

Utjecaj dodatka otopine Humistar na vezanje iona cinka i olova iz vodenih otopina na prirodnom zeolitu

Plazibat, Tanja

Undergraduate thesis / Završni rad

2023

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:167:728329>

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

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

Repository / Repozitorij:

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



SVEUČILIŠTE U SPLITU
KEMIJSKO-TEHNOLOŠKI FAKULTET

**UTJECAJ DODATKA OTOPINE HUMISTAR® NA VEZANJE IONA
CINKA I OLOVA IZ VODENIH OTOPINA NA PRIRODNOM ZEOLITU**

ZAVRŠNI RAD

TANJA PLAZIBAT

Matični broj: 209

Split, rujan 2023.

SVEUČILIŠTE U SPLITU
KEMIJSKO-TEHNOLOŠKI FAKULTET
PRIJEDIPLOMSKI STUDIJ PREHRAMBENE TEHNOLOGIJE

**UTJECAJ DODATKA OTOPINE HUMISTAR[®] NA VEZANJE
IONA CINKA I OLOVA IZ VODENIH OTOPINA NA PRIRODNOM
ZEOLITU**

ZAVRŠNI RAD

TANJA PLAZIBAT

Matični broj: 209

Split, rujan 2023.

UNIVERSITY OF SPLIT
FACULTY OF CHEMISTRY AND TECHNOLOGY
UNDERGRADUATE STUDY OF FOOD TECHNOLOGY

**EFFECT OF ADDITION OF THE HUMISTAR[®] SOLUTION ON
ZINC AND LEAD UPTAKE FROM THE AQUEOUS SOLUTION
ONTO NATURAL ZEOLITE**

BACHELOR THESIS

TANJA PLAZIBAT

Parent number: 209

Split, September 2023

Sveučilište u Splitu
Kemijsko-tehnološki fakultet u Splitu
Prijeđiplomski studij prehrambene tehnologije

Znanstveno područje: Tehničke znanosti
Znanstveno polje: Kemijsko inženjerstvo
Mentor: Prof. dr. sc. Marina Trgo

**UTJECAJ DODATKA OTOPINE HUMISTAR® NA VEZANJE IONA CINKA I OLOVA IZ
VODENIH OTOPINA NA PRIRODNOM ZEOLITU**

Tanja Plazibat, 209

Sažetak:

Ispitano je vezanje iona olova i cinka iz vodenih otopina dviju različitih početnih koncentracija na prirodnom zeolitu u prisustvu organske tvari. Za simulaciju organske tvari je poslužila otopina Humistar® preparata koji sadrži huminske i fulvinske kiseline. Komercijalno se proizvodi i primjenjuje kao dodatak tlu s ciljem boljeg rasta i prinosa biljaka. Izvedeni su eksperimenti vezanja metalnih iona uz različite dodatke 10%-tne otopine Humistara® pri konstantnim eksperimentalnim uvjetima. Nakon uravnoteženja sa zeolitom i razgradnje organske tvari, u tekućoj fazi određene su koncentracije olova i cinka AAS tehnikom. Dobiveni rezultati pokazuju da je količina vezanog olova kao i stupanj uklanjanja značajno veći u odnosu na cink što je u skladu s dosadašnjim istraživanjima. Međutim dodatak organske tvari utječe na smanjenje količine vezanja i stupnja uklanjanja kod olova i cinka te je to smanjenje jače izraženo s povećanjem dodatka organske tvari. Može se pretpostaviti da dolazi do inhibicije vezanja metalnih iona na zeolit koja je posljedica više mehanizama prijenosa metalnih iona. Prva je pretpostavka da se metalni ioni vezuju, tj. sorbiraju na molekule huminskih i fulvinskih kiselina, čime se onemogućava ionska izmjena i oni zaostaju u filtratu nakon uravnoteženja sa zeolitom. Druga je pretpostavka da se molekule organske faze sorbiraju na površini zeolita, blokirajući aktivna mjesta dostupna za ionsku izmjenu.

Ključne riječi: olovo, cink, prirodni zeolit, huminske kiseline, fulvinske kiseline, remedijacija

Rad sadrži: 51 stranica, 30 slika, 7 tablica, 26 literaturnih referenci

Jezik izvornika: hrvatski

Sastav Povjerenstva za ocjenu i obranu završnog rada:

- | | |
|--|-------------|
| 1. Doc. dr. sc. Ivona Nuić | predsjednik |
| 2. Izv. prof. dr. sc. Mario Nikola Mužek | član |
| 3. Prof. dr.sc. Marina Trgo | mentor |

Datum obrane:

Rad je u tiskanom i elektroničkom (pdf format) obliku pohranjen u Knjižnici Kemijsko-tehnološkog fakulteta Split, Ruđera Boškovića 35, u javnoj internetskoj bazi Sveučilišne knjižnice u Splitu te u javnoj internetskoj bazi završnih radova Nacionalne i sveučilišne knjižnice.

BASIC DOCUMENTATION CARD

BACHELOR THESIS

University of Split
Faculty of Chemistry and Technology in Split
Undergraduate study of food technology

Scientific area: Technical sciences
Scientific field: Chemical engineering
Supervisor: PhD. Marina Trgo

EFFECT OF ADDITION OF THE HUMISTAR® SOLUTION ON ZINC AND LEAD UPTAKE FROM THE AQUEOUS SOLUTION ONTO NATURAL ZEOLITE

Tanja Plazibat, 209

Abstract:

The binding of lead and zinc ions from aqueous solutions of two different initial concentrations onto natural zeolite in the presence of organic matter has been examined. The Humistar® solution, which contains humic and fulvic acids, was used to simulate organic matter. It is commercially produced and applied as a soil additive with the aim of better plant growth and yield. Experiments of metal ions removal have been performed with different additions of 10% Humistar® solution under constant experimental conditions. After equilibration with zeolite and decomposition of the organic matter, lead and zinc ions concentrations have been determined in the liquid phase using the AAS technique. The obtained results show that the amount of bound lead as well as removal efficiency is significantly higher compared to zinc, which is in accordance with previous research. However, the addition of organic matter reduces the amount of binding of lead and zinc as well as removal efficiency, and this reduction is more pronounced with the increase of the addition of organic matter. It can be assumed that there is an inhibition of the binding of metal ions onto zeolite, which is a consequence of several mechanisms of metal ions mass transfer. The first assumption is that metal ions are bound, i.e. sorbed to molecules of humic and fulvic acids, which disables their ion exchange onto zeolite and they remain in the filtrate after equilibration with zeolite. Another assumption is that the molecules of the organic phase are sorbed on the zeolite surface, blocking the active sites available for ion exchange.

Keywords: lead, zinc, natural zeolite, humic acid, fulvic acid, remediation

Thesis contains: 51 pages, 30 figures, 7 tables, 26 references

Original in: Croatian

Defence committee for evaluation and defense of bachelor thesis:

- | | |
|--|--------------|
| 1. Ivona Nuić, PhD, a Asst. Prof. | chair person |
| 2. Mario Nikola Mužek, PhD, Assoc. Prof. | member |
| 3. Marina Trgo, PhD, full Prof. | supervisor |

Defence date:

Printed and electronic (PDF) form of thesis is deposited in Library of Faculty of Chemistry and Technology Split, Ruđera Boškovića 35, in the public library database of the University of Split Library and in the digital academic archives and repositories of the National and University Library.

Završni rad je izrađen u Zavodu za inženjerstvo okoliša, Kemijsko-tehnološkog fakulteta u Splitu pod mentorstvom prof. dr. sc. Marine Trgo, u razdoblju od svibnja do rujna 2023. godine.

Zahvala

Veliku zahvalnost dugujem svojoj mentorici prof. dr. sc. Marini Trgo koja mi je omogućila rad u laboratoriju te svojim stručnim savjetima pomogla tijekom izrade ovog završnog rada.

ZADATAK ZAVRŠNOG RADA

Zadatak ovog završnog rada bio je ispitati utjecaj dodatka preparata Humistar® u različitim koncentracijama, koji sadrži huminske i fulvinske kiseline, na vezanje iona olova i cinka iz vodenih otopina na prirodnom zeolitu.

U tu svrhu bilo je potrebno izvršiti sljedeće:

- Pripremiti otopine olova i cinka različitih početnih koncentracija
- Pripremiti 10%-tnu otopinu preparata Humistar®
- Ispitati vezanje iona olova i cinka na zeolitu u vodenim otopinama različitih početnih koncentracija uz dodatak različitih volumena 10%-tne vodene otopine preparata Humistar®
- Analizirati dobivene rezultate i izvesti zaključke o utjecaju organske tvari na stupanj vezanja cinka i olova na prirodnom zeolitu.

SAŽETAK

Ispitano je vezanje iona olova i cinka iz vodenih otopina dviju različitih početnih koncentracija na prirodnom zeolitu u prisustvu organske tvari. Za simulaciju organske tvari je poslužila otopina Humistar[®] preparata koji sadrži huminske i fulvinske kiseline. Komercijalno se proizvodi i primjenjuje kao dodatak tlu s ciljem boljeg rasta i prinosa biljaka. Izvedeni su eksperimenti vezanja metalnih iona uz različite dodatke 10%-tne otopine Humistara[®] pri konstantnim eksperimentalnim uvjetima. Nakon uravnoteženja sa zeolitom i razgradnje organske tvari, u tekućoj fazi određene su koncentracije olova i cinka AAS tehnikom. Dobiveni rezultati pokazuju da je količina vezanog olova kao i stupanj uklanjanja značajno veći u odnosu na cink što je u skladu s dosadašnjim istraživanjima. Međutim dodatak organske tvari utječe na smanjenje količine vezanja i stupnja uklanjanja kod olova i cinka te je to smanjenje jače izraženo s povećanjem dodatka organske tvari. Može se pretpostaviti da dolazi do inhibicije vezanja metalnih iona na zeolit koja je posljedica više mehanizama prijenosa metalnih iona. Prva je pretpostavka da se metalni ioni vezuju, tj. sorbiraju na molekule huminskih i fulvinskih kiselina, čime se onemogućava ionska izmjena i oni zaostaju u filtratu nakon uravnoteženja sa zeolitom. Druga je pretpostavka da se molekule organske faze sorbiraju na površini zeolita, blokirajući aktivna mjesta dostupna za ionsku izmjenu.

Ključne riječi: olovo, cink, prirodni zeolit, huminske kiseline, fulvinske kiseline, remedijacija

ABSTRACT

The binding of lead and zinc ions from aqueous solutions of two different initial concentrations onto natural zeolite in the presence of organic matter has been examined. The Humistar[®] solution, which contains humic and fulvic acids, was used to simulate organic matter. It is commercially produced and applied as a soil additive with the aim of better plant growth and yield. Experiments of metal ions removal have been performed with different additions of 10% Humistar[®] solution under constant experimental conditions. After equilibration with zeolite and decomposition of the organic matter, lead and zinc ions concentrations have been determined in the liquid phase using the AAS technique. The obtained results show that the amount of bound lead as well as removal efficiency is significantly higher compared to zinc, which is in accordance with previous research. However, the addition of organic matter reduces the amount of binding of lead and zinc as well as removal efficiency, and this reduction is more pronounced with the increase of the addition of organic matter. It can be assumed that there is an inhibition of the binding of metal ions onto zeolite, which is a consequence of several mechanisms of metal ions mass transfer. The first assumption is that metal ions are bound, i.e. sorbed to molecules of humic and fulvic acids, which disables their ion exchange onto zeolite and they remain in the filtrate after equilibration with zeolite. Another assumption is that the molecules of the organic phase are sorbed on the zeolite surface, blocking the active sites available for ion exchange.

Keywords: lead, zinc, natural zeolite, humic acid, fulvic acid, remediation

SADRŽAJ

UVOD	1
1. OPĆI DIO	2
1.1. Teški metali.....	3
1.2. Olovo	5
1.3. Cink.....	6
1.4. Organske tvari.....	7
1.5. Humistar®	9
1.6. Zeoliti.....	11
2. EKSPERIMENTALNI DIO	16
2.1. Priprava otopine iona olova	17
2.2. Priprava otopine iona cinka	18
2.3. Postupak određivanja koncentracije iona olova u vodenoj otopini kompleksometrijskom titracijom	19
2.4. Postupak određivanja koncentracije iona cinka u vodenoj otopini kompleksometrijskom titracijom	22
2.5. Određivanje koncentracija iona olova i cinka u vodenim otopinama metodom atomske apsorpcijske spektrometrije	24
2.6. Priprava 10%-tne otopine Humistar® preparata.....	26
2.7. Priprema uzorka zeolita	28
2.8. Izvedba eksperimenta vezanja iona olova iz vodenih otopina na prirodnom zeolitu u prisustvu otopine preparata Humistar®	29

2.9.	Izvedba eksperimenta vezanja iona cinka iz vodenih otopina na prirodnom zeolitu u prisustvu otopine preparata Humistar®	31
2.10.	Postupak razgradnje organskih tvari u vodenim otopinama korištenjem mikrovalnog digestora	33
3.	OBRADA REZULTATA I RASPRAVA	34
3.1.	Rezultati ispitivanja vezanja iona olova na prirodnom zeolitu u otopinama preparata Humistar®	35
3.2.	Rezultati ispitivanja vezanja iona cinka na prirodnom zeolitu u otopinama preparata Humistar®	37
3.3.	Obrada rezultata vezanja iona olova i cinka na prirodnom zeolitu u otopinama organske tvari.....	38
4.	ZAKLJUČAK	44
5.	POPIS KRATICA I SIMBOLA	46
6.	LITERATURA	48

UVOD

Onečišćenje vode i tla teškim metalima sve je veći problemi današnjice koji ima štetan utjecaj na okoliš i ljudsko zdravlje. Teški metali su prirodno prisutni u tlu, vodama i zraku, pa tako mogu mijenjati oblik u kojem se nalaze i prelaziti iz anorganskog u organski oblik. Najčešće su ispušteni u okoliš zbog ljudskih aktivnosti kao što su industrijska proizvodnja, poljoprivreda, odlaganje i obrada otpada, kao i mnogih drugih. Teški metali predstavljaju veliki problem jer se ne mogu razgraditi biološkim i kemijskim putem, podložni su formiranju kompleksa i njihova koncentracija se u prirodi stalno povećava u svim sastavnicama okoliša. Stoga je nužno preventivnim mjerama spriječiti ispuštanje metala u okoliš, ili barem to svesti na najmanju moguću mjeru.

Prevenција ima ključnu ulogu u smanjenju emisija teških metala, i to u pronalascima mogućih izvora, označavanju i kontroli otpada koji ih emitira, kontroli industrijskih procesa koji kao nusproizvod ispuštaju teške metale, i konačno primjeni adekvatnih postupaka obrade. Također zakonska regulativa i monitoring okoliša igraju veliku ulogu, ali su ovakve intervencije najčešće vrlo skupe i sve se manje primjenjuju. Veliki problem predstavljaju depoziti onečišćenog tla koji je ostao nakon odlaganja otpada kroz više desetljeća. Ovakvi izvori su manje vidljivi, a vrlo štetni za podzemne vode. U tom je smislu važno istraživati mogućnosti remedijacije tla s ciljem sprječavanja ili barem smanjenja emisija. Jedan od postupaka je i dodatak prirodnog zeolita u tlo, čime se može smanjiti širenje onečišćenja i vezanje teških metala u biljni svijet koji raste na takvom tlu. Ovo je moguće izvesti i na poljoprivrednom tlu koje se intenzivno tretira pesticidima. Stoga je bitno ispitati učinkovitost djelovanja zeolita kao sorbensa za teške metale u prisustvu organske tvari u tlu. Jedan takav preparat je i Humistar[®] kojim se tlo obogaćuje organskom tvari s ciljem povećanja prinosa poljoprivredne kulture, tj. proizvodnje hrane.

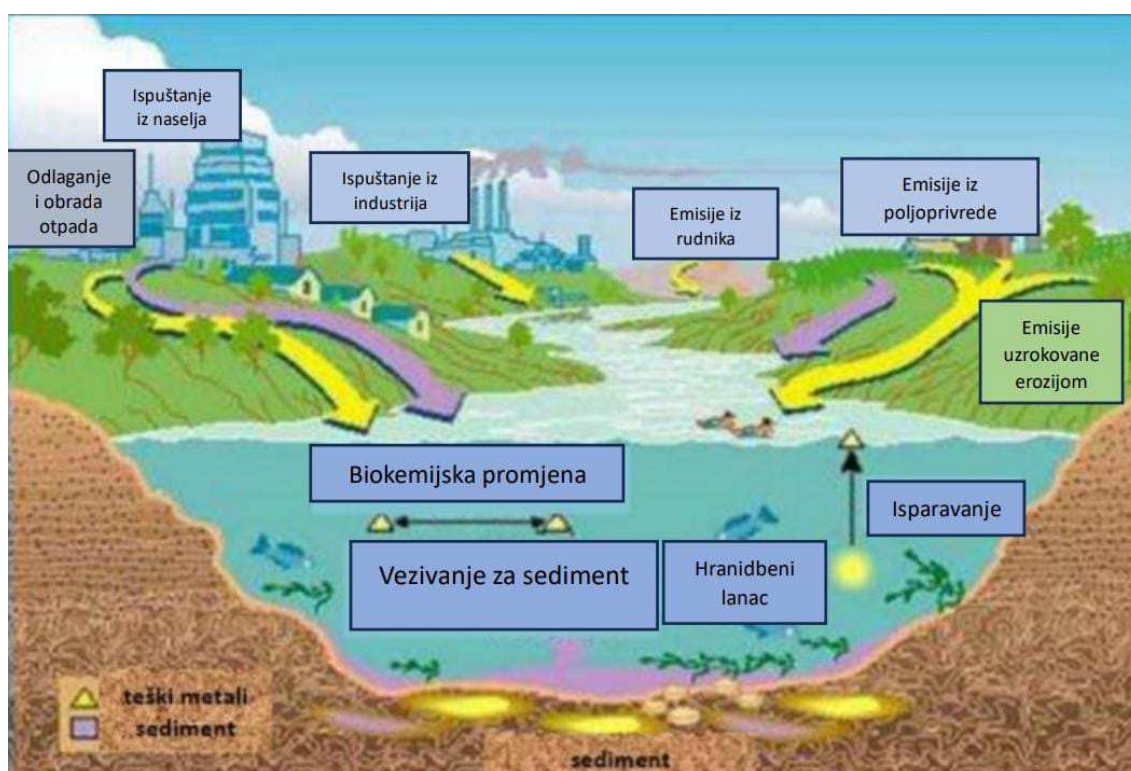
1. OPĆI DIO

1.1. Teški metali

Teški metali su prirodni sastojci zemljine kore, sudjeluju u svim prirodnim procesima izmjene tvari i ne mogu se ukloniti. ^[1] 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^3 . ^[2]

Može ih se podijeliti na nekoliko načina kao na primjer po kemijskom sastavu, toksičnosti, izvoru onečišćenja, svojstvima i reaktivnosti.

Samim time što su prisutni u tlu, u stijinama su zbog vremenskih uvjeta podložni procesima erozije, pa čovjek nema veliku ulogu u emisiji koja dolazi iz prirodnih izvora. Međutim, pojava i razvoj industrije, izgaranje fosilnih goriva, rudarenje, uporaba gnojiva i pesticida u poljoprivredi značajno povećavaju emisiju iz antropogenih izvora ^[3] kako prikazuje slika 1.1.



Slika 1.1. Izvori teških metala. ^[4]

Emisija iz vozila koje koriste gorivo s teškim metalima može doprinijeti otpuštanju istih u zrak. Uporabom pesticida i gnojiva s organometalnim spojevima dolazi do izravnog onečišćenja tla što u konačnici dovodi u opasnost i ljudsko zdravlje i umanjuje kvalitetu života. Ovisno o koncentraciji u ljudskom organizmu mogu uzrokovati razna oboljenja i u iznimnim slučajevima dovesti do smrti. ^[5] Najveći prirodni izvori teških metala su erozije stijena, ispiranje tla, vulkanska aktivnost i požari. Ispiranjem tla se teški metali dospijevaju u more i rijeke gdje dolazi do sedimentacije i uključivanja u kružne cikluse elemenata u prirodi.

Tablica 1.1. Neki prirodni i antropogeni izvori teških metala. ^[6]

Teški metali	Izvori
Arsen	Morski proizvodi, biljke, prirodni minerali, industrijski izvori
Kadmij	Mineralni dodaci, stočna hrana, žitarice, izmet, fosfatna gnojiva, kanalizacija, mulj, industrijski izvori, pesticidi
Olovo	Bojila s olovom, baterije, prirodni minerali, gorivo, medicinski uređaji, farmacija
Živa	Antropogeno onečišćenje, riblje brašno, otpadni katalizatori iz industrijskih procesa

1.2. Olovo

Olovo je kemijski element s atomskim brojem 82 i relativnom atomskom masom 207,2. Mekani sivi metal koji može potamniti na zraku zbog oksidacije, lako se oblikuje i savija. Ima nisku točku taljenja, visoku gustoću, nisku električnu i toplinsku vodljivost. Stabilan je metal koji ne reagira s vodom ili zrakom pri normalnim uvjetima. Može reagirati s kiselinama i nekim drugim kemijskim spojevima. Ima široku primjenu u proizvodnji akumulatora, olovnih cijevi, zaštiti od zračenja i korozije.^[7] Zbog velike primjene ima mnogo izvora onečišćenja. Prisutan je u zraku kao rezultat izgaranja fosilnih goriva, industrijskih emisija i prometa. Može dospjeti u vode u prirodi iz industrijskih otpadnih voda, odlagališta otpada ili iz starih vodovodnih cijevi. Biljke ga mogu apsorbirati iz tla putem korijena, nakuplja se u biljkama i prenosi se hranidbenim lancem u organizam životinja i ljudi. U prirodi se nalazi u obliku minerala. Za ljudski organizam predstavlja toksičnu tvar koja može imati štetne učinke za zdravlje, pogotovo kod djece. Ulazi u ljudski organizam inhalacijom, prehranom i apsorpcijom kroz kožu.



Slika 1.2. Olovo.^[8]

U prošlosti se olovo koristilo kao aditiv u benzinskim gorivima što je uzrokovalo značajno onečišćenje okoliša i ljudskog zdravlja. Danas su uvedene razne mjere u mnogim zemljama radi smanjenja emisije olova u okoliš.

1.3. Cink

Cink je kemijski element s atomskim brojem 30 i relativnom atomskom masom 65,38. Srebrno bijeli je metal, relativno mekan, povećava mu se savitljivost iznad 100 °C. Dobro provodi električnu struju. Koristi se kao premaz za ostale metale jer sporije oksidira na zraku ili vodi te služi protiv korozije. U dodiru sa zrakom reagira s CO₂.



Slika 1.3. Cink. ^[9]

Esencijalni je element i netoksičan u manjim količinama za ljudsko zdravlje. Preporučene dnevne doze su oko 8-11 mg, a pomaže pri sintezi proteina i DNA i normalnom funkcioniranju imunološkog sustava. U prirodi se nalazi u obliku različitih minerala. Prirodni procesi erozije mogu osloboditi cink iz mineralnih stijena i tla. Vulkanskom erupcijom, razgradnjom odumrlih biljaka i životinja, sedimentacijom, uporabom gnojiva koji sadržavaju cink, sagorijevanjem fosilnih goriva omogućava se emisija cinka u sve sastavnice okoliša. Prekomjerni unos cinka u organizam može prouzročiti trovanje, smanjiti apsorpciju ostalih minerala, poremetiti normalno funkcioniranje imunološkog sustava i dovesti do mnogih drugih poremećaja. ^[1]

1.4. Organske tvari

Organske tvari su kemijski spojevi koji sadrže ugljik (C) kao glavni element, te kisik (O) i vodik (H). Ugljik je jedan od najvažnijih elemenata u organskoj kemiji, jer ima sposobnost formiranja dugih lanaca i različitih veza s drugim atomima. Organske tvari mogu biti prirodne ili sintetske.

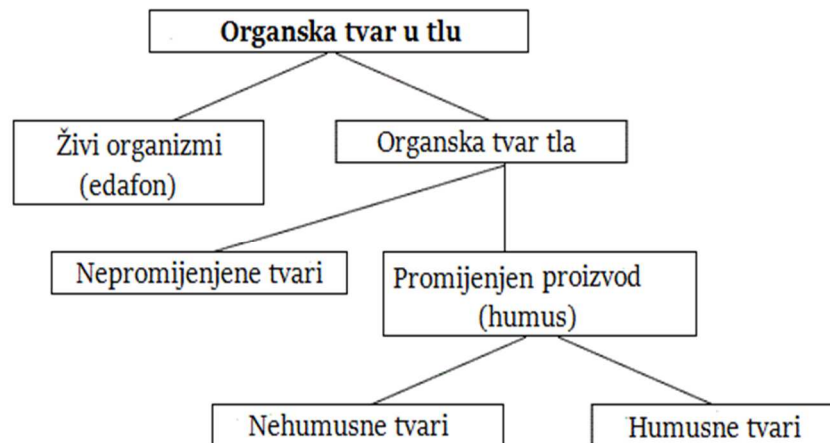
Prirodne organske tvari uključuju žive organizme kao što su biljke, životinje, gljive i mikroorganizmi. Njihovi proizvodi (proteini, ugljikohidrati i masti) također se smatraju organskim tvarima.

Sintetske organske tvari mogu se dobiti kemijskim reakcijama u laboratoriju ili industriji. Uključuju lijekove, plastiku, bojila, otapala i kozmetičke proizvode. Ovi spojevi imaju široku primjenu u svakodnevnom životu i industriji. Npr. polimeri za izradu plastičnih materijala, lijekovi za liječenje bolesti, boje za slikanje i kozmetički proizvodi za njegu kože i kose.

Organske tvari u tlu dijele se na nepromjenjive i promjenjive. Nepromjenjivi organski spojevi su oni koji su kemijski stabilni i otporni na razgradnju. U to spadaju biljni vosak, smola, biopolimeri, i sintetski polimeri kao posljedica ljudske aktivnosti. Raspadom biljnih i životinjskih ostataka nastaje humus kojeg se može podijeliti na nespecifični i specifični. Količina organske tvari u tlu je od 0,5-10%.^[10] Osiguravaju tlu plodnost, potiču rast biljaka, mogu smanjiti eroziju tla, poboljšati njegovu strukturu i povećati otpornost na sušu.

Sve tvari koje sadrže ugljik ne smatraju se organskim. Spojevi poput ugljikovog dioksida (CO₂) ili karbonata ne smatraju se organskim tvarima jer nemaju karakteristične kemijske osobine organskih spojeva.

Podjelu organske tvari u tlu prikazuje shema na slici 1.4.



Slika 1.4. Podjela organske tvari u tlu. ^[11]

Značajna svojstva organskih tvari su topljivost u organskim otapalima i slaba topljivost u vodi. Zbog hidrofobnosti većina organskih tvari je gotovo netopljiva u vodi. Organske tvari su reaktivne, posebice u tlu te sudjeluju u mnogim kemijskim reakcijama kao što su oksidacija i redukcija, adicija, eliminacija, polimerizacija. Mogu podnijeti visoke temperature bez razgradnje što nudi mogućnost primjene u gorivima i izrade polimernih materijala. Slabo provode električnu struju osim elektrolita. Organske tvari prisutne u tlu vrlo su važne za rast biljaka i proizvodnju hrane. Stoga je nužno dodati biljkama umjetno ili prirodno gnojivo kako bi se povećao prinos. Zbog onečišćenja tla vrlo često se štetne tvari prenose u biljni materijal, što je posebice izraženo kod teških metala prisutnih u tlu. Dodatkom različitih sredstava se pokušava umanjiti sorpcija metala koja značajno ovisi o prisustvu humusne tvari.

1.5. Humistar®

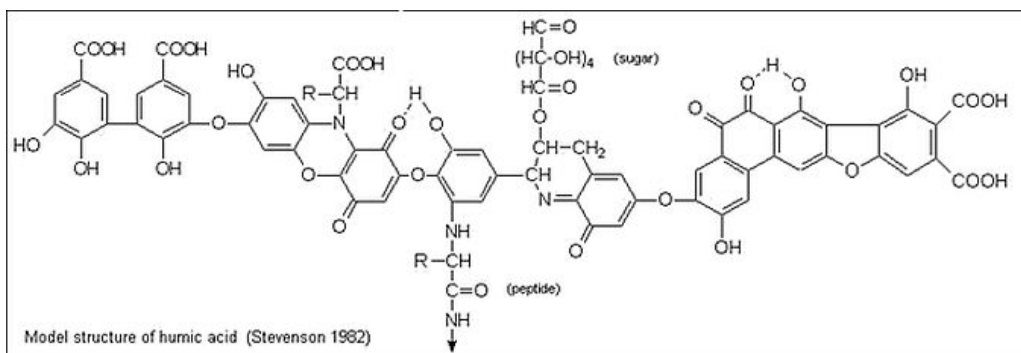
Humistar® je jedan od poznatijih trgovačkih proizvoda (slika 1.5.) koji se koristi u poljoprivredi i vrtlarstvu za poboljšanje sorpcije mikroelemenata iz tla i povećanje prinosa u poljoprivredi. Humistar® se dobiva ekstrakcijom iz leonardita, sadrži uz huminske i fulvinske kiseline i druge organske spojeve te ne sadrži teške metale. Njegova porozna struktura pomaže u stvaranju zračnih i vodljivih puteva u tlu, što omogućuje bolju infiltraciju vode i prozračivanje korijenovog područja biljaka.



Slika 1.5. Trgovački izgled preparata Humistar®. [10,12]

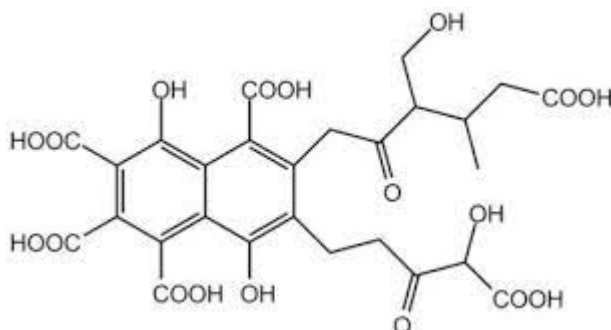
Može biti u obliku tekućih gnojiva, granuliranih ili praškastih proizvoda, ili kao pripravak za zalijevanje ili prskanje.

Huminska kiselina je najzastupljenija u preparatu Humistar®, organska je tvar, nalazi se u tlu kao rezultat razgradnje biljnih i životinjskih ostataka. Sastoji se od kompleksnih molekula i različitih funkcionalnih skupina, uključujući karboksilne skupine, fenolne skupine i aminoskupine. Navedene skupine (slika 1.6.) omogućavaju huminskim kiselinama da imaju različite kemijske interakcije s drugim tvarima u tlu. [13] Omogućuje zadržavanje vode u tlu, potiče rast same biljke, ima sposobnost vezanja i oslobađanja hranjivih tvari u tlu.



Slika 1.6. Molekulska struktura huminske kiseline. ^[14]

Osim huminske kiseline, sadržava i fulvinsku kiselinu koja je kompleks organskih tvari. Sadržava manje molekule od huminske kiseline, sadržava više funkcionalnih skupina (slika 1.7.), topljiva je u vodi pri svim pH vrijednostima. Ima sposobnost formiranja kompleksa s hranjivim tvarima, poput mikroelemenata, i pomaže u njihovom prijenosu kroz tlo i apsorpciji od strane biljaka. Obje kiseline imaju sposobnost vezivanja teških metala i drugih štetnih tvari, čime smanjuje njihovu raspoloživost za biljke. ^[15]

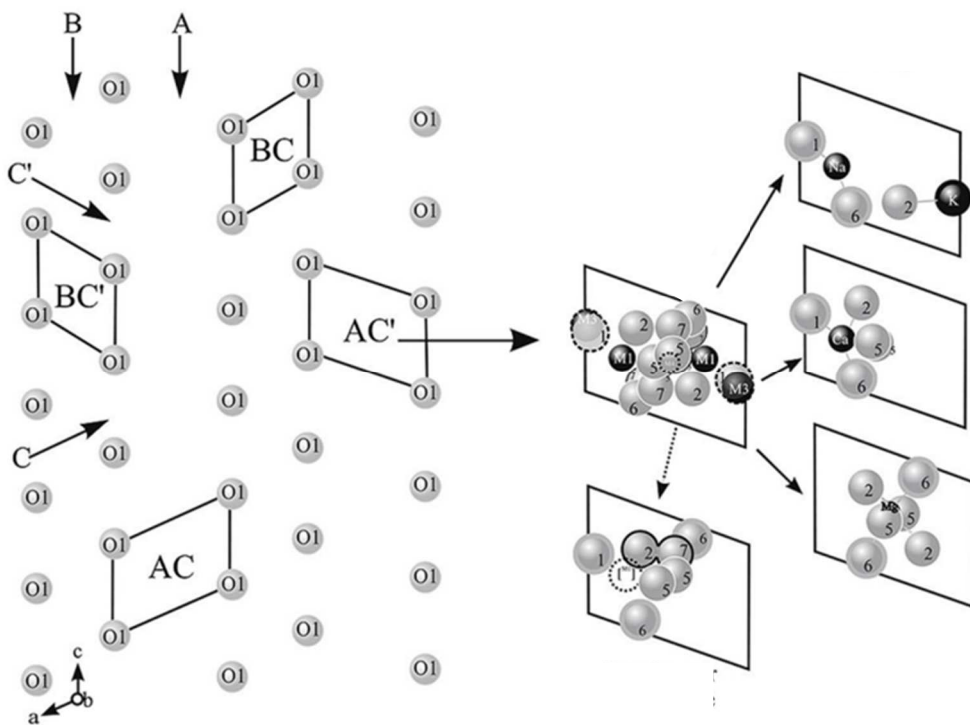


Slika 1.7. Molekulska struktura fulvinske kiseline. ^[16]

1.6. Zeoliti

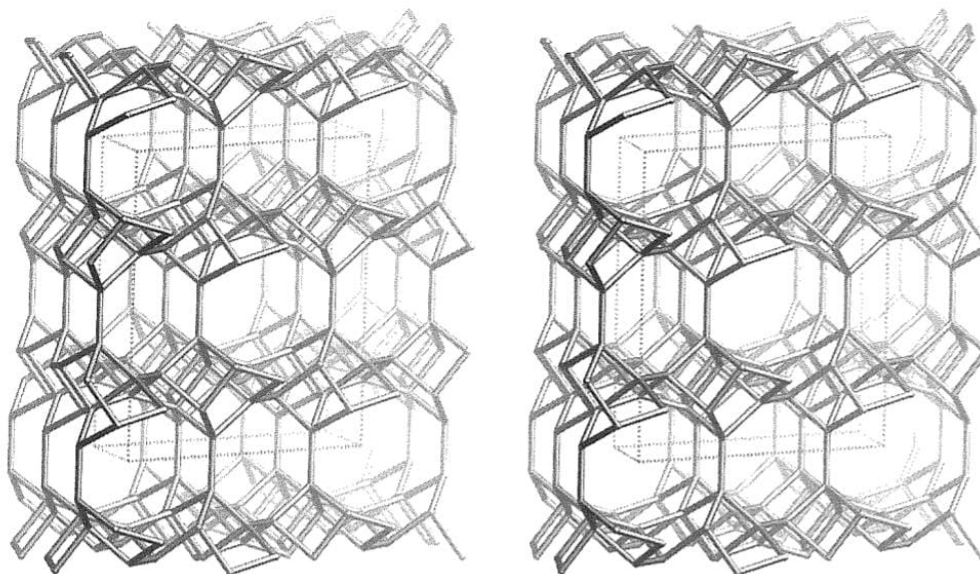
Zeoliti su sintetski materijali ili prirodni minerali mikro i nanoporozne alumosilikatne kristalne strukture. Kristali zeolita u svojoj strukturi imaju pore različitih dimenzija i oblika po kojima se međusobno razlikuju. U šupljine i pore se smještaju hidratizirani kationi koji su za strukturu vezani slabim molekulskim vezama. To kationima omogućava pokretljivost i daje zeolitima specifična fizikalna i kemijska svojstva. Upravo ta svojstva su odgovorna za primjenu zeolita u različitim procesima i proizvodima; kao adsorbensa, molekulskog sita, tvari za dehidraciju, katalizatora, farmaceutskih proizvoda, kozmetičkih pripravaka, ionskih izmjenjivača i dr. ^[17]

Razlikuje se oko 50 vrsta prirodnih zeolita, od čega se intenzivno primjenjuje oko 5 vrsta. Nalaze se u stijenama vulkanskog porijekla i vrlo se lako eksploatiraju. Najčešće se obrađuju mljevenjem bez značajne obrade kemijskim spojevima. Međusobno se razlikuju po načinu formiranja kristalne rešetke prikazanom na shemi na slici 1.8.



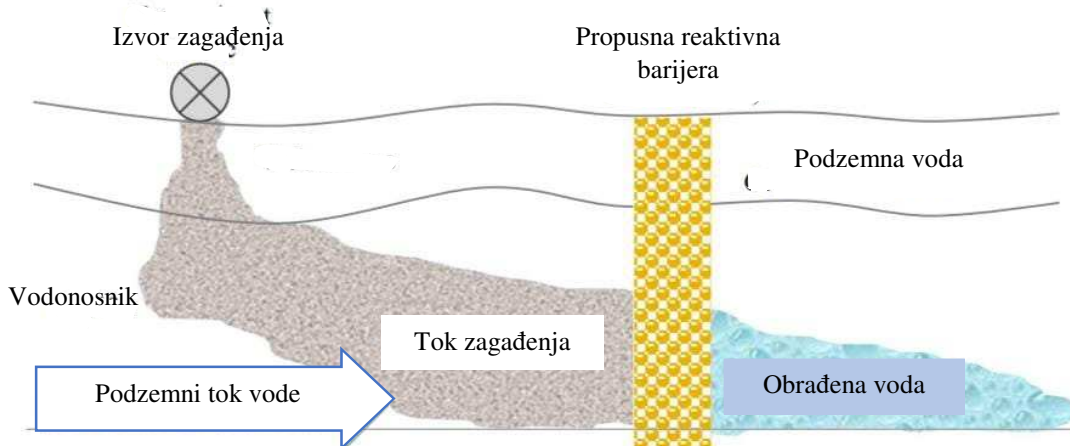
Slika 1.8. Formiranje kristalne strukture zeolita. ^[18]

Sintetski zeoliti se razvijaju kako bi se povećao učinak u odnosu na prirodne zeolite, i do danas se razlikuje oko 200 sintetskih spojeva. Vrlo su kemijski i termički otporni pa se često primjenjuju kao katalizatori u različitim postupcima.



Slika 1.9. Primjer struktura zeolita.^[19]

Primjena zeolita u zaštiti okoliša započinje istraživanjem vezanja amonijevih iona na zeolitu klinoptilolitu^[17], zatim vezanja radioaktivnih spojeva iz okoliša^[20] te vezanja različitih iona teških metala iz vodenih otopina.^[1,21-24] Ova istraživanja su kroz protekla dva desetljeća značajno doprinijela primjeni zeolita u razvoju postupaka obrade otpadnih voda i remedijacije okoliša. Napušteni rudnici, zatvoreni industrijski pogoni i nelegalna odlagališta su značajan izvor onečišćenja tla teškim metalima, jer ugrožavaju podzemne vode i izvore vode za piće. Stoga se zeoliti koriste kao permeabilne (propusne) barijere.^[21] Propusne su za vodu, a onečišćenja ne moraju ostati nužno na njima, već mogu iz nje izaći u manje štetnom obliku. Primjer primjene dan je na slici 1.10.



Slika 1.10. Primjena zeolita kao propusne reaktivne barijere. ^[21]

Najčešći mehanizam djelovanja zeolita u vezanju iona teških metala iz vodenih otopina je ionska izmjena koja se temelji na pokretljivosti hidratiziranih alkalijskih i zemnoalkalijskih iona unutar kristalne strukture. Reakcija je stehiometrijska, reverzibilna i selektivna ovisno o vrsti metalnih iona i strukturi zeolita.

Ravnoteža ionske izmjene je prikazana reakcijom. ^[17]



gdje je:

Z - matrica zeolita

I^{m+} - izmjenjivi kationi

Me^{n+} - metalni ion valencije n.

Izmjenjivi kationi mogu biti natrij, kalij, magnezij i kalcij. Kationi su vezani slabijim elektrostatskim vezama za kostur što im omogućuje bržu pokretljivost i izmjenu s kationima iz otopine. Kationi su smješteni na točno određena mjesta u strukturi ovisno o broju molekula vode koje ih okružuju i veličini iona. Različiti zeolitni minerali imaju različit afinitet izmjene svojih iona, kao i selektivnost prema određenim ionima iz otopine. Broj iona koji se mogu izmijeniti po jedinici mase zeolita označava kapacitet ionske izmjene i različit je za svaki izmjenjivi ion. Ovo se svojstvo vrlo uspješno iskorištava u obradi otpadnih voda onečišćenih teškim metalima. Proces izmjene je reverzibilan i zeolit se može regenerirati, što mu daje mogućnost višestruke uporabe. ^[17]

Specifična porozna struktura također omogućava primjenu zeolita kao molekulskih sita, čime se također sprječava emisija štetnih tvari u okoliš, pogotovo u industrijskim procesima razdvajanja nusprodukata (tablica 1.2.).

Tablica 1.2. Primjena zeolita kao molekuskog sita. ^[25]

Oznaka zeolita	Alternativni naziv	Promjer kanala, nm	Primjena
KA	3A	0.29	Sušenje raznih plinova
NaA	4A	0.38	Uklanjanje CO ₂ iz prirodnog plina
CaX	–	0.80	Uklanjanje merkaptana iz prirodnog plina
Mordenit	–	0.70	Uklanjanje I i Kr iz nuklearnih otpadnih plinova
Silikalit	–	0.55	Uklanjanje organskih tvari iz vode

Katalitička svojstva, posebice sintetskih zeolita, se primjenjuju za smanjenje emisije štetnih spojeva iz različitih procesa u kojima sudjeluju organski spojevi u smjesi s anorganskim plinovima kao nusproduktima što prikazuje tablica 1.3.

Tablica 1.3. Primjena zeolita u zaštiti okoliša. ^[25]

Primjene	Korišteni zeoliti	Prednosti
Selektivna katalitička redukcija NO_x	ZSM-5; mordenit	Proširen temperaturni raspon procesa Manja cijena procesa Veća selektivnost Mordenit je osobito stabilan u kiselim tokovima
Uklanjanje NO_x iz dizelskih motora čistim izgaranjem	ZSM-5; beta zeolit	Katalizator s povećanim učinkom
Uklanjanje N₂O	Modificirani ZSM-5; mordenit; ferierit; beta zeolit, ZSM-11	N ₂ O se raspada preko zeolita na visokim temperaturama (400 °C)
Uklanjanje VOC-a u razrijeđenim, vlažnim tokovima velikog volumena	Visokosilikatni, hidrofobni zeoliti	Učinkovitost postupka povećana u odnosu na klasični postupak
Uklanjanje VOC-a tijekom hladnog paljenja automobila	Visokosilikatni, hidrofobni zeoliti umjereno velikih pora	Ostvareno smanjenje emisije VOC-a za 35–70%

2. EKSPERIMENTALNI DIO

2.1. Priprava otopine iona olova

Vodena otopina olova približne početne koncentracije 8 mmol/L pripremljena je otapanjem soli olovo(II) nitrata u ultračistoj vodi u odmjerne tikvici od 2 L. Potrebno je izračunati točnu masu soli prema formuli (2-1):

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

gdje je:

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

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

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

V_{otopine} – volumen otopine, L.

Proračun mase soli za zadanu početnu koncentraciju otopine olova:

$$c[\text{Pb}^{2+}] \approx 8 \text{ mmol/L}$$

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

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

$$m[\text{Pb}(\text{NO}_3)_2] = 8 \times \frac{10^{-3} \text{ mol}}{\text{L}} \times \frac{331,21 \text{ g}}{\text{mol}} \times 2 \text{ L}$$

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

Za pripravu otopine približne početne koncentracije 8 mmol/L potrebno je odvagati 5,2994 g soli olovo(II) nitrata.

2.2. Priprava otopine iona cinka

Otopina cinkovih iona približne koncentracije 8 mmol/L pripravljena je otapanjem soli cink(II) nitrata heksahidrata molarne mase 297,49 g/mol u ultračistoj vodi u odmjerneju tikvici od 2 L. Za ovu otopinu je potrebno izračunati točnu masu soli prema formuli (2-2):

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

gdje je:

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

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

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

V_{otopine} – volumen otopine, L.

Proračun mase soli za zadanu početnu koncentraciju otopine cinka:

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

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

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

$$m[\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \times 6\text{H}_2\text{O}] = 8 \times \frac{10^{-3} \text{ mol}}{\text{L}} \times 297,49 \text{ g/mol} \times 2 \text{ L}$$

$$m[\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \times 6\text{H}_2\text{O}] = 4,7598 \text{ g.}$$

Za pripravu otopine cinka početne koncentracije 8 mmol/L potrebno je odvagati 4,7598 g soli cink (II) nitrata heksahidrata.

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

Početna koncentracija iona olova određena je kompleksometrijskom titracijom uz indikator methylthylol blue, tj metil timol plavo.

Za kompleksometrijsku titraciju koriste slijedeći pribor i kemikalije:

- ultračista voda
- EDTA, 0,005 mol/L
- metil timol plavo indikator
- kalij natrij tartarat tetrahidrat
- čaša, 25 mL
- pipeta, 5 mL
- menzura, 50 mL
- Erlenmeyerova tikvica, 250 mL
- miješalica i pripadajući magnet.

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



Slika 2.1. Automatski titrator „Metrohm 7775 Dosimat“.

Postupak određivanja:

Uzorak od 5 mL početne otopine olova razrjeđuje se u tikvici sa 100 mL ultračiste vode te se doda 1-2 g kalij natrij tartarata tetrahidrata ($C_2H_4KNaO_6 \times 4H_2O$) te se na vrh noža doda indikator metil timol plavo. Otopinom EDTA, $c=0,005$ mol/L titrira se uzorak, sve dok se boja ne promijeni iz plave u žutu boju čiji je prijelaz prikazan na slici 2.2.



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

Iz volumena utrošenog EDTA izračunava se koncentracija olova prema slijedećim izrazima:

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

$$\gamma(\text{Pb}) = \frac{V_{\text{EDTA}} \times c_{\text{EDTA}} \times f_{\text{EDTA}}}{V_0} \times 1000 \times M(\text{Pb}) \quad (2-4)$$

gdje je:

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

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

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

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

f_{EDTA} – faktor otopine EDTA

V_o – volumen uzorka vodene otopine olova, mL

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

$$V_{1,EDTA} = 6,532 \text{ mL}$$

$$V_{2,EDTA} = 6,514 \text{ mL}$$

$$V_{EDTA} = \frac{V_{1,EDTA} + V_{2,EDTA}}{2} = 6,523 \text{ mL}$$

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

$$c_{EDTA} = 0,005 \frac{\text{mol}}{\text{dm}^3}$$

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

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

$$c(\text{Pb}) = \frac{6,523 \text{ mL} \times 0,005 \text{ mol dm}^{-3} \times 0,9127}{5 \text{ mL}} \times 1000 = 5,95 \frac{\text{mmol}}{\text{dm}^3}$$

$$\gamma(\text{Pb}) = \frac{6,523 \text{ mL} \times 0,005 \text{ mol dm}^{-3} \times 0,9127}{5 \text{ mL}} \times 1000 \times 207,2 \frac{\text{g}}{\text{mol}} = 1233,57 \frac{\text{mg}}{\text{dm}^3}$$

Dobivena koncentracija je značajno niža od očekivane, stoga se preporučuje provjera koncentracije selektivnom instrumentalnom tehnikom.

2.4. Postupak određivanja koncentracije iona cinka u vodenoj otopini kompleksometrijskom titracijom

Koncentracija cinka u pripremljenoj početnoj vodenoj otopini određuje se kompleksometrijskom titracijom uz indikator eriokrom crno T te uz 3,3-dimetil naftidin.

Postupak određivanja:

5 mL otopine $ZnSO_4 \times 7H_2O$ razrijedi se s destiliranom vodom u Erlenmeyerovoj tikvici na 100 mL. Namjesti se pH=10-11 dodatkom amonijačne vodice. Doda se 10 mL puferske otopine te par kapi indikatora eriokrom crno T. Nastaje ljubičasto obojenje. Otopina se titrira a prijelaz iz ljubičastog u plavo obojenje označava kraj titracije prikazane na slici 2.3. Slijepa proba se izvodi s destiliranom vodom.

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



Slika 2.3. Prikaz prijelaza boje pri određivanju koncentracije cinka kompleksometrijskom titracijom.

Iz volumena utrošenog EDTA izračunava se koncentracija cinka prema izrazima (2-3) i (2-4):

$$c(Zn) = \frac{V_{EDTA} \times c_{EDTA} \times f_{EDTA}}{V_0} \times 1000$$

$$\gamma(Zn) = \frac{V_{EDTA} \times c_{EDTA} \times f_{EDTA}}{V_0} \times 1000 \times M(Zn)$$

gdje je:

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

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

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

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

f_{EDTA} – faktor otopine EDTA

V_o – volumen uzorka vodene otopine cinka, mL

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

$$V_{1,EDTA} = 7,284 \text{ mL}$$

$$V_{2,EDTA} = 7,102 \text{ mL}$$

$$V_{EDTA} = \frac{V_{1,EDTA} + V_{2,EDTA}}{2} = 7,193 \text{ mL}$$

$$c_{EDTA} = 0,005 \frac{\text{mol}}{\text{dm}^3}$$

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

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

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

$$c(\text{Zn}) = \frac{7,193 \text{ mL} \times 0,005 \text{ mol dm}^{-3} \times 0,9127}{5 \text{ mL}} \times 1000 = 6,57 \frac{\text{mmol}}{\text{dm}^3}$$

$$\gamma(\text{Zn}) = \frac{7,193 \text{ mL} \times 0,005 \text{ mol dm}^{-3} \times 0,9127}{5 \text{ mL}} \times 1000 \times 65,41 \frac{\text{g}}{\text{mol}} = 429,41 \frac{\text{mg}}{\text{dm}^3}.$$

2.5. Određivanje koncentracija iona olova i cinka u vodenim otopinama metodom atomske apsorpcijske spektrometrije

Atomska apsorpcijska spektrometrija (AAS) 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. ^[26] Uređaj koji se koristi za određivanje koncentracije iona cinka atomskom apsorpcijskom spektrometrijom prikazan je na slici 2.4.



Slika 2.4. Atomski apsorpcijski spektrometar Perkin Elmer PinAAcle 900F AAS.

Korištenjem uređaja na slici 2.4. odredile su se koncentracije olova i 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 razrijeđenja. Mjerenje na uređaju AAS je izvršeno uz prethodnu izradu kalibracijskog pravca za zadano područje koncentracija. Za svaki metalni ion je određeno koncentracijsko područje u kojem se izvodi kalibracija. Određivanje koncentracije olova se izvodi uz kalibraciju od 0-20 mg/L, dok je kod cinka 0-1 mg/L. Izvan ovog raspona, mjerenje ne pokazuje linearnost.

Navedenom tehnikom određena je točna koncentracija cinkovih i olovovih iona u polaznim otopinama i iznosi:

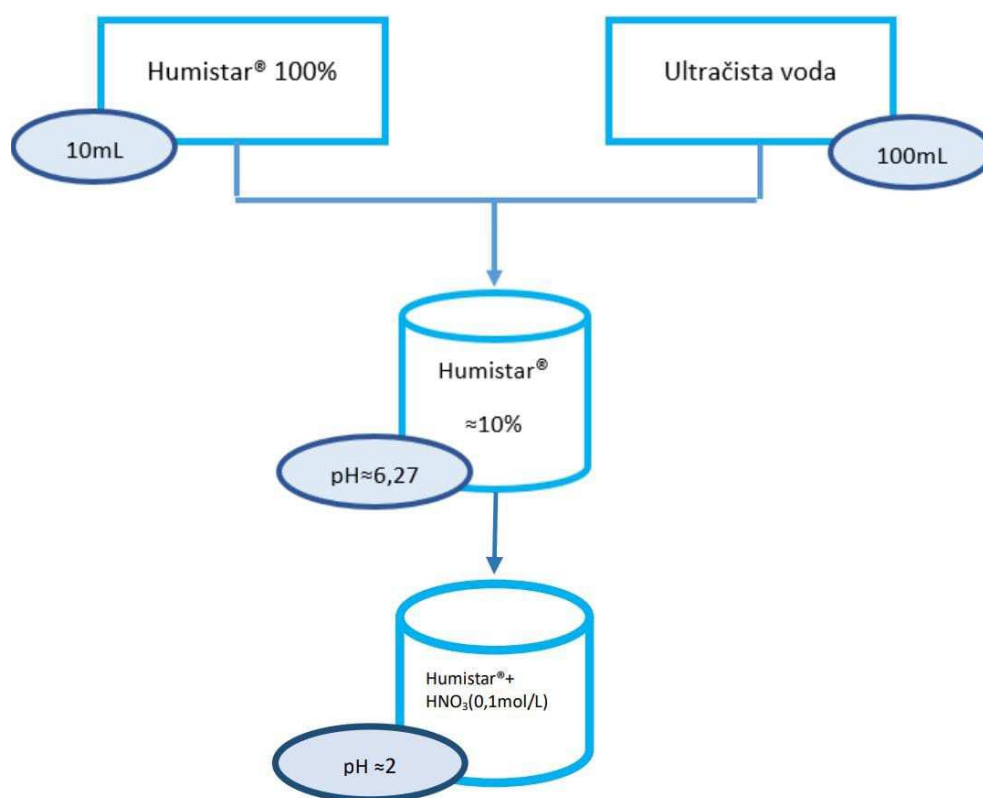
$$c_o(\text{Zn}^{2+}) = 7,03 \text{ mmol/L}$$

$$c_o(\text{Pb}^{2+}) = 7,98 \text{ mmol/L}.$$

Prema opisanom postupku određene su i koncentracije olova i cinka u otopinama nakon provedenih eksperimenata.

2.6. Priprava 10%-tne otopine Humistar[®] preparata

Otopina humiskih i fulvinskih kiselina je u eksperimentima poslužila za simulaciju organske tvari koja je prisutna u tlu. Pri tome se vodilo računa da koncentracija bude što bliža realnom sustavu. Za tu svrhu je pripremljena otopina preparata Humistar[®] miješanjem organske otopine trgovačkog naziva Humistar[®] s ultračistom vodom. Otopina se ulije u odmjernu tikvicu od 100 mL, kvantitativno prenese u odmjernu tikvicu od 1 L te nadopuni ultračistom vodom do oznake. Ovako pripravljena otopina preparata Humistar[®] ima koncentraciju 10% (slika 2.5.) i koristi se za sljedeće eksperimente. U pripremljenoj otopini je određena pH vrijednost koja iznosi 6,27, a prije provedbe eksperimenata pH vrijednost se namjesti na pH = 2 dodatkom 0,1 mol/L dušične kiseline. Dobivena otopina je mutna, tamnosmeđe boje i bez pojave taloga (slika 2.6.).



Slika 2.5. Shematski prikaz pripreme otopine Humistar[®] preparata.



Slika 2.6. 10%-tna vodena otopina preparata Humistar[®].

2.7. Priprema uzorka zeolita

U radu je korišten prirodni zeolit s lokaliteta Vranjska Banja Srbija s visokim udjelom klinoptilolita. Uzorak je samljeven na veličinu čestica od 0,09 – 0,56 mm, osušen je pri 40 °C i pohranjen u eksikatoru za daljnje eksperimente. Izgled korištenog uzorka prirodnog zeolita prikazan je na slici 2.7.



Slika 2.7. Uzorak prirodnog zeolita veličine 0,09 – 0,56 mm.

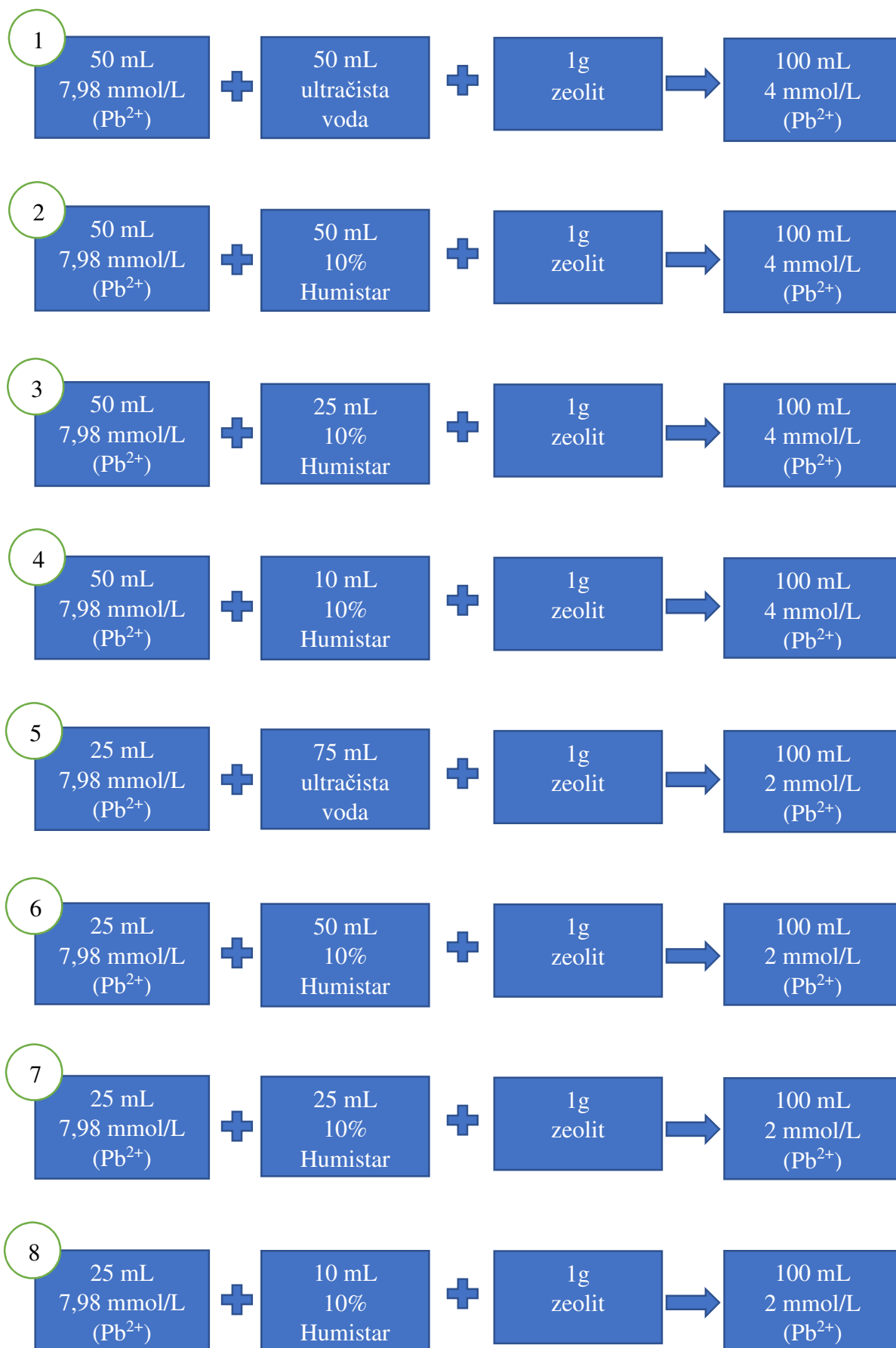
2.8. Izvedba eksperimenta vezanja iona olova iz vodenih otopina na prirodnom zeolitu u prisustvu otopine preparata Humistar®

Vežanje iona olova izvedeno je iz vodenih otopina miješanjem 50 mL ili 25 mL otopine iona olova početne koncentracije ≈ 8 mmol/L s određenim volumenom 10% otopine Humistara®. Dobivena otopina se nadopuni do oznake u omjernoj tikvici do 100 mL te dobro izmiješa. Sadržaj svake tikvice se prenese u posudu koja sadrži 1 g uzorka zeolita. Posuda se zatvori, stavi na tresilicu te miješa pri sobnoj temperaturi 24 h, brzinom oko 180-200 okr./min. Shematski prikaz izvedbe eksperimenta za obje koncentracije iona olova i sve uzorke je dan na slici 2.8. Nakon 24 h suspenzija se filtrira, a u filtratu se odredi preostala koncentracija iona olova metodom atomske apsorpcijske spektrometrije (AAS). Uzorci filtrata su smeđe obojeni, blago prozirni i sadrže visoku koncentraciju organske tvari zbog čega je nužno izvesti razgradnju organske tvari korištenjem mikrovalne digestije. Zatim se u uzorcima nakon digestije odredi koncentracija iona olova metodom AAS.

Tablica 2.1. Oznake uzoraka za različite suspenzije otopina olova i zeolita bez i uz prisustvo otopine Humistar® preparata.

Oznaka	Otopina olova		10%-tna otopina Humistar®	Ultračista voda	Zeolit
	V, mL	c_o , mmol/L	V, mL	V, mL	m , g
1	50	7,98	0	50	≈ 1
2	50	7,98	50	0	≈ 1
3	50	7,98	25	25	≈ 1
4	50	7,98	10	40	≈ 1
5	25	7,98	0	75	≈ 1
6	25	7,98	50	25	≈ 1
7	25	7,98	25	50	≈ 1
8	25	7,98	10	65	≈ 1

Izvedba eksperimenta opisana je tablicom 2.1. dok je eksperiment postavljen prema shemi na slici 2.8.



Slika 2.8. Shema eksperimenta vezanja iona olova na zeolitu uz različite dodatke otopine Humistar®.

2.9. Izvedba eksperimenta vezanja iona cinka iz vodenih otopina na prirodnom zeolitu u prisustvu otopine preparata Humistar®

Vežanje iona cinka izvedeno je iz vodenih otopina različite početne koncentracije miješanjem 50 mL ili 25 mL otopine iona cinka početne koncentracije ≈ 8 mmol/L s određenim volumenom 10% otopine Humistara®. Dobivena otopina se nadopuni do oznake u odmjernoj tikvici do 100 mL te dobro izmiješa. Sadržaj svake tikvice se prenese u posudu koja sadrži 1 g uzorka zeolita. Posuda se zatvori, stavi na tresilicu te miješa pri sobnoj temperaturi 24 h. Shematski prikaz izvedbe eksperimenta za obje koncentracije iona olova i sve uzorke je dan na slici 2.9. Nakon 24 h suspenzija se filtrira, a u filtratu se odredi preostala koncentracija iona cinka metodom atomske apsorpcijske spektrometrije (AAS). Uzorci filtrata su smeđe obojeni, blago prozirni i sadrže visoku koncentraciju organske tvari zbog čega je, prije određivanja točne koncentracije, nužno izvesti razgradnju organske tvari korištenjem mikrovalnog digestora.

Tablica 2.2. Oznake uzoraka za različite suspenzije otopina cinka i zeolita bez i uz prisustvo otopine Humistar® preparata.

Oznaka	Otopina cinka		10%-tna otopina Humistar®	Ultračista voda	Zeolit
	V, mL	c_o , mmol/L	V, mL	V, mL	m, g
1	50	7,03	0	50	≈ 1
2	50	7,03	50	0	≈ 1
3	50	7,03	25	25	≈ 1
4	50	7,03	10	40	≈ 1
5	25	7,03	0	75	≈ 1
6	25	7,03	50	25	≈ 1
7	25	7,03	25	50	≈ 1
8	25	7,03	10	65	≈ 1

Izvedba eksperimenta opisana je tablicom 2.2. dok je eksperiment postavljen prema shemi na slici 2.9.



Slika 2.9. Shema eksperimenta vezanja iona cinka na zeolitu uz različite dodatke otopine Humistar®.

2.10. Postupak razgradnje organskih tvari u vodenim otopinama korištenjem mikrovalnog digestora

Mikrovalna digestija predstavlja razgradnju organskih tvari uz prisustvo jake kiseline pri temperaturi 200 °C tijekom 20 min. Postupak se izvodi miješanjem 5 mL uzorka s 2 mL koncentrirane fluorovodične kiseline te zatvara u jedinicu mikrovalnog digestora prikazanog na slici 2.10. Nakon 20 minuta uzorak se kvantitativno prebacuje u odmjernu tikvicu od 100 L, nadopuni do oznake redestiliranom vodom te se sadržaj metalnih iona određuje metodom AAS.



Slika 2.10. Mikrovalni digestor.

3. OBRADA REZULTATA I RASPRAVA

3.1. Rezultati ispitivanja vezanja iona olova na prirodnom zeolitu u otopinama preparata Humistar[®]

Početna koncentracija iona olova je uspoređena s koncentracijama iona olova određenim nakon vezanja na zeolitu uz prisutnost različitih dodataka 10%-tne otopine Humistara[®]. Korišteni su rezultati dobiveni isključivo određivanjem koncentracije metodom AAS budući se kompleksometrijska titracija nije pokazala dovoljno pouzdanom. Rezultati su prikazani u tablici 3.1., a stupanj vezanja olovovih iona je izračunat prema izrazu (3-1), a količina vezanih iona olova po gramu zeolita izračunata je prema izrazu (3-2).

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

$$q = \frac{n(Pb^{2+})}{m} = \frac{(c_o - c_e) \cdot V}{m} \quad (3-2)$$

gdje je:

$\alpha_{Pb^{2+}}$ – stupanj uklanjanja, %

c_o – početna koncentracija olova, mmol/L

c_e – konačna koncentracija olova, mmol/L

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

V – volumen otopine olova, L

m – masa zeolita, g.

Tablica 3.1. Rezultati vezanja iona olova na prirodnom zeolitu uz različite dodatke 10%-tne otopine Humistara®.

Oznaka		$c_0(\text{Pb}^{2+})$, mmol/L	pH	c_e , mmol/L	c_e -srednja, mmol/L	q , mmol/g	$\alpha(\text{Pb}^{2+})$ %
1	1a	3,99	6,27	1,393	1,348	0,264	66,220
	1b	3,99	6,27	1,302			
2	2a	3,99	6,94	3,480	3,422	0,057	14,242
	2b	3,99	7,49	3,363			
3	3a	3,99	6,95	3,059	3,059	0,093	23,334
	3b	3,99	7,05	-			
4	4a	3,99	6,55	2,271	2,389	0,16	40,122
	4b	3,99	6,26	2,507			
5	5a	1,995	-	0,298	0,282	0,171	85,883
	5b	1,995	-	0,266			
6	6a	1,995	7,03	1,181	1,186	0,081	40,576
	6b	1,995	7,62	1,190			
7	7a	1,995	7,35	0,996	1,057	0,092	47,042
	7b	1,995	7,04	1,117			
8	8a	1,995	7,09	0,062	0,062	0,193	96,876
	8b	1,995	6,84	0,062			

3.2. Rezultati ispitivanja vezanja iona cinka na prirodnom zeolitu u otopinama preparata Humistar®

Ispitan je stupanj vezanja i količina cinkovih iona na prirodnom zeolitu uz prisustvo organske otopine pri različitim volumenima. Dobiveni rezultati prikazani u tablici 3.2 određeni su uz pomoć AAS tehnikom.

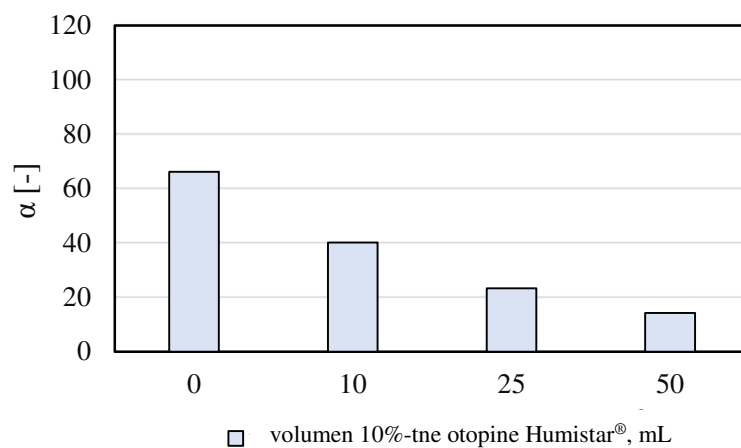
Tablica 3.2. Rezultati vezanja iona cinka na prirodnom zeolitu uz različite dodatke 10%-tne otopine Humistara®

Oznaka		$c_0(\text{Zn}^{2+})$, mmol/L	pH	c_e , mmol/L	c_e -srednja, mmol/L	q , mmol/g	$\alpha(\text{Zn}^{2+})$ %
1	1a	3,515	6,27	2,967	2,967	0,055	15,583
	1b	3,515	6,27	-			
2	2a	3,515	7,43	-*	-	0	0
	2b	3,515	7,36	-*			
3	3a	3,515	6,77	2,634	2,258	0,126	35,773
	3b	3,515	6,77	1,881			
4	4a	3,515	6,95	3,364	3,200	0,031	8,947
	4b	3,515	7,04	3,036			
5	5a	1,758	-	1,597	1,597	0,016	9,168
	5b	1,758	-	-			
6	6a	1,758	7,84	-*	-	0	0
	6b	1,758	7,67	-*			
7	7a	1,758	7,43	-*	-	0	0
	7b	1,758	7,48	-*			
8	8a	1,758	6,64	0,939	1,243	0,051	29,266
	8b	1,758	6,58	1,548			

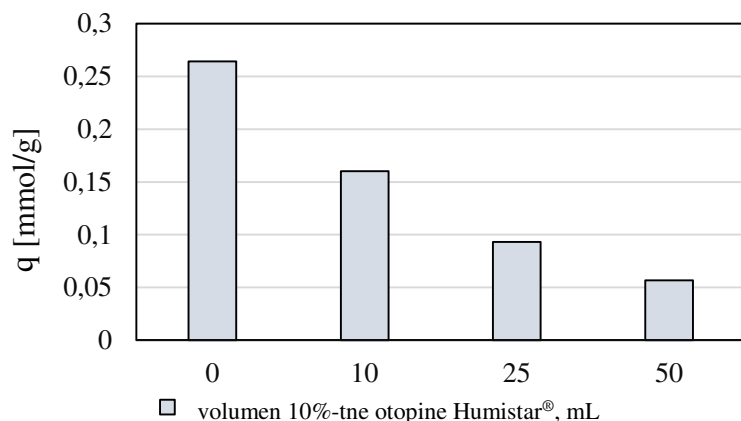
*Napomena: Koncentracije nakon provedbe eksperimenta su veće ili jednake početnima i zaključuje se da je količina vezanih iona na zeolitu 0.

3.3. Obrada rezultata vezanja iona olova i cinka na prirodnom zeolitu u otopinama organske tvari

Temeljem rezultata prikazanih u tablici 3.1. nacrtani su grafovi količine vezanog olova po jedinici mase zeolita. Na slici 3.1. prikazan je stupanj uklanjanja olova na prirodnom zeolitu u ovisnosti o različitim volumenima dodatka 10%-tne otopine Humistar®. Može se zaključiti da je u suspenziji bez dodatka organske tvari najveći stupanj uklanjanja, a on kontinuirano opada s dodatkom organske tvari. Također to se uočava i na slici 3.2. koja prikazuje količinu vezanog olova po gramu zeolita. Najveća količina vezanog olova je bez dodatka, a s povećanjem dodatka količina vezanog iona olova kontinuirano otpada.

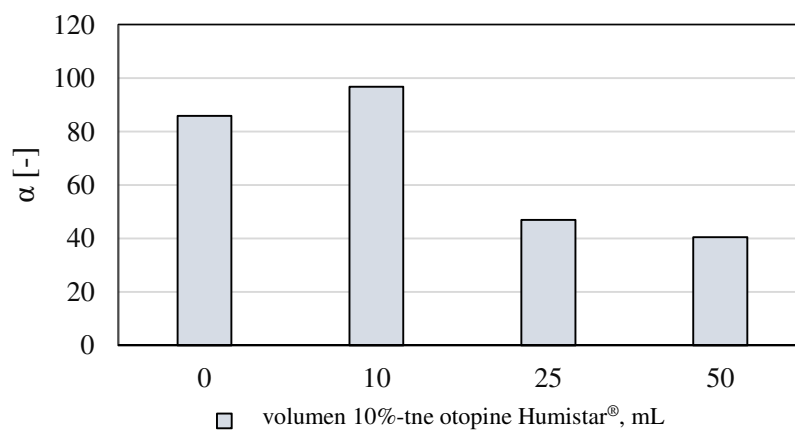


Slika 3.1. Stupanj uklanjanja olova na prirodnom zeolitu ($c_o(\text{Pb}^{2+})=3,99$ mmol/L).



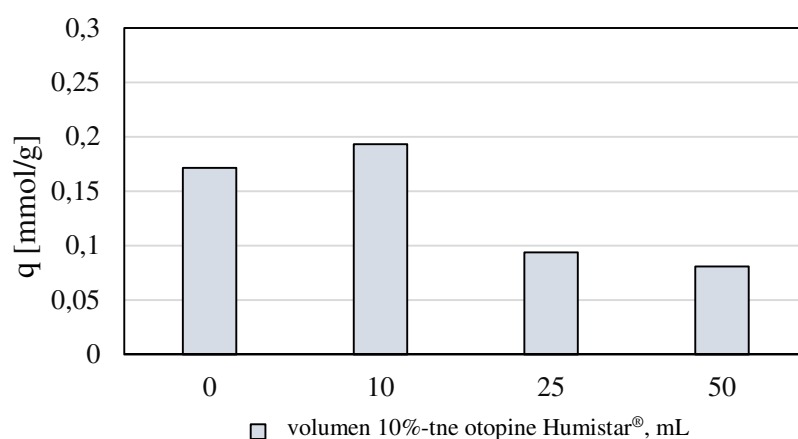
Slika 3.2. Količina vezanih iona olova po gramu zeolita ($c_o(\text{Pb}^{2+})=3,99$ mmol/L).

U području niže koncentracije olova, bez dodatka organske tvari, veći je stupanj uklanjanja iona olova (slika 3.3.). Dolazi do opadanja stupnja uklanjanja povećanjem sadržaja organske tvari, ali manjim intenzitetom nego kod većih koncentracija olova.



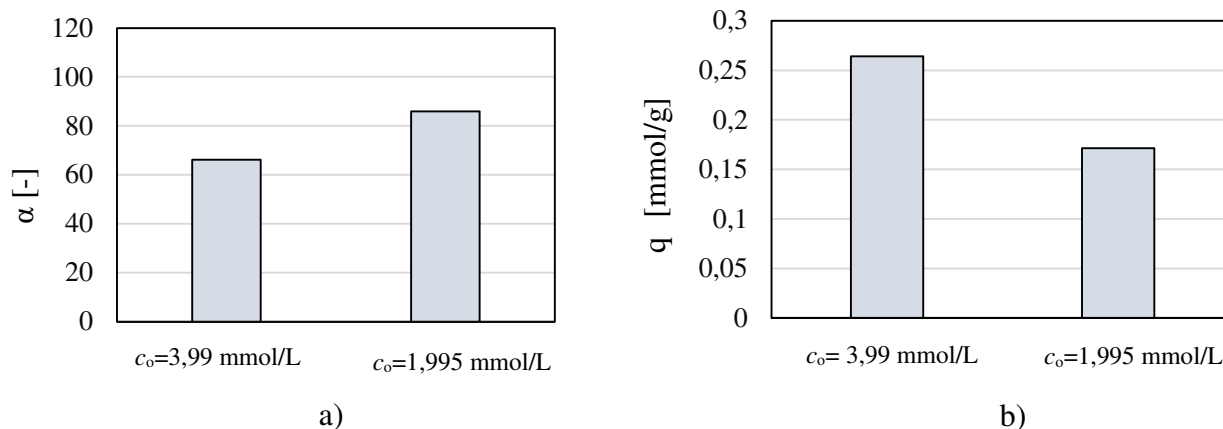
Slika 3.3. Stupanj uklanjanja olova na prirodnom zeolitu ($c_o(\text{Pb}^{2+})=1,995$ mmol/L).

Na slici 3.4. se uočava ista analogija gdje je količina vezanog olova po gramu zeolita manja za veći sadržaj organske tvari.



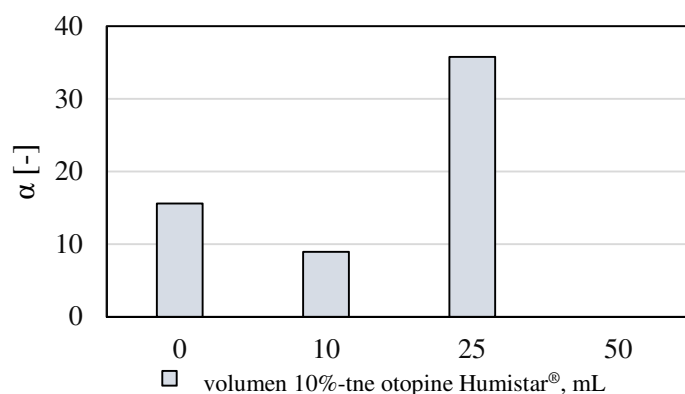
Slika 3.4. Količina vezanih iona olova po gramu zeolita ($c_0(\text{Pb}^{2+})=1,995$ mmol/L).

Usporedbom količine vezanog olova bez dodatka Humistara®, za dvije različite početne koncentracije, na slici 3.5 uočava se manji stupanj uklanjanja, ali veća količina vezanih iona za veću početnu koncentraciju. Dobiveni rezultati su u skladu s literaturom. [24]

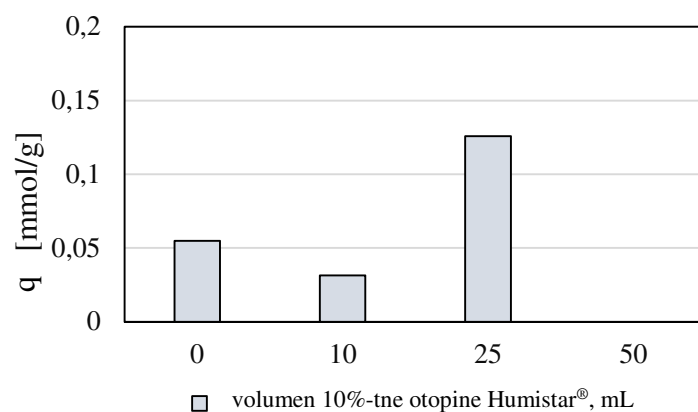


Slika 3.5. Usporedba rezultata stupnja uklanjanja a) i količine vezanja iona olova b), bez dodatka organske tvari.

Analizom eksperimentalnih rezultata vezanja cinka uočava se porast količine vezanog cinka i porast stupnja uklanjanja, za dodatak od 25 mL otopine Humistara®(slike 3.6. i 3.7.), dok kod dodatka 50 mL otopine nije evidentirano vezanje cinka na zeolitu.

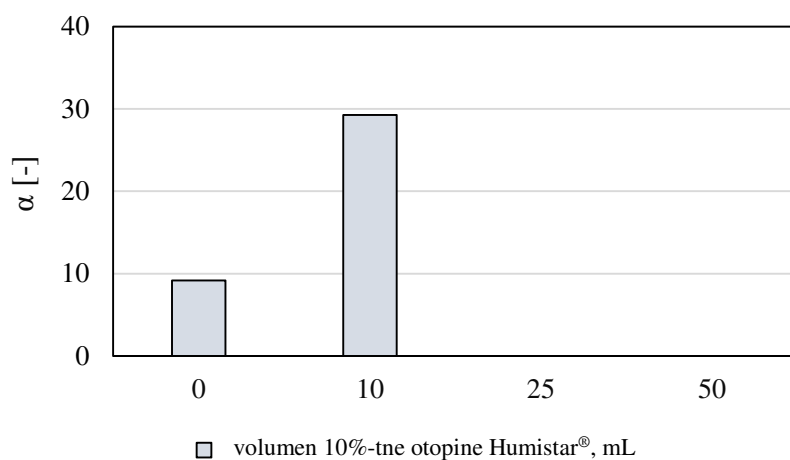


Slika 3.6. Stupanj uklanjanja cinka na prirodnom zeolitu ($c_o(\text{Zn}^{2+})=3,515$ mmol/L).

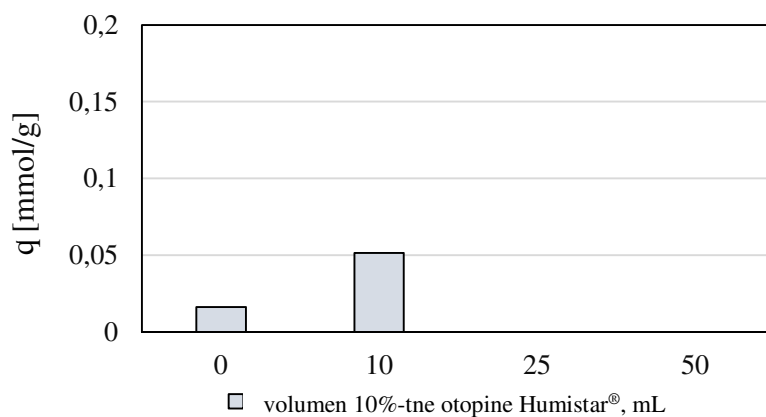


Slika 3.7. Količina vezanih iona cinka po gramu zeolita ($c_o(\text{Zn}^{2+})=3,515$ mmol/L).

Kod niže početne koncentracije cinka također nije evidentirano vezanje cinka na zeolit uz dodatke organske tvari u visokoj koncentraciji.

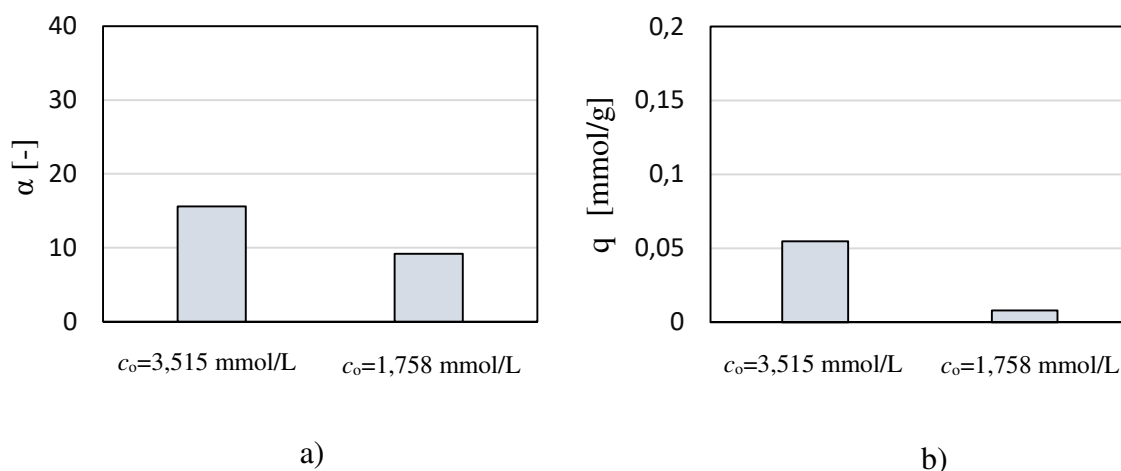


Slika 3.8. Stupanj uklanjanja cinka na prirodnom zeolitu ($c_o(\text{Zn}^{2+})=1,758$ mmol/L).



Slika 3.9. Količina vezanih iona cinka po gramu zeolita ($c_o(\text{Zn}^{2+})=1,758$ mmol/L).

Usporedbom suspenzija bez dodatka organske tvari uočava se veća količina vezanog cinka i veći stupanj uklanjanja kod veće početne koncentracije. Međutim količina vezanih iona olova u odnosu na cink je višestruko veća što je u skladu s literaturom. ^[24]



Slika 3.10. Usporedba rezultata stupnja uklanjanja a) i količine vezanja iona cinka b), bez dodatka organske tvari.

Analizom navedenih rezultata može se zaključiti da dodatak organske tvari značajno smanjuje vezanje iona cinka i olova na zeolitu, a taj efekt je izraženiji s povećanjem sadržaja organske tvari. Kod vezanja cinkovih iona uočavaju se odstupanja od analognog ponašanja, a kod uzoraka s većim dodatkom organske tvari (25 i 50 mL otopine Humistar®) dolazi do inhibicije vezanja cinkovih iona na prirodnom zeolitu. Može se pretpostaviti da organska tvar sorbira metalne ione čime sprječava njihovo vezanje na zeolit i degradacijom organske tvari metalni ioni zaostaju u otopini u istoj koncentraciji kao i na samom početku eksperimenta. Iz tog razloga, za neke od uzoraka, je količina vezanog metalnog iona jednaka nuli. Drugo moguće tumačenje ovog efekta je i inhibicija izmjenjivih mjesta na površini zeolita uslijed dodatka organske tvari čime se onemogućava vezanje metalnih iona na zeolitnoj površini. [13,15]

4. ZAKLJUČAK

Nakon dobivenih rezultata može se zaključiti:

- Vežanje iona olova na zeolitu u suspenzijama bez dodatka organske tvari je značajno veće u odnosu na vežanje cinkovih iona što je u skladu s podacima u literaturi.
- Dodatak 10%-tne Humistar[®] otopine pokazuje promjenu količine vežanja i stupnja uklanjanja olova i cinka na prirodnom zeolitu. Stoga se odabir otopine Humistar[®] smatra odgovarajućim sredstvom za simulaciju organske tvari u ovakvim sustavima.
- Povećanjem sadržaja organske tvari se smanjuje količina vezanih iona cinka i olova na prirodnom zeolitu te se može zaključiti da organska tvar ima značajan utjecaj na učinkovitost zeolita u postupcima zaštite okoliša u realnim sustavima. Naime, organska tvar je prisutna u svim prirodnim sustavima, npr. otpadnim vodama, onečišćenom tlu, onečišćenim podzemnim vodama te se može očekivati i da je djelotvornost zeolita u ovakvim sustavima značajno manja u odnosu na laboratorijska istraživanja. Može se zaključiti da primjena zeolita u remedijaciji tla onečišćenog olovom i cinkom daje zadovoljavajuće rezultate kod nižeg sadržaja huminskih i fulvinskih kiselina u tlu. Za veće koncentracije organskih tvari primjena zeolita će zasigurno pokazati manji učinak.

5. POPIS KRATICA I SIMBOLA

Popis kratica:

AAS – atomska apsorpcijska spektrometrija

DNA – deoksiribonukleinska kiselina

EDTA – etilendiamintetraoctena kiselina

Popis simbola:

Z- matrica zeolita

I^{m+} - izmjenjivi kation

Me^{n+} - metalni ion valencije n

m - masa, g

c - množinska koncentracija, mol/L

c_0 - početna koncentracija, mol/L

c_e - konačna koncentracija, mol/L

M - molarna masa, g/L

V - volumen, L

V_0 - volumen uzorka otopine, mL

γ - masena koncentracija, mg/L

q - količina vezanog iona po jedinici mase zeolita, mmol/g

f - faktor otopine

α - stupanj uklanjanja, %

6. LITERATURA

- [1] *M. Thakare, H. Sarma, S. Datar, A. Roy, P. Pawar, K. Gupta, S. Pandit i R. Prasad*, Understanding the holistic approach to plant-microbe remediation technologies for removing heavy metals and radionuclides from soil. *Current Research in Biotechnol.* **3** (2021) 84.-98.
- [2] *N. Vukšić i M. Šperanda*, Raspodjela teških metala (Cd, Pb, Hg, As) i esencijalnih (Fe, Se) u šumskom tlu i biljnim zajednicama državnog otvorenog lovišta "Krndija II" XIV/23". *Šumarski list* **140** (2016) 147-153.
- [3] *C. Belviso*, Zeolite for Potential Toxic Metal Uptake from Contaminated Soil: A Brief Review. *Processes* **820** (2020) 1-16.
- [4] »URL:<https://forumhealthrochesterhills.com/condition/heavy-metal-toxicity>,« (13. 7. 2022.).
- [5] *V. Masindi i K. Muedi*, Heavy Metals: Environmental Contamination by Heavy Metals. *IntechOpen* (2018) 115-118.
- [6] *J. Peleadin, T. Bogdanović, T. Maurati i I. Kmetič*, Kemijska onečišćivala i njihovi ostaci u hrani životinjskog podrijetla. *Croatian Journal of Food Technol. Biotechnol. Nutrition* **12** (1-2) (2017) 19-29.
- [7] *Worchester A. W., O`Reilly W. T.*, Lead and Lead Alloys, Properties and Selection: Nonferrous Alloys and Special - Purpose Materials. *ASM Handbook*, **2** (1990).
- [8] »URL:<https://mineralauctions.com/items/native-lead-well-crystallized-12458>« (13. 7. 2023.).
- [9] *L. B. Kouassi' N'Guessan, K. M. Yao, M. Sangare, A. Trokourey i B. S. Metongo*, The mobility of the trace metals copper, zinc, lead, cobalt and nickel in tropical estuarine sediments Ebrie Lagoon, Cote d'Ivoire, *J Soils Sediments. J. Soils Sediments* **19** (2019) 1-16.

- [10] *D. Gluhic*, Humusne tvari i primjena huminske kiseline u poljoprivredi. Glasnik zaštite biljaka **40** (2017) 64-72.
- [11] »URL:<https://www.agrivi.com/blog/intensive-farming-vs-humus-in-soil/attachment/komponente-organske-tvari-tla-2/>«(30. 8. 2023.).
- [12] »URL: <https://agroexpert.hr/humistar/>« (13. 7. 2023.).
- [13] *G. Barančikova i J. Makovnikova*, The influence of humic acid quality on the sorption and mobility of heavy metals. Plant Soil Environ. **49** (2003) 565-571.
- [14] »URL:https://www.researchgate.net/figure/Structural-formula-of-a-humic-acid-taken-from-Stevenson-1982_fig1_237104383« (2.9.2023.).
- [15] *M. A. Islam , D. W. Morton, B. B. Johnson i M. J. Angove*, Adsorption of humic and fulvic acids onto a range of adsorbents in aqueous systems, and their effect on the adsorption of other species: A review. Sep. Purif. Technol. **247** (2020) 1-19.
- [16] »URL: www.manicbotanix.com« (11.9.2023.).
- [17] *I. Rodriguez-Iznaga, A. Gomez, G. Rodriguez-Fuentes, A. Benitez-Aguilar i J. Serrano-Ballan*, Natural clinoptilolite as an exchanger of Ni²⁺ and NH⁴⁺ ions under hydrothermal conditions and high ammonia concentration, Microporous Mesoporous Mater. **53** (2021) 71-80.
- [18] *G. Kirov, L. Dimova i T. Stanimirova*, Gallery character of porous space and local extra-framework configurations in the HEU-type, Microporous Mesoporous Mater. **82** (2020) 28-30.
- [19] *C. Baerlocher, L. B. McCusker i D. H. Olson*, Atlas of zeolite framework types, Elsevier (2007) pp 156.
- [20] *E. Johan, T. Yamada, M. Wazingwa Munthali, P. Kabwadza-Corner, H. Aono i N. Matsue*, Natural zeolites as potential materials for decontamination of radioactive cesium. Procedia Environ. Sci. **28** (2015) 52-56.
- [21] *N. Vukojević Medvidović, I. Nuić, M. Ugrina i M. Trgo*, Evaluation of Natural Zeolite as a Material for Permeable Reactive Barrier for Remediation of Zinc-

- Contaminated Groundwater Based on Column Study. *Water Air Soil Poll.* **229** (2018) 1-14.
- [22] *W. Budianta*, Laboratory study on the use of natural zeolite from Gunungkidul, Indonesia for Cu, Pb, Zn and Cd immobilization in soil. *Web of Confer.* **200** (2020).
- [23] *E. A. Bocharnikova, V. P. Shabayev, V. E. Ostroumov i D. V. Demin*, »Natural zeolites: prospects for heavy metal polluted soil remediation. *IOP Conf. Ser.: Mater. Sci. Eng.* **921** (2020) 1-6.
- [24] *M. Trgo, J. Perić i N. Vukojević Medvidović*, A comparative study of ion exchange kinetics in zinc/lead - modified zeolite-clinoptilolite systems. *J. Hazardous Mater.* **B138** (2006) 938-945.
- [25] *R. Noble i P. Terry*, Adsorption. u *Principles of Chemical Separations with Environ. Applications* (2004) 182-213.
- [26] *R. D. Beaty i J. D. Kerber*, *Concepts, Instrumentation and Techniques in Atomic Absorption Spechtrophotometry*, USA, Norwalk, 1993.