

# Utjecaj huminskih i fulvinskih kiselina na vezanje iona žive i kadmija na prirodnom zeolitu

---

Duktaj, Marija

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:167:269479>

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

*Download date / Datum preuzimanja:* **2024-07-28**

*Repository / Repozitorij:*

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



**SVEUČILIŠTE U SPLITU  
KEMIJSKO-TEHNOLOŠKI FAKULTET**

**UTJECAJ HUMINSKIH I FULVINSKIH KISELINA NA VEZANJE  
IONA ŽIVE I KADMIJA NA PRIRODNOM ZEOLITU**

**DIPLOMSKI RAD**

**MARIJA DUKTAJ**

**Matični broj: 331**

**Split, listopad 2022.**



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

**UTJECAJ HUMINSKIH I FULVINSKIH KISELINA NA VEZANJE**  
**IONA ŽIVE I KADMIJA NA PRIRODNOM ZEOLITU**

**DIPLOMSKI RAD**

**MARIJA DUKTAJ**

**Matični broj: 331**

**Split, listopad 2022.**

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

**EFFECT OF THE HUMIC AND FULVIC ACID ON MERCURY**  
**AND CADMIUM IONS BINDING ONTO NATURAL ZEOLITE**

**DIPLOMA THESIS**

**MARIJA DUKTAJ**

**Parent number: 331**

**Split, October 2022**

## TEMELJNA DOKUMENTACIJSKA KARTICA

## DIPLOMSKI RAD

Sveučilište u Splitu  
Kemijsko–tehnološki fakultet u Splitu  
Diplomski studij, Kemijske tehnologija - Zaštita okoliša

**Znanstveno područje:** tehničke znanosti

**Znanstveno polje:** kemijsko inženjerstvo

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

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

### UTJECAJ HUMINSKIH I FULVINSKIH KISELINA NA VEZANJE IONA ŽIVE I KADMIJA NA PRIRODNOM ZEOLITU

**Marija Duktaj, 331**

**Sažetak:** Ispitano je vezanje iona žive i kadmija na prirodnom zeolitu u prisustvu otopina Humistar® i Fertireg® koji su dodaci tlu u poljoprivredi. Utvrđen je veći stupanj uklanjanja iona žive i kadmija pri nižim početnim koncentracijama kao i niža količina iona vezana po gramu zeolita.

Dodatak otopina Humistar® i Fertireg® ne utječe na stupanj uklanjanja žive kao i na količinu vezane žive po gramu zeolita. Utvrđeno je povećanje stupnja uklanjanja kadmija uz dodatak otopina Humistar® i Fertireg® i to je povećanje više izraženo uz veće koncentracije organske tvari. Također, količina vezanog kadmija po gramu zeolita raste uz dodatak otopina Humistar® i Fertireg® te se može zaključiti da organska tvar pozitivno utječe na remedijaciju tla onečišćenog kadmijem, dok na remedijaciju tla onečišćenog živom nema utjecaja pri ispitanim koncentracijama.

**Ključne riječi:** živa, kadmij, zeolit, Humistar®, Fertireg®

**Rad sadrži:** 48 stranica, 23 slike, 16 tablica, 28 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:** 27.listopada 2022.

**Rad je u tiskanom i elektroničkom obliku (pdf formatu) 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**  
**Graduate Study of Chemical Technology - Environmental Protection**

**Scientific area:** technical Sciences

**Scientific field:** chemical Engineering

**Thesis subject** was approved by Faculty Council of Faculty of Chemistry and Technology session No. 25<sup>th</sup> held on March 25<sup>th</sup>, 2022

**Mentor:** PhD Marina Trgo, full professor

### EFFECT OF THE HUMIC AND FULVIC ACID ON MERCURY AND CADMIUM IONS BINDING ONTO NATURAL ZEOLITE

**Marija Duktaj, 331**

**Abstract:** The binding of mercury and cadmium ions on natural zeolite has been examined in the presence of Humistar<sup>®</sup> and Fertireg<sup>®</sup> solutions, which are soil additives in agriculture. A higher degree of removal of mercury and cadmium ions at lower initial concentrations was determined, as well as a lower amount of bound ions per gram of zeolite. The addition of Humistar<sup>®</sup> and Fertireg<sup>®</sup> solutions does not affect the efficiency of mercury removal as well as the amount of bound mercury per gram of zeolite. An increase in removal efficiency of cadmium is observed with the addition of Humistar<sup>®</sup> and Fertireg<sup>®</sup> solutions, and this increase is more pronounced with higher concentrations of organic matter. Also, the amount of bound cadmium per gram of zeolite increases with the addition of Humistar<sup>®</sup> and Fertireg<sup>®</sup> solutions, and it can be concluded that organic matter has a positive effect on the remediation of cadmium soil contaminated, while remediation of mercury soil contaminated has no effect at the examined concentrations.

**Keywords:** mercury, cadmium, zeolite, Humistar<sup>®</sup>, Fertireg<sup>®</sup>

**Thesis contains:** 48 pages, 23 figures, 16 tables, 28 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:** 27<sup>th</sup> October 2022.

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

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



*Veliko hvala mentorici prof. dr. sc. Marina Trgo na predloženoj temi, pomoći prilikom izrade rada i strpljenju.*

*Također hvala mojoj obitelji i prijateljima koji su uvijek bili uz mene.*

## ZADATAK DIPLOMSKOG RADA

1. Pripremiti otopine iona žive i kadmija različitih početnih koncentracija, 2 mmol/L i 4 mmol/L.
2. Ispitati vezanje iona žive i kadmija na zeolitu u vodenim otopinama različitih početnih koncentracija uz 3%-tnu vodenu otopinu preparata Humistar<sup>®</sup> i uz 3%-tnu vodenu otopinu preparata Fertireg<sup>®</sup>.
3. Ispitati vezanje iona žive i kadmija na zeolitu u vodenim otopinama različitih početnih koncentracija uz 0,06%-tnu vodenu otopinu preparata Humistar<sup>®</sup> i uz 0,12%-tnu vodenu otopinu preparata Fertireg<sup>®</sup>.
4. Na temelju dobivenih rezultata i usporedbe s rezultatima vezanja iona žive i kadmija na zeolitu bez i uz dodatak otopine Humistar<sup>®</sup> i Fertireg<sup>®</sup> navesti najvažnije zaključke.

## SAŽETAK

Ispitano je vezanje iona žive i kadmija na prirodnom zeolitu u prisustvu otopina Humistar<sup>®</sup> i Fertireg<sup>®</sup> koji su dodaci tlu u poljoprivredi. Utvrđen je veći stupanj uklanjanja iona žive i kadmija pri nižim početnim koncentracijama kao i niža količina iona vezanih po gramu zeolita.

Dodatak otopina Humistar<sup>®</sup> i Fertireg<sup>®</sup> ne utječe na stupanj uklanjanja žive kao i na količinu vezane žive po gramu zeolita. Utvrđeno je povećanje stupnja uklanjanja kadmija uz dodatak otopina Humistar<sup>®</sup> i Fertireg<sup>®</sup> i to je povećanje više izraženo uz veće koncentracije organske tvari. Također, količina vezanog kadmija po gramu zeolita raste uz dodatak otopina Humistar<sup>®</sup> i Fertireg<sup>®</sup> te se može zaključiti da organska tvar pozitivno utječe na remedijaciju tla onečišćenog kadmijem, dok na onečišćenje tla živom nema utjecaja pri ispitanim koncentracijama.

**Ključne riječi:** živa, kadmij, zeolit, Humistar<sup>®</sup>, Fertireg<sup>®</sup>

## **SUMMARY**

The binding of mercury and cadmium ions on natural zeolite has been examined in the presence of Humistar<sup>®</sup> and Fertireg<sup>®</sup> solutions, which are soil additives in agriculture. A higher degree of mercury and cadmium ions removal at lower initial concentrations was determined, as well as a lower amount of bound ions per gram of zeolite. The addition of Humistar<sup>®</sup> and Fertireg<sup>®</sup> solutions does not affect the efficiency of mercury removal as well as the amount of bound mercury per gram of zeolite. An increase in removal efficiency of cadmium is observed with the addition of Humistar<sup>®</sup> and Fertireg<sup>®</sup> solutions, and this increase is more pronounced with higher concentrations of organic matter. Also, the amount of bound cadmium per gram of zeolite increases with the addition of Humistar<sup>®</sup> and Fertireg<sup>®</sup> solutions, and it can be concluded that organic matter has a positive effect on the remediation of cadmium soil contaminated, while remediation of mercury soil contaminated has no effect at the examined concentrations.

**Keywords:** mercury, cadmium, zeolite, Humistar<sup>®</sup>, Fertireg<sup>®</sup>

## Sadržaj

<b>UVOD.....</b>	<b>1</b>
<b>1. OPĆI DIO.....</b>	<b>2</b>
<b>1.1. Teški metali .....</b>	<b>3</b>
<i>1.1.1. Živa .....</i>	<i>3</i>
<i>1.1.2. Kadmij .....</i>	<i>4</i>
<b>1.2. Zeoliti .....</b>	<b>5</b>
<i>1.2.1. Struktura zeolita.....</i>	<i>6</i>
<b>1.3. Huminske kiseline .....</b>	<b>7</b>
<b>1.4. Fulvinske kiseline .....</b>	<b>9</b>
<b>2. EKSPERIMENTALNI DIO .....</b>	<b>12</b>
<b>2.1. Priprema otopina iona žive različitih početnih koncentracija.....</b>	<b>13</b>
<b>2.2. Priprema otopina iona kadmija različitih početnih koncentracija.....</b>	<b>14</b>
<b>2.3. Priprema otopina huminske kiseline.....</b>	<b>15</b>
<b>2.4. Priprema otopina fulvinske kiseline.....</b>	<b>17</b>
<b>2.5. Ispitivanje vezanja iona žive na zeolitu uz dodatak otopine preparata Humistar® .....</b>	<b>18</b>
<b>2.6. Ispitivanje vezanja iona žive na zeolitu uz dodatak otopine preparata Fertireg® .....</b>	<b>21</b>
<b>2.7. Ispitivanje vezanja iona kadmija na zeolitu uz dodatak otopine preparata Humistar® .....</b>	<b>23</b>
<b>2.8. Ispitivanje vezanja iona kadmija na zeolitu uz dodatak Fertireg® otopine .</b>	<b>25</b>
<b>2.9. Određivanje koncentracije žive i kadmija atomskom apsorpcijskom spektrometrijom nakon vezivanja na zeolitu .....</b>	<b>27</b>
<b>3. OBRADA REZULTATA I RASPRAVA.....</b>	<b>28</b>
<b>3.1. Ispitivanje stupnja vezanja žive na zeolitu sa i bez dodatka otopine Humistar® .....</b>	<b>29</b>
<b>3.2. Ispitivanje stupnja vezanja žive na zeolitu sa i bez dodatka otopine Fertireg® .....</b>	<b>33</b>
<b>3.3. Ispitivanje stupnja vezanja kadmija na zeolitu sa i bez dodatka otopine Humistar® .....</b>	<b>36</b>
<b>3.4. Ispitivanje stupnja vezanja kadmija na zeolitu sa i bez dodatka otopine Fertireg® .....</b>	<b>39</b>

<b>4. ZAKLJUČAK .....</b>	<b>43</b>
<b>5. LITERATURA.....</b>	<b>45</b>

## UVOD

Antropogeni utjecaji, od industrijske revolucije, uzrokuju sve više ispuštanja teških metala u okoliš. Za razliku od drugih organskih zagađivala, teški metali su izuzetno opasni budući da se ne mogu kemijski, niti biološki razgraditi. Osim toga imaju sposobnost ugraditi se u hranidbeni lanac.<sup>1</sup> Živa je jedan od najopasnijih zagađivala okoliša. Izvori emisije žive u okoliš mogu se podijeliti na prirodne i antropogene. Dugo vremena živa se smatrala lokalnim/regionalnim zagađivalom, ali njena raširena uporaba i kruženje kroz sve sastavnice okoliša su doveli do globalne kontaminacije ovim teškim metalom.<sup>2</sup> Kadmij je toksičan metal koji se u okolišu pojavljuje prirodno i kao zagađivalo iz industrijskih i poljoprivrednih izvora.<sup>3</sup> Zbog iznimne toksičnosti žive i kadmija danas se sve više istražuju metode uklanjanja. Uklanjanje teških metala iz otpadnih voda može se postići različitim metodama kao što su kemijsko taloženje, koagulacija/flokulacija, ionska izmjena, adsorpcija, membranske tehnike i elektrokemijske metode. Adsorpcija je prepoznata kao učinkovita i ekonomična metoda za uklanjanje teških metala iz otpadnih voda.<sup>4</sup> Kao adsorbensi često se koriste prirodni zeoliti, smole te otpadne tvari iz poljoprivrede i industrije. Na uspješnost uklanjanja na prirodnim zeolitima tijekom postupka remedijacije u okolišu znatno utječe pH vrijednost i sadržaj organske tvari u tlu. Organska tvar se nalazi u obliku huminskih i fulvinskih kiselina kao i drugih složenih organskih spojeva.<sup>5</sup>

Cilj ovog rada bio je ispitati vezanje iona žive i kadmija na prirodnom zeolitu bez i uz prisustvo Humistar<sup>®</sup> i Fertireg<sup>®</sup> preparata koji simuliraju organski tvari prisutne u tlu.

## **1. OPĆI DIO**



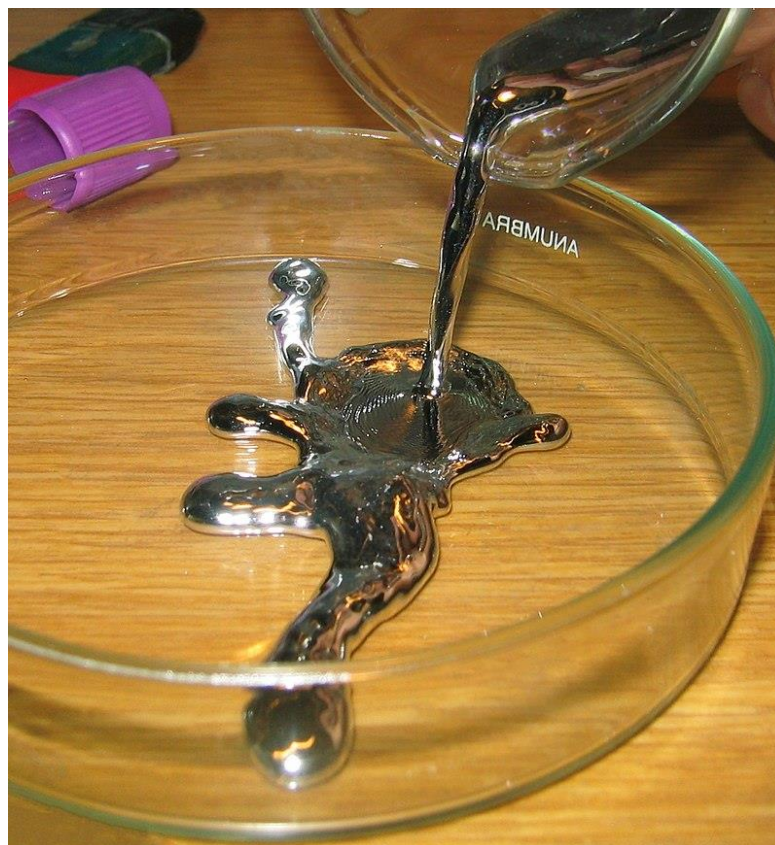
## 1.1. Teški metali

Metali čija je specifična težina veća od  $5 \text{ g/cm}^3$  uzrokuju ozbiljne štetne učinke na zdravlje ljudi u niskim koncentracijama. Oni se smatraju teškim metalima.<sup>6</sup> Toj skupini pripadaju titanij, vanadij, krom, mangan, željezo, kobalt, nikal, bakar, cink, arsen, molibden, srebro, kadmij, kositar, zlato, živa, platina i olovo.<sup>7</sup> Teški metali, među svim zagađivalima, privlače najveću pozornost zbog svoje toksične prirode<sup>8</sup>. Mogu se podijeliti na esencijalne i na neesencijalne. Esencijalni teški metali važni su za živa bića i moraju se nalaziti u organizmu u niskoj koncentraciji. Nije poznata uloga neesencijalnih teških metala u živim organizmima. Neki od esencijalnih teških metala su mangan, željezo, bakar i cink. Kadmij, olovo i živa su toksični i svrstavaju se u neesencijalne teške metale.<sup>9</sup>

Izvori teških metala mogu biti rezultat prirodnih i antropogenih procesa i mogu ući u različite komponente okoliša (tlo, voda, zrak).<sup>8</sup> Prirodni izvori teških metala su erozija stijena i vulkanske erupcije. Industrijalizacija i urbanizacija dovele su povećanja količine teških metala u okolišu. One čine antropogene izvore teških metala.<sup>9</sup>

### 1.1.1. Živa

Živa je element s atomskim brojem 80 i relativnom atomskom masom 200,59. Elektronska konfiguracija joj je  $[\text{Xe}] 4f^{14} 5d^{10} 6s^2$ . Nalazi se u II B podskupini periodnog sustava elemenata. Ime joj proizlazi od latinske riječi *hydrargyrum* što znači tekuće srebro. Živa je sjajni, srebrno bijeli metal. Pri sobnoj temperaturi je tekućina. Slabo provodi toplinu i električnu struju. Stabilna je na zraku.<sup>10,11</sup>



Slika 1.1. Živa pri sobnoj temperaturi.<sup>12</sup>

U obliku pare ili u obliku veoma sitnih kapljica, elementarna živa je otrovna. Živini spojevi topljivi u vodi veoma su otrovni, a netopljivi nisu. Tijelo se može dugotrajno otrovati živom zbog profesionalne izloženosti ili izloženosti otrovnim parama u laboratoriju. U prošlosti se događalo nesvjesno trovanje s namjerom liječenja. Naime, čuvana tradicijom, receptura za terapiju živom nije se napuštala. Donedavna se živin(II) klorid upotrebljavao za dezinfekciju, kao sredstvo protiv začeca, zatim još za liječenje sifilisa itd., protivno suvremenom znanju o fiziološkim svojstvima žive i njezinih spojeva.<sup>10</sup> Upotrebljava se kao katoda kod elektrolize te su se njom punili termometri, barometri i lampe koje isijavaju svjetlost bogatu ultraljubičastim zrakama.<sup>11</sup>

### **1.1.2. Kadmij**

Kadmij je kemijski element s atomskim brojem 48 i relativnom atomskom masom 112,40. Drugi je po redu u II B skupini periodnog sustava. Elektronska konfiguracija kadmija je  $[\text{Kr}] 4d^{10} 5s^2$ . Ime je dobio po latinskom – *cadmia* ili grčkom –*kadmenia*

nazivu za kalaminu ( $\text{ZnCO}_3$ ) jer je kadmij vrlo česta primjesa u cinkovim rudama. To je mekani srebrno bijeli sjajni metal koji se lako može prerezati nožem. Stabilan je na zraku pri sobnim temperaturama.<sup>13,14</sup>



Slika 1.2. Kadmij.<sup>15</sup>

Kadmij, spojevi i otopine kadmija izrazito su otrovni. Tek je nedavno postalo jasno koliko su kadmij i njegovi spojevi opasni – prije otprilike 50 godina. Također je važno napomenuti rizik od onečišćenja kadmijem u okolišu.<sup>13</sup> Koristi se kao prevlaka za željezo, posebno u alkalnim uvjetima. Neke legure niskog tališta izrađene su od kadmija, izrađuju se Ni-Cd baterije, a koristi se i u nuklearnim reaktorima jer dobro apsorbira neutrone.<sup>14</sup>

## 1.2. Zeoliti

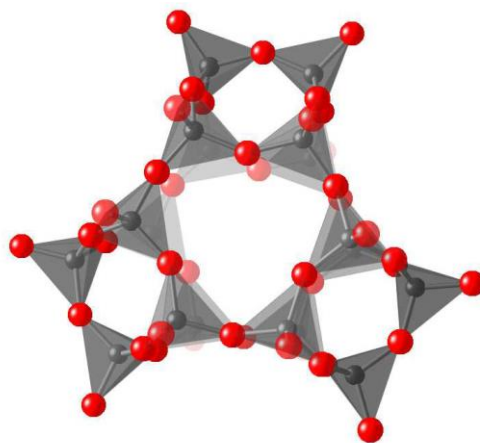
Zeoliti su hidratizirani aluminosilikati s jedinstvenom trodimenzionalnom strukturom koja se sastoji od primarne i sekundarne jedinice  $\text{SiO}_4$  i  $\text{AlO}_4$  tetraedra međusobno povezanih atomima kisika.<sup>16</sup> Godine 1756. otkriven je prvi prirodni zeolitni mineral. Otkrio ga je švedski mineralog Freiherr Axel Fredrick Cronstedt. Riječ zeolit dolazi od grčkih riječi *zeo* i *lithos* što znači kipjeti i kamen.<sup>17</sup> U prirodi je pronađeno oko 40 različitih zeolita, a otprilike 130 ih je sintetizirano. Prvi sintetski zeoliti primjenu su pronašli u tri glavna područja:

- adsorpciji
- katalizi
- ionskoj izmjeni.

Da bi se primjenjivali u ova tri područja, veličina kristala zeolita mora biti mala (otprilike 1  $\mu\text{m}$  za adsorpciju i katalizu, te 3-4  $\mu\text{m}$  za ionsku izmjenu).<sup>18</sup> Neka od današnjih primjena jest u procesima mekšanja vode, u građevinarstvu i industriji cementa. Zbog ekonomske isplativosti mogu se svrstati u najvažnije prirodne materijale u zaštiti okoliša. Veliku primjenu imaju u pročišćavanju otpadnih, pitkih, površinskih i podzemnih voda.<sup>16</sup>

### ***1.2.1. Struktura zeolita***

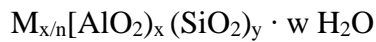
Na slici 1.3. prikazana je kristalna rešetka zeolita sastavljena od primarnih strukturnih jedinica  $\text{SiO}_4$  i  $\text{AlO}_4$  tetraedara. U kutovima se nalaze četiri atoma kisika, a u centru svakog tetraedra je smješten atom relativno male elektronegativnosti, četverovalentni Si ili trovalentni Al.<sup>19</sup>



Slika 1.3. Primarne strukturne jedinice  $\text{SiO}_4$  ili  $\text{AlO}_4$  tetraedri u kristalnoj rešetci zeolita (crvena boja predstavlja atom kisika, a siva silicij ili aluminij).<sup>19</sup>

Tetraedri su povezani preko zajedničkih atoma kisika te stvaraju dvodimenzionalne i trodimenzionalne sekundarne strukturne jedinice. Povezivanjem tih jedinica nastaju različite prostorno mrežaste strukture s točno definiranim dimenzijama šupljina i kanala.<sup>19</sup>

Jedinična ćelija zeolita može se prikazati formulom:



gdje je :

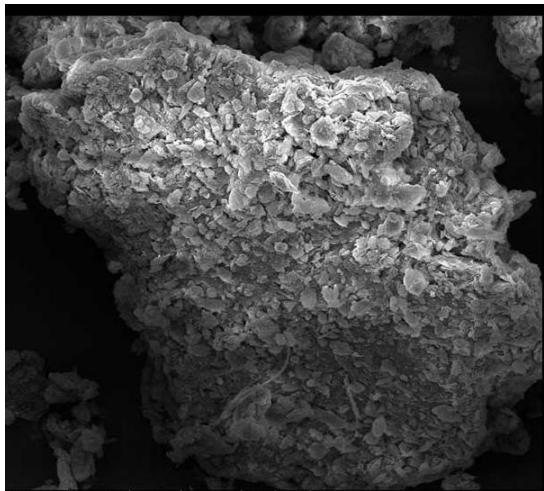
n – nabojni broj kationa M,

w – broj molekula vode,

y/x – obično ima vrijednost 5, ovisno o strukturi rešetke zeolita.<sup>17</sup>

Šupljine i kanali u prirodnim zeolitima sadrže vodu (10-25 % njihove mase). Ta voda se može ukloniti ukoliko se zagrije zeolit na temperaturu od nekoliko stotina stupnjeva celzijusa.<sup>17</sup>

Klinoptilolit, formule  $(Na,K)_6Si_30Al_6O_{72} \cdot 24 H_2O$ , jest najrasprostranjeniji i najviše upotrebljavani prirodni zeolit. Pripada heulanditnoj grupi zeolita (HEU). Ovisno o nalazištu minerala, mijenja se sadržaj izmjenjivih kationa ( $Na^+$ ,  $K^+$ ,  $Ca^{2+}$  i  $Mg^{2+}$ ) kao i Si/Al omjer.<sup>20</sup> Na slici 1.6. prikazan je klinoptilolit.

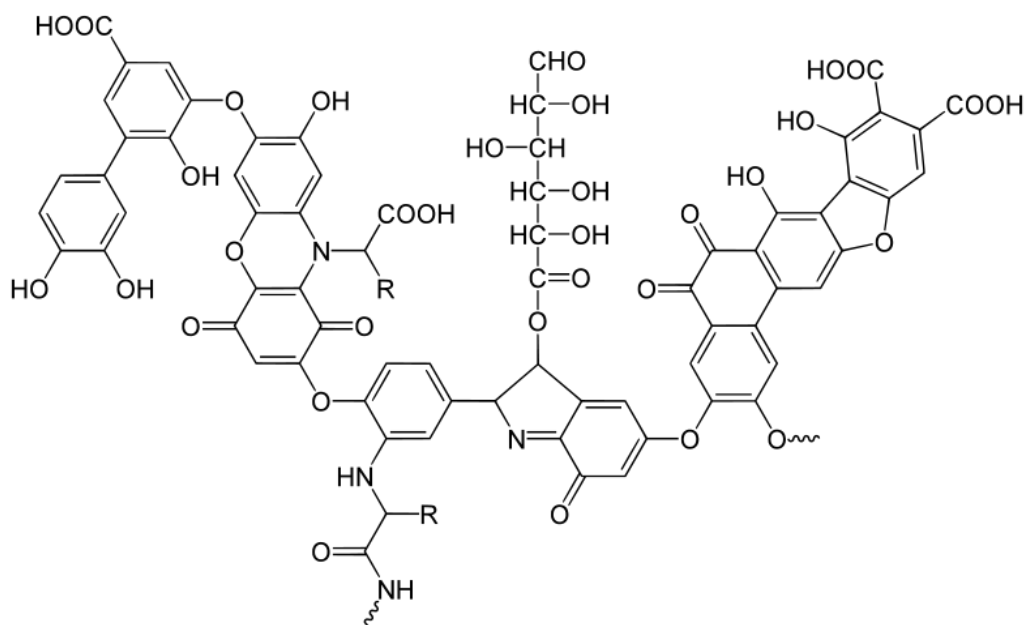


Slika 1.4. Klinoptilolit.<sup>21</sup>

### 1.3. Huminske kiseline

Huminska kiselina predstavlja mješovit kompleks različitih kiselina koje sadrže karboksilne i fenolne skupine. To je frakcija tvari koja se lako ekstrahira lužinom (kalijevom ili natrijevom ) iz tla. Ona nije točno definirana kiselina, nego kompleks

spojeva sličnog kemijskog sastava povezanih slabim silama kao što su Van der Waalsove sile.<sup>22</sup> Na slici 1.5. prikazana je molekulska struktura huminske kiseline.



Slika 1.5. Molekulska struktura huminske kiseline.<sup>23</sup>

Najvažnije karakteristike huminskih kiselina su da su one i njihove soli teško topljive, nalaze se u tlu kao gel i ne ispiru se.<sup>22</sup>

Humistar<sup>®</sup> je proizvod crne boje koji sadrži veću količinu huminskih nego fulvinskih kiselina. Osim huminskih i fulvinskih kiselina, Humistar<sup>®</sup> sadrži i velik broj drugih organskih spojeva (aminokiseline, peptidi, proteini, biosimulatori, itd.) koje biljke mogu brzo i učinkovito asimilirati preko korijena i pridonijeti ukupnom metabolizmu biljaka. Dobiva se ekstrakcijom iz leonardita te ne sadrži teške metale. Primjenjuje se u sustavima fertirigacije. Dokazan je učinak na porast i kvalitetu plodova, posebice u stresnim uvjetima (suša, visoka temperatura, itd.).<sup>25</sup> U tablici 1.1. prikazan je sastav Humistar<sup>®</sup> preparata.

Tablica 1.1. Sastav Humistar<sup>®</sup> preparata<sup>25</sup>

Komponente	Udio, %, m/m
Huminske kiseline	12,0
Fulvokiseline	3,0
Ukupna organska tvar	16,0
Dušik (N), organski	1,2
Kalij, K <sub>2</sub> O	5,0

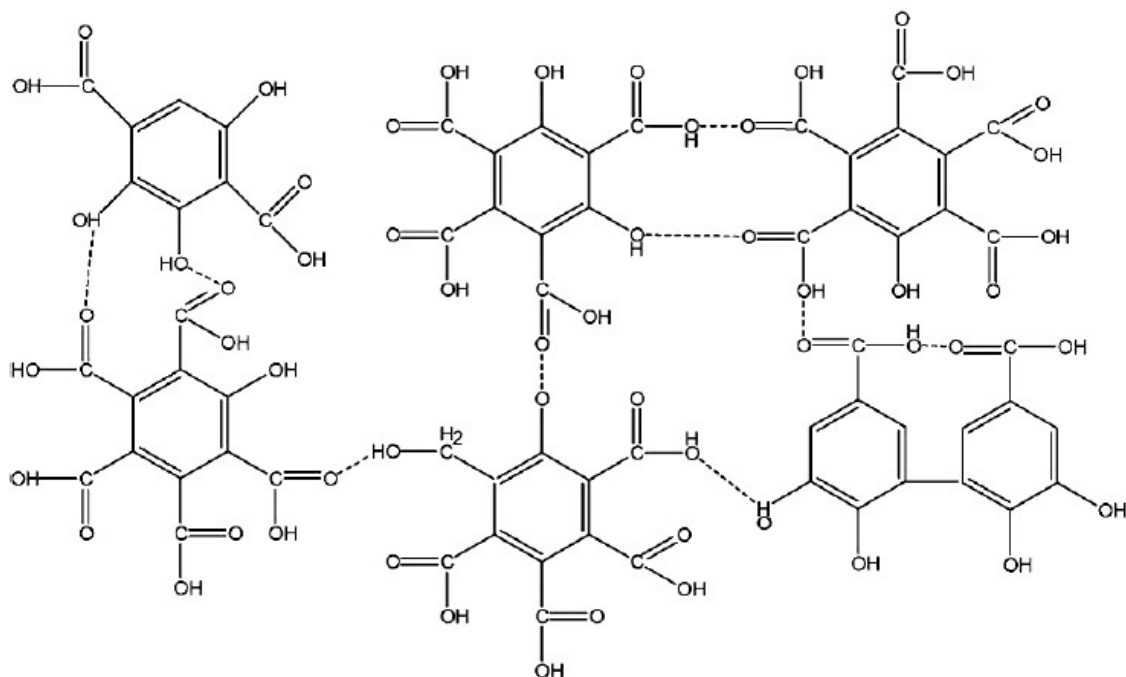
Na slici 1.6. prikazan je Humistar<sup>®</sup> preparat tvrtke Trade Corporation International S.A.



Slika 1.6. Humistar<sup>®</sup> preparat tvrtke Trade Corporation International S.A.<sup>25</sup>

#### 1.4. Fulvinske kiseline

One su kompleks organskih tvari, topljivih u vodi pri svim pH vrijednostima pa se među njima nalaze dijelom i nehuminske tvari. U odnosu na huminske kiseline imaju manju količinu ugljika, veću količinu kisika i 7-10 % pepela, te su svijetlije boje.<sup>22</sup> Na slici 1.7. prikazana je struktura fulvinske kiseline.



Slika 1.7. Struktura fulvinske kiseline.<sup>22</sup>

Nalazi se u humusu (organskom dijelu tla i treseta) te u jezerima i potocima.<sup>24</sup>Fertireg<sup>®</sup> je posebno tekuće organsko gnojivo s visokom količinom organske tvari (40%). Dobiva se fermentacijom biljnog materijala (nije organsko gnojivo životinjskog porijekla). Dokazan je učinak na porast prinosa i kvalitetu plodova. Predstavlja gnojivo s niskom pH vrijednosti (pH=4,7) te ima pozitivan učinak na usvajanje svih mikroelemenata u tlu.<sup>26</sup> Na slici 1.8.prikazan je Fertireg<sup>®</sup> preparat tvrtke IDAI Nature.



Slika 1.8. Fertireg<sup>®</sup> preparat tvrtke IDAI Nature.<sup>26</sup>



U tablici 1.2. prikazan je sastav Fertireg<sup>®</sup> preparata.

Tablica 1.2. Sastav Fertireg<sup>®</sup> preparata.<sup>26</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

## **2. EKSPERIMENTALNI DIO**

Provedeno je ispitivanje vezanja žive i kadmija iz vodenih otopina različitih početnih koncentracija na prirodnom zeolitu bez i uz prisustvo otopina Humistar<sup>®</sup> i Fertireg<sup>®</sup> različiteih početnih koncentracija.

## 2.1. Priprema otopina iona žive različitih početnih koncentracija

Pripremljena je vodena otopina iona žive otapanjem soli živina (II) nitrata u ultračistoj vodi kojoj je podešen pH dodatkom 5 mL 0,1 mol/L HNO<sub>3</sub> i iznosio je 2,22. Podešen je pH da ne bi došlo do taloženja žive. Potrebna masa soli za pripravu vodene otopine žive izračunata je prema formuli (2-1):

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

gdje je:

$m[\text{Hg}(\text{NO}_3)_2 \times \text{H}_2\text{O}]$  – masa soli, g

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

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

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

Proračun mase soli za zadanu početnu koncentraciju vodene otopina iona žive 2 mmol/L:

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

$$M[\text{Hg}(\text{NO}_3)_2 \times \text{H}_2\text{O}] = 342,62 \text{ g/mol}$$

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

$$m [\text{Hg}(\text{NO}_3)_2 \times \text{H}_2\text{O}] = 2 \text{ mmol/L} \cdot 342,62 \text{ g/mol} \cdot 1 \text{ L}$$

$$m [\text{Hg}(\text{NO}_3)_2 \times \text{H}_2\text{O}] = 0,6852 \text{ g}$$

Proračun mase soli za zadanu početnu koncentraciju vodene otopina iona žive 4 mmol/L:

$$c[\text{Hg}^{2+}] = 4 \text{ mmol/L}$$

$$M[\text{Hg}(\text{NO}_3)_2 \times \text{H}_2\text{O}] = 342,62 \text{ g/mol}$$

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

$$m [\text{Hg}(\text{NO}_3)_2 \times \text{H}_2\text{O}] = 4 \text{ mmol/L} \cdot 342,62 \text{ g/mol} \cdot 1 \text{ L}$$

$$m [\text{Hg}(\text{NO}_3)_2 \times \text{H}_2\text{O}] = 1,37048 \text{ g.}$$

## 2.2. Priprema otopina iona kadmija različitih početnih koncentracija

Pripremljena je vodena otopina iona kadmija otapanjem soli kadmijeva (II) nitrata u ultračistoj vodi. Potrebna masa soli za pripravu vodene otopine kadmija izračunata je prema formuli (2-2):

$$m[\text{Cd}(\text{NO}_3)_2 \times 4\text{H}_2\text{O}] = c[\text{Cd}^{2+}] \cdot M[\text{Cd}(\text{NO}_3)_2 \times 4 \text{H}_2\text{O}] \cdot V_{\text{otopine}} \quad (2-2)$$

gdje je:

$m[\text{Cd}(\text{NO}_3)_2 \times 4\text{H}_2\text{O}]$  – masa soli, g

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

$M[\text{Cd}(\text{NO}_3)_2 \times 4\text{H}_2\text{O}]$  – molarna masa soli, g/mol

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

Proračun mase soli za zadanu početnu koncentraciju vodene otopina iona kadmija 2 mmol/L:

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

$$M[\text{Cd}(\text{NO}_3)_2 \times 4\text{H}_2\text{O}] = 308,47 \text{ g/mol}$$

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

$$m [\text{Cd}(\text{NO}_3)_2 \times 4\text{H}_2\text{O}] = 2 \text{ mmol/L} \cdot 308,47 \text{ g/mol} \cdot 1 \text{ L}$$

$$m [\text{Cd}(\text{NO}_3)_2 \times 4\text{H}_2\text{O}] = 0,61694 \text{ g.}$$

Proračun mase soli za zadanu početnu koncentraciju vodene otopina iona kadmija 4 mmol/L:

$$c[\text{Cd}^{2+}] = 4 \text{ mmol/L}$$

$$M[\text{Cd}(\text{NO}_3)_2 \times 4\text{H}_2\text{O}] = 308,47 \text{ g/mol}$$

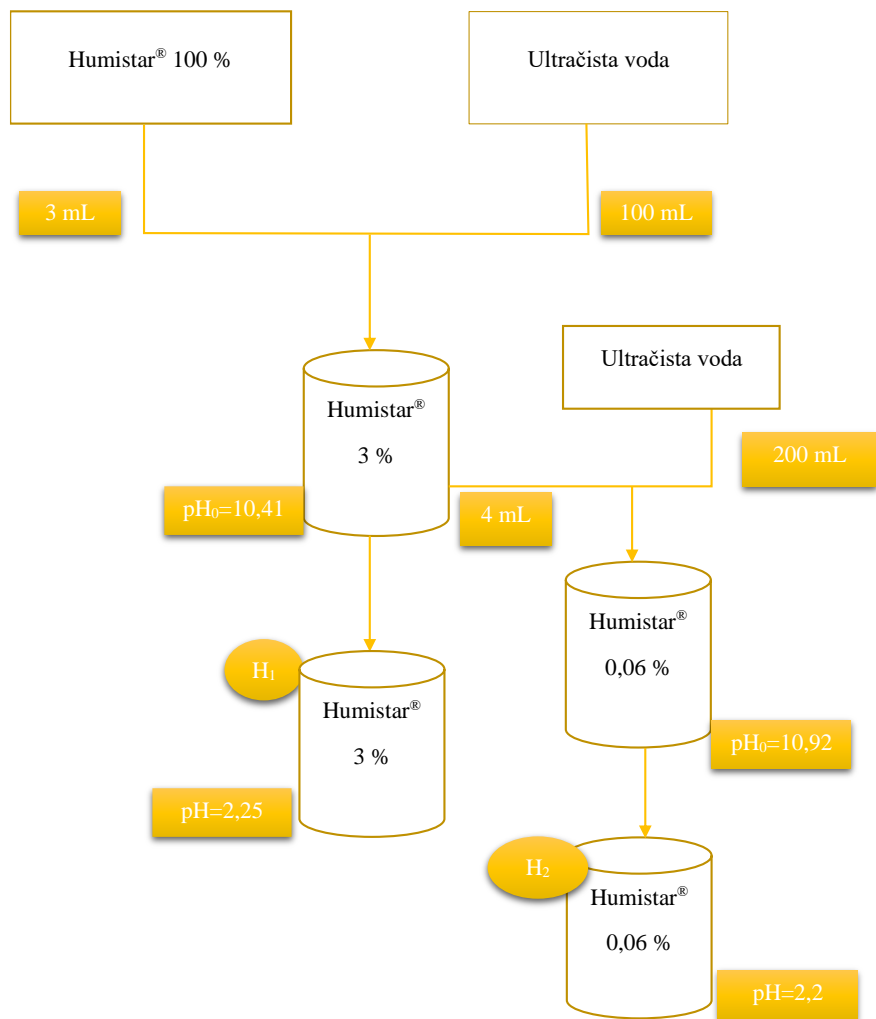
$$V_{\text{otopine}} = 1 \text{ L}$$

$$m [\text{Cd}(\text{NO}_3)_2 \times 4\text{H}_2\text{O}] = 4 \text{ mmol/L} \cdot 342,62 \text{ g/mol} \cdot 1 \text{ L}$$

$$m [\text{Cd}(\text{NO}_3)_2 \times 4\text{H}_2\text{O}] = 1,23388 \text{ g.}$$

### **2.3. Priprema otopina huminske kiseline**

Za potrebe eksperimenta pripremljena je 0,06 %-tna i 3 %-tna otopina huminske kiseline. Korišten je proizvod trgovačkog naziva Humistar<sup>®</sup> koji je razrijeđen s ultračistom vodom prema shemi 2.1.



Slika 2.1. Shematski prikaz pripreme otopina huminske kiseline.

Otopina huminske kiseline pripravljena je na način da se 100 %-tni Humistar<sup>®</sup> pomiješa s ultračistom vodom te je dobivenoj otopini pH reguliran na vrijednost  $\text{pH} \approx 2$  dodatkom 0,1 mol/L nitratne kiseline.

Otopina 3%-tne huminske kiseline pripravljena je miješanjem 3 mL 100%-tnog Humistar<sup>®</sup> preparata u 100 mL ultračiste vode. pH vrijednost namještena je dodatkom 0,1 mol/L nitratne kiseline i iznosi 2,25.

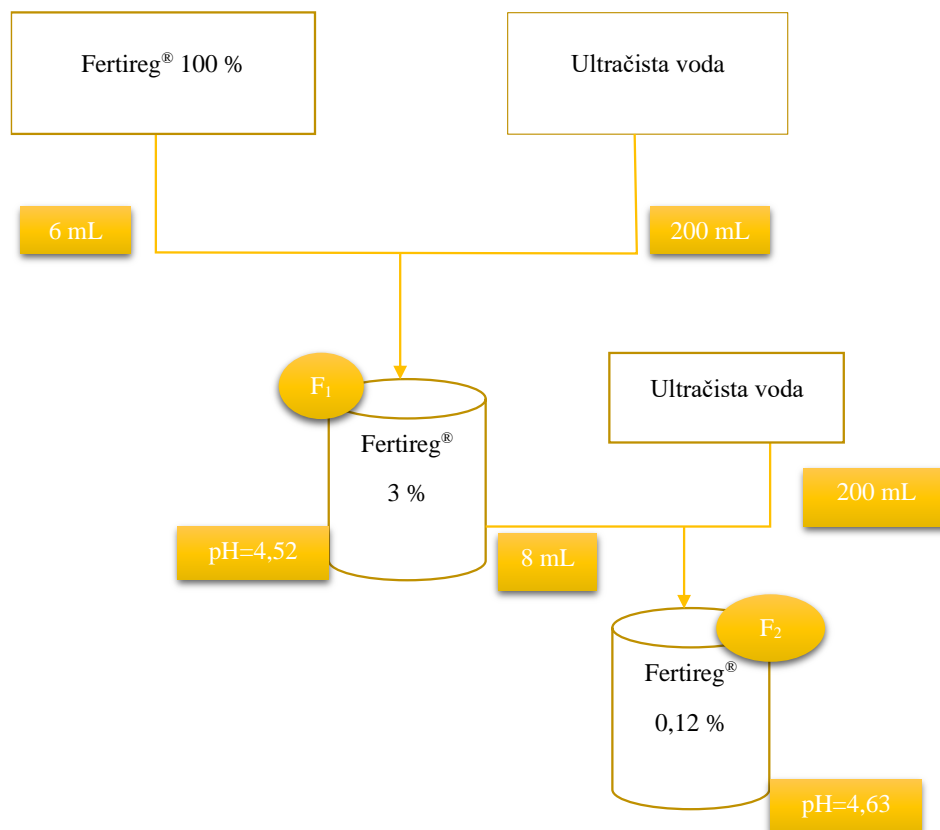
Otopina huminske kiseline pripravljena je miješanjem 4 mL 3%-tnog Humistar<sup>®</sup> preparata u 200 mL ultračiste vode. Namješta se pH na 2,2 s dodatkom 0,1 mol/L nitratne kiseline.

Tablica 2.1. Koncentracija i pH vrijednost pripremljenih otopina huminske kiseline.

Otopina preparata Humistar <sup>®</sup>			
Oznaka	Koncentracija, %	pH <sub>0</sub>	pH(nakon dodatka 0,1mol/L HNO <sub>3</sub> )
H <sub>1</sub>	3	10,41	2,25
H <sub>2</sub>	0,06	10,92	2,20

## 2.4. Priprema otopina fulvinske kiseline

Za potrebe eksperimenta pripremljena je otopina fulvinske kiseline razrjeđenjem preparata Fertireg<sup>®</sup> s ultračistom vodom prema shemi 2.2.



Slika 2.2. Shematski prikaz pripreme otopina fulvinske kiseline.

Otopina fulvinske kiseline koncentracije 3 % pripremljena je miješanjem 6 mL 100% Fertireg® preparata i 200 mL ultračiste vode, dok se niža koncentracija pripremila razrjeđenjem 3 %-tne otopine fulvinske kiseline.

Tablica 2.2. Koncentracija i pH vrijednost pripremljenih otopina fulvinske kiseline

Otopina preparata Fertireg®		
Oznaka	Koncentracija, %	pH
F <sub>1</sub>	3	4,52
F <sub>2</sub>	0,12	4,63

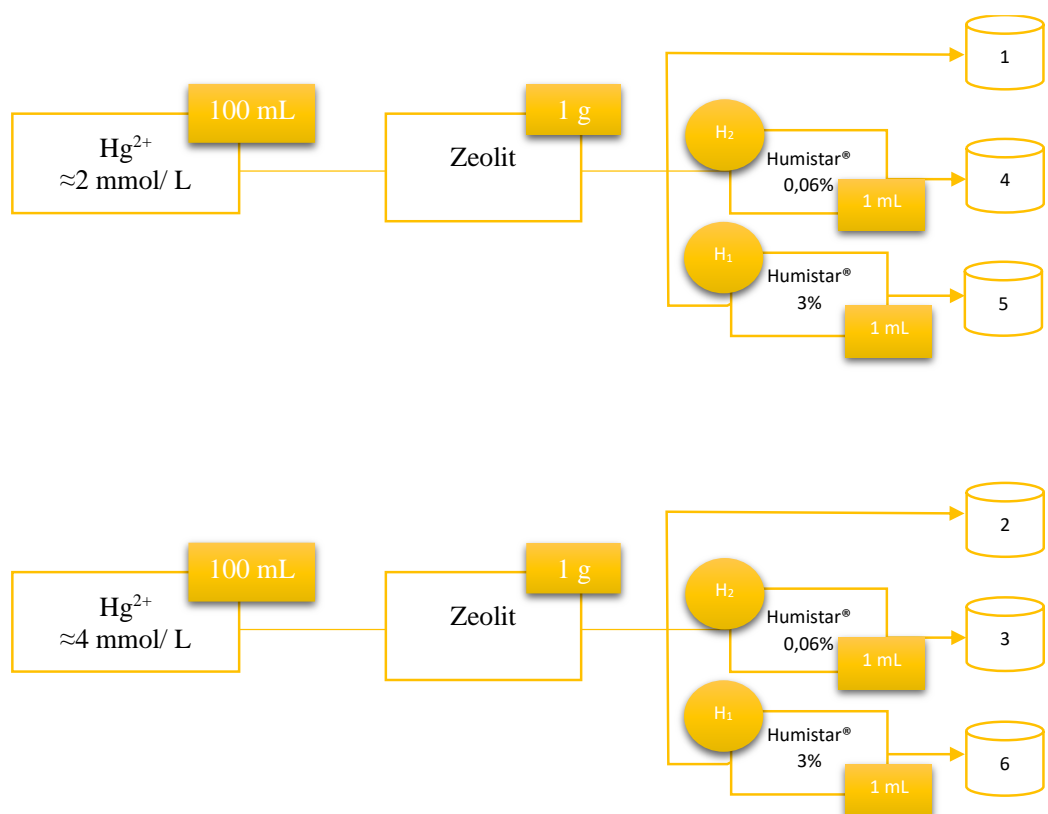
## **2.5. Ispitivanje vezanja iona žive na zeolitu uz dodatak otopine preparata Humistar®**

Proveden je postupak vezanja iona žive na zeolitu veličine čestica 0,09-0,56 mm. Postupak je izvršen uz preparat Humistar®. Eksperiment bi nam trebao dati uvid kako prisustvo organske tvari utječe na stupanj vezanja iona žive.

Eksperiment je postavljen prema shemi 2.3., dok je sama izvedba opisana tablicom 2.3.

.





Slika 2.3. Shema pripreme uzoraka za različite otopine žive i zeolita uz prisustvo huminske kiseline

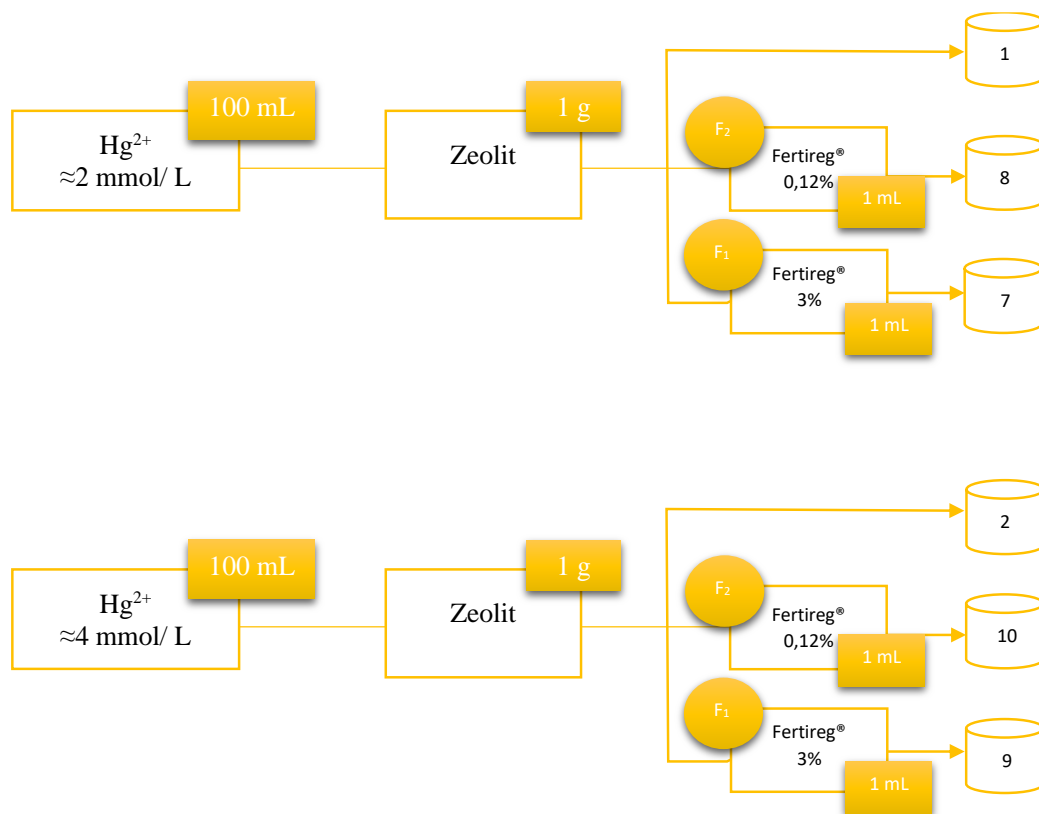
Tablica 2.3. Oznake uzoraka za različite suspenzije otopina žive i zeolita bez i uz prisustvo Humistar<sup>®</sup> preparata.

Oznaka		Otopina žive		Humistar <sup>®</sup>		Zeolit
		V, mL	c, mmol/L	V, mL	Koncentracija, %	m, g
1	1a	100	2	0	0	1,0
	1b	100	2	0	0	1,0
2	2a	100	4	0	0	1,0
	2b	100	4	0	0	1,0
3	3a	100	4	1	0,06	1,0
	3b	100	4	1	0,06	1,0
4	4a	100	2	1	0,06	1,0
	4b	100	2	1	0,06	1,0
5	5a	100	2	1	3	1,0
	5b	100	2	1	3	1,0
6	6a	100	4	1	3	1,0
	6b	100	4	1	3	1,0

Prema tablici 2.3. pripremljene su suspenzije u staklenim bočicama sa čepom i stavljene 24 sata na tresilicu. Nakon toga je sadržaj filtriran, a filtrat centrifugiran 10 minuta pri 2500 okr./min. U filtratu se atomskom apsorpcijskom spektrometrijom (AAS) određuje konačna koncentracija žive nakon eksperimenta sa zeolitom. Rezultati su prikazani u poglavlju 3., Obrada rezultata i rasprava.

## 2.6. Ispitivanje vezanja iona žive na zeolitu uz dodatak otopine preparata Fertireg®

Eksperiment je postavljen prema shemi 2.4. dok je sama izvedba opisana tablicom 2.4.



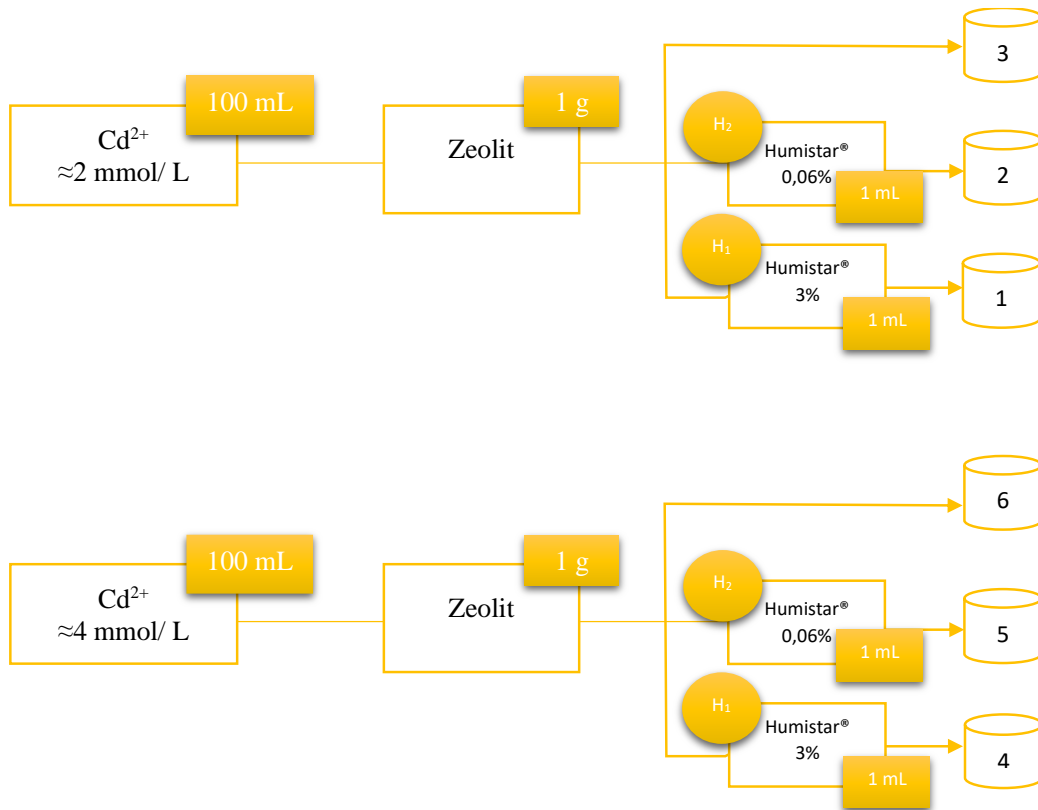
Slika 2.4. Shema pripreme uzoraka za različite otopine žive i zeolita uz prisustvo fulvinske kiseline.

Tablica 2.4. Oznake uzoraka za različite suspenzije otopina žive i zeolita bez i uz prisustvo Fertireg<sup>®</sup> preparata.

Oznaka		Otopina žive		Fertireg <sup>®</sup>		Zeolit
		V, mL	c, mmol/L	V, mL	Koncentracija, %	m, g
7	7a	100	2	1	3	1,0
	7b	100	2	1	3	1,0
8	8a	100	2	1	0,12	1,0
	8b	100	2	1	0,12	1,0
9	9a	100	4	1	3	1,0
	9b	100	4	1	3	1,0
10	10a	100	4	1	0,12	1,0
	10b	100	4	1	0,12	1,0

## 2.7. Ispitivanje vezanja iona kadmija na zeolitu uz dodatak otopine preparata Humistar®

Eksperiment je postavljen prema shemi 2.5. dok je sama izvedba opisana tablicom 2.5.



Slika 2.5. Shema pripreme uzoraka za različite otopine kadmija i zeolita uz prisustvo huminske kiseline

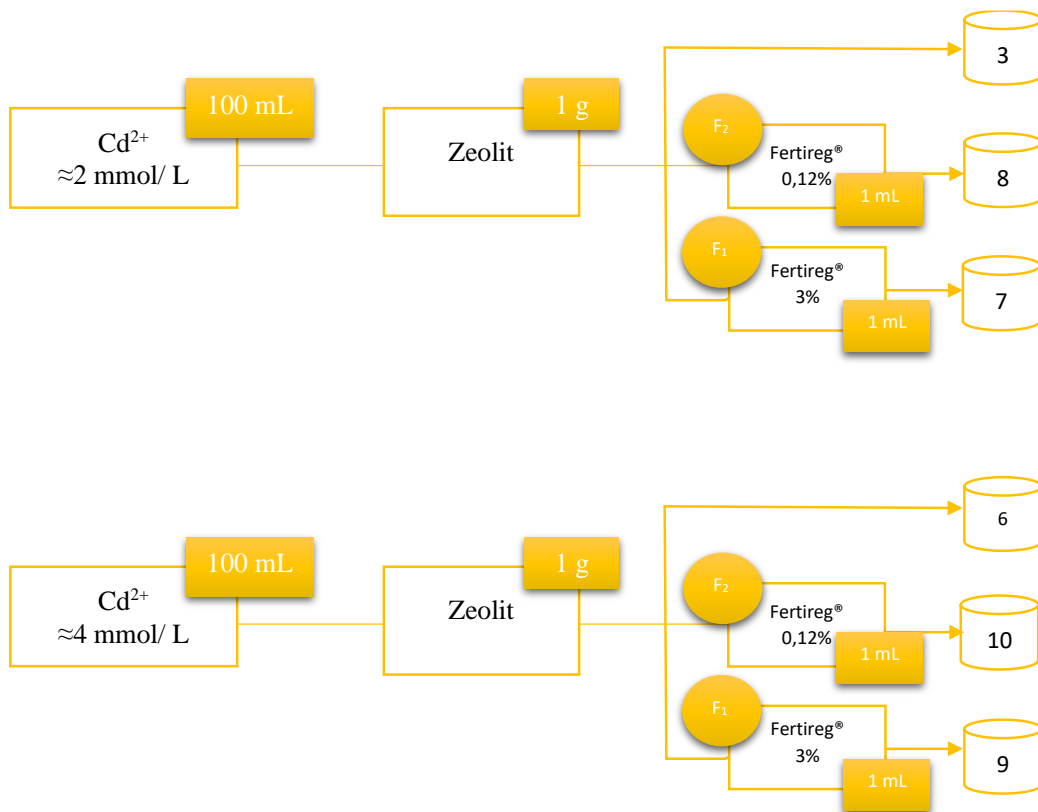
Tablica 2.5. Oznake uzoraka za različite suspenzije otopina kadmija i zeolita bez i uz prisustvo huminske kiseline.

Oznaka		Otopina kadmija		Humistar®		Zeolit
		V, mL	c, mmol/L	V, mL	Koncentracija, %	m, g
1	1a	100	2	1	3	1,0
	1b	100	2	1	3	1,0
2	2a	100	2	1	0,06	1,0
	2b	100	2	1	0,06	1,0
3	3a	100	2	0	0	1,0
	3b	100	2	0	0	1,0
4	4a	100	4	1	3	1,0
	4b	100	4	1	3	1,0
5	5a	100	4	1	0,06	1,0
	5b	100	4	1	0,06	1,0
6	6a	100	4	0	0	1,0
	6b	100	4	0	0	1,0

Prema tablici 2.5. pripremljene su suspenzije u staklenim bočicama sa čepom i stavljene 24 sata na tresilicu. Nakon toga je sadržaj filtriran, a filtrat centrifugiran 10 minuta pri 2500 okr./min. U filtratu se atomskom apsorpcijskom spektrometrijom (AAS) određuje konačna koncentracija kadmija nakon eksperimenta vezanja na zeolitu. Rezultati su prikazani u poglavlju 3., Obrada rezultata i rasprava.

## 2.8. Ispitivanje vezanja iona kadmija na zeolitu uz dodatak Fertireg® otopine

Ekperiment je postavljen prema shemi 2.6. dok je sama izvedba opisana tablicom 2.6.



Slika 2.6. Shema pripreme uzoraka za različite otopine kadmija i zeolita uz prisustvo fulvinske kiseline

Tablica 2.6. Oznake uzoraka za različite suspenzije otopina kadmija i zeolita uz prisustvo Fertireg<sup>®</sup> preparata.

Oznaka		Otopina kadmija		Fertireg <sup>®</sup>		Zeolit
		V, mL	c, mmol/L	V, mL	Koncentracija, %	m, g
7	7a	100	2	1	3	1,0
	7b	100	2	1	3	1,0
8	8a	100	2	1	0,12	1,0
	8b	100	2	1	0,12	1,0
9	9a	100	2	1	3	1,0
	9b	100	2	1	3	1,0
10	10a	100	4	1	0,12	1,0
	10b	100	4	1	0,12	1,0

Prema tablici 2.6. pripremljene su suspenzije u staklenim bočicama sa čepom i stavljene 24 sata na tresilicu. Nakon toga je sadržaj filtriran, a filtrat centrifugiran 10 minuta pri 2500 okr./min. U filtratu se atomskom apsorpcijskom spektrometrijom (AAS) određuje konačna koncentracija kadmija nakon eksperimenta vezanja na zeolitu. Rezultati su prikazani u poglavlju 3., Obrada rezultata i rasprava.



## 2.9. Određivanje koncentracije žive i kadmija atomskom apsorpcijskom spektrometrijom nakon vezivanja na zeolitu

Atomska apsorpcijska spektrometrija je analitička tehnika za mjerenje koncentracija metala u vodenim otopinama. Koristi elektromagnetske valne duljine koje dolaze iz izvora svjetlosti karakteristične za određeni element, a generira se iz katodne lampe koja je sastavljena od različitih elemenata. Različiti elementi će različito apsorbirati te valne duljine te tako daje informacije o koncentracijama elemenata u uzorku koji se ispituje.<sup>27</sup>



Slika 2.7. Atomski apsorpcijski spektrometar Perkin Elmer PinAAcle 900F AAS.<sup>28</sup>

Korištenjem uređaja na slici 2.7. odredile su se koncentracije žive i kadmija nakon provedenog eksperimenta sa zeolitom. Uzorci žive su razrijeđeni ultračistom vodom, a uzorci kadmija su razrijeđeni ultračistom vodom i dodana je kap 0,1 mol/L HNO<sub>3</sub> zbog smanjenja pH vrijednosti na pH < 2. Otopina žive mora imati koncentraciju 0 – 200 mg/L, a otopina kadmija 0 – 2 mg/L jer izvan tog područja kalibracija ne pokazuje linearnost.

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

### 3.1. Ispitivanje stupnja vezanja žive na zeolitu sa i bez dodatka otopine Humistar®

Koncentracija žive nakon vezanja žive na zeolitu određena je atomskom apsorpcijskom spektrometrijom, a rezultati su prikazani u tablici 3.1.

Tablica 3.1. Koncentracije iona žive nakon vezanja na zeolitu određene na AAS-u.

Oznaka	pH	pH <sub>sred.</sub>	$\gamma$ , mg/L	$\gamma_{sred.}$ , mg/L	$c$ , mmol/L	$c_{sred.}$ , mmol/L
1	1a	1,96	60,60	55,30	0,30	0,28
	1b	1,94	49,80		0,25	
2	2a	1,79	209,00	197,85	1,04	0,99
	2b	1,79	186,70		0,93	
3	3a	1,79	176,20	176,23	0,88	0,88
	3b	1,79	176,25		0,88	
4	4a	1,94	58,40	55,19	0,29	0,28
	4b	1,93	51,98		0,26	
5	5a	1,96	59,78	61,47	0,30	0,31
	5b	1,96	63,15		0,31	
6	6a	1,80	176,10	167,98	0,88	0,84
	6b	1,80	159,85		0,80	

Usporedba koncentracija se provodi izračunavanjem odstupanja izmjerene koncentracije od početne koncentracije prema izrazu (3-1):

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

gdje je:

$\alpha_{\text{Hg}^{2+}}$  – odstupanje od početne koncentracije žive

$c_o$  – početna koncentracija žive, mmol/L

$c$  – konačna koncentracija žive, mmol/L.

U tablici 3.2. prikazana je usporedba rezultata stupnja uklanjanja iona žive  $\alpha$  ( $\text{Hg}^{2+}$ )te količine vezanih iona žive po gramu zeolita prema izrazu (3-2):

$$\gamma_E = \frac{n(\text{Hg}^{2+})}{m} = \frac{(c_0 - c) \cdot V}{m} \quad (3-2)$$

gdje je :

$\gamma_E$  – količina vezane žive po jedinici mase zeolita, mmol/g

$c_0$  – početna koncentracija žive, mmol/L

$c$  – konačna koncentracija žive, mmol/L

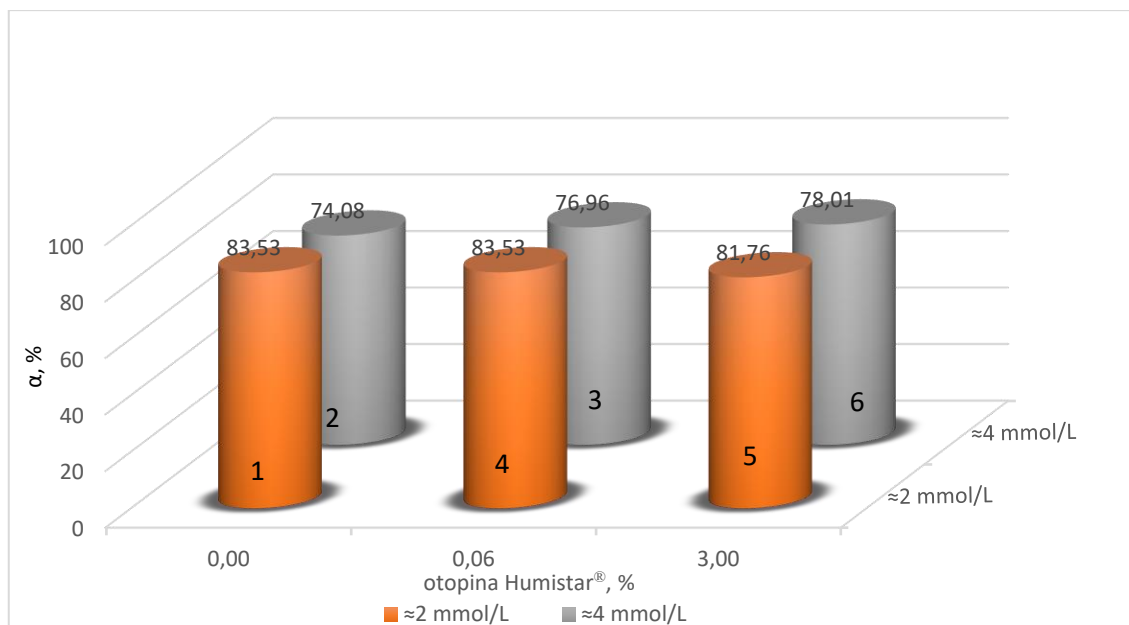
$V$  – volumen otopine žive, L

$m$  – masa zeolita, g.

Tablica 3.2. Rezultati stupnja uklanjanja iona žive i količine vezanih iona žive po gramu zeolita

Oznaka	pH	$c_0$ , mmol/L	$\gamma_0$ , mg/L	$c$ , mmol/L	$\gamma$ , mg/L	$\alpha$ , %	$\gamma_E$ , mmol/g
1	1,95	1,70	341,25	0,28	55,30	83,53	0,142
2	1,79	3,82	767,00	0,99	197,85	74,08	0,283
3	1,79	3,82	767,00	0,88	176,23	76,96	0,294
4	1,94	1,70	341,25	0,28	55,19	83,53	0,142
5	1,96	1,70	341,25	0,31	61,47	81,76	0,139
6	1,80	3,82	767,00	0,84	167,98	78,01	0,298

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

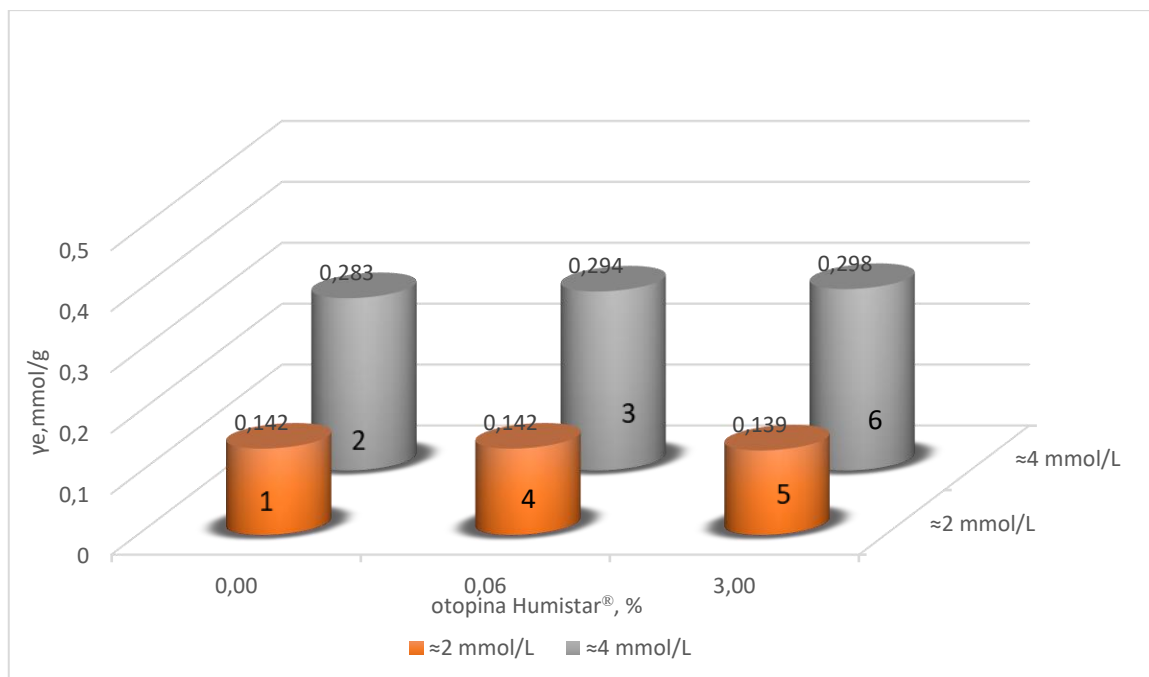


Slika 3.1. Rezultati stupnja uklanjanja iona žive u ovisnosti o početnoj koncentraciji žive i koncentraciji huminske kiseline

Analizom rezultata na slici 3.1. može se uočiti da uzorci koji imaju nižu početnu koncentraciju žive (2 mmol/L) imaju veći stupanj uklanjanja iona žive na zeolitu u odnosu na uzorke koji imaju više početne koncentracije iona žive (4 mmol/L).

Usporedbom uzoraka 1, 4 i 5 (uzorci 2 mmol Hg/L) koji se razlikuju u dodatku Humistar® otopine može se uočiti da dodatak Humistar® otopine nema utjecaj na stupanj uklanjanja iona žive.

Usporedbom uzoraka 2, 3 i 6 (uzorci 4 mmol Hg/L) koji se razlikuju u dodatku Humistar® otopine može se uočiti blago povećanje stupnja uklanjanja iona žive s povećanjem koncentracije Humistar® otopine. Povećanje koncentracije Humistar® otopine nema utjecaj na stupanj uklanjanja iona žive.



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

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

Usporedbom uzorka 1, 4 i 5 (uzorci 2 mmol Hg/L) koji se razlikuju u dodatku Humistar® otopine može se uočiti da dodatak Humistar® otopine nema utjecaj na količinu vezanih iona žive po gramu zeolita.

Usporedbom uzoraka 2, 3 i 6 (uzorci 4 mmol Hg/L) koji se razlikuju u dodatku Humistar® otopine može se uočiti da dodatak Humistar® otopine nema utjecaj na količinu vezanih iona žive po gramu zeolita.

### 3.2. Ispitivanje stupnja vezanja žive na zeolitu sa i bez dodatka otopine Fertireg®

Koncentracija žive nakon vezanja žive na zeolitu određena je atomskom apsorpcijskom spektrometrijom, a rezultati su prikazani u tablici 3.3.

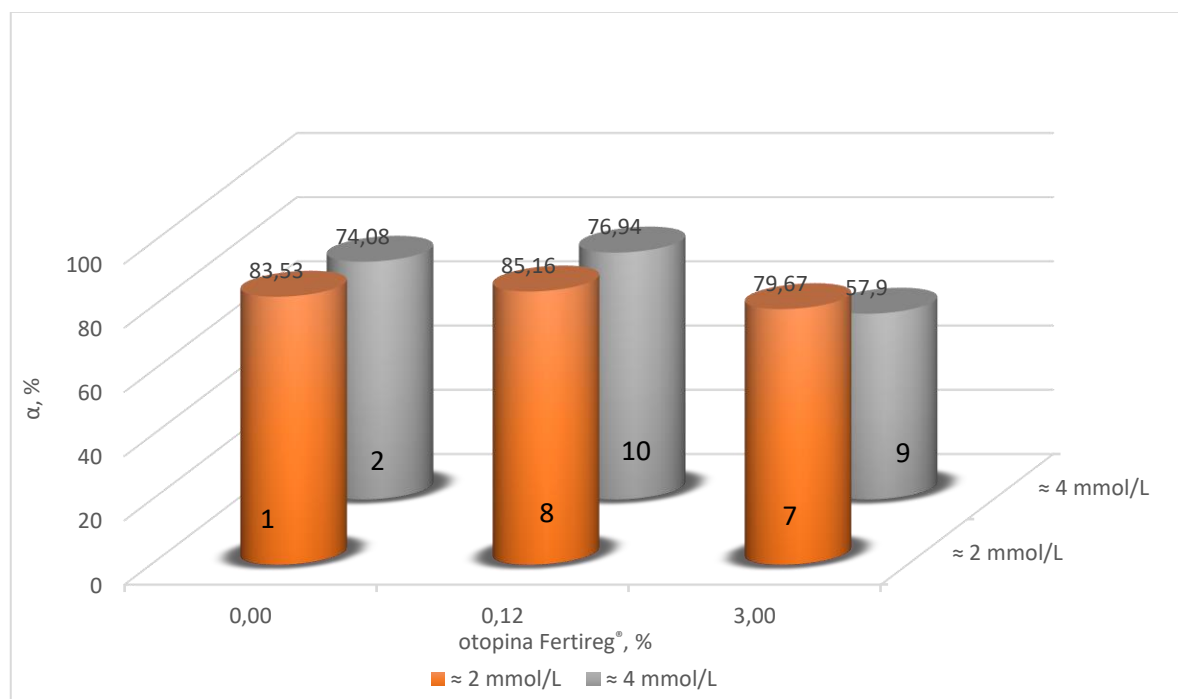
Tablica 3.3. Koncentracije iona žive nakon vezanja na zeolitu određene na AAS-u.

Oznaka		pH	pH <sub>sred.</sub>	$\gamma$ , mg/L	$\gamma_{sred.}$ , mg/L	$c$ , mmol/L	$c_{sred.}$ , mmol/L
7	7a	2,01	2,00	75,23	79,93	0,38	0,37
	7b	1,99		72,63		0,36	
8	8a	1,99	1,98	55,13	58,86	0,28	0,27
	8b	1,96		50,58		0,25	
9	9a	1,86	1,86	313,75	314,88	1,56	1,57
	9b	1,85		316,00		1,58	
10	10a	1,84	1,84	172,95	172,84	0,86	0,86
	10b	1,84		172,70		0,86	

Tablica 3.4. Rezultati stupnja uklanjanja iona žive i količine vezanih iona žive po gramu zeolita.

Oznaka	pH	$c_0$ , mmol/L	$\gamma_0$ , mg/L	$c$ , mmol/L	$\gamma$ , mg/L	$\alpha$ , %	$\gamma_E$ , mmol/g
7	2,00	1,82	365,00	0,37	79,93	79,67	0,145
8	1,98	1,82	365,00	0,27	58,86	85,16	0,155
9	1,86	3,73	749,00	1,57	314,88	57,90	0,216
10	1,84	3,73	749,00	0,86	172,84	76,94	0,287

Prikaz rezultata stupnja uklanjanja iona žive u ovisnosti o početnoj koncentraciji žive i koncentraciji fulvinske kiseline prikazan je grafički na slici 3.3., dok su rezultati količine vezanih iona žive po gramu zeolita u ovisnosti o početnoj koncentraciji žive i koncentracije fulvinske kiseline prikazani na slici 3.4.



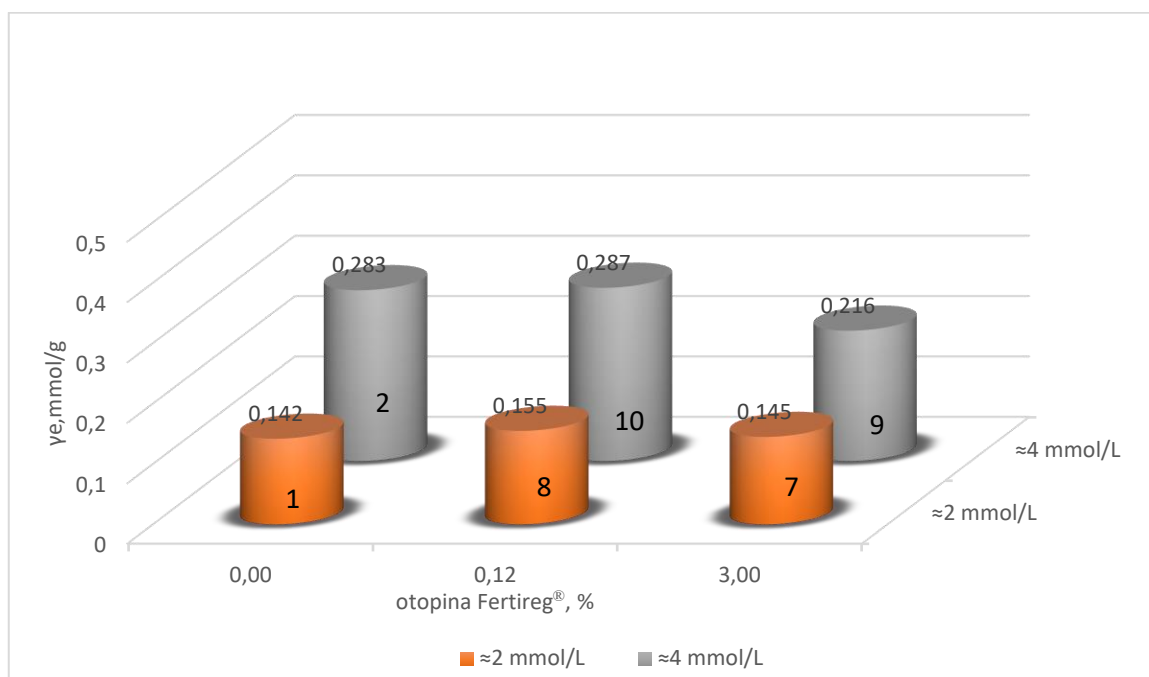
Slika 3.3. Rezultati stupnja uklanjanja iona žive u ovisnosti o početnoj koncentraciji žive i koncentraciji fulvinske kiseline.

Analizom rezultata na slici 3.3. može se uočiti da uzorci koji imaju nižu početnu koncentraciju žive (2 mmol/L) imaju veći stupanj uklanjanja iona žive na zeolitu u odnosu na uzorke koji imaju više početne koncentracije iona žive (4 mmol/L).

Usporedbom uzoraka 1, 7 i 8 (uzorci 2 mmol Hg/L) koji se razlikuju u dodatku Fertireg® otopine može se uočiti da dodatak Fertireg® otopine nema utjecaj na stupanj uklanjanja iona žive.

Usporedbom uzoraka 2, 9 i 10 (uzorci 4 mmol Hg/L) koji se razlikuju u dodatku Fertireg® otopine može se uočiti da dodatak Fertireg® otopine nema utjecaj na stupanj uklanjanja iona žive, osim kod uzorka 9 koji ima nešto niži stupanj uklanjanja. To je uzorak 4 mmol Hg/L s 3 %-tnom Fertireg® otopinom.





Slika 3.4. Rezultati količine vezanih iona žive po gramu zeolita u ovisnosti o početnoj koncentraciji žive i koncentraciji fulvinske kiseline.

Analizom rezultata prikazanih na slici 3.4. može se uočiti da uzorci koji imaju veće početne koncentracije iona žive (4 mmol/L), imaju veću količinu iona žive vezanog na zeolitu u odnosu na uzorke koji imaju manje početne koncentracije iona žive (2 mmol/L). Zaključuje se da postoji utjecaj početne koncentracije iona žive na količinu vezanih iona žive po gramu zeolita.

Usporedbom uzoraka 1, 7 i 8 (uzorci 2 mmol Hg/L) koji se razlikuju u dodatku Fertireg® otopine može se uočiti da dodatak Fertireg® otopine nema utjecaj na količinu vezanih iona žive po gramu zeolita.

Usporedbom uzoraka 2, 9 i 10 (uzorci 4 mmol Hg/L) koji se razlikuju u dodatku Fertireg® otopine može se uočiti da dodatak Fertireg® otopine nema utjecaj na količinu vezanih iona žive po gramu zeolita.

### 3.3. Ispitivanje stupnja vezanja kadmija na zeolitu sa i bez dodatka otopine Humistar®

Koncentracija kadmija u otopinama nakon vezanja na zeolit određena je atomskom apsorpcijskom spektrometrijom, a rezultati su prikazani u tablici 3.5.

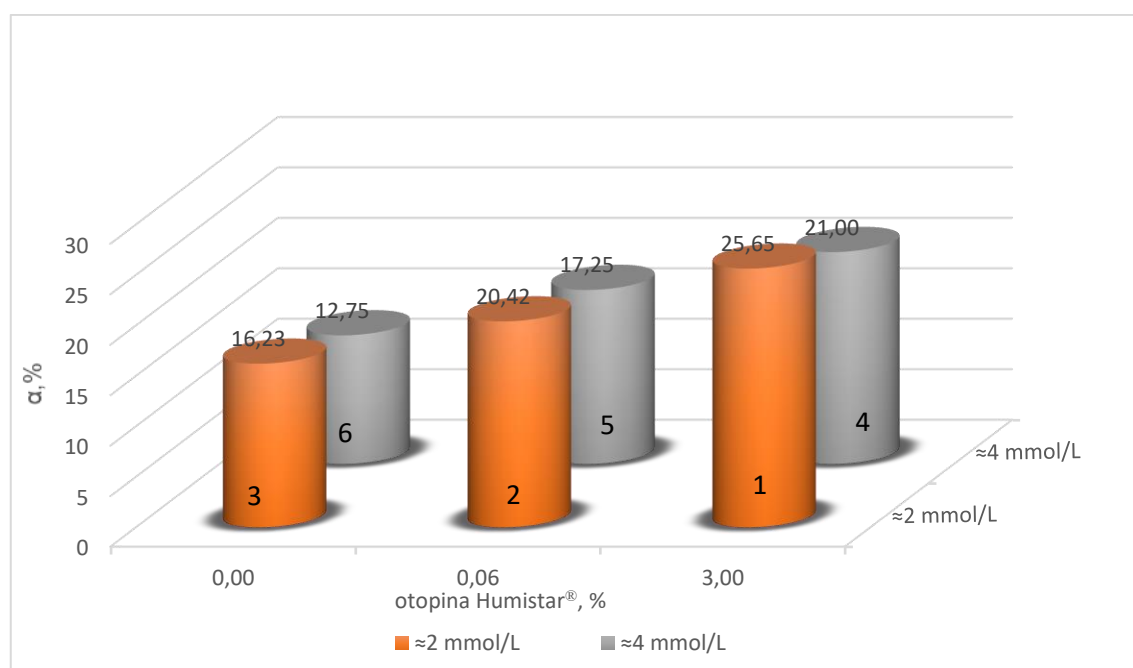
Tablica 3.5. Koncentracije iona kadmija nakon vezanja na zeolitu određene na AAS-u.

Oznaka		pH	pH <sub>sred.</sub>	$\gamma$ , mg/L	$\gamma_{sred.}$ , mg/L	c, mmol/L	c <sub>sred.</sub> , mmol/L
1	1a	5,95	5,89	156,40	159,7	1,39	1,42
	1b	5,83		163,00		1,45	
2	2a	5,64	5,52	170,50	170,40	1,52	1,52
	2b	5,39		170,30		1,51	
3	3a	5,30	5,62	168,20	179,25	1,50	1,60
	3b	5,93		190,30		1,70	
4	4a	5,21	5,18	349,20	354,20	3,11	3,16
	4b	5,15		359,20		3,20	
5	5a	4,97	4,89	396,60	385,5	3,29	3,31
	5b	4,81		374,40		3,33	
6	6a	4,68	5,00	388,60	392,4	3,46	3,49
	6b	5,32		396,20		3,52	

Tablica 3.6 Rezultati stupnja uklanjanja iona kadmija i količine vezanih iona kadmija po gramu zeolita.

Oznaka	pH	$C_0$ , mmol/L	$\gamma_0$ , mg/L	$c$ , mmol/L	$\gamma$ , mg/L	$\alpha$ , %	$\gamma_E$ , mmol/g
1	5,89	1,91	215,20	1,42	159,70	25,65	0,049
2	5,52	1,91	215,20	1,52	170,40	20,42	0,039
3	5,62	1,91	215,20	1,60	179,25	16,23	0,031
4	5,18	4,00	450,40	3,16	354,20	21,00	0,084
5	4,89	4,00	450,40	3,31	385,50	17,25	0,069
6	5,00	4,00	450,40	3,49	392,20	12,75	0,051

Prikaz rezultata stupnja uklanjanja iona kadmija u ovisnosti o početnoj koncentraciji kadmija i koncentraciji huminske kiseline prikazan je grafički na slici 3.5., dok su rezultati količine vezanih iona kadmija po gramu zeolita u ovisnosti o početnoj koncentraciji kadmija i koncentracije huminske kiseline prikazani na slici 3.6.

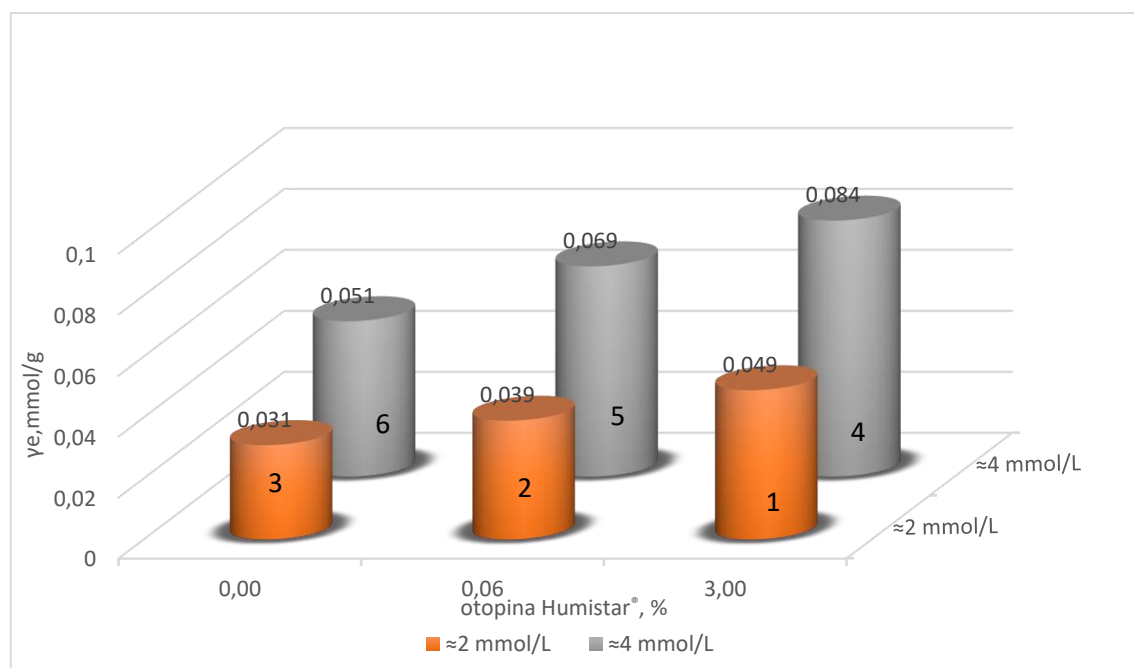


Slika 3.5. Rezultati stupnja uklanjanja iona kadmija u ovisnosti o početnoj koncentraciji kadmija i koncentraciji huminske kiseline.

Analizom rezultata na slici 3.5. može se uočiti da uzorci koji imaju nižu početnu koncentraciju kadmija (2 mmol/L) imaju veći stupanj uklanjanja iona kadmija na zeolitu u odnosu na uzorke koji imaju više početne koncentracije iona kadmija (4 mmol/L). Zaključuje se da početna koncentracija iona kadmija utječe na stupanj uklanjanja, tj. da se ostvaruje bolje uklanjanje pri nižim koncentracijama.

Usporedbom uzoraka 1, 2 i 3 (uzorci 2 mmol/L) koji se razlikuju u dodatku Humistar<sup>®</sup> otopine može se uočiti da dodatak Humistar<sup>®</sup> otopine ima utjecaj na stupanj uklanjanja iona kadmija. Najveći stupanj uklanjanja iona kadmija pokazuju otopine koje sadrže najveću koncentraciju Humistar<sup>®</sup> otopine.

Usporedbom uzoraka 4, 5 i 6 (uzorci 4 mmol /L) koji se razlikuju u dodatku Humistar<sup>®</sup> otopine može se uočiti da dodatak Humistar<sup>®</sup> otopine ima utjecaj na stupanj uklanjanja iona kadmija. Najveći stupanj uklanjanja iona kadmija pokazuju otopine koje sadrže najveću koncentraciju Humistar<sup>®</sup> otopine.



Slika 3.6. Rezultati količine vezanih iona kadmija po gramu zeolita u ovisnosti o početnoj koncentraciji kadmija i koncentraciji huminske kiseline.

Analizom rezultata prikazanih na slici 3.6. može se uočiti da uzorci koji imaju manje početne koncentracije iona kadmija (2 mmol/L), imaju veću količinu iona kadmija

vezanog na zeolitu u odnosu na uzorke koji imaju veće početne koncentracije iona kadmija (4 mmol/L).

Usporedbom uzoraka 1, 2 i 3 (uzorci 2 mmol/L) koji se razlikuju u dodatku Humistar<sup>®</sup> otopine može se uočiti da dodatak Humistar<sup>®</sup> otopine ima utjecaj na količinu vezanih iona žive po gramu zeolita. Otopine koje sadrže veću koncentraciju Humistar<sup>®</sup> preparata pokazuju povećanu količinu vezanih iona kadmija po gramu zeolita.

Usporedbom uzoraka 4, 5 i 6 (uzorci 4 mmol/L) koji se razlikuju u dodatku Humistar<sup>®</sup> otopine može se uočiti da dodatak Humistar<sup>®</sup> otopine ima utjecaj na količinu vezanih iona kadmija po gramu zeolita. Otopine koje sadrže veću koncentraciju Humistar<sup>®</sup> preparata pokazuju povećanu količinu vezanih iona kadmija po gramu zeolita.

### 3.4. Ispitivanje stupnja vezanja kadmija na zeolitu sa i bez dodatka otopine Fertireg<sup>®</sup>

Koncentracija kadmija nakon vezanja kadmija na zeolitu određena je atomskom apsorcijskom spektrometrijom, a rezultati su prikazani u tablici 3.7.

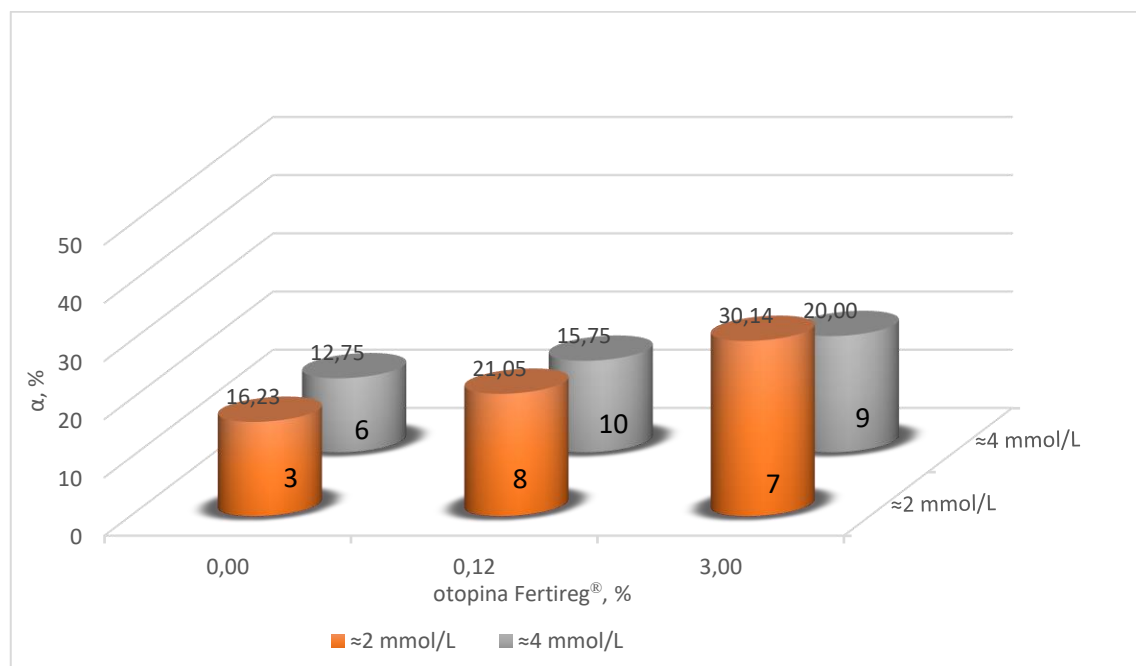
Tablica 3.7. Koncentracije iona kadmija nakon vezanja na zeolitu određene na AAS-u.

Oznaka		pH	pH <sub>sred.</sub>	$\gamma$ , mg/L	$\gamma_{sred.}$ , mg/L	c, mmol/L	c <sub>sred.</sub> , mmol/L
7	7a	7,01	7,08	176,00	163,10	1,57	1,46
	7b	7,15		150,20		1,34	
8	8a	7,13	7,02	181,70	184,55	1,62	1,65
	8b	6,90		187,40		1,67	
9	9a	6,41	6,54	379,60	359,80	3,38	3,20
	9b	6,67		340,00		3,02	
10	10a	6,15	6,14	364,20	378,00	3,24	3,37
	10b	6,13		391,80		3,49	

Tablica 3.8. Rezultati stupnja uklanjanja iona kadmija i količine vezanih iona kadmija po gramu zeolita.

Oznaka	pH	$c_0$ , mmol/L	$\gamma_0$ , mg/L	$c$ , mmol/L	$\gamma$ , mg/L	$\alpha$ , %	$\gamma_E$ , mmol/g
7	7,08	2,09	235,40	1,46	163,10	30,14	0,063
8	7,02	2,09	235,40	1,65	184,55	21,05	0,044
9	6,54	4,00	450,40	3,20	359,80	20,00	0,080
10	6,14	4,00	450,40	3,37	378,00	15,75	0,063

Prikaz rezultata stupnja uklanjanja iona kadmija u ovisnosti o početnoj koncentraciji kadmija i koncentraciji fulvinske kiseline prikazan je grafički na slici 3.7., dok su rezultati količine vezanih iona kadmija po gramu zeolita u ovisnosti o početnoj koncentraciji kadmija i koncentracije fulvinske kiseline prikazani na slici 3.8.

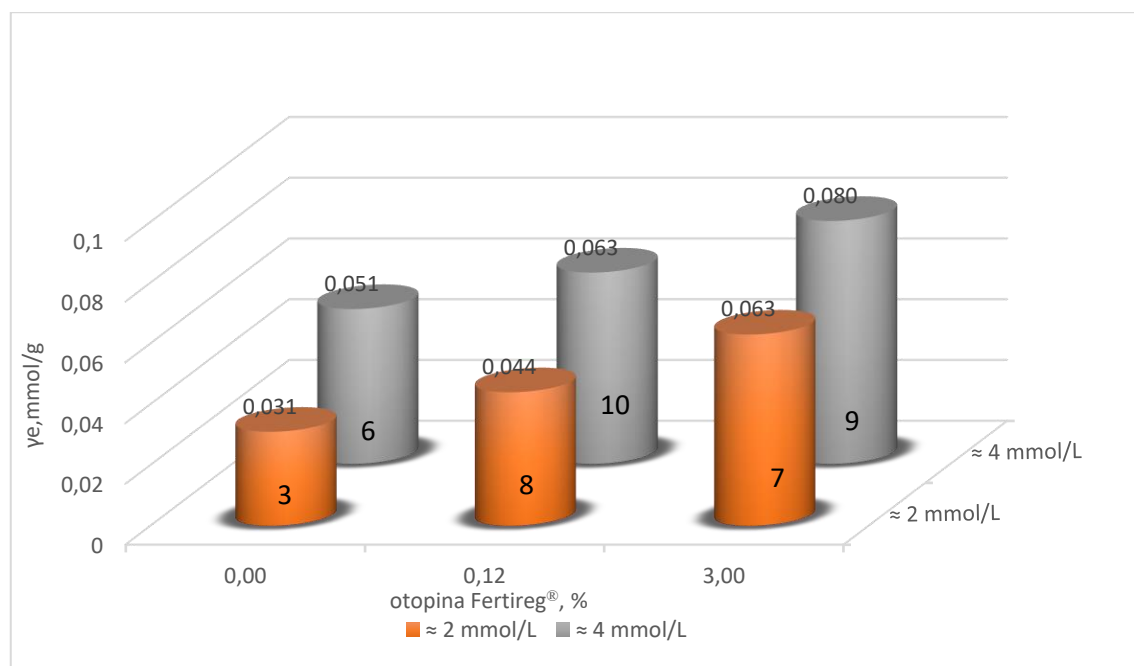


Slika 3.7. Rezultati stupnja uklanjanja iona kadmija u ovisnosti o početnoj koncentraciji kadmija i koncentraciji fulvinske kiseline.

Analizom rezultata na slici 3.7. može se uočiti da uzorci koji imaju nižu početnu koncentraciju kadmija (2 mmol/L) imaju veći stupanj uklanjanja iona kadmija na zeolitu u odnosu na uzorke koji imaju više početne koncentracije iona kadmija (4 mmol/L). Zaključuje se da ima utjecaja početne koncentracije iona kadmija na stupanj uklanjanja. Otopine niže koncentracije kadmija imaju bolji stupanj uklanjanja iona kadmija.

Usporedbom uzoraka 3, 7 i 8 (uzorci 2 mmol/L) koji se razlikuju u dodatku Fertireg<sup>®</sup> otopine može se uočiti da dodatak Fertireg<sup>®</sup> otopine ima utjecaj na stupanj uklanjanja iona kadmija. Dodatkom Fertireg<sup>®</sup> preparata i povećanjem njegove koncentracije povećava se stupanj uklanjanja iona kadmija.

Usporedbom uzoraka 6, 9 i 10 (uzorci 4 mmol/L) koji se razlikuju u dodatku Fertireg<sup>®</sup> otopine može se uočiti da dodatak Fertireg<sup>®</sup> otopine ima utjecaj na stupanj uklanjanja iona kadmija. Dodatkom Fertireg<sup>®</sup> preparata i povećanjem njegove koncentracije povećava se stupanj uklanjanja iona kadmija.



Slika 3.8. Rezultati količine vezanih iona kadmija po gramu zeolita u ovisnosti o početnoj koncentraciji kadmija i koncentraciji fulvinske kiseline.

Analizom rezultata na slici 3.8. može se uočiti da uzorci koji imaju veću početnu koncentraciju kadmija (4 mmol/L) imaju veću količinu vezanih iona kadmija po gramu

zeolita u odnosu na uzorke koji imaju niže početne koncentracije iona kadmija (2 mmol/L). Zaključuje se da ima utjecaja početne koncentracije iona kadmija na količinu vezanih iona kadmija po gramu zeolita.

Usporedbom uzoraka 3, 7 i 8 (uzorci 2 mmol/L) koji se razlikuju u dodatku Fertireg<sup>®</sup> otopine može se uočiti da dodatak Fertireg<sup>®</sup> otopine ima utjecaj na količinu vezanih iona kadmija po gramu zeolita. Dodatkom Fertireg<sup>®</sup> preparata i povećanjem njegove koncentracije povećava se količina vezanih iona kadmija po gramu zeolita.

Usporedbom uzoraka 6, 9 i 10 (uzorci 4 mmol/L) koji se razlikuju u dodatku Fertireg<sup>®</sup> otopine može se uočiti da dodatak Fertireg<sup>®</sup> otopine ima utjecaj na količinu vezanih iona kadmija po gramu zeolita. Dodatkom Fertireg<sup>®</sup> preparata i povećanjem njegove koncentracije povećava se količina vezanih iona kadmija po gramu zeolita.



## **4. ZAKLJUČAK**

Provedeno je ispitivanje vezanja iona žive na prirodnom zeolitu uz prisutnost organske tvari tj. Humistar<sup>®</sup> i Fertireg<sup>®</sup> otopine. Iz opisanog eksperimenta i izračunatih podataka može se zaključiti:

- pri nižim početnim koncentracijama žive postižu se veće vrijednosti stupnja uklanjanja iona žive na zeolitu, a niže vrijednosti količine vezanih iona po gramu zeolita.
- dodatak Humistar<sup>®</sup> otopine nema utjecaj na stupanj uklanjanja iona i količinu vezanih iona žive po gramu zeolita.
- dodatak Fertireg<sup>®</sup> otopine nema utjecaj na stupanj uklanjanja iona i na količinu vezanih iona žive po gramu zeolita.

Također, provedeno je ispitivanje vezanja iona kadmija na prirodnom zeolitu uz prisutnost organske tvari tj. Humistar<sup>®</sup> i Fertireg<sup>®</sup> otopina. Iz opisanog eksperimenta i izračunatih podataka može se zaključiti:

- pri nižim početnim koncentracijama kadmija postižu se veće vrijednosti stupnja uklanjanja iona kadmija na zeolitu, a niže vrijednosti količine vezanih iona po gramu zeolita.
- dodatak Humistar<sup>®</sup> otopine ima utjecaj na stupanj uklanjanja iona kadmija na zeolitu. Najvećim dodatkom Humistar<sup>®</sup> preparata dolazi do najvećeg stupnja uklanjanja iona kadmija.
- najvećim dodatkom Humistar<sup>®</sup> preparata dolazi do vezanja najveće količine iona kadmija po gramu zeolita te se stoga zaključuje da postoji utjecaj dodatka huminskih kiselina na količinu vezanja iona kadmija.
- dodatkom Fertireg<sup>®</sup> preparata dolazi do povećanja stupnja uklanjanja i količine vezanih iona kadmija po gramu zeolita. Porast količine vezanog kadmija je veći kod veće početne koncentracije Fertireg<sup>®</sup> preparata.

Zaključuje se kako bi organske tvari u tlu prilikom remedijacije kadmija pomoću prirodnog zeolita mogle povećati učinkovitost uklanjanja kadmija, dok kod žive organske tvari nemaju utjecaj na učinkovitost uklanjanja.

## **5. LITERATURA**

1. *G.Wu, H. Kang, X. Zhang, H. Shao, L. Chu, C. Ruan*, A critical review on the bio-removal of hazardous heavy metals from contaminated soils: Issues, progress, eco-environmental concerns and opportunities, *J. Hazard. Mater.* **174** (2010) 1-8.
2. *N. Mikac, D. Foucher, Ž. Kwokal, D. Barišić*, Mercury and Radionuclides in Sediments of the Kaštela Bay (Croatia) – Evaluation of the Sediment Pollution History, *Croat. Chem. Acta* **79** (2006) 85-93.
3. *L. Järup, A. Åkesson*, Current status of cadmium as an environmental health problem, *Toxicol. Appl. Pharmacol.* **238** (2009) 201 - 208.
4. *F. Fu, Q. Wang*, Removal of heavy metal ions from wastewaters: A review, *J. Environ. Manage.* **92** (2011) 407 - 41 .
5. *G. Barančíková, J. Makovníková*, The influence of humic acid quality on the sorption and mobility of heavy metals, *Plant Soil Environ.*, **49** (2003) 565 - 571.
6. *N. Vukšić, M. Šperanda*, Raspodjela teških metala (Cd, Pb, Hg, As) i esencijalnih elemenata (Fe, Se) u šumskom tlu i biljnim zajednicama državnog otvorenog lovišta "Krndija II" XIV/23", *Šumarski list* **140** (2016) 147-153.
7. *J. Briffa, E. Sinagra, R. Blundell*, Heavy metal pollution in the environment and their toxicological effects on humans, *Heliyon* **6** (2020) e04691.
8. *V. Masindi, K. Muedi*, Heavy Metals: Environmental Contamination by Heavy Metals (Chapter 7), *IntechOpen*, London, 2018, str. 115-117.
9. *A. Hazrat, E.Khan, I. Ilahi*, Environmental Chemistry and Ecotoxicology of Hazardous Heavy Metals: Environmental Persistence, Toxicity, and Bioaccumulation, *Hindawi* **2019** (2019) 1-14.
10. *H. Požar*, Hrvatska tehnička enciklopedija, 13. svezak, Leksikografski zavod "Miroslav Krleža", Zagreb, 1997., str. 685-688.
11. URL: <https://www.periodni.hr/hg.html> (12. 8 .2022.).
12. URL:  
[https://en.wikipedia.org/wiki/Mercury\\_%28element%29#/media/File:Pouring\\_liquid\\_mercury\\_bionerd.jpg](https://en.wikipedia.org/wiki/Mercury_%28element%29#/media/File:Pouring_liquid_mercury_bionerd.jpg) (12. 8 .2022.).

13. *H. Požar*, Hrvatska tehnička enciklopedija, 6. svezak, Leksikografski zavod "Miroslav Krleža", Zagreb, 1979., str. 635.
14. URL: <https://www.periodni.hr/cd.html> (13. 8 .2022.).
15. URL: <https://savinjska.info/kadmij-najvec-ga-je-v-morski-hrani/> (13. 8 .2022.)
16. *B. Vojnović, K. Margeta, M. Šiljeg, Š. Cerjan Stefanović, Lj. Bokić*, Primjena prirodnih zeolita u zaštiti okoliša, *Sigurnost* **55** (2013) 209-218.
17. *M. Rožić, Z. Bolanča, Š. Cerjan-Stefanović*, Prirodni zeoliti i mogućnost njihove primjene u kontroli polutanata grafičke industrije, *Kem. Ind.* **53** (2004) 449-458.
18. *M. Guisnet, J.P. Gilson*, Zeolites for Cleaner Technologies. Vol.3, Imperial College Press, London, 2002, str.1.
19. *I. Nuić*, Istraživanje procesa u koloni s nepomičnim slojem u sustavu prirodni zeolit –vodena otopina olovova i cinkova nitrata, Doktorski rad, Kemijsko-tehnološki fakultet u Splitu (2013.), str. 7-11.
20. *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. 16.
21. URL: <https://www.rotamining.com/clinoptilolite/> (20. 8 .2022).
22. *D. Gluhic*, Humusne tvari i primjena huminske kiseline u poljoprivredi, *Glasnik Zaštite Bilja* **40** (2017) 64-72.
23. URL: <https://hr.weblogographic.com/what-is-difference-between-humic> (20.8.2022).
24. URL: <https://www.webmd.com/vitamins/ai/ingredientmono-1320/fulvic-acid> (20.8.2022).
25. URL: <https://www.agrotrgovina.hr/product/humistar-2/> (21. 8 .2022.).
26. URL: <https://agroexpert.hr/fertireg/> (21. 8 .2022).
27. URL: <https://www.scimed.co.uk/education/what-is-atomic-absorption-spectroscopy-aas/#:~:text=Atomic%20absorption%20spectroscopy%2C%20or%20AAS,will%20absorb%20these%20wavelengths%20differently> (9. 10 .2022.).

28. URL: <https://www.perkinelmer.com/product/pinaacle-900t-atomic-absorption-spectrometer-pinaacle900t> (9. 10 .2022.).