloni su formiranju kompleksa i bioakumulaciji, što rezultira njihovom povećanom koncentracijom u okolišu, unosom u hranidbeni lanac te različitim bolestima i poremećajima za čovjeka i okoliš.<sup>1,2</sup>

Uklanjanje teških metala provodi se postupcima kao što su adsorpcija, ionska izmjena i različite membranske tehnologije (ultrafiltracija, reverzna osmoza, nanofiltracija)<sup>3</sup>. Posljednjih godina znanstvena istraživanja za njihovo uklanjanje su usmjerena ka korištenju učinkovitih i ekološki prihvatljivih prirodnih materijala. Jedan od takvih materijala je prirodni zeolit s visokim kapacitetom izmjene zbog izvrsnih fizikalnih i kemijskih svojstava.<sup>3</sup>

Formiranje metaloorganskih kompleksa u tlu ovisi o vrsti emitiranih teških metala te vrsti i koncentraciji organske tvari koja ima sposobnost sorpcije različitih štetnih tvari. Ova pojava u prirodi je posebice važna kod ispitivanja onečišćenja tla za poljoprivredne namjene. Organske tvari koje su najčešće prisutne u tlu su huminske i fulvinske kiseline te nerazgrađena humusna tvar. Ove tvari mogu vezati teške metale i onemogućiti remedijaciju tla.

Svrha ovog rada bila je ispitati vezanje iona cinka na zeolit u prisutnosti Fertireg<sup>®</sup> otopina različitih koncentracija. Rezultati bi trebali ukazati na mogućnost remedijacije tla onečišćenog cinkom u prisutnosti fulvinskih kiselina koje sadrži otopina preparata Fertireg<sup>®</sup>.

## **1. OPĆI DIO**

## 1.1. Teški metali

Teški metali su prirodni sastojci zemljine kore i ne mogu se ukloniti. Pripadaju skupini metala i metaloida relativno velike gustoće, atomskog broja i težine, a najčešće se definiraju kao kemijski elementi relativne gustoće veće od 5 g/cm<sup>3</sup>.<sup>4</sup>

Dijele se na:

- esencijalne (bakar, cink, mangan, željezo, molibden, selen)
- neesencijalne (olovo, živa, kadmij, arsen, aluminij, kositar, kobalt, paladij, platina).

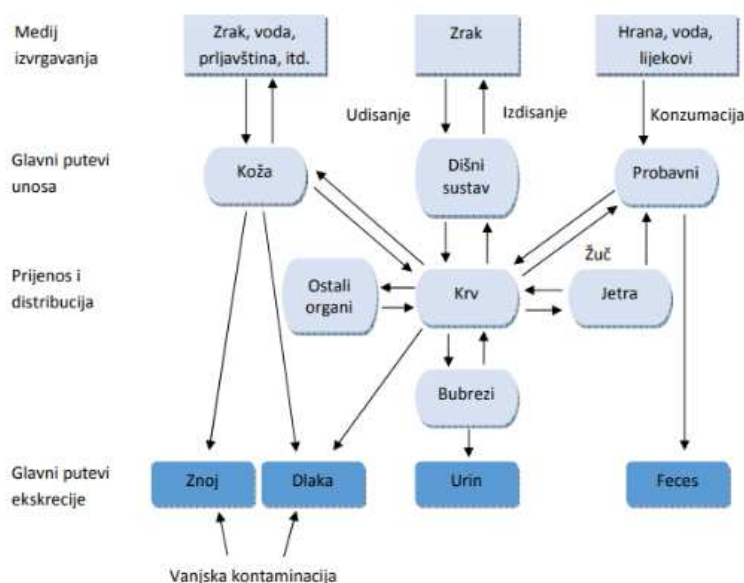
Esencijalni teški metali neophodni su za održavanje tjelesnog metabolizma, a njihov nedostatak može dovesti do poremećaja u organizmu. Njihova toksičnost ovisi o količini unesenoj u organizam.

Neesencijalni metali smatraju se sustavnim otrovima za koje je poznato da uzrokuju oštećenje više organa, čak i pri niskim razinama izloženosti.<sup>4</sup>

Njihova uporaba seže od industrijske, poljoprivredne, farmaceutske, tehnološke namjene, što povećava rizik od emisija u okoliš te su stoga široko rasprostranjeni u okolišu.<sup>5</sup>

Posljednjih godina sve su veći zdravstveni problemi povezani s onečišćenjem okoliša teškim metalima zbog unosa putem hrane, vode za piće, životinja koje se hrane kontaminiranim biljkama u okolišu. Zbog toga teški metali završavaju u tkivima životinja, kao i u mlijeku te se na taj način prehranbenim lancem prenose na ljude.

Na slici 1.1. prikazano je kretanje teških metala u ljudskom organizmu.

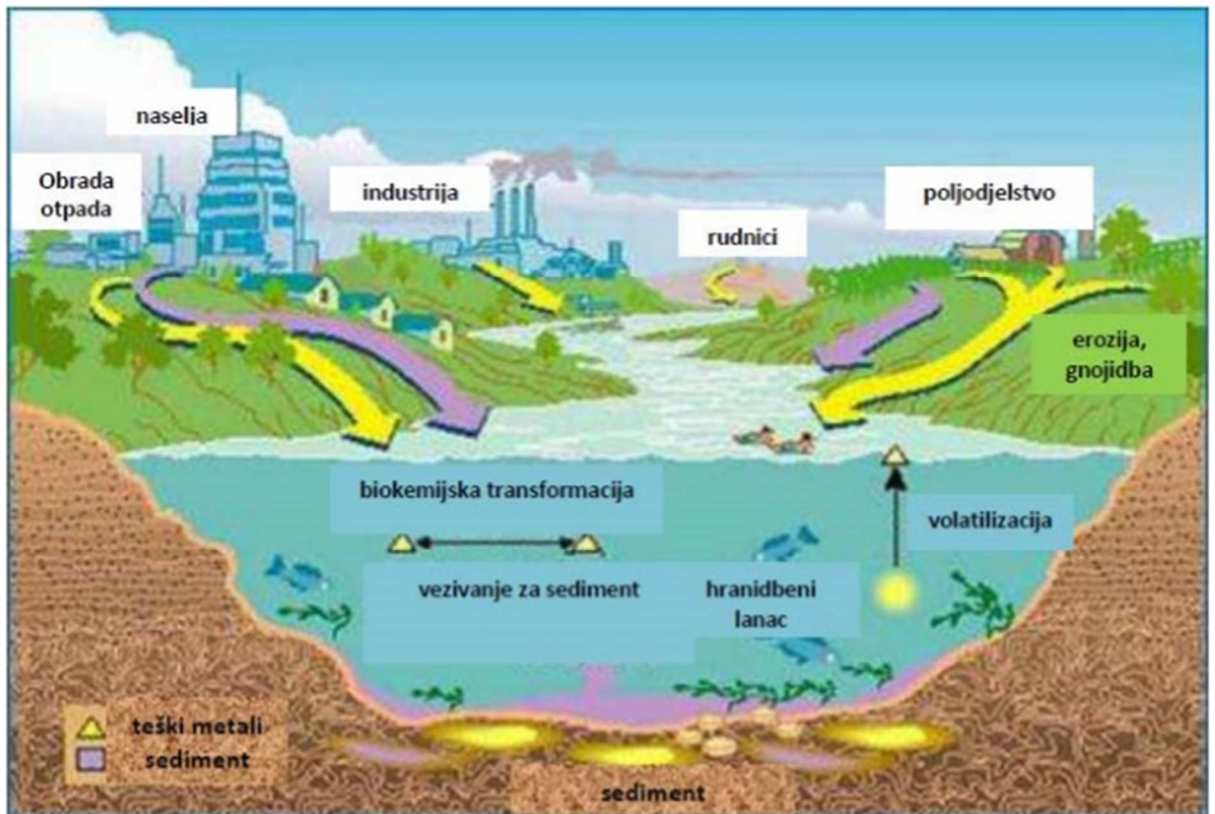


Slika 1.1. Kretanje teških metala u ljudskom organizmu.<sup>6</sup>



## 1.2. Onečišćenje tla

Tlo je gornji sloj zemljine kore koji se mijenja vremenskim utjecajima i raznim biološkim procesima. Sastoji se od mineralnih čestica, vode, organske tvari, organizama i zraka. Onečišćenje tla može biti uzrokovano prirodnim ili antropogenim aktivnostima. Prirodni izvori su oni koji se mogu naći prirodno na Zemlji, dok su antropogeni izvori uzrokovani utjecajem čovjeka. Međutim, zbog ljudskih aktivnosti u tlu mogu postojati visoke koncentracije raznih kemijskih elemenata koji uzrokuju onečišćenje tla. Glavni antropogeni izvori onečišćenja tla su kućni i komunalni otpad, industrijske aktivnosti, poljoprivredna prerada, vojne aktivnosti, rudarstvo i naftni derivati, koji su odgovorni za onečišćenje otrovnim metalima, pesticidima i organskim zagađivačima, dok su prirodni resursi ispiranje zemljine kore ili erozije i vulkanske aktivnosti.<sup>7</sup>



Slika 1.2. Izvori teških metala.<sup>8</sup>

Slika 1.2. pokazuje prodiranje metala u tlo i vode. Teški metali u prirodi nemaju proces zatvorenog ciklusa, ne dolazi do razgradnje već do kemijske reakcije s drugim elementima, često proizvodeći otrovnije spojeve (npr. metil živu).<sup>9</sup>

Emisije iz antropogenih izvora povećavaju razine prirodno prisutnih teških metala u okolišu.<sup>7</sup> Metali se unose u okoliš vodom, zrakom ili se prenose u dublje tlo i podzemne vode sve dok djelomično ne postanu netopljivi oblik i na kraju u sedimente, gdje mogu opstajati dulje vrijeme. Treba imati na umu da sedimenti predstavljaju prijetnju od reaktivacije akumuliranih visokih koncentracija metala i opasnost od njihove recirkulacije vodom, organizmima, tlom i zrakom.<sup>10</sup>

Dva glavna uzroka erozije tla su voda i vjetar. Tijekom oborina, teški metali iz sedimenata se distribuiraju u tlo, a voda koja sadrži agrokemikalije s toksičnim koncentracijama metala može prenijeti te metale iz sedimenata u tlo i uzrokovati eroziju tla. U otjecanju uslijed erozije, voda otapa i raspršuje teške metale i njihove spojeve. U nekim slučajevima, tijekom kiša, dio odbačenih teških metala ispire se u loše sustave odvodnje i otječe u obližnje rijeke.<sup>11</sup>

Zbog visoke topljivosti u vodenom okolišu teški metali mogu se akumulirati u živim organizmima. Nakon ulaska u hranidbeni lanac, visoke koncentracije teških metala mogu akumulirati i u ljudskom tijelu. Ako se unose u količinama iznad dopuštenih, mogu izazvati ozbiljne zdravstvene probleme.<sup>12</sup>

### 1.3. Cink

Cink je prvi element u dvanaestom stupcu periodnog sustava elemenata. Ima atomski broj 30 i atomsku težinu 65,38. Klasificira se kao prijelazni metal. Među najčešćim izotopima, atomi cinka imaju 30 elektrona i 30 protona, uključujući 34 neutrona. U prirodi postoji pet izotopa cinka. Najzastupljeniji je cink 64.

Dolazi od njemačke riječi "zinke", što u prijevodu znači "oštar" (oštar oblik kristala cinka) ili "zinn", što znači "kositar".

U standardnim uvjetima, cink je tvrd, krt metal plavkasto-bijele boje. Postaje manje lomljiv i rastezljiv iznad 100 °C, a metal ima relativno nisko talište i vrelište. Smatra se dobrim električnim vodičem. Kada dođe u dodir sa zrakom, reagira s ugljikovim dioksidom stvarajući tanki sloj cinkovog karbonata. Ovaj ga sloj štiti od daljnjih reakcija, tako da su drugi metali obloženi tankim slojem cinka kako bi se spriječilo korodiranje ili hrđanje, a taj se proces naziva pocinčavanje. U tablici 1.1. prikazana su fizikalna svojstva cinka pri 20°C.<sup>13</sup>

**Tablica 1.1.** Fizikalna svojstva cinka pri 20°C.<sup>14</sup>

Fizikalna svojstva cinka		
Gustoća	7133	g/dm <sup>3</sup>
Molarni volumen	9,17	cm <sup>3</sup> /mol
Električna otpornost	5,964	μΩcm
Toplinska vodljivost	116	W/mK
Temperatura taljenja	419,53	°C
Temperatura vrenja	907	°C
Toplina taljenja	6,67	kJ/mol
Toplina isparavanja	114,2	kJ/mol
Toplina atomiziranja	130,181	kJ/mol

Cink je relativno netoksičan element sa širokom sigurnosnom granicom, ali može biti toksičan unosom u organizam u velikim količinama, osobito ako se konzumira dugoročno.<sup>15</sup> Kliničke manifestacije toksičnosti iznad 80 mg dnevno uključuju smanjenu razinu HDL-kolesterola, bijelih krvnih stanica i razine bakra.<sup>16</sup>

Cink ulazi u tlo prirodnim i antropogenim doprinosom. Cinkov sulfat se koristi kao komponenta fungicida i dodaje se izravno u tlo kako bi se spriječio nedostatak cinka u tlu. Glavni antropogeni izvori uključuju taljenje i preradu ruda, gdje se značajne količine cinka ispuštaju u atmosferu, kućni i industrijski otpad, izgaranje krutog otpada i fosilnih goriva, koroziju legura cinka i pocinčanih površina te eroziju poljoprivrednih površina.<sup>17</sup>

## 1.4. Zeoliti

Minerali zeolita su kristalni hidratizirani aluminosilikati koji u strukturi sadrže katione alkalijskih i zemnoalkalijskih metala. Karakterizirani su sposobnošću reverzibilne hidratacije i izmjene nekih svojih sastavnih kationa s kationima u vodenim otopinama. Uporaba zeolitnih minerala privukla je svjetski interes zbog njihove ionske izmjene, adsorpcije i svojstava molekularnog sita, kao i njihove geografske rasprostranjenosti.<sup>18</sup> Prirodni zeolit nastaje hidrotermalnom kristalizacijom, hlađenjem lave u morskoj vodi, odnosno djelovanjem vulkanskog pepela sa slanom i slatkom vodom, što je prikazano na slici 1.3.



**Slika 1.3.** Proces nastanka zeolita.<sup>19</sup>

Riječ zeolit sastavljena je od grčke riječi „Zeo“ što u prijevodu znači kipjeti i „lithos“ što znači kamen.<sup>20</sup>

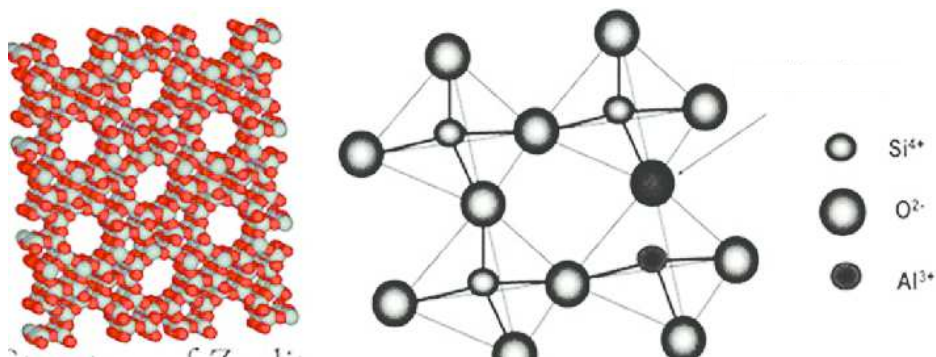
Prirodni zeolitni mineral, stiblit, prvi je otkriven 1756. godine. Otkrio ga je švedski mineralog Alex Fredrick Cronstedt. Nakon što ga je otkrio posvetio je neko vrijeme promatranju njegovih osobina te je opazio da na visokim temperaturama bubri te je upravo zbog toga dobio naziv zeolit.<sup>21</sup>

### 1.4.1. Svojstva i struktura zeolita

Zeoliti su hidratizirani alumosilikati sastavljeni od primarnih strukturnih jedinica tetraedra  $\text{AlO}_4$  i  $\text{SiO}_4$  povezanih atomima kisika. Sama struktura prikazana je na slici 1.4. U središtu svakog tetraedra je manje elektronegativan atom, četverovalentni silicij ili trovalentni aluminij, i četiri atoma kisika na vrhovima. Povezivanjem tetraedra atomima kisika mogu se dobiti različite prostorne mrežne strukture s točno određenim dimenzijama šupljina i kanala.<sup>22</sup>

Kako bi se neutralizirali negativni naboji u tetraedrima, hidratizirani kationi alkalijskih i zemnoalkalijskih metala ( $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{Ca}^{2+}$  i  $\text{Mg}^{2+}$ ) ugrađeni su u strukturnu rešetku u šupljinama i kanalima, gdje pokazuju veliku pokretljivost, kao što je prikazano u svojstvima ionske izmjene. Zeolitna voda se može ukloniti zagrijavanjem zeolita na višim temperaturama.<sup>23</sup>

Omjer silicija i aluminijskih uvelike utječe na hidrofilnost same molekule. Zeoliti s niskim sadržajem silikata su hidrofilni, s velikim brojem slobodnih kationa i visokim afinitetom za polarne molekule, dok zeolitima s visokim sadržajem silikata opada hidrofilnost.<sup>24</sup>

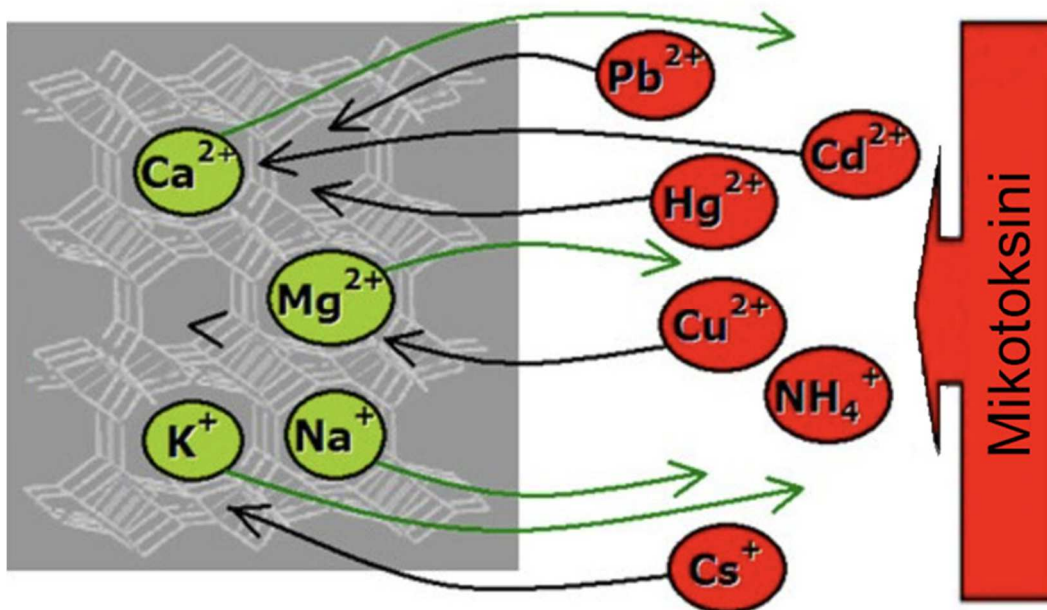


Slika 1.4. Struktura zeolita.<sup>25</sup>

**Ionska izmjena** je proces koji se temelji na izmjeni iona između krute tvari kao što je zeolit i otopine elektrolita kao tekuće faze kao što prikazuje slika 1.5. Ionoizmjenjivačka svojstva zeolita ovise o kristalnoj strukturi, odnosno veličini i udjelu pora, te vrsti i broju izmjenjivih kationa na različitim mjestima u strukturi. Kationi u zeolitu izmijenjeni s kationima u otopini vezani su za alumosilikatnu strukturu slabim elektrostatskim vezama,



što im omogućuje kretanje izvan strukture, odnosno mogućnost izmjene s ionima u otopini. Sam proces ionske izmjene je reverzibilan proces.<sup>26</sup>



Slika 1.5. Ionoizmjenjivačka svojstva zeolita.<sup>27</sup>

**Selektivnost izmjene** zeolita odnosi se na svojstvo zeolita da pokazuje različite afinitete za različite ione u otopini. Selektivnost zeolita ovisi o nekoliko čimbenika, a neki od njih su struktura zeolita, omjer aluminija i silicija, koncentracija i valencija kationa. Na temelju svojstava selektivnosti moguća je specifična primjena zeolita. Afinitet iona u otopini prema izmjenjivaču povećava se kada su koncentracija vodene otopine i sobna temperatura niže zbog smanjenja hidratiziranog ionskog radijusa.<sup>28</sup>

**Kapacitet izmjene** je dan količinom protuiona koji zeolit može izmijeniti, uglavnom izražen u mmol/g zeolita. Razlikuje se teorijski, ukupni i radni kapacitet.

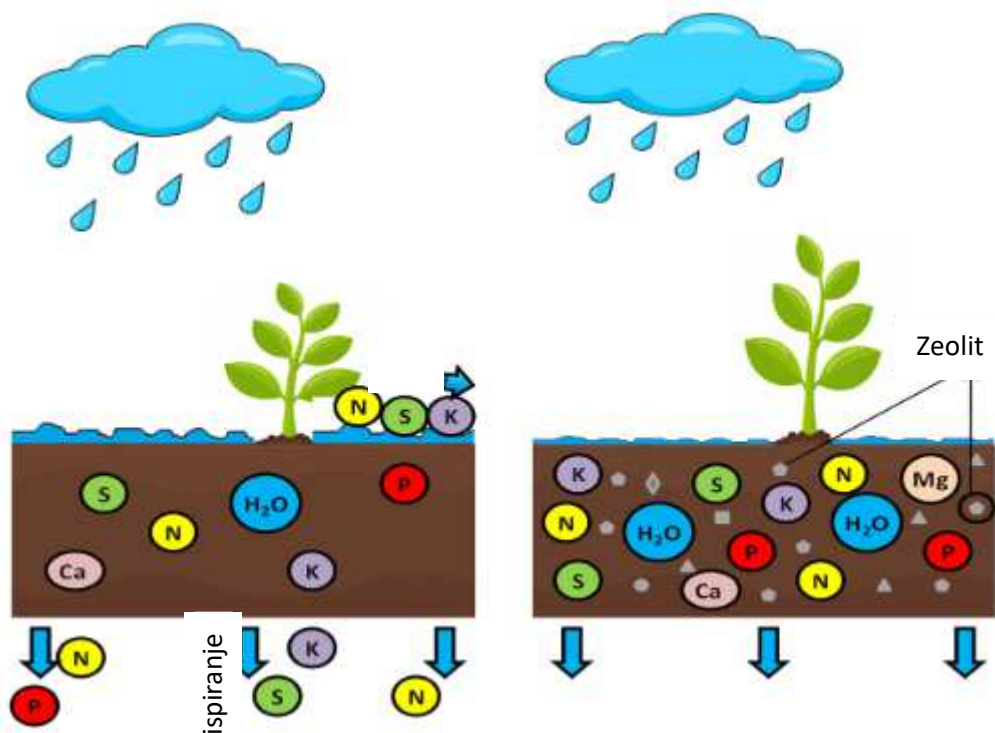
Teorijski kapacitet predstavlja kapacitet kada bi se izmijenili svi izmjenjivi kationi prisutni u strukturi zeolita.

Ukupni kapacitet predstavlja ukupnu količinu iona koju može izmijeniti jedinica količine izmjenjivača.

Radni kapacitet je određen ukupnim kapacitetom, koji se koristi u primjeni pod određenim uvjetima.<sup>29</sup>

### 1.4.2. Primjena zeolita

Fizikalno-kemijska svojstva zeolita čine ih široko primjenjivim u industriji. Kada se zagrijavanjem zeolita na višoj temperaturi odstrani voda, zeolit ima svojstva molekularnih sita, kroz koje mogu proći samo manje molekule koje se jako adsorbiraju i zarobe.<sup>27</sup> Svojstva molekularnih sita i zeolitnih adsorbensa omogućuju odvajanje dušika i kisika iz zraka, uklanjanje vode iz organske tvari te uklanjanje sumpornih spojeva iz prirodnih i industrijskih plinova. Zeoliti također imaju sposobnost smanjenja kiselosti tla kada zamijene  $H^+$  ione u tlu kationima u strukturi zeolita. Već samo time se smanjuje prodiranje štetnih tvari iz tla u biljku, čime se pridonosi zdravom razvoju biljke. Nadalje, koriste se i kao nosači za mineralna gnojiva u poljoprivredi zbog svoje sposobnosti polaganog otpuštanja aktivnih tvari što je prikazano na slici 1.6.



Slika 1.6. Učinkovitost zeolita na zadržavanje vode i hranjivih tvari u tlu.<sup>30</sup>



## 1.5. Organske tvari u tlu

Tlo sadrži anorgansku mineralnu tvar i organsku tvar. Količina organske tvari u tlu kreće se u rasponu od 0,5 do 10%. U usporedbi s mineralima, organska tvar u tlu se brže i jače transformira, a intenzivna agrotehnika u poljoprivrednoj proizvodnji znatno je ubrzala te procese. Živu organsku tvar čine svi predstavnici flore i faune koji žive u tlu. Mrtva organska tvar su životinjski i biljni ostaci u tlu, a nakon fizikalne, kemijske i mikrobiološke razgradnje, nastaje humus.<sup>31</sup>

Humus u širem smislu je proizvod intenzivne razgradnje, resinteze i humifikacije ostataka i dijeli se u sljedeće kategorije:

- nespecifične humusne tvari
- specifične humusne tvari.

Nespecifične humusne tvari čine 10-15% ukupnih humusnih tvari, čiji sastav čine proteini, aminokiseline, ugljikohidrati, poliuronske kiseline, aminošećeri, polifenoli, vitamini, antibiotici, smole i lignin.

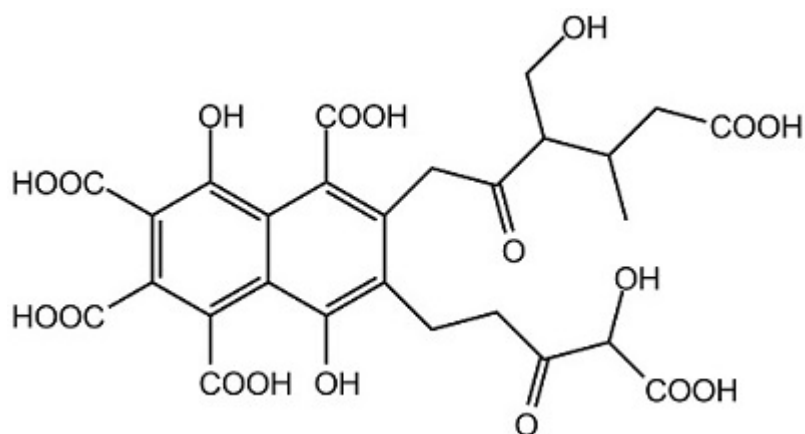
Specifične humusne tvari su humificirani polimerni kompleksi. Čine ukupno 80-95% humusnih tvari. To su proizvodi koji nastaju kondenzacijom i polimerizacijom, koloidne su veličine i tamne boje, a dijele se u tri najvažnije podskupine:

- huminske kiseline
- fulvinske kiseline
- humine.

### **Fulvinska kiselina**

Ukoliko se iz lužnatog ekstrakta uz pomoć kiseline istaloži huminska kiselina, u otopini ostaje tamnožuti do crvenkasti dio, koji se naziva fulvinska kiselina. To je kompleks organskih tvari, koji je topiv u vodi pri svim pH vrijednostima, pa neke nehumusne tvari (kao što su polisaharidi i većina organofosfornih spojeva te neki drugi spojevi niske molekulske mase) nisu uključene ili se pak ne mogu nazivati fulvinska kiselina.

Molekulska masa fulvinske kiseline je manja od one huminske kiseline i ima više hidrofilnih funkcijskih skupina. Nagađa se da bi fulvinska kiselina mogla biti oksidacijski nusprodukt razgradnje huminske kiseline.<sup>31</sup> Na slici 1.7. prikazana je struktura fulvinske kiseline.



**Slika 1.7.** Struktura fulvinske kiseline.<sup>32</sup>

Fulvinska kiselina koja se koristi u poljoprivredi poboljšava kakvoću tla, prinos usjeva i zdravlje biljaka. Koncentrirane fulvinske i huminske kiseline mogu se dodati postojećim programima navodnjavanja i hranjenja kako bi se poboljšala ukupna učinkovitost.

Prednosti primjene u poljoprivredi:

- povećanje težine usjeva i prinosa
- poticanje vitalnih metaboličkih procesa za poboljšanje performansi kroz pokazatelje rasta
- poboljšanje iskorištenja hranjivih tvari i bioraspoloživosti kroz biljku
- jačanje otpornosti na sušu i vrućinu poboljšanjem transpiracije
- inhibicija karbonizacije i nakupljanje lužine djelujući kao pH pufer
- podržavanje rasta korisnih mikroorganizama.<sup>33</sup>

Na slici 1.8. jasno je vidljiva razlika u rastu i razvoju biljke s obzirom na gnojidbu.



**Slika 1.8.** Usporedba neorganske i organske gnojidbe.<sup>34</sup>

## 1.6. Fertireg®

Fertireg® je trgovački naziv za tekuće organsko gnojivo u kojem je sadržana velika količinu humusnih ekstrakata (huminske i fulvinske kiseline). Otopina je neprozirna, gusta, tamnosmeđe do crne boje. Ova se formulacija koristi kod gnojidbe tla sustavom navodnjavanja ili izravnom primjenom. Dobiva se isključivo ekstrakcijom humusnih komponenti iz fermentiranih komadića biljke. Osim huminskih ekstrakata, pripravak sadrži i veliki broj drugih organskih spojeva. Na slici 1.9. formulacija Fertireg® prikazana je u ambalaži u kojoj se nalazi u prodaji, dok je u tablici 1.2. prikazan sastav Fertireg® gnojiva.<sup>35</sup>



Slika 1.9. Fertireg® u ambalaži za prodaju.<sup>36</sup>

**Tablica 1.2.** Sastav Fertireg® preparata.<sup>35</sup>

KOMPONENTE	UDIO, % m/m
Ukupna organska tvar	40,0
Ukupni huminski ekstrakti	35,0
Dušik (N), organski	4,5
Kalij (K <sub>2</sub> O)	3,0
Organski ugljik (C)	22,0
C/N odnos	4,9
pH	4,7

### 1.7. Metode uklanjanja teških metala

Onečišćeno tlo je ono u kojemu je povećan sadržaj štetnih tvari kojima je koncentracija opasna za ljudsko zdravlje, uzgoj biljaka i životinja. Izvori su poljoprivreda, industrija, rudarenje, odlaganje otpada, odlaganje muljeva iz obrade otpadnih voda. Sve to skupa doprinosi neprestanom povećanju koncentracije teških metala u okolišu, tako da u okolišu već postoje zone u kojima nije dozvoljeno uzgajanje voća, povrća, stoke zbog visoke kontaminacije. Na takvim područjima je nužno izvesti remedijaciju. Tehnike remedijacije za onečišćeno tlo mogu se provesti biološkom, kemijskom, fizikalnom ili toplinskom remedijacijom.

Bioremedijacijske metode pripadaju skupini ekološki prihvatljivih zelenih tehnologija sanacije tla u kojem se koriste mikroorganizmi. Fitoremedijacija se može izvesti kao fitoekstrakcija, filtracija preko korijena, fitostabilizacija, fitovolatilizacija itd.<sup>38</sup>

Nekoliko tehnika vezanja teških metala temelji se na njihovoj imobilizaciji kroz proces stabilizacije, stvrđavanja ili solidifikacije. Stabilizacija podrazumijeva primjenu tehnika koje štetne tvari pretvaraju u manje topljive ili pokretljive oblike, čime se smanjuje njihova toksičnost. Solidifikacija se odnosi na tehnike koje inkapsuliraju štetne elemente u materijale visokog integriteta ili mineralne strukture. Ove tehnike uključuju kemijske procese (koji uključuju složene reakcije specijacije) i fizikalne procese temeljene na adsorpciji elementa na površini materijala ili inkapsulaciji u matrici. Sanacija tla unosom aktivnih minerala kao što su karbonati, fosfatne stijene, minerali gline i zeoliti je tehnika stabilizacije/stvrđavanja. U mnogim slučajevima to smanjuje bioraspoloživost toksičnih elemenata bez značajnog mijenjanja prirodne funkcije tla.

Neki minerali mijenjaju pH uvjete tla, određujući tako taloženje netopljive faze na bazi metala; drugi potiču adsorpciju toksičnih elemenata na njegovoj površini ili inkapsuliraju teške metale u njegovu kristalnu strukturu. Ovo se ispitivanje usredotočuje na korištenje prirodnih i sintetskih zeolita u postupcima remedijacije tla onečišćenog cinkom u prisustvu organskih tvari.<sup>39</sup>

## **2. EKSPERIMENTALNI DIO**

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

## 2.1. Priprema početne vodene otopine iona cinka i otopine fulvinske kiseline

### 2.1.1. Priprema početne otopine iona cinka

Vodena otopina cinka je pripravljena iz soli ( $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \times 6\text{H}_2\text{O}$ ) molarne mase 297,49 g/mol otapanjem izračunate mase u ultračistoj vodi u odmjernoj tikvici od 2L. Izračunata je potrebna masa  $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \times 6\text{H}_2\text{O}$  prema formuli (2-1) ;

$$m[\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \times 6\text{H}_2\text{O}] = c[\text{Zn}^{2+}] \cdot M[\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \times 6\text{H}_2\text{O}] \cdot V_{\text{otopine}} \quad (2 - 1)$$

gdje je ;

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

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

$M[\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \times 6\text{H}_2\text{O}]$  – molarna masa soli, g/mol

$V_{\text{otopine}}$  – volumen otopine, L.

Primjer proračuna mase soli za zadanu početnu koncentraciju otopine cinka

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

$$M[\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \times 6\text{H}_2\text{O}] = 297,49 \text{ g/mol}$$

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

$$m[\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \times 6\text{H}_2\text{O}] = 0,002 \text{ mol/L} \cdot 297,49 \text{ g/mol} \cdot 2 \text{ L}$$

$$m[\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \times 6\text{H}_2\text{O}] = 1,1899 \text{ g.}$$

Za pripravu otopine cinka početne koncentracije 2 mmol/L potrebno je odvagati 1,18996 g soli cink(II) nitrata heksahidrata, dok je za pripravu otopine cinka 4 mmol/L potrebno odvagati 2,3799 g iste soli. Nakon odvage, koncentracije je potrebno potvrditi kompleksometrijskom titracijom.

Kemikalije i pribor za kompleksometrijsko određivanje koncentracije cinka:

- ✓ početna otopina cinka
- ✓ redestilirana voda
- ✓ 1%-tna otopina kalijeva heksacijanoferrata(III),  $K_3[Fe(CN)_6]$
- ✓ indikator 3,3-dimetilnaftidin
- ✓ natrijev acetat, NaAc,  $c = 1 \text{ mol/L}$
- ✓ EDTA,  $c = 0,05 \text{ mol/L}$
- ✓ HCl,  $1 \text{ mol/L}$
- ✓ NaOH,  $1 \text{ mol/L}$
- ✓ čaša, 25 mL
- ✓ pipeta, 5 mL
- ✓ menzura, 50 mL
- ✓ erlenmeyerova tikvica, 250 mL
- ✓ magnet za miješalicu
- ✓ automatski titrator.

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



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



## 2.1.2. Kompleksometrijski postupak određivanja koncentracije iona cinka u vodenoj otopini

Volumen od 5 mL otopine uzorka razrijedi se sa 100 mL ultračiste vode, doda se 1 kap 1%  $K_3[Fe(CN)_6]$ , zatim 3 kapi 3,3 dimetilnaftidina, otopina se oboji u ružičasto. Nakon što se doda indikator, dodaje se 3 mL otopine NaAc te provjeri pH koji mora biti od 5 do 6. Po potrebi se pH može korigirati dodatkom otopine HCl ili NaOH. Titrira se s EDTA do prijelaza boje iz ružičaste u bezbojnu kao što je prikazano na slici 2.2.



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

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

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

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

gdje je:

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

$\gamma(\text{Zn})$  – masena 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

$V_0$  – volumen uzorka vodene otopine cinka, mL

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

Primjer proračuna za nižu koncentraciju otopine cinka:

$$V_{\text{EDTA}} = 1,981 \text{ mL}$$

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

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

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

$$M(\text{Zn}) = 65,409 \text{ g/mol}$$

$$c(\text{Zn}) = \frac{1,981 \text{ mL} \cdot 0,005 \text{ mol/L} \cdot 0,9127}{5 \text{ mL}} \cdot 1000$$

$$c(\text{Zn}) = 1,81 \text{ mmol/L}$$

$$\gamma(\text{Zn}) = \frac{1,981 \text{ mL} \cdot 0,005 \text{ mol/L} \cdot 0,9127}{5 \text{ mL}} \cdot 1000 \cdot 65,409 \text{ g/mol}$$

$$\gamma(\text{Zn}) = 118,28 \text{ mg/L.}$$

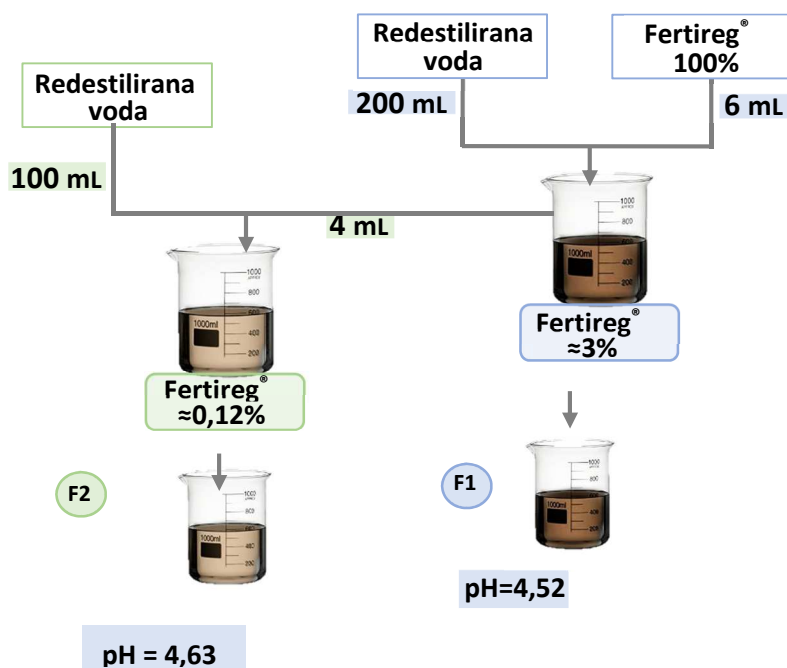
**Tablica 2.1.** Prikaz početnih koncentracija iona cinka u otopinama.

$V_{\text{EDTA}}$ , mL		$c_o(\text{Zn}^{2+})$ , mmol/L	$\gamma_o(\text{Zn}^{2+})$ , mg/L
Eksp.	Sred.		
1,988	1,981	1,81	118,28
1,988			
1,968			
4,082	4,106	3,75	245,28
4,182			
4,053			

U tablici 2.1. prikazani su podaci za izračun početnih koncentracija iona cinka u otopinama.

### 2.1.3. Priprema otopine fulvinske kiseline

Kao primjer fulvinske kiseline koristi se proizvod tvrtke Idai Nature pod trgovačkim nazivom Fertireg®. Pripremljena je otopina fulvinske kiseline razrjeđivanjem redestiliranom vodom u skladu sa shemom 2.3.



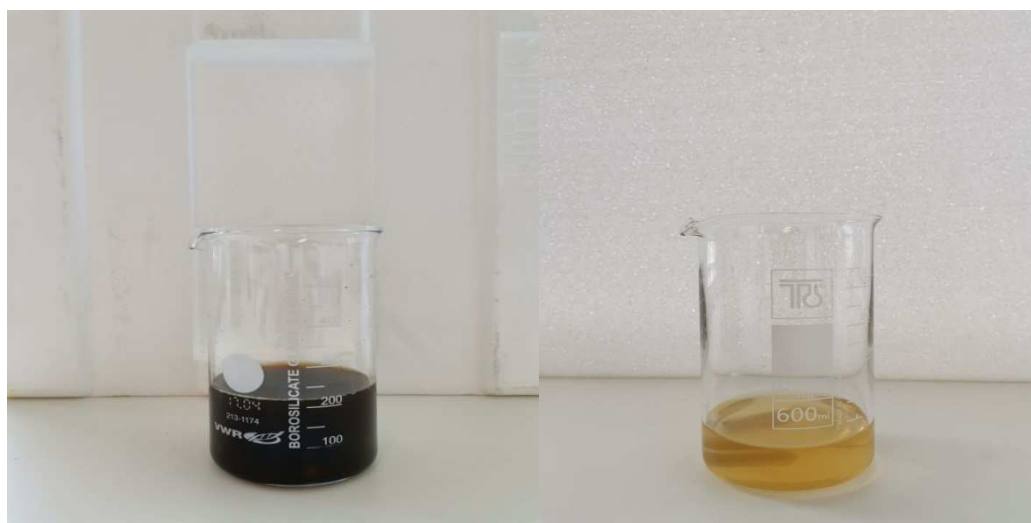
Slika 2.3. Shematski prikaz postupka pripreme otopina fulvinske kiseline.

Otopina Fertireg® koncentracije 3% pripremljena je miješanjem 100% Fertireg® s 200 mL ultračiste vode, dok je otopina niže koncentracije pripremljena razrjeđivanjem 3% Fertireg®. Pripremljene Fertireg® otopine označene su F1 i F2, a podaci o koncentraciji i pH prikazani su u tablici 2.2.

Tablica 2.2. Priprema otopina fulvinske kiseline.

Otopina preparata Fertireg®		
Oznaka	Koncentracija, %	pH
F1	3	4,52
F2	0,12	4,63

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



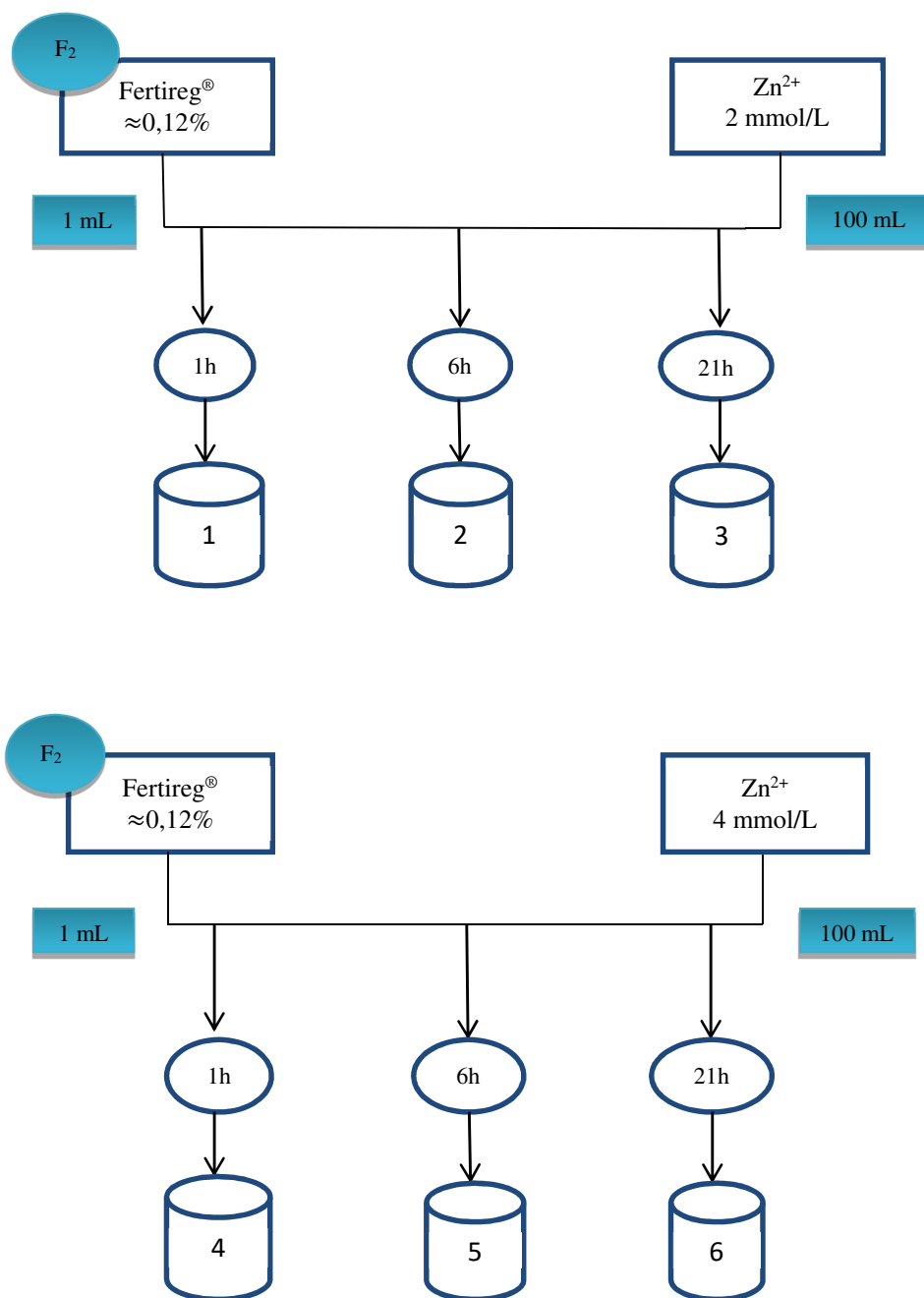
a)

b)

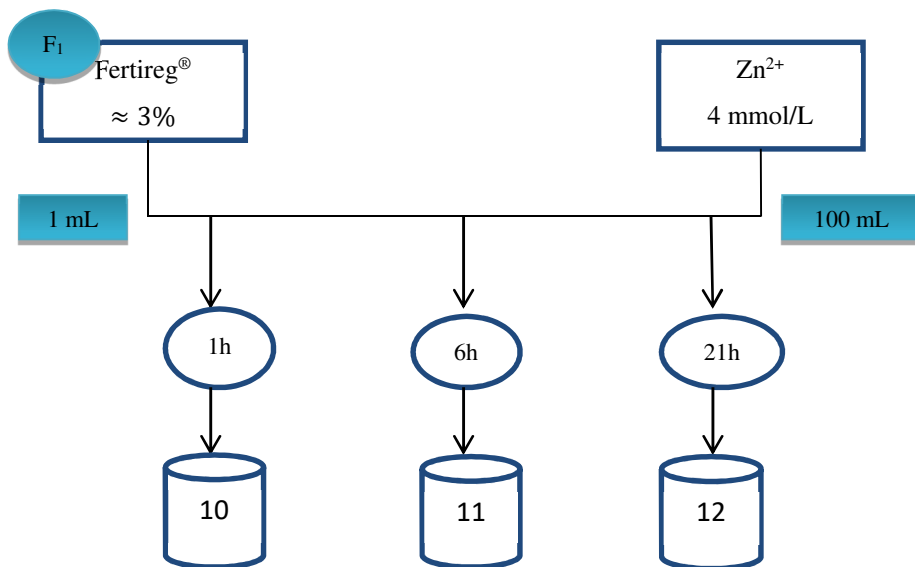
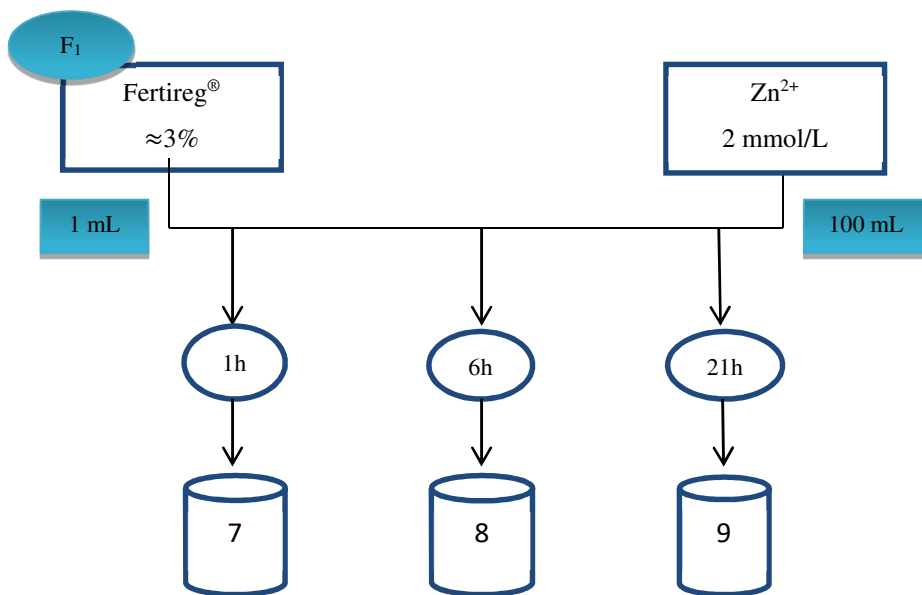
**Slika 2.4.** Pripremljene otopine preparata Fertireg<sup>®</sup>; a) 3%-tna otopina , b) 0,12%-tna otopina.

## 2.2. Ispitivanje kompleksiranja iona cinka u otopini fulvinske kiseline

Ispitano je ponašanje otopina iona cinka s početnim koncentracijama od 2 mmol/L i 4 mmol/L u Fertireg<sup>®</sup> otopinama organskih tvari s početnim koncentracijama od 0,12% i 3%. Ispitani uzorci označeni su na slici 2.5. i 2.6. gdje je shemom prikazana i provedba eksperimenta. Tijekom eksperimenta praćena je zamućenost svakog uzorka, obojenost, pojava taloga te je na kraju kompleksometrijskom titracijom određena koncentracija cinka. Određivanjem koncentracije cinka u određenom trenutku i usporedbom s početnom koncentracijom ispituje se mogućnost nastanka tvorbe metalorganskih kompleksa. Kod otopina s nižom koncentracijom Fertirega<sup>®</sup> nije primjećeno obojenje, dok se kod otopina viših koncentracija odmah tijekom pripreme uočava žućkasta boja.



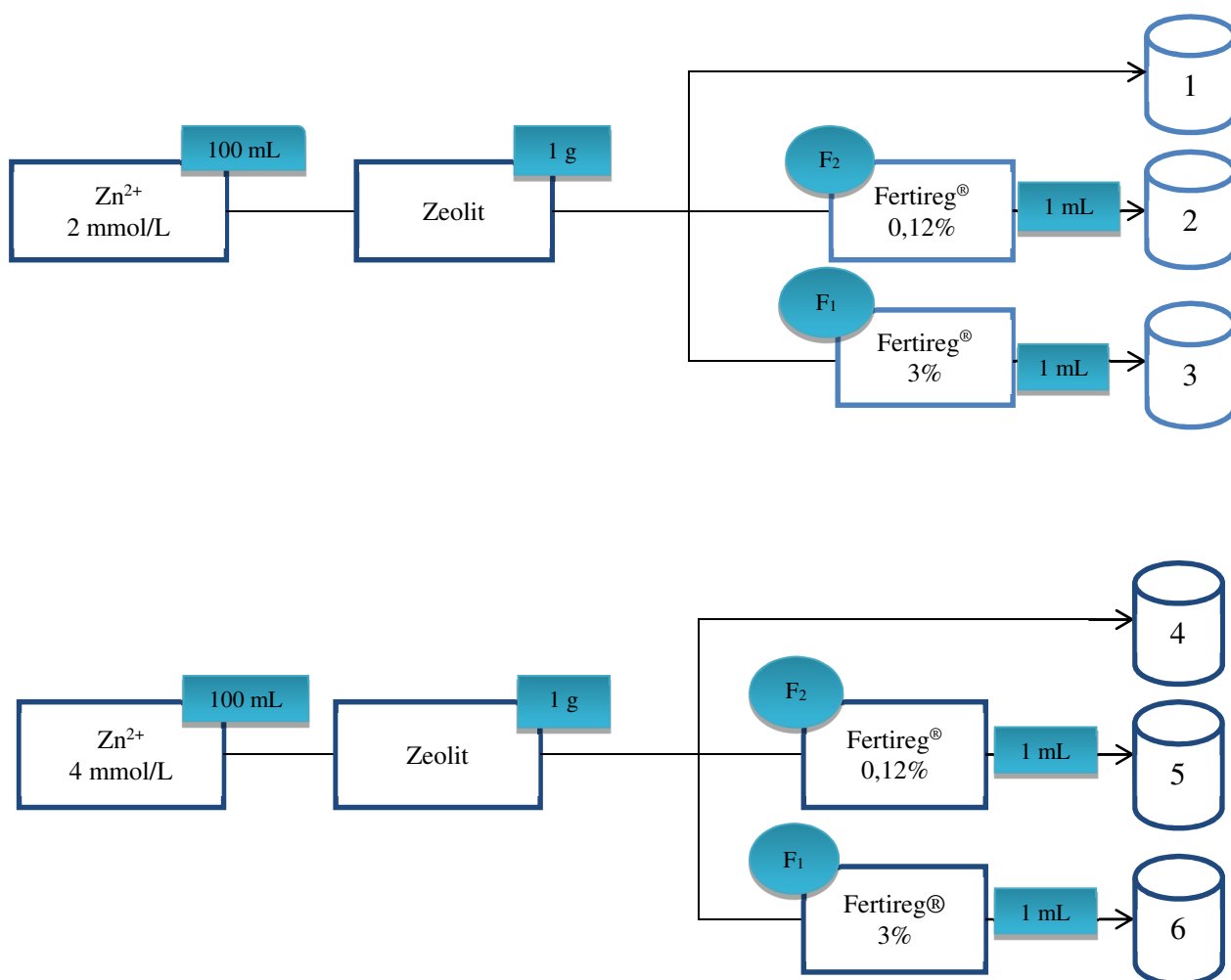
**Slika 2.5.** Shematski prikaz izvedbe eksperimenta određene koncentracije iona cinka u prisustvu 0,12%-tne otopine Fertireg<sup>®</sup>.



**Slika 2.6.** Shematski prikaz izvedbe eksperimenta određene koncentracije iona cinka u prisustvu 3%-tne otopine Fertireg®.

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

Ispitivano je vezanje iona cinka na prirodnom zeolitu u prisutnosti fulvinske kiseline. U pokusima je korišten prirodni zeolit s lokaliteta Vranjska Banja (Republika Srbija), samljeven na veličinu čestica od 0,09-0,56 mm, osušen na sobnoj temperaturi i pohranjen u eksikatoru za daljnje pokuse. Pokus je proveden u suspenziji miješanjem zeolita s otopinom cinka različitih koncentracija, sa i bez dodatka otopine Fertireg®. Opisani eksperimenti prikazani su shemama na slici 2.7., dok su eksperimentalni podaci potrebni za izvedbu eksperimenta opisani u tablici 2.3.



**Slika 2.7.** Shema izvedbe eksperimenta vezanja cinkovih iona na zeolitu s i bez dodatka pripreme otopine Fertireg®.

**Tablica 2.3.** Ekperimentalni podatci potrebni za izvedbu eksperimenta.

Zeolit	Otopina cinka		Otopina fulvinske kiseline				Otopina cinka i fulvinske kiseline		
	<i>m</i> , g	<i>V</i> , mL	<i>c</i> , mmol/L	Oznaka	<i>V</i> , mL	Konc. %	pH	Oznaka uzorka	$c_{Zn^{2+}}$ , mmol/L
≈1,0	100	1,81	–	–	–	–	1	2	4,35
≈1,0	100	1,81	F <sub>2</sub>	1	0,12	4,63	2	2	4,64
≈1,0	100	1,81	F <sub>1</sub>	1	3	4,52	3	2	4,36
≈1,0	100	3,75	–	–	–	–	4	4	4,25
≈1,0	100	3,75	F <sub>2</sub>	1	0,12	4,63	5	4	4,50
≈1,0	100	3,75	F <sub>1</sub>	1	3	4,52	6	4	4,34

Nakon pripreme, suspenzije se ulijevaju u staklene posude te ostave na tresilici 24 sata uz brzinu vrtnje od 250 okr./min. Nakon 24 sata suspenzije se filtriraju, centrifugiraju i pohranjuju. U tekućoj fazi određuju se pH i koncentracija cinka kompleksometrijskom titracijom i atomskom apsorpcijskom spektrometrijom. Rezultati su predstavljeni i raspravljani u 3. poglavlju.

### 2.3.1. Određivanje koncentracije cinka atomskom apsorpcijskom spektrometrijom nakon vezivanja na zeolitu

Atomska spektrometrija koristi se za kvalitativno i kvantitativno određivanje 70 elemenata, a temelji se na emisiji ili apsorpciji energije specifične za svaki element, pa se ova analitička tehnika smatra jednom od najselektivnijih za određivanje koncentracije teških metala. u vodenim otopinama.

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





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

Korištenjem uređaja na slici 2.8. odredile su se koncentracije cinka u vodenim otopinama prije i nakon izvedbe eksperimenta. Uzorci su pripremljeni centrifugiranjem, razrijeđeni ultračistom vodom te je dodana kap koncentrirane ultračiste dušične kiseline zbog smanjenja pH vrijednosti na  $\text{pH} < 2$ . Prije određivanja potrebno je pripremiti razrjeđenja. Određivanje točne koncentracije cinka temelji se na kalibracijskom pravcu s rasponom koncentracija od 0-20 mg/L. Izvan ovog raspona, test ne pokazuje linearnost.

### **3. REZULTATI I RASPRAVA**

### 3.1. Ispitivanje kompleksiranja iona cinka u otopini fulvinske kiseline

Početne koncentracije otopina cinka prikazane su u tablici 2.1. Uspoređene su koncentracije iona cinka izmjerene nakon miješanja s Fertireg® otopinama od 0,12% i 3% u različitim vremenima kontakta. Rezultati usporedbe prikazani su u tablici 3.1. i 3.2., odstupanje koncentracije u otopini Fertiega® od početne koncentracije izračunava se pomoću sljedećeg izraza:

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

gdje je;

$\alpha_{Zn^{2+}}$  - odstupanje od početne koncentracije cinka, %

$c_o$  - početna množinska koncentracija cinka, mmol/L

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

**Tablica 3.1.** Rezultati utjecaja otopine fulvinske kiseline različitih koncentracija na određivanje koncentracije cinka kompleksometrijskom titracijom.

Oznaka	t, h	c <sub>0</sub> , mmol/L	γ <sub>0</sub> , mg/L	pH	V <sub>K(M)</sub> , mL		c, mmol/L	γ, mg/L	α <sub>Zn<sup>2+</sup></sub> , %
					Eksp.	Sred.			
<b>0,12%-tna otopina Fertirega®</b>									
1	1	1,81	118,28	5,53	1,692 1,880	1,816	1,63	106,617	9,94
2	6	1,81	118,28	5,48	2,094 2,008	2,051	1,87	122,315	-3,31
3	21	1,81	118,28	5,51	1,830 1,800	1,815	1,66	109,887	8,29
4	1	3,75	245,284	5,39	3,640 3,640	3,640	3,41	223,045	9,07
5	6	3,75	245,284	5,33	3,762 3,566	3,664	3,34	218,466	10,93
6	21	3,75	245,284	5,34	3,424 3,580	3,502	3,2	209,309	14,66
<b>3%-tna Otopina Fertirega®</b>									
7	1	1,81	118,28	4,60	1,930 1,758	1,844	1,68	109,887	7,18
8	6	1,81	118,28	4,63	2,074 1,956	2,015	1,84	120,353	-1,66
9	21	1,81	118,28	4,59	1,552 1,722	1,637	1,49	97,459	17,68
10	1	3,75	245,284	4,56	3,434 3,750	3,377	3,08	201,46	17,87
11	6	3,75	245,284	4,50	3,546 3,542	3,544	3,23	211,271	13,87
12	21	3,75	245,284	4,59	3,220 3,478	3,349	3,06	200,152	18,4

U tablici 3.1. kod otopine Fertirega® koncentracije 0,12% postoji odstupanje za obje početne koncentracije cinka. Usporedbom rezultata za niže koncentracije otopine iona cinka uočava se negativno odstupanje za vrijeme kontakta od 6h, dok je odstupanje za 1h i 21h pozitivno. Međutim, kod više koncentracije odstupanje ima pozitivnu vrijednost. Kod 3%-tne otopine Fertirega® također postoji pozitivno odstupanje za više koncentracije cinka i za sva vremena kontakta.

Odstupanje se može prepisati nemogućnosti preciznog određivanja točke ekvivalencije prilikom kompleksometrijske titracije. S obzirom da se odstupanje koncentracije ne može

povezati sa stvaranjem taloga cinka odnosno cink-hidroksida može se zaključiti da prisutnost Fertireg<sup>®</sup> otopine ne utječe na taloženje cinka. Ovaj zaključak je od velike važnosti jer omogućava nastavak izvedbe eksperimenta u prisustvu zeolita.

### **3.2. Ispitivanje vezanja iona cinka na zeolitu uz otopinu fulvinske kiseline**

Ispitan je stupanj vezanja i količina vezanih iona cinka na zeolit uz otopine Fertirega<sup>®</sup> različitih koncentracija. Eksperiment je izveden prema shemi na slici 2.8. Koncentracija cinkovih iona u otopinama određena je kompleksometrijskom titracijom i atomskom apsorpcijskom spektrometrijom, za uzorke bez dodatka Fertirega<sup>®</sup> i za uzorke s različitim koncentracijama otopine Fertirega<sup>®</sup> od 0,12% i 3%. Rezultati su prikani i uspoređeni u tablici 3.2.

U tablici 3.2. se uočava odstupanje između rezultata dobivenih kompleksometrijskom titracijom i onih određenih metodom AAS te se može zaključiti da se mjerodavni rezultati ne mogu dobiti kompleksometrijskom titracijom. Razlog netočnog određivanja koncentracije kompleksometrijskom titracijom je teškoća određivanja točke ekvivalencije zbog obojenosti i zamućenosti uzorka. Stoga su mjerodavni rezultati dobiveni atomskom apsorpcijskom spektrometrijom.

**Tablica 3.2.** Koncentracije iona cinka nakon eksperimenta vezanja na zeolitu određene komepleksometrijski i s AAS.

Oznaka	Fertireg <sup>®</sup> , %	pH suspenzije	Kompleksometrijska titracija				AAS	
			V <sub>K(III)</sub> , mL		c, mmol/L	γ, mg/L	c, mmol/L	γ, mg/L
			Eksp.	Sred.				
<b>≈ 2 mmol/L</b>								
<b>1</b>	0	4,3 4	1,618	1,596	1,455	95,28	1,523	99,6
			1,632					
			1,552					
			1,582					
<b>2</b>	0,12	4,6 4	1,514	1,527	1,395	91,246	1,46	95,45
			1,570					
			1,490					
			1,532					
<b>3</b>	3	4,3 6	1,548	1,525	1,395	91,246	1,51	98,55
			1,510					
			1,488					
			1,554					
<b>≈ 4 mmol/L</b>								
<b>4</b>	0	4,2 5	3,010	3,122	2,85	186,42	3,18	208
			3,232					
			3,044					
			3,202					
<b>5</b>	0,12	4,5	2,844	2,919	2,665	174,31	2,97	194,1
			2,758					
			3,100					
			2,974					
<b>6</b>	3	4,3 4	2,942	2,946	2,69	175,95	3,28	214,4
			2,866					
			3,042					
			2,934					

Prema rezultatima dobivenim atomskom apsorpcijskom spektrometrijom, stupanj uklanjanja izračunava se prema formuli (3-2), a količina vezanih iona cinka po gramu zeolita izračunava se prema izrazu (3-3):

$$\alpha_E = \frac{c_o - c}{c_o} \cdot 100 \quad (3-2)$$

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

gdje je:

$\gamma_E$ - količina vezanog cinka po jedinici mase zeolita, mmol/g

$c_o$ - početna koncentracija cinka, mmol/L

$c$ - konačna koncentracija cinka, mmol/L

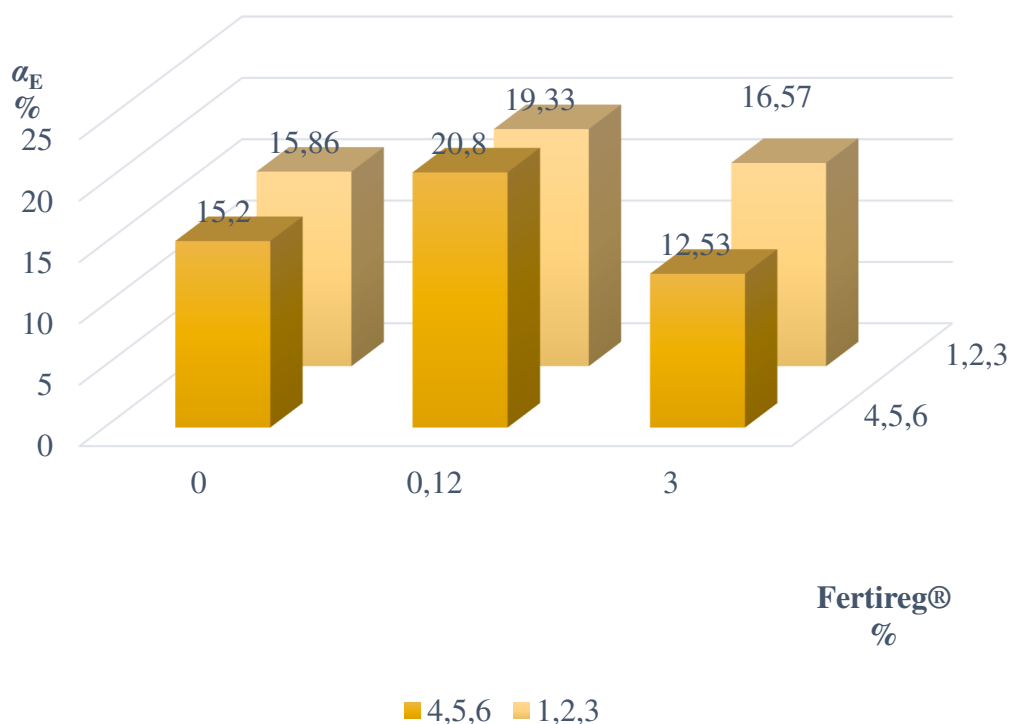
$V$ - volumen otopine cinka, L

$m$ - masa zeolita, g.

Dobiveni rezultati prikazani su u tablici 3.3. i na slikama 3.1. i 3.2.

**Tablica 3.3.** Rezultati stupnja uklanjanja iona cinka i količina vezanog cinka po gramu zeolita.

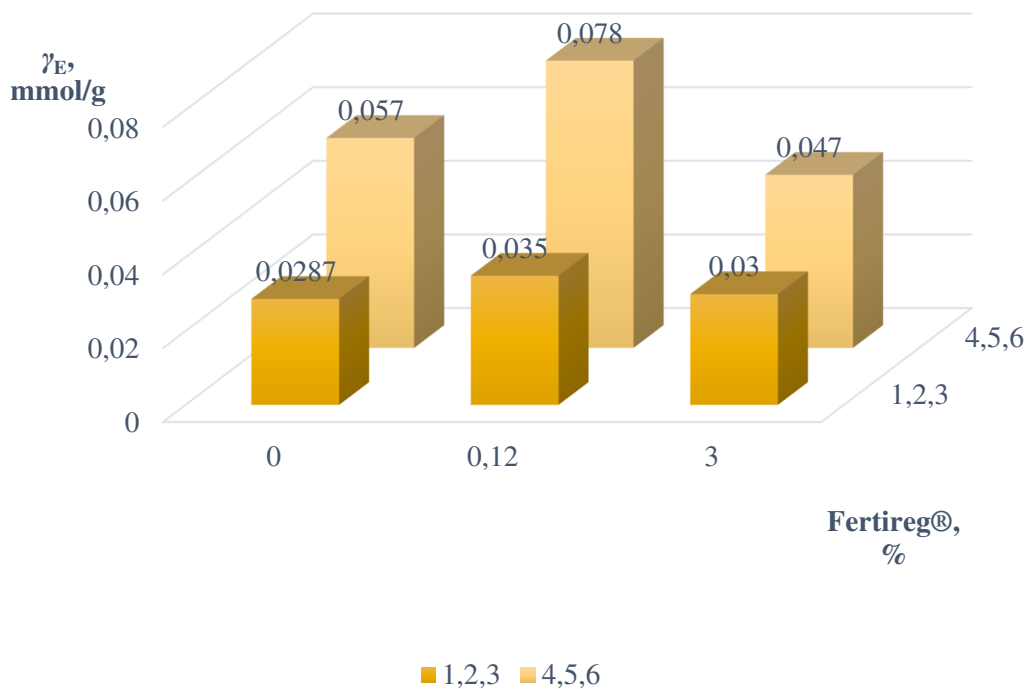
Oznaka	pH suspenzije	$c_o$ , mmol/L	$\gamma_o$ , mg/L	$c$ , mmol/L	$\gamma$ , mg/L	$\alpha_E$ , %	$\gamma_E$ , mmol/g
1	4,34	1,81	118,28	1,523	99,60	15,86	0,0287
2	4,64	1,81	118,28	1,46	95,45	19,33	0,035
3	4,36	1,81	118,28	1,51	98,55	16,57	0,030
4	4,25	3,75	245,284	3,18	208,00	15,20	0,057
5	4,5	3,75	245,284	2,97	194,10	20,80	0,078
6	4,34	3,75	245,284	3,28	214,40	12,53	0,047



**Slika 3.1.** Rezultati stupnja uklanjanja iona cinka.

Analizom rezultata koji su prikazani na slici 3.1. može se uočiti da uzorci 1, 2, i 3, koji imaju niže početne koncentracije iona cinka ( $\approx 2$  mmol/L), imaju neznatno veći stupanj uklanjanja iona cinka na zeolitu u odnosu na uzorke 4, 5, i 6, koji imaju više početne koncentracije iona cinka (4 mmol/L). Usporedbom uzoraka 1, 2 i 3 može se zaključiti da se nešto veći stupanj uklanjanja postiže u otopinama s 0,12% Fertirega®. Također postotak dodatka Fertirega® nema značajan utjecaj na stupanj uklanjanja. Slični rezultati se dobivaju i kod veće početne koncentracije gdje također uzorak s 0,12% Fertirega® (uzorak 3) pokazuje malo odstupanje u odnosu na uzorke bez i s dodatkom 3% Fertirega® (uzorci 4 i 6).





**Slika 3.2.** Rezultati količine vezanih iona cinka po gramu zeolita.

Rezultati na slici 3.2. pokazuju da uzorci bez dodatka Fertirega® za koncentraciju cinka  $\approx 2$  mmol/L nemaju značajna odstupanja u odnosu na uzorke s dodatkom Fertirega® od 0,12% i 3%. Kod više koncentracije cinka,  $\approx 4$  mmol/L, uočava se povećanje količine vezanog cinka u 0,12 %-tnoj otopini za dodatak Fertirega®. Uzorak bez dodatka ima bliske vrijednosti s uzorkom koji sadrži 3%-tnu otopinu Fertirega®.

## **4. ZAKLJUČAK**

Nakon provedenih i dobivenih rezultata može se zaključiti:

- Odstupanja od početnih koncentracija koja se javljaju prilikom određivanja kompleksometrijskom titracijom mogu se prepisati nemogućnosti preciznog određivanja točke ekvivalencije.
- Miješanjem otopina Fertirega<sup>®</sup> i otopina cinkovih iona ne dolazi do taloženja cinkova hidroksida.
- Pahuljičasti svijetlo smeđi talog koji se pojavljuje posljedica je prisustva organske tvari.
- Vrijeme kontakta između iona cinka i fulvinske kiseline nema utjecaja na odstupanje za obje koncentracije.
- Različite koncentracije preparata Fertireg<sup>®</sup> imaju blagi utjecaj na vezanje iona cinka na zeolitu za ispitane početne koncentracije.
- Stupanj uklanjanja cinka na zeolitu je nešto veći u otopinama Fertirega<sup>®</sup> za obje ispitane koncentracije cinkovih iona.
- Količina vezanog cinka na zeolitu ima veće vrijednosti u otopini cinkovih iona koncentracije  $\approx 4$  mmol/L uz 0,12%-tnu otopinu Fertirega<sup>®</sup>.
- Prisutnost fulvinskih kiselina može utjecati na proces remedijacije cinkovih iona korištenjem prirodnog zeolita.

## **5. LITERATURA**

1. *B. J. Alloway, D. C. Ayres*, Chemical principles of environmental pollution. Blackie Academic and Professional. An imprint of Chapman and Hall. (1993).
2. *P. C. Nagajyoti, K. D. Lee, T. V. M Sreekanth,*. Heavy metals, occurrence and toxicity for plants: a review. Environmental chemistry letters **8**(3) (2010) 199-216.
3. *M. A. Barakat*, New trends in removing heavy metals from industrial wastewater. Arabian journal of chemistry **4**(4) (2011) 361-377.
4. *M. Balali-Mood, K. Naseri, Z. Tahergorabi, M. R. Khazdair, M. Sadeghi*, Toxic mechanisms of five heavy metals: mercury, lead, chromium, cadmium, and arsenic. Frontiers in pharmacology **12** (2021) 643972.
5. *A. Dedo*, *Teški metali sa svojstvima endokrinih disruptora* Doktorska disertacija, Sveučilište u Zagrebu (2014).
6. *D. Glavašević Arbutina*, *Teški metali u organizmu*, Doktorska disertacija, Josip Juraj Strossmayer Sveučilište u Osijeku, (2020).
7. *C. Belviso*, Zeolite for potential toxic metal uptake from contaminated soil: A brief review. Processes **8** (7) (2020) 820.
8. URL:<https://stercoratio.hr/vijesti/teski-metali-u-tlu/> (15. 07. 2022.).
9. URL:[https://www.google.com/search?q=opasne+tvare+u+okoli%C5%A1u&client=firefox-b-d&sxsrf=ALiCzsbbG2MUnbfUn2valdhDqXtCjOyEjg:1662419354222&source=lnms&tbm=isch&sa=X&ved=2ahUKEwj0c3Y4v75AhWDSfEDHa53AWIQ\\_AUoAXoECAEQAw&biw=1600&bih=747&dpr=1#imgrc=cgrCKsU6JilSMM&imgdii=fC3BLqDudJZoeM](https://www.google.com/search?q=opasne+tvare+u+okoli%C5%A1u&client=firefox-b-d&sxsrf=ALiCzsbbG2MUnbfUn2valdhDqXtCjOyEjg:1662419354222&source=lnms&tbm=isch&sa=X&ved=2ahUKEwj0c3Y4v75AhWDSfEDHa53AWIQ_AUoAXoECAEQAw&biw=1600&bih=747&dpr=1#imgrc=cgrCKsU6JilSMM&imgdii=fC3BLqDudJZoeM) (01. 09. 2022)
10. *E. Srebočan, I. Strunjak-Perović, D. Lasić, A. Opačak, D. Knežević*, Znanstveno mišljenje o prisutnosti žive, olova, kadmija i arsena u akvatičnim organizmima na tržištu Republike Hrvatske. Osijek: Hrvatska agencija za hranu (2014).
11. *A. B. Đukić*, Adsorpcija iona teških metala iz vodenih otopina na kompozitu montmorionit/kaolinit glina-titan (IV) oksid, Doktorski rad, Fakultet za fizičku hemiju, Beograd, (2015).
12. *O. B. Akpor, G. O. Ohiobor, D. T. Olaolu*, Heavy metal pollutants in wastewater effluents: sources, effects and remediation. Advances in Bioscience and Bioengineering **2**(4), (2014) 37-43.
13. *T. A. Kurniawan,, G. Y Chan, W. H. Lo, S. Babel*, Physico-chemical treatment techniques for wastewater laden with heavy metals. Chemical engineering journal **118** (1-2) (2006) 83-98.

14. URL:<https://hr.tristarhistory.org/elements-zinc> (31. 08. 2022.).
15. *J. J. Kaneko, J. W. Harvey, M. L. Bruss*, Clinical biochemistry of domestic animals **6** (2008) 663-693.
16. URL:<https://nutricionizam.com/cink/> (31. 08. 2022.).
17. *R. Eisler*, Zinc hazards to fish, wildlife, and invertebrates: a synoptic review (No. 26). US Department of the Interior, Fish and Wildlife Service (1993).
18. *R. T. Pabalan, F. P. Bertetti*, Cation-exchange properties of natural zeolites. Reviews in mineralogy and geochemistry **45**(1) (2001) 453-518.
19. URL:[https://www.google.com/search?q=nastajanje+zeolita&client=firefox-b-d&sxsrf=ALiCzsb2-nX3C88O0VKWKOjjGgMxWSMImw:1661940783963&source=lnms&tbm=isch&sa=X&ved=2ahUKEwjgisPw6\\_D5AhV0wQIHHWHuCIUQ\\_AUoAXoECAEQAw&biw=1600&bih=747&dpr=1#imgrc=kfiNKL\\_OyrBorM](https://www.google.com/search?q=nastajanje+zeolita&client=firefox-b-d&sxsrf=ALiCzsb2-nX3C88O0VKWKOjjGgMxWSMImw:1661940783963&source=lnms&tbm=isch&sa=X&ved=2ahUKEwjgisPw6_D5AhV0wQIHHWHuCIUQ_AUoAXoECAEQAw&biw=1600&bih=747&dpr=1#imgrc=kfiNKL_OyrBorM) (27. 08. 2022.).
20. *R. A. Sheppard, R. L. Hay, D. L. Bish, D. W. Ming*, Occurrence of zeolites in sedimentary rocks: An overview. Natural zeolites: occurrence, properties, applications **45** (2001) 217-234.
21. URL:<https://zeo-medic.com/language/en/about-zeolite/> (27. 08. 2022.).
22. URL:<https://pdfcoffee.com/zeolit-cudo-koje-dolazi-iz-prirode-pdf-free.html> (29. 08. 2022.).
23. *A. Harder*, Zeolites and Catalysts: A Physical Chemistry perspective. [https://www.chem.uwec.edu/Chem405\\_S01/harderag/projectPC.html](https://www.chem.uwec.edu/Chem405_S01/harderag/projectPC.html) (29.08.2022.)
24. *I. S. Golubev*, The effect of Si/Al ratio of zeolite Y in NiW catalyst for second stage hydrocracking, Catalysis Today **378** (2021) 65-74.
25. URL:[https://www.google.com/search?q=zeolit+structure&client=firefox-b-d&sxsrf=ALiCzsYPOb0OikucGDFta-v3BVzEsgGsFQ:1661693624657&source=lnms&tbm=isch&sa=X&ved=2ahUKEwj2juSR0-n5AhVFhP0HHRqABXUQ\\_AUoAXoECAEQAw#imgrc=EowlhSPDI2OCqM&imgdii=-0KDLQ5j6-qc5M](https://www.google.com/search?q=zeolit+structure&client=firefox-b-d&sxsrf=ALiCzsYPOb0OikucGDFta-v3BVzEsgGsFQ:1661693624657&source=lnms&tbm=isch&sa=X&ved=2ahUKEwj2juSR0-n5AhVFhP0HHRqABXUQ_AUoAXoECAEQAw#imgrc=EowlhSPDI2OCqM&imgdii=-0KDLQ5j6-qc5M) (29. 08. 2022.).
26. *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.
27. URL:<https://www.svijetzeolita.eu/zeolit/princip-djelovanja/> (29. 08. 2022.).

28. *J. Weitkamp*, Zeolites and catalysis. *Solid state ionics* **131**(1-2) (2000) 175-188.
29. *H. J. Grubišić Čabo*, Primjena modificiranog prirodnog zeolita kao materijala za in situ remedijaciju podzemnih voda onečišćenih bakrom i kadmijem, Sveučilište u Splitu, Kemijsko-tehnološki fakultet (2016).
30. *P. Sidheswaran, A. N. Bhat*, Impact of zeolitic water content on exchange of calcium ions. *Thermochimica acta* **298** (1-2) (1997) 55-58.
31. *M. Mondal*, Zeolites enhance soil health, crop productivity and environmental safety. *Agronomy* **11**(3) (2021) 448.
32. *D. Gluhić*, Humusne tvari i primjena huminske kiseline u poljoprivredi. *Glasnik zaštite bilja* **40**(3), (2017) 64-72.
33. URL:[https://www.chemicalbook.com/ChemicalProductProperty\\_EN\\_CB4855060.htm](https://www.chemicalbook.com/ChemicalProductProperty_EN_CB4855060.htm) (25. 08. 2022.).
34. URL:<https://fulvicxcell.com/pages/agriculture> (25. 08. 2022.)
35. URL:[https://www.google.com/search?q=utjecaj+fulvinske+kiseline+na+tlo&client=firefox-b-d&sxsrf=ALiCzsajukM-9fpIIFv-u58y6CJkGkRT\\_Q:1661189248322&source=lnms&tbm=isch&sa=X&ved=2ahUKEwjQ37OY\\_Nr5AhXjhP0HHfrVDVMQ\\_AUoAXoECAEQAw&biw=1600&bih=747&dpr=1#imgrc=7vlGPN0O3cquAM](https://www.google.com/search?q=utjecaj+fulvinske+kiseline+na+tlo&client=firefox-b-d&sxsrf=ALiCzsajukM-9fpIIFv-u58y6CJkGkRT_Q:1661189248322&source=lnms&tbm=isch&sa=X&ved=2ahUKEwjQ37OY_Nr5AhXjhP0HHfrVDVMQ_AUoAXoECAEQAw&biw=1600&bih=747&dpr=1#imgrc=7vlGPN0O3cquAM) (25. 08. 2022.)
36. URL:<https://agroexpert.hr/fertireg/> (25. 08. 2022.)
37. URL:[https://www.google.com/search?q=fertireg&client=firefox-b-d&sxsrf=ALiCzsZr6BiQfE78Sd6HTEt8HI\\_hfNPSQQ:1662330451159&source=lnms&tbm=isch&sa=X&ved=2ahUKEwjuoKnAl\\_z5AhW2xAIHHSEPB5cQ\\_AUoAnoECAEQBA&biw=1600&bih=747&dpr=1#imgrc=gOQ2kQxCFGOvVM](https://www.google.com/search?q=fertireg&client=firefox-b-d&sxsrf=ALiCzsZr6BiQfE78Sd6HTEt8HI_hfNPSQQ:1662330451159&source=lnms&tbm=isch&sa=X&ved=2ahUKEwjuoKnAl_z5AhW2xAIHHSEPB5cQ_AUoAnoECAEQBA&biw=1600&bih=747&dpr=1#imgrc=gOQ2kQxCFGOvVM) (25. 08. 2022.).
38. *I. Krčelić*, Primjena bioremedijacije u sanaciji onečišćenih tala, Sveučilište u Zagrebu (2021).
39. URL:<https://www.mdpi.com/2227-9717/8/7/820/htm> (31. 08. 2022.)