

# Vezivanje mangana na prirodni i Fe(III)-modificirani zeolit - utjecaj početne pH vrijednosti otopine

---

**Tomić, Lorena**

**Undergraduate thesis / Završni rad**

**2016**

*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:167:106608>

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

*Download date / Datum preuzimanja:* **2024-11-04**

*Repository / Repozitorij:*

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



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

**VEZIVANJE MANGANA NA PRIRODNI I Fe(III)-MODIFICIRANI  
ZEOLIT - UTJECAJ POČETNE pH VRIJEDNOSTI OTOPINE**

**ZAVRŠNI RAD**

**LORENA TOMIĆ**

**Matični broj: 1049**

**Split, rujan 2016.**



**SVEUČILIŠTE U SPLITU  
KEMIJSKO-TEHNOLOŠKI FAKULTET**

**PREDDIPLOMSKI STUDIJ KEMIJSKE TEHNOLOGIJE  
KEMIJSKO INŽENJERSTVO**

**VEZIVANJE MANGANA NA PRIRODNI I Fe(III)-MODIFICIRANI  
ZEOLIT - UTJECAJ POČETNE pH VRIJEDNOSTI OTOPINE**

**ZAVRŠNI RAD**

**LORENA TOMIĆ**

**Matični broj: 1049**

**Split, rujan 2016.**

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

**UNDERGRADUATE STUDY OF CHEMICAL TECHNOLOGY  
CHEMICAL ENGINEERING**

**SORPTION OF MANGANESE ON NATURAL AND Fe(III)-  
MODIFIED ZEOLITE – INFLUENCE OF INITIAL pH VALUE OF  
THE SOLUTION**

**BACHELOR THESIS**

**LORENA TOMIĆ**

**Parent number: 1049**

**Split, September 2016**

Sveučilište u Splitu

Kemijsko-tehnološki fakultet u Splitu

Studij: Preddiplomski studij Kemijske tehnologije

**Znanstveno područje:** Tehničke znanosti

**Znanstveno polje:** Kemijsko inženjerstvo

**Tema rada** je prihvaćena na 4. sjednici Fakultetskog vijeća Kemijsko-tehnološkog fakulteta od 09.12.2015.

**Mentor:** Dr. sc. Marin Ugrina, znanstveni suradnik

**Pomoć pri izradi:** Dr. sc. Marin Ugrina, znanstveni suradnik

**VEZIVANJE MANGANA NA PRIRODNI I Fe(III)-MODIFICIRANI ZEOLIT – UTJECAJ  
POČETNE pH VRIJEDNOSTI OTOPINE**

Lorena Tomić, 1049

**Sažetak**

U radu je ispitan utjecaj početne pH vrijednosti otopine u rasponu  $pH_0=2,52-8,15$  na vezivanje mangana na prirodni (PZ) i Fe(III)-modificirani zeolit (FeZ) iz otopine početne koncentracije,  $c_0(\text{Mn})=4,680$  mmol/L. Nakon uspostave ravnoteže, u filtratu su određene ravnotežne koncentracije mangana u otopini i ravnotežni  $pH_e$ . Iz eksperimentalnih rezultata izračunata je količina vezanog mangana po gramu zeolita,  $q_e$  i stupanj vezivanja,  $\alpha$ . Rezultati ukazuju da količina vezanog mangana,  $q_e$  i stupanj vezivanja,  $\alpha$  rastu s porastom  $pH_0$  vrijednosti otopine. Maksimalna količina vezanog mangana u iznosu 0,040 mmol Mn/g PZ je u području  $6,10 < pH < 8,15$ , odnosno 0,210 mmol Mn/g FeZ u području  $4,01 < pH < 8,15$ . Navedeni raspon pH predstavlja optimalno pH područje za vezivanje mangana na zeolitne uzorke.

**Ključne riječi:** mangan, prirodni zeolit, Fe(III)-modificirani zeolit, sorpcija, pH

**Rad sadrži:** 39 stranica, 12 slika, 5 tablica, 29 literaturnih referenci

**Jezik izvornika:** hrvatski

**Sastav Povjerenstva za obranu:**

1. Izv. prof. dr. sc. Ladislav Vrsalović - predsjednik
2. Doc. dr. sc. Damir Barbir - član
3. Dr. sc. Marin Ugrina - član-mentor

**Datum obrane:** 27. rujan 2016.

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

## BASIC DOCUMENTATION CARD

## BACHELOR THESIS

**University of Split**

**Faculty of Chemistry and Technology Split**

Study: Undergraduate Study of Chemical Technology

**Scientific area:** Tehnical Sciences

**Scientific field:** Chemical Engineering

**Thesis subject** was approved by Faculty Council of Faculty of Chemistry and Technology session no. 4 from 9 December 2015

**Mentor:** PhD Marin Ugrina, Research Associate

**Technical assistance:** PhD Marin Ugrina, Research Associate

### **SORPTION OF MANGANESE ON NATURAL AND Fe(III)-MODIFIED ZEOLITE – INFLUENCE OF INITIAL pH VALUE OF THE SOLUTION**

Lorena Tomić, 1049

#### **Abstract**

This paper investigate the influence of the initial pH of the solution in range  $pH_0=2.52-8.15$  on manganese removal onto natural (PZ) and Fe(III)-modified zeolite (FeZ) from the solution of the initial concentration,  $c_0(\text{Mn})=4.680$  mmol/l. After equilibration, the concentrations of manganese as well as equilibrium  $pH_e$  in supernatants are determined. From the experimental results the amount of sorbed manganese per gram of zeolite,  $q_e$  and the sorption degree,  $\alpha$  are calculated. Results indicate that the  $q_e$  and  $\alpha$  increase with increasing the solution pH. The maximum amount of sorbed manganese was 0.040 mmol Mn/g PZ in the range of  $6.10 < pH < 8.15$ , and 0.210 mmol Mn/g FeZ in the range of  $4.01 < pH < 8.15$ . The specified pH range is an optimum pH range for the sorption of manganese onto zeolite samples.

**Keywords:** manganese, natural zeolite, Fe(III)-modified zeolite sorption, pH

**Thesis contains:** 39 pages, 12 figures, 5 tables, 29 references

**Original in:** Croatian

**Defence committee:**

1. PhD Ladislav Vrsalović, Associate professor - chair person
2. PhD Damir Barbir, Assistant professor - chair person
3. PhD Marin Ugrina, Research Associate - supervisor

**Defence date:** September 27 2016

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





*Završni rad je izrađen u Zavodu za inženjerstvo okoliša, Kemijsko-tehnološkog fakulteta u Splitu pod mentorstvom dr. sc. Marina Ugrine, poslijedoktoranda u razdoblju od ožujka do lipnja 2016. godine.*

*Izvedba rada financirana je sredstvima projekta HRZZ - NAZELLT IP-11-2013-4981.*

## **ZAHVALA**

*Zahvaljujem se mentoru dr. sc. Marinu Ugrini na predloženoj temi, uloženom trudu, savjetima i stručnoj pomoći tijekom izrade završnog rada.*

*Također se zahvaljujem svojoj obitelji, a posebno Franku i Andrei na potpori, razumijevanju i pomoći koju su mi pružili tijekom cijelog studiranja.*

## ZADATAK ZAVRŠNOG RADA

- Pripremiti uzorak prirodnog zeolita veličine čestica 0,6-0,8 mm mljevenjem i prosijavanjem. Provesti postupak kemijske modifikacije prirodnog zeolita.
- Pripremiti vodenu otopine mangana početne koncentracije 4,680 mmol Mn/L otapanjem soli  $\text{Mn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  u ultračistoj vodi. Odrediti početnu koncentraciju otopine metodom ionske kromatografije. Pripravljenu otopinu podijeliti u sedam dijelova te podesiti početni  $\text{pH}_0$  u rasponu  $\text{pH}=2,52-8,15$  dodatkom 0,1 mol/L  $\text{HNO}_3$  ili 0,1 mol/L  $\text{KOH}$ .
- Provesti proces vezivanja mangana na prirodni i Fe(III)-modificirani zeolit šaržnim postupkom. U odabranim vremenskim intervalima u vremenu od 0-2880 min izmjeriti pH suspenzija. Nakon uspostave ravnoteže odrediti ravnotežne koncentracije mangana u otopini metodom ionske kromatografije.
- Iz eksperimentalnih rezultata izračunati količinu vezanog mangana po gramu zeolita,  $q_e$  i stupanj vezivanja,  $\alpha$ . Odrediti optimalnu pH vrijednost otopine za proces vezivanja mangana na prirodni i Fe(III)-modificirani zeolit.

## SAŽETAK

U radu je ispitan utjecaj početne pH vrijednosti otopine u rasponu  $pH_0=2,52-8,15$  na vezivanje mangana na prirodni (PZ) i Fe(III)-modificirani zeolit (FeZ) iz otopine početne koncentracije,  $c_0(\text{Mn})=4,680$  mmol/L. Nakon uspostave ravnoteže, u filtratu su određene ravnotežne koncentracije mangana u otopini i ravnotežni  $pH_e$ . Iz eksperimentalnih rezultata izračunata je količina vezanog mangana po gramu zeolita,  $q_e$  i stupanj vezivanja,  $\alpha$ . Rezultati ukazuju da količina vezanog mangana,  $q_e$  i stupanj vezivanja,  $\alpha$  rastu s porastom  $pH_0$  vrijednosti otopine. Maksimalna količina vezanog mangana u iznosu 0,040 mmol Mn/g PZ je u području  $6,10 < pH < 8,15$ , odnosno 0,210 mmol Mn/g FeZ u području  $4,01 < pH < 8,15$ . Navedeni raspon pH predstavlja optimalno pH područje za vezivanje mangana na zeolitne uzorke.

**Ključne riječi:** mangan, prirodni zeolit, Fe(III)-modificirani zeolit, sorpcija, pH

## **SUMMARY**

This paper investigate the influence of the initial pH of the solution in range  $\text{pH}_0=2.52-8.15$  on manganese removal onto natural (PZ) and Fe(III)-modified zeolite (FeZ) from the solution of the initial concentration,  $c_0(\text{Mn})=4.680$  mmol/l. After equilibration, the concentrations of manganese as well as equilibrium  $\text{pH}_e$  in supernatants are determined. From the experimental results the amount of sorbed manganese per gram of zeolite,  $q_e$  and the sorption degree,  $\alpha$  are calculated. Results indicate that the  $q_e$  and  $\alpha$  increase with increasing the solution pH. The maximum amount of sorbed manganese was 0.040 mmol Mn/g PZ in the range of  $6.10 < \text{pH} < 8.15$ , and 0.210 mmol Mn/g FeZ in the range of  $4.01 < \text{pH} < 8.15$ . The specified pH range is an optimum pH range for the sorption of manganese onto zeolite samples.

**Keywords:** manganese, natural zeolite, Fe(III)-modified zeolite sorption, pH

<b>SADRŽAJ</b>	Str
<b>UVOD</b> .....	1
<b>1. OPĆI DIO</b> .....	2
<b>1.1. Teški metali</b> .....	3
<b>1.2. Mangan</b> .....	4
1.2.1. Onečišćenje okoliša manganom.....	5
1.2.1.1. <i>Mangan u prirodnim i podzemnim vodama</i> .....	5
1.2.2. Utjecaj mangana na ljudsko zdravlje.....	6
<b>1.3. Remedijacija podzemnih voda primjenom permeabilne reaktivne barijere</b> .....	7
1.3.1. Metode remedijacije podzemnih voda.....	8
1.3.1.1. <i>„In situ“ metoda remedijacije podzemnih voda primjenom permeabilne reaktivne barijere</i> .....	8
<b>1.4. Zeoliti</b> .....	11
1.4.1. Struktura zeolita.....	12
1.4.2. Ionoizmjenjivačka svojstva zeolita.....	13
1.4.3. Modifikacija zeolita.....	14
<b>2. EKSPERIMENTALNI DIO</b> .....	17
<b>2.1. Priprava uzoraka zeolita</b> .....	18
2.1.1. Priprava uzorka prirodnog zeolita.....	18
2.1.2. Priprava uzorka Fe(III)-modificiranog zeolita.....	18
<b>2.2. Priprava vodenih otopina mangana</b> .....	19
2.2.1. Određivanje koncentracije mangana metodom ionske kromatografije.....	20
2.2.2. Priprema vodenih otopina mangana različitih početnih pH <sub>0</sub> vrijednosti.....	20
<b>2.3. Vezivanje mangana iz vodenih otopina različitih početnih pH<sub>0</sub> vrijednosti na prirodni i Fe(III)-modificirani zeolit</b> .....	21
<b>3. REZULTATI</b> .....	22
<b>4. RASPRAVA</b> .....	26
<b>4.1. Analiza rezultata ispitivanja utjecaja pH otopine na ravnotežu vezivanja mangana na prirodni i Fe(III)- modificirani zeolit</b> .....	26

4.1.1. Praćenje pH suspenzija tijekom vezivanja mangana na prirodni i Fe(III)-modificirani zeolit.....	27
4.1.2. Praćenje koncentracija mangana u ravnoteži.....	29
<b>5. ZAKLJUČAK.....</b>	<b>34</b>
<b>6. LITERATURA.....</b>	<b>37</b>

## UVOD

Voda je najrasprostranjenija tekućina na Zemlji i najvažnije polarno otapalo koje otapa razne kapljevine, krute čestice i plinove. Voda je sastojak živih bića i prijeko je potrebna za život svih živih organizama. Osim za piće i hranu voda se koristi i za navodnjavanje poljoprivrednog zemljišta te u raznim tehnološkim procesima.

Neprocjenjiv je i nezamjenjiv prirodni resurs ograničenih količina. Karakteristična po tome što neprestano u prirodi kruži i jednom iskorištena voda postaje otpadna voda koja u sebi ima otopljene tvari organskog i anorganskog porijekla, koje imaju štetan i toksičan utjecaj na živi svijet. Među njima su posebno opasne topljive specije teških metala koje nisu biorazgradljive te pokazuju sklonost nakupljanja u živim organizmima i tako izazivaju mnoge bolesti. Stoga je otpadnu vodu prije samog ispuštanja u okoliš potrebno pročistiti nizom postupaka za pročišćavanje koji će omogućiti njenu ponovnu uporabu.

Zakonski propisi za ispušt obrađenih industrijskih otpadnih voda propisuju sve niže maksimalno dopuštene koncentracije. Visoke koncentracije teških metala iz otpadnih voda uklanjaju se najčešće postupcima kemijskog taloženja i oksidacije i/ili redukcije, dok se niske koncentracije uklanjaju adsorpcijom, ionskom izmjenom i raznim membranskim postupcima (ultrafiltracija, elektrodijaliza, reverzna osmoza) odnosno metodama trećeg stupnja obrade otpadnih voda. Znanstvena istraživanja su usmjerena ka pronalaženju rješenja kojima bi postupci trećeg stupnja obrade bili ekonomski isplativi i ekološki prihvatljivi. Jedno od rješenja je primjena prirodnih zeolita koji zbog svojih izvrsnih fizikalno-kemijskih svojstava, široke rasprostranjenosti, lake dostupnosti i niske cijene čine ionsku izmjenu i adsorpciju prihvatljivijim metodama u obradi otpadnih voda. Novija istraživanja su usmjerena na modifikaciju zeolitne površine čime im se povećavaju adsorpcijska i ionoizmjenjivačka svojstva i pronalaze novi načini njihove primjene.

U ovom radu ispitan je utjecaj početne vrijednosti  $pH_0$  otopine na vezivanje mangana na prirodni i Fe(III)-modificirani zeolit.



## **1. OPĆI DIO**

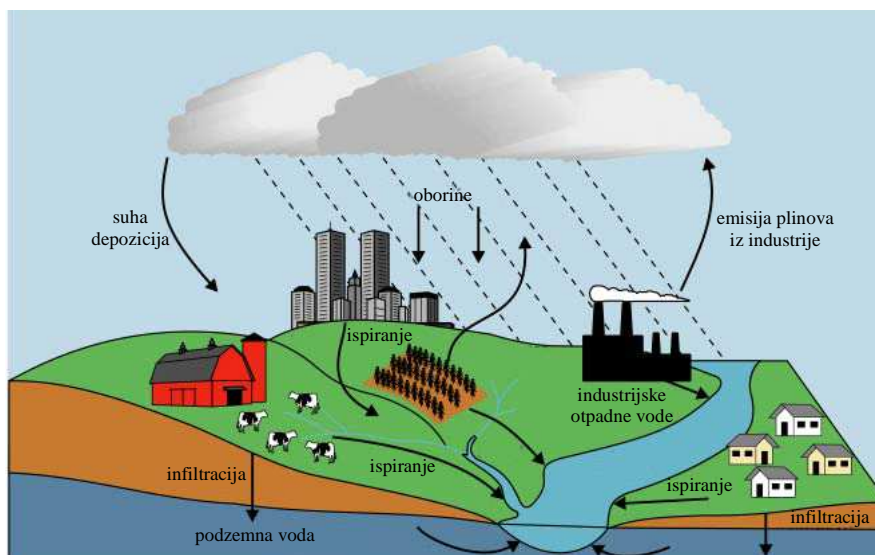
## 1.1. Teški metali

Teški metali su elementi atomske težine između 63,5 i 200,6 g/cm<sup>3</sup>, relativne gustoće veće od 4 g/cm<sup>3</sup>, a obuhvaćaju Cd, Cu, Co, Mo, Cr, Hg, Zn, Mn, As, Se, Pb i Fe.<sup>1</sup> Pojedini teški metali poput kobalta, bakra, mangana, molibdena i cinka nužni su za normalno funkcioniranje organizma, dok su živa, olovo i kadmij vrlo toksični. Izvori teških metala mogu biti prirodnog i antropogenog porijekla. Prirodni izvori su najčešće geokemijskog postanka: stijene, rastaljeni ostatci goruće magme i plinovi koji izlaze tijekom vulkanskih erupcija, što je prikazano na slici 1.1.<sup>2</sup>



**Slika 1.1.** Prirodni izvori teških metala nastali erupcijom vulkana.<sup>3</sup>

Antropogeni izvori teških metala uzrokovani su ljudskim aktivnostima. Metalurška industrija i rudarstvo, industrija boja i lakova, industrija prerade plastike, tekstilna industrija, industrija obrade drva i proizvodnje papira kao i sagorijevanje fosilnih goriva u termoelekttranama, glavni su antropogeni izvori. Ostali izvori uključuju zbrinjavanje i spaljivanje otpada kao i onečišćenje iz prometa. Na slici 1.2 prikazani su antropogeni izvori onečišćenja okoliša teškim metalima.<sup>4</sup>



**Slika 1.2.** Antropogeni izvori onečišćenja okoliša teškim metalima.<sup>5</sup>

## 1.2. Mangan

Mangan, Mn, *lat. manganum*, kemijski je element s atomskim brojem 25 i relativnom atomskom masom 54,9380. Mangan kao sastavni dio minerala pojavljuje se u oksidacijskom stanju +2, +3 i +4, ali je najčešće zastupljen u oksidacijskom stanju +2. U prirodi se nalazi samo u spojevima, od kojih su za gospodarstvo najvažniji oksidi, karbonati i silikati.<sup>6</sup>

Elementarni mangan je sivobijel, tvrd i vrlo krto metal. Po svojstvima je sličan željezu, ali je od njega tvrdi i znatno krutiji. Elektronegativnost mu je mala, pa se lako otapa uz razvijanje vodika i stvaranje dvovalentnog iona u razrijeđenim kiselinama koje ne djeluju oksidirajuće. Na zraku površinski sloj oksidira u smeđu prevlaku, a u hladnoj vodi sporo razvija vodik. Najvažniji minerali mangana su piroluzit (suri kamen) sivo-crne boje i slabog metalnog sjaja te psilomelan, djelomično hidratizirani piroluzit. Ovi minerali služe za dobivanje elementarnog mangana koji ima široku primjenu u kemijskoj industriji. Na slici 1.3 prikazan je mangan u elementarnom stanju.<sup>6</sup>



**Slika 1.3.** Mangan u elementarnom stanju.<sup>7</sup>

### **1.2.1. Onečišćenje okoliša manganom**

Od svih teških metala, osim željeza, mangan je najviše zastupljen u prirodi, a po količini u Zemljinoj kori, nalazi se na dvanaestom mjestu s udjelom od 0,095%. Raširen je u obliku spojeva, a od ostalih mineralnih resursa koji se nalaze u morskom dnu, najveću vrijednost ima mangan koji se naveliko eksploatira. U malim količinama ima ga u sastavu biljnih i životinjskih stanica. Nalazi se u elementarnom stanju u meteoritima. Prirodni izvori mangana u tlu posljedica su erozije stijena bogatih manganom. Apsorpcijom ulazi u biljke te dalje u prehrambeni lanac. Najvažniji prirodni izvor mangana u atmosferi posljedica je eolske erozije tla. Mangan dospijeva u vodene sustave uglavnom erozijom stijena i tla, rudarenjem, odlaganjem industrijskog otpada, itd.<sup>8,9</sup>

#### **1.2.1.1. Mangan u prirodnim i podzemnim vodama**

Pitke vode su bistre i potpuno prozirne, bez okusa, boje i mirisa te pH vrijednosti od 6,5 do 8,5. Voda za piće dobiva se obradom vode u prirodi (rijeke, jezera) primjenom niza fizikalno-kemijskih postupaka u postrojenjima za pripremu vode za piće. Uobičajeni postupak pripreme sadrži sljedeće metode:<sup>10</sup>

- Koagulacija
- Sedimentacija
- Filtracija
- Kontrola pH vrijednosti
- Dezinfekcija

Veliki problem predstavljaju podzemne vode koje često sadrže teške metale koji su sastavni dio stijena, a jedini su izvor vode za piće. U prirodnim vodama mangan egzistira kao  $Mn^{2+}$ , a najčešće se nalazi u vodama koje sadrže i željezo.<sup>11</sup>

Podzemne vode često sadrže povećane koncentracije željeza i mangana, a njihovo uklanjanje se provodi postupkom oksidacije i kemijskog taloženja. Ta dva elementa se u podzemnim vodama uglavnom nalaze u svojoj reduciranoj formi, kao  $Fe^{2+}$  i  $Mn^{2+}$  ioni. Povećane koncentracije ovih iona u vodi su nepoželjne jer uzrokuju obojenost vode, organoleptičke smetnje i rast bakterija koji formiraju želatinozne taloge. Koncentracija mangana u vodi koja je veća od 0,5 mg/L mijenja organoleptička svojstva vode te ga je potrebno ukloniti postupkom demanganizacije, oksidacijom s kisikom iz zraka prema reakciji (1-1):



Da bi uklanjanje mangana iz vode kemijskim taloženjem bilo učinkovito, pH vrijednost mora biti iznad 9. Dodatkom natrijevog hidroksida ili kalcijevog oksida (vapna) postiže se tražena pH vrijednost.<sup>13</sup>

Osim kemijske oksidacije zrakom i kemijskog taloženja moguće je provesti i biološku oksidaciju mangana. Biološka oksidacija je pogodnija od kemijske koja je spora i zahtjeva povećane pH vrijednosti. Biološka oksidacija se provodi pomoću mikroorganizama uglavnom iz skupine Siderocapsa koji oksidiraju željezo i mangan.<sup>12,13,14</sup>

### 1.2.2. Utjecaj mangana na ljudsko zdravlje

Mangan je mineral koji se nalazi u ljudskom tijelu, esencijalan je u malim količinama jer sudjeluje u brojnim procesima u organizmu, a velike količine su izrazito otrovne. Može aktivirati enzimske procese kao što su oksidacijska fosforilacija, aktivacija enzima arginaze, enolaze i peroksidaze, a uključen je u sintezu kolesterola te u strukturu nukleinskih kiselina. Zaslužan je za bolju strukturu kostiju, a o njemu ovisi apsorpcija kalcija, izgradnja vezivnog tkiva, pravilan rad tiroidne žlijezde, lučenje spolnih hormona, regulacija razine šećera u krvi te metabolizam masti i ugljikohidrata. Vrlo je važan i za normalno funkcioniranje mozga i živčanog sustava. Mangan je antioksidans koji u tijelu traga za slobodnim radikalima, a potom neutralizira štetnosti

nastale njihovim djelovanjem. Manjak mangana može dovesti do povišenog krvnog tlaka i kolesterola, bolesti srca, grčenja mišića, loše kvalitete kostiju, pogoršanog vida i gubitka pamćenja.<sup>6,15</sup>

Prosječna količina u tijelu čovjeka iznosi 10 miligrama, a nikako ne bi trebala prelaziti 20 miligrama. U ljudskoj prehrani dnevni unos mangana trebao bi biti između 2,5 i 5 miligrama za osobe starije od 11 godina. Namirnice bogate manganom su: avokado, sjemenke, alge, suho grožđe, ananas, špinat, naranča, maline, zeleno lisnato povrće, a osobito kava te tamni i zeleni čaj. U organizmu se taloži u bubrezima, pankreasu, jetrima i što je najvažnije, kostima.<sup>6, 15</sup>

### **1.3. Remedijacija podzemnih voda primjenom permeabilne reaktivne barijere**

Problematika onečišćenja podzemnih voda i njihova remedijacija (vraćanje u prvobitno stanje), javlja se kao sastavni dio problematike zaštite okoliša.<sup>16</sup>

Najveće promjene kakvoće podzemne vode uzrokuju sljedeći čimbenici:<sup>10</sup>

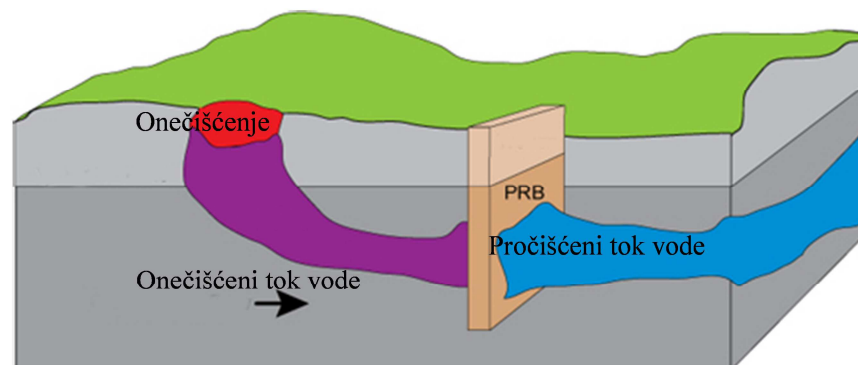
- Intenzivan razvoj industrije praćen nastajanjem velikih količina otpadnih voda, neuređena odlagališta otpada i njihovi plinoviti produkti
- Primjena umjetnih gnojiva u poljoprivredi koja dovode do porasta dušika, amonijaka, sulfata, klorida, mangana i drugih teških metala u podzemnim vodama
- Nekontrolirano ispuštanje fenola i detergenata
- Indirektno onečišćavanje podzemnih voda preko atmosfere. Mnoge plinovite tvari reagiraju s vlagom u atmosferi i stvaraju nove štetne tvari koje oborinama dospjevaju na tlo te infiltracijom u podzemnu vodu
- Nekontrolirano ispuštanje nepročišćenih otpadnih voda
- Onečišćavanje podzemnih voda neposredno u industrijskim zonama.

### 1.3.1. Metode remedijacije podzemnih voda

Metode remedijacije podzemnih voda mogu se izvoditi na samom mjestu onečišćenja, a u stručnoj praksi su poznate kao „*in situ*“ metode. S druge strane, crpljenje podzemnih voda i njihovo prenošenje na bliža ili udaljenija mjesta od samog mjesta onečišćenja gdje se vrši remedijacijski tretman, podrazumijeva primjenu „*ex situ*“ metoda. U praksi se češće primjenjuju „*in situ*“ metode jer su jednostavnije za izvedbu i ekonomski su isplativije.<sup>16</sup>

#### 1.3.1.1. „*In situ*“ metoda remedijacije podzemnih voda primjenom permeabilne reaktivne barijere

Permeabilna reaktivna barijera (PRB) postavlja se ispod površine terena, okomito na smjer protjecanja vode, sa ciljem spriječavanja onečišćenja ili uklanjanja onečišćenja iz podzemne vode (Slika 1.4.).



**Slika 1.4.** Izvedba permeabilne reaktivne barijere.<sup>17</sup>

Barijera je vodopropusna, što znači se puni materijalom koji omogućava podzemnoj vodi da protječe kroz nju. Aktivni materijal u barijeri sadrži odgovarajuće agense koji zadržavaju štetne tvari ili ih svojim djelovanjem transformiraju i razgrađuju u manje štetne. Izbor materijala kojim se PRB puni ovisi o tipu onečišćenja koji se tretira, a proces se odvija kroz različite biokemijske i kemijske procese.<sup>16</sup>

Osnovni kemijski procesi su:

- Sorpcija
- Taloženje
- Degradacija

Izbor materijala ovisi o vrsti onečišćenja i o učinku koji se želi postići:<sup>16</sup>

- Sorpcija ili vezivanje onečišćujućih tvari postiže se primjenom sorbenata poput zeolita i ugljena
- Taloženjem, onečišćujuće tvari zaostaju u obliku taloga u barijeri u koju ne ulazi sastav podzemne vode
- Degradacija tj. transformacija štetnih tvari u manje štetne tvari primjenom mikroorganizama koji razgrađuju opasne kemikalije.

### ***Izvedbe permeabilne reaktivne barijere***

U praksi se koriste dvije osnovne vrste barijera:

- Neprekidne
- Barijere tipa „lijevak i vrata“

Neprekidna barijera ima relativno mali utjecaj na prirodne uvjete toka podzemne vode. Voda prolazi kroz barijeru prirodnom brzinom pod utjecajem gravitacije. Najjednostavnije izvedbe su iskopani rovovi napunjeni s aktivnim materijalom. Idealna neprekidna barijera se zbog sigurnosti, izgrađuje do dubine koja premašuje vertikalnu i horizontalnu dimenziju onečišćujuće tvari, a cijelom dubinom je ispunjena aktivnim materijalom. Također je poželjno da neprekidna barijera dopire i do nepropusne podloge, kako bi se spriječilo kretanje onečišćujuće tvari ispod barijere.<sup>10,16</sup>

Barijera tipa „lijevak i vrata“ funkcionira tako što slabo propusni ili nepropusni zidovi lijevka usmjeravaju onečišćenu podzemnu vodu prema permeabilnoj tretmanskoj zoni ili vratima. Lijevak se radi od složenih nepropusnih materijala koji se postavljaju do nepropusne podloge, kako bi se spriječilo prodiranje i kretanje štetne tvari ispod i oko vrata. Površina poprečnog presjeka vrata je mnogo manja od površine poprečnog presjeka lijevka te je time i brzina podzemnih voda u području vrata mnogo veća. Propusnost aktivnog materijala u zoni vrata mora biti jednaka ili veća od one u području vodonosnog sloja poroznih stijena, kako bi se smanjilo ograničenje toka. Također, treba osigurati dovoljan kontakt ili vrijeme zadržavanja onečišćujuće tvari s aktivnim materijalom.<sup>10,16</sup>



### ***Primjenjivost metode***

Potencijalne prednosti permeabilne reaktivne barijere, u odnosu na druge *in situ* metode su:<sup>16</sup>

- smanjena potreba za utroškom energije, radnom snagom i ukupnim ulaganjem u dužem vremenskom periodu, bez obzira na pasivnost rada barijere
- nema potrebe za postavljanjem različitih objekata i radnih jedinica iznad površine, što omogućuje korištenje površine iznad barijere za druge namjene
- relativno jeftini i lako dostupni materijali koji se koriste kao aktivni mediji
- sposobnost tretiranja različitih vrsta onečišćenja
- ekonomičnost i brzina procesa u odnosu na mnoge druge „*in situ*“ metode

Potencijalna ograničenja permeabilne reaktivne barijere, u odnosu na druge metode su:<sup>16</sup>

- aktivni materijal u barijeri s vremenom može izgubiti svoj kapacitet, što zahtijeva njegovu zamjenu u cijelosti, ili u pojedinim djelovima
- sustav zahtijeva stalnu kontrolu pH. Porast pH unutar barijere smanjuje brzinu reakcije i može smanjiti efikasnost rada barijere
- dubina i duljina barijere
- naknadne modifikacije i izmjene, ako su neophodne, teške su i skupe za izvođenje
- biološka aktivnost može ograničiti propustljivost barijere
- raspoloživi barijerni materijali mogu biti inertni prema pojedinim vrstama onečišćenja podzemnih voda

Uz pažljivo projektiranje i poznavanje hidrogeoloških svojstava područja gdje bi se primjenjivala ova metoda, potencijalna ograničenja mogu se znatno umanjiti. Korištenje PRB može se povećati i primjenom jeftinih i lako dostupnih materijala kao što su zeoliti.<sup>16</sup>

## 1.5. Zeoliti

Zeoliti su alumosilikatna skupina minerala nastala hidrotermalnom transformacijom vulkanskog stakla, hlađenjem lave u morskoj vodi, pri čemu se formira alumosilikatna lava. To su silicijem bogati minerali koji se nalaze u velikim količinama u prirodi, posebno u vulkanskim sedimentima stijena, slanim alkalnim jezerima, dubokim morskim sedimentima, a široko su rasprostranjeni po cijelom svijetu.<sup>18</sup>

Prvi prirodni zeolitni mineral stilbit otkrio je švedski mineralog Freiherr Axel Fredrick Cronstedt 1756. godine, koji je primjetio da mineral, pri zagrijavanju gubi vodu i nazvao ga zeolit (grč. *zeo lithos* - kamenje koje vrije). U prirodi je pronađeno oko 50 vrsta zeolitnih minerala, od toga ih šest ima u znatnim količinama u sedimentnim naslagama, a to su kabazit, klinoptilolit, mordenit, erionit, hojlandit i filipsit (Slika 1.5).<sup>18</sup>

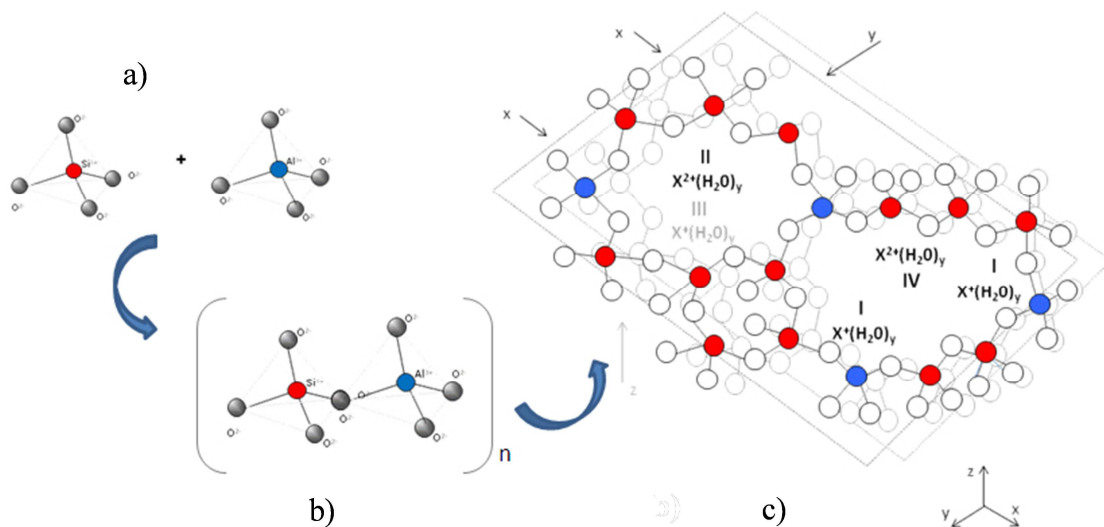


**Slika 1.5.** Najzastupljeniji minerali prirodnih zeolita.<sup>19,20,21,22,23</sup>

Među njima, klinoptilolit je najrasprostranjeniji i najviše korišten prirodni zeolit u svijetu, a pronalazi se uglavnom u sedimentnim stijenama vulkanskog porijekla. Karakteristične, klinoptiolitom bogate stijene sadrže 60-90% klinoptiolita uz feldspate, gline i kvarc kao glavne mineralne nečistoće. Glavna nalazišta klinoptiolitom bogatih stijena protežu se po cijelom svijetu, a posebno u istočnoj Europi.<sup>18</sup>

### 1.4.1. Struktura zeolita

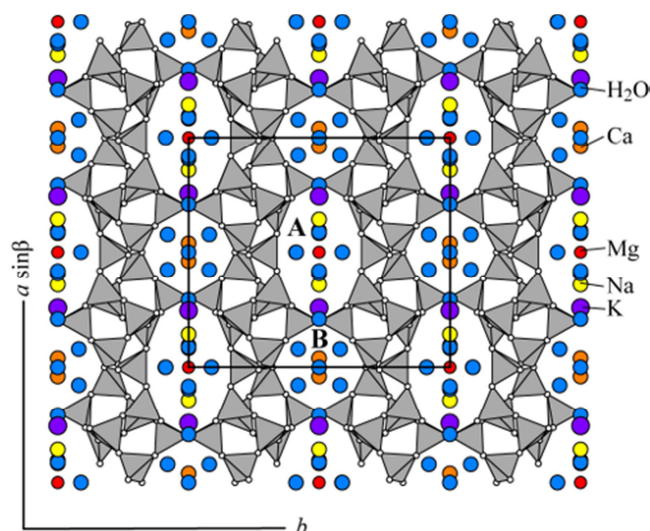
Zeoliti su prirodne ili sintetske hidratizirane alumosilikatne, mikroporozne kristalične čvrste tvari jedinstvene prostorno-mrežne strukture sastavljene od  $\text{SiO}_4$  i  $\text{AlO}_4$  tetraedara spojenih preko zajedničkih atoma kisika. Povezivanjem tetraedara, primarnih strukturnih jedinica nastaju dvodimenzionalne i trodimenzionalne sekundarne strukturne jedinice čijom kombinacijom nastaju trodimenzionalne prostorno mrežaste strukture, s točno definiranim dimenzijama šupljina i kanala, karakteristične za zeolite. Na slici 1.6. prikazano je povezivanje strukturnih jedinica zeolita.<sup>18</sup>



**Slika 1.6.** Model povezivanja strukturnih jedinica zeolita: a) primarne strukturne jedinice, b) sekundarne strukturne jedinice i c) prostorna struktura zeolita.<sup>24</sup>

Struktura zeolita razlikuje se od ostalih alumosilikata i drugih kristalnih materijala u postojanju strukturnih šupljina međusobno povezanih kanalima određenog oblika i veličine. Raspodjela, oblik i veličina pora, šupljina i kanala kao i njihovi međusobni odnosi su konstantni i točno definirani kao strukturni parametri određenog tipa zeolita.<sup>13</sup>

Na slici 1.7 je prikazana prostorna struktura klinoptilolita koja se sastoji od tri vrste kanala, dva u istoj ravnini, a treći ih okomito presijeca.

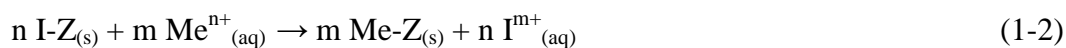


**Slika 1.7.** Prostorna struktura klinoptilolita sa smještajem izmjenjivih kationa.<sup>25</sup>

Kristalna rešetka zeolita ima negativan naboj zbog izomorfne zamjene četverovalentnog silicija s trovalentnim aluminijem. Zbog neutralizacije negativnog naboja u  $(\text{AlO}_4)^{5-}$  tetraedru, u strukturu rešetku zeolita, unutar šupljina i kanala, ugrađuju se hidratizirani kationi alkalijskih i zemnoalkalijskih metala (natrij, kalij, kalcij, magnezij, barij i stroncij) koji omogućuju ionoizmjenjivačka svojstva zeolitima.<sup>18</sup>

#### 1.4.2. Ionoizmjenjivačka svojstva zeolita

Zeoliti imaju sposobnost adsorpcije i ionske izmjene zbog kristalne rešetke, veličine i različitog udjela pora te vrste i broja izmjenjivih kationa na različitim mjestima u strukturi. Kristalna rešetka zeolita je porozna pa je time omogućena pokretljivost hidratiziranih kationa i kationska zamjena s drugim kationima iz vodene otopine. Izmjenjivi nestrukturani kationi vezani su za alumosilikatnu strukturu slabim elektrostatskim vezama, što uvjetuje njihovu pokretljivost u i izvan strukture te mogućnost zamjene s kationima iz otopine. U dodiru s otopinama elektrolita, kationi iz zeolita reverzibilno se izmjenjuju s kationima iz otopine, u stehiometrijskom odnosu. Ravnoteža ionske izmjene može se prikazati sljedećom jednadžbom:



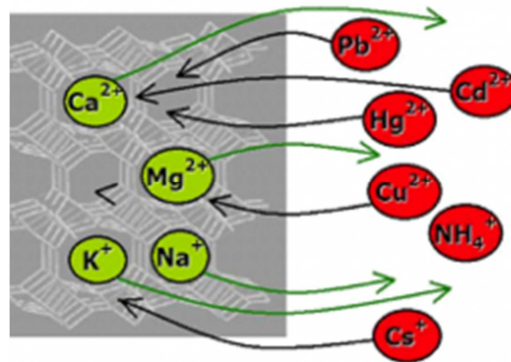
gdje je:

Z – matrica zeolita

$I^{m+}$  - izmjenjivi kationi iz zeolitne strukture valencije m ( $Na^+$ ,  $K^+$ ,  $Ca^{2+}$ ,  $Mg^{2+}$ )

$Me^{n+}$  - metalni kation valencije n

Na slici 1.8. prikazana je izmjena kationa iz zeolita s kationima iz otopine.



**Slika 1.8.** Izmjena kationa iz zeolita s kationima iz otopine.<sup>26</sup>

Proces ionske izmjene praćen je stvaranjem slabih van der Waalsovih sila između zeolita i metalnog iona. Proces je reverzibilan i ovisi o: strukturi rešetke, veličini i obliku iona, gustoći naboja anionske rešetke, koncentraciji i naboju iona elektrolitne otopine, kapacitetu izmjene i selektivnosti.<sup>10</sup>

### 1.4.3. Modifikacija zeolita

Moguća su dva načina modifikacije zeolita: tribomehanička i kemijska modifikacija.

**Tribomehanička modifikacija** zeolita postupak je fine mikronizacije (usitnjavanja) u mikro i nanočestice, pri čemu se obavlja i postupak aktivacije čestica. Uslijed tribomehaničke obrade dolazi do termofizičkih i energetskih promjena svojstva materijala, kao i do promjene granulometrijskog sastava materijala.<sup>13</sup> Tribomehanička modifikacija materijala provodi se u uređaju za tribomehaničku mikronizaciju (Slika 1.9).



**Slika 1.9.** Uređaj za tribomehaničku modifikaciju.<sup>27</sup>

Uređaj se sastoji od dva rotirajuća diska, okrenuta jedna prema drugom. Oni se okreću u suprotnim smjerovima jednakom brzinom, a polazni materijal unosi se u centralni dio rotorskog sustava. Čestice se međusobno sudaraju i taru jedna o drugu u kratkim vremenskim intervalima pa pri tome nema promjene u kemijskom sastavu ali im se povećava elektrostatski naboj, kapacitet ionske izmjene, specifična aktivna površina i kapacitet apsorpcije tekućine, a iz unutrašnjosti kristalne strukture oslobađa se voda. Uslijed tribomehaničke modifikacije zeolitu se modificira unutrašnja i vanjska površina. U jednom gramu mikroniziranog klinoptilolita, nanočestice imaju ukupnu površinu od 50000 m<sup>2</sup>, a protkane su sa 5 milijuna km filtarskih mikrokanala koji su veoma dobri mikrofiltri.<sup>18</sup>

***Kemijska modifikacija*** zeolita je proces modifikacije s kationskim i anionskim surfaktantima, molekulama visokih molekulskih masa te anorganskim solima. Kemijska modifikacija prirodnih zeolita izvodi se da bi se poboljšala njihova sorpcijska svojstva (adsorpcija i ionska izmjena) u cilju proširenja njihove primjene.<sup>18</sup>

Modifikacija zeolita s kationskim i anionskim surfaktantima je moguća zbog njihove negativno nabijene hidrofilne površine. Modifikacija vanjskih kristalnih površina zeolita s ionskim organskim surfaktantima je nužna da bi se omogućilo uklanjanje nepolarnih i slabo polarnih organskih i anionskih anorganskih tvari. Surfaktanti su površinski aktivne organske tvari koje pri određenoj koncentraciji stvaraju micelle, električno nabijene čestice sastavljene od nakupina površinsko aktivnih tvari. Najčešće korišteni surfaktanti su kvarterni amini opće formule  $R_4 N^+ X^-$  poput heksadeciltrimetilamonijevog iona,  $HDTMA^+$  i dodeciltrimetilamonijevog iona,  $DDTMA^+$ .<sup>18</sup> Obrada površine zeolita surfaktantom ograničena je vanjskom površinom zeolitne čestice jer je molekula surfaktanta veća od najvećeg otvora zeolitne čestice. Sorpcija surfaktanta odvija se na međupovršini kruto/tekuće pri čemu se formiraju

agregati različite geometrije ovisno o supstratu, surfaktantu i njegovoj koncentraciji. Surfaktant se izmjenjuje s vanjskim izmjenjivim kationima ( $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ) kvantitativno i ireverzibilno do postizanja vanjskog kapaciteta izmjene. Dodatak surfaktanta u kontroliranoj koncentraciji mijenja površinska svojstva čestice iz negativne (hidrofilne), neutralne do pozitivne (hidrofobne).<sup>18</sup>

Modifikacija zeolita s anorganskim solima izvodi se u cilju povećanja kapaciteta zeolita prema kationima. Najčešće korištene soli su:

- željezov(III) nitrat,  $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$
- željezov(III) klorid,  $\text{FeCl}_3$
- manganov(II) klorid,  $\text{MnCl}_2$
- natrijev klorid,  $\text{NaCl}$

Posebnu pozornost zauzima kemijska modifikacija prirodnog zeolita sa željezovim(III) solima jer tako modificirani zeoliti pokazuju veliku učinkovitost uklanjanja teških metala u odnosu na prirodni zeolit. Formiranjem Fe-oksidne faze na vanjskoj i unutrašnjoj površini zeolita povećava se broj aktivnih mjesta dostupnih za sorpciju zbog prisutstva Fe-OH aktivnih grupa. Prisutnost nekristaličnih Fe-oblika na kationskim ionoizmjenjivačkim mjestima u zeolitnim kanalima, kao što su binuklearni klasteri željeza, Fe kompleksi na vanjskim površinskim mjestima te amofrni  $\text{FeO}_x$  smješteni na površini zeolitne čestice, povećavaju specifičnu površinu, što utječe na porast sorpcijskog kapaciteta u odnosu na prirodni zeolit.<sup>18</sup>

## **2. EKSPERIMENTALNI DIO**



U eksperimentalnom dijelu rada ispitano je vezivanje mangana na prirodni i Fe(III)-modificirani zeolit iz otopina različitih početnih  $pH_0$  vrijednosti.

## 2.1. Priprava uzoraka zeolita

### 2.1.1. Priprava uzorka prirodnog zeolita

Uzorak prirodnog zeolita potječe iz nalazišta Zlatokop u Vranjskoj Banji, Srbija. U laboratoriju je usitnjen na veličinu čestica 0,6-0,8 mm. Uzorak je ispran u ultračistoj vodi u cilju uklanjanja zaostalih onečišćenja, osušen pri 60°C i pohranjen u eksikator. Ovako pripremljen uzorak označen je s PZ, a dio uzorka je preveden u Fe(III)-modificirani oblik.

### 2.1.2. Priprava uzorka Fe(III)-modificiranog zeolita

Modifikacija uzorka prirodnog zeolita izvedena je miješanjem 20,0 g PZ sa 100 mL svježe pripremljenom otopinom 0,1 mol/L  $Fe(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$  u acetatnom puferu pri  $pH=3,6$  tijekom 2 sata pri sobnoj temperaturi. Uzorak je filtriran te miješan još jedan sat s 90 mL 1 mol/L otopine NaOH. Nakon filtriranja uzorku je dodano 50 mL 4%-tne otopine  $NaNO_3$  te je miješan pri 50°C jedan sat. Zatim je uzorak zeolita ispran s ultračistom vodom (do negativne reakcije na  $NO_3^-$ ) te miješan još jedan sat s 50 mL 50%-tne otopine etanola pri 50°C. Nakon filtriranja, uzorak je osušen pri 40°C, a potom pohranjen u eksikator i označen s FeZ. Na slici 2.1. prikazana je usporedba prirodnog i Fe(III)-modificiranog zeolita.



**Slika 2.1.** Usporedba prirodnog (a) i Fe(III)-modificiranog zeolita (b).

## 2.2. Priprava vodene otopine mangana

Vodena otopina mangana pripravljena je otapanjem izračunate mase  $\text{Mn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  soli u ultračistoj vodi u odmjernoj tikvici od 2 L. Potrebna masa  $\text{Mn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  soli izračunata je prema formuli (2-1):

$$m[\text{Mn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}] = M[\text{Mn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}] \cdot c_o[\text{Mn}] \cdot V_{\text{otopine}} \quad (2-1)$$

gdje je:

$m[\text{Mn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}]$  - masa soli manganovog(II) nitrata

$M[\text{Mn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}]$  - molarna masa soli manganovog(II) nitrata

$c_o[\text{Mn}]$  - početna množinska koncentracija vodene otopine mangana

$V_{\text{otopine}}$  - volumen vodene otopine mangana.

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

Ako je

$$c_o[\text{Mn}] = 4,680 \text{ mmol/L}$$

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

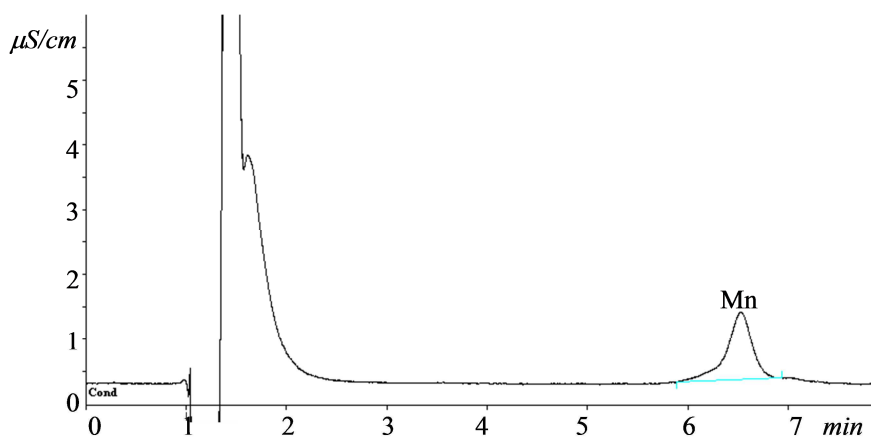
$$M[\text{Mn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}] = 251,01 \text{ g/mol}$$

slijedi da je:

$$\begin{aligned} m[\text{Mn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}] &= M[\text{Mn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}] \cdot c_o[\text{Mn}] \cdot V_{\text{otopine}} \\ &= 251,01 \text{ g/mol} \cdot 0,00468 \text{ mol/L} \cdot 2 \text{ L} \\ &= 2,3494 \text{ g.} \end{aligned}$$

### 2.2.1. Određivanje koncentracije mangana metodom ionske kromatografije

Određivanje koncentracije  $Mn^{2+}$  provedeno je metodom ionske kromatografije na ionskom kromatografu Metrohm 761 Compact IC, uz detektor konduktometar. Mjerenje je izvedeno korištenjem kationske kolone "Shodex IC YS-50" uz eluens (mobilna faza) sastava: 6 mmol/L tartarna kiselina i 4 mmol/L oksalna kiselina uz dodatak 5 vol. % acetona u ultračistoj vodi. Električna provodnost eluensa je  $700 \mu S/cm$ , a protok  $1 mL/min$ . Primjer tipičnog kromatograma prikazan je na slici 2.2.



Slika 2.2. Primjer kromatograma određivanja mangana.

### 2.2.2. Priprema vodenih otopina mangana različitih početnih $pH_0$ vrijednosti

Pripremljena vodena otopina mangana, koncentracije  $4,680 \text{ mmol/L}$  podijeljena je u sedam jednakih dijelova, a u svakoj je namješten početni  $pH_0$  u rasponu od  $pH=2,52 - 8,15$  dodatkom  $0,1 \text{ mol/L HNO}_3$  ili  $0,1 \text{ mol/L KOH}$ .

#### Pribor i kemikalije:

- vodena otopina mangana,  $c_0(Mn^{2+})=4,680 \text{ mmol/L}$
- nitratna kiselina,  $HNO_3$ ,  $c(HNO_3)=0,1 \text{ mol/L}$
- kalijeva lužina,  $c(KOH)=0,1 \text{ mol/L}$
- pH metar "Mettler Toledo".

**Postupak:**

U staklene čaše od 500 mL ulije se 250 mL početne otopine mangana. Korištenjem pH metra te dodatkom otopine nitratne kiseline ili kalijeve lužine provede se namještanje pH vrijednosti u rasponu  $\text{pH}=2,52-8,15$ .

**2.3. Vezivanje mangana iz vodenih otopina različitih početnih  $\text{pH}_0$  vrijednosti na prirodni i Fe(III)-modificirani zeolit**

Vezivanje mangana iz vodenih otopina različitih početnih  $\text{pH}_0$  vrijednosti na PZ i FeZ provedeno je šaržnim postupkom.

**Izvedba eksperimenta.**

1,0000 g zeolita, PZ ili FeZ, veličine čestica 0,6-0,8 mm miješan je sa 100 mL pripremljene otopine mangana poznate početne pH vrijednosti (2,52; 3,04; 4,00; 5,10; 6,10; 7,03 i 8,15). Suspenzije su miješane 48 h na laboratorijskoj tresilici (Slika 2.3.) uz brzinu vrtnje od 230-250 okr/min pri 25°C. U odabranim vremenima u vremenskom intervalu 0-48 h, provedeno je mjerenje pH vrijednosti suspenzija. Nakon uravnoteženja suspenzije su filtrirane, a u filtratima su određene ostatne koncentracije mangana metodom ionske kromatografije.



**Slika 2.3.** Laboratorijska tresilica "Heidolph unimax 1010".

### **3. REZULTATI**

Rezultati mjerenja pH vrijednosti suspenzija tijekom procesa vezivanja mangana na PZ i FeZ uzorak prikazani su u tablicama 3.1 i 3.2.

**Tablica 3.1.** Rezultati mjerenja pH vrijednosti suspenzija tijekom procesa vezivanja mangana iz vodenih otopina različitih  $pH_0$  na PZ uzorak.

$pH_{\text{vrijeme, [min]}}$							
$pH_0$	$pH_{60}$	$pH_{120}$	$pH_{240}$	$pH_{360}$	$pH_{480}$	$pH_{1400}$	$pH_{2880}$
2,52	2,68	2,72	2,75	2,76	2,79	2,80	2,80
3,04	3,40	3,47	3,53	3,55	3,58	3,65	3,73
4,00	4,67	4,80	4,84	4,86	4,92	4,93	5,14
5,10	5,28	5,44	5,38	5,34	5,44	5,46	5,55
6,10	5,71	5,78	5,75	5,80	5,87	5,87	5,93
7,03	5,92	5,81	5,81	5,87	5,92	5,96	6,03
8,15	6,13	6,05	6,04	6,06	6,08	6,09	6,21

**Tablica 3.2.** Rezultati mjerenja pH vrijednosti suspenzija tijekom procesa vezivanja mangana iz vodenih otopina različitih  $pH_0$  na FeZ uzorak.

$pH_{\text{vrijeme, [min]}}$							
$pH_0$	$pH_{60}$	$pH_{120}$	$pH_{240}$	$pH_{360}$	$pH_{480}$	$pH_{1400}$	$pH_{2880}$
2,52	3,24	3,41	3,51	3,53	3,56	3,54	3,62
3,04	5,95	6,38	6,70	6,85	7,03	7,25	7,25
4,00	6,44	6,72	7,06	7,12	7,58	7,43	7,43
5,10	7,45	7,07	7,32	7,25	7,73	7,49	7,49
6,10	7,69	7,42	7,56	7,48	7,78	7,56	7,56
7,03	7,84	7,52	7,69	7,60	7,81	7,62	7,62
8,15	7,77	7,55	7,66	7,66	7,85	7,64	7,64

Rezultati određivanja ravnotežnih koncentracija,  $c_e$  nakon vezivanja mangana na uzorke PZ i FeZ iz vodenih otopina mangana različitih početnih  $pH_0$  vrijednosti prikazani su u tablici 3.3.

**Tablica 3.3.** Početne,  $c_0$  i ravnotežne koncentracije,  $c_e$ , mangana, prije i nakon vezivanja na uzorak PZ i FeZ iz vodenih otopina mangana različitih  $pH_0$  vrijednosti.

$pH_0$	$c_0(\text{Mn})$ [mmol/L]	PZ	FeZ
		$c_e(\text{Mn})$ [mmol/L]	$c_e(\text{Mn})$ [mmol/L]
2,52	4,680	4,579	3,525
3,04	4,680	4,443	3,114
4,00	4,680	4,401	2,582
5,10	4,680	4,341	2,472
6,10	4,680	4,276	2,486
7,03	4,680	4,252	2,501
8,15	4,680	4,274	2,537

## **4. RASPRAVA**



#### 4.1. Analiza rezultata ispitivanja utjecaja pH otopine na ravnotežu vezivanja mangana na prirodni i Fe(III)-modificirani zeolit

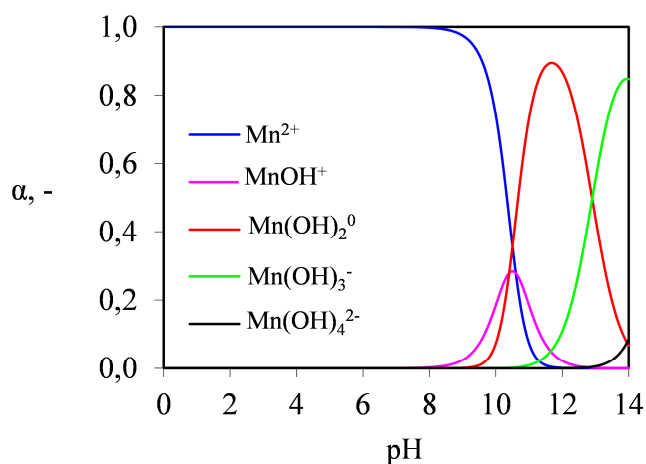
Proces vezivanja mangana na zeolit može se odvijati mehanizmom ionske izmjene i adsorpcije, popraćen kompleksacijom i precipitacijom. Na sam proces vezivanja iona utječu parametri kao što su: vrsta uzorka, veličina čestica, hidrodinamički uvjeti, koncentracija i pH vrijednost otopine. Ovisno o pH vrijednosti otopine, mangan može biti prisutan u obliku različitih specija. Reakcije stabilnosti (hidrolize) prikazane su slijedećim jednadžbama: <sup>28</sup>



Ukupna koncentracija dana je sljedećom jednadžbom:

$$c_T(\text{Mn}) = [\text{Mn}^{2+}] + [\text{MnOH}^+] + [\text{Mn(OH)}_2] + [\text{Mn(OH)}_3^-] + [\text{Mn(OH)}_4^{2-}] \quad (4-5)$$

Iz konstanti stabilnosti pojedinih specija izračunata je raspodjela specija mangana u funkciji promjene koncentracije  $\text{H}^+$  iona. Na slici 4.1 je prikazana raspodjela specija mangana u ovisnosti o pH otopine.



**Slika 4.1.** Raspodjela specija mangana u ovisnosti o pH.

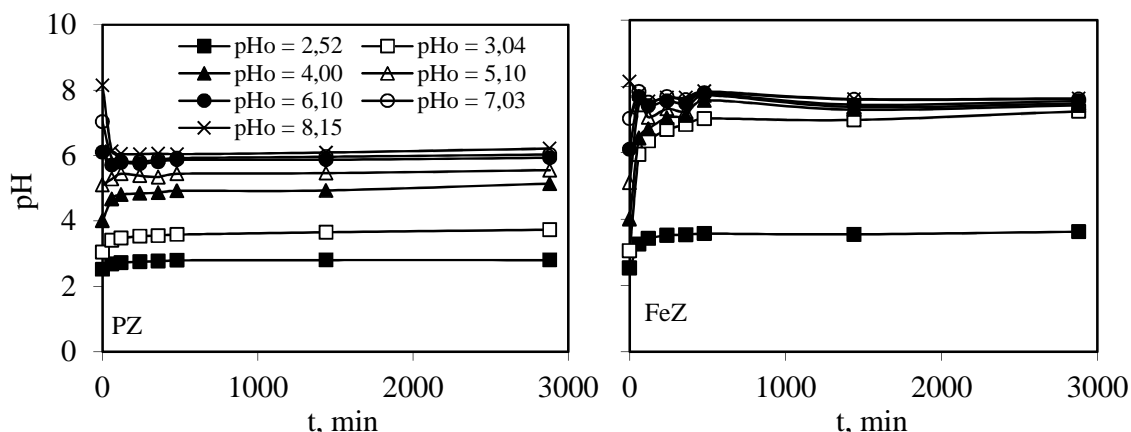
Prema slici 4.1 mangan je prisutan u obliku  $Mn^{2+}$  kao dominantna specija do  $pH < 8,60$  s udjelom 99%. S porastom  $pH$ , raste udio ostalih specija mangana, dok pri  $pH > 9,50$  počinje taloženje mangana u obliku manganovog(II) hidroksida. Ovo ukazuje da se proces vezivanja mangana treba provoditi iz vodenih otopina početnih  $pH_0$  vrijednosti do  $pH = 9,5$ . Stoga je utjecaj  $pH$  vrijednosti otopine na ravnotežu vezivanja mangana na uzorak PZ i FeZ je ispitan pri  $pH_0 = 2,52-8,15$ .

Tijekom eksperimenta praćene su:

- $pH$  vrijednosti suspenzije tijekom vezivanja mangana na PZ i FeZ
- koncentracije mangana u ravnoteži.

#### 4.1.1. Praćenje $pH$ suspenzija tijekom vezivanja mangana na prirodni i Fe(III)-modificirani zeolit

Rezultati vremenskog praćenja promjene  $pH$  suspenzija prikazane su na slici 4.2.

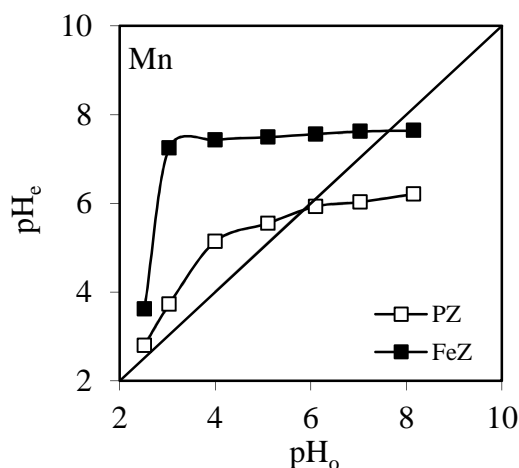


**Slika 4.2.** Promjene  $pH$  vrijednosti suspenzija tijekom vezivanja mangana na PZ i FeZ iz otopina različitih  $pH_0$  vrijednosti.

Kod PZ uzorka pri  $pH_0 = 2,52$  gotovo ne dolazi do porasta  $pH$  s vremenom, dok je pri  $pH_0 = 3,04-5,10$  primijećen blagi porast  $pH$  za 0,45-1,14  $pH$  jedinica. Iznimka ovom ponašanju uočena je pri  $pH_0 = 6,10-8,15$  gdje je uočen pad  $pH$  vrijednosti na  $pH \sim 6$ . Kod FeZ uzorka pri  $pH_0 = 2,52$  uočen je blagi porast  $pH$  dok za sve ostale početne  $pH_0$  vrijednosti ravnotežne  $pH$  vrijednosti teže prema  $pH \sim 7,5$ .

Porast i pad  $pH$  vrijednosti suspenzija posljedica je interakcije u sustavu zeolit - vodena otopina mangana različitih početnih  $pH_0$  vrijednosti. Rezultati ukazuju da

promjena pH iz kiselog područja kod oba uzorka zeolita pokazuje tendenciju neutralizacije početne  $pH_o$  vrijednosti nakon vezivanja metalnog iona. Ovaj efekt posebno je izražen za uzorak FeZ i vrlo je bitan za primjenu zeolita u obradi otpadnih voda različitih početnih  $pH_o$  vrijednosti (slika 4.3).

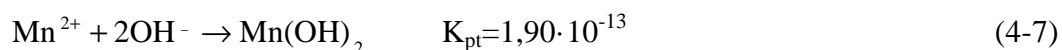


**Slika 4.3.** Promjene pH tijekom vezivanja mangana iz otopina različitih  $pH_o$  vrijednosti na PZ i FeZ.

pH vrijednost pri kojoj dolazi do taloženja mangana,  $pH_t$  može se izračunati poznavanjem konstante produkta topljivosti ( $K_{pt}$ ) i koncentracije metalnog iona u otopini prema jednadžbi (4-6).

$$pH_t = 14 - \log \sqrt{\frac{[Mn]}{K_{pt}}} \quad (4-6)$$

Reakcija nastajanja taloga prikazana je sljedećom jednadžbom:



Kako bi se ispitalo da li je tijekom vezivanja mangana na uzorcima zeolita došlo do njegovog taloženja, primjenom jednadžbe (4-6) izračunate su  $pH_t$  vrijednosti. U tablici 4.1 prikazane su usporedene vrijednosti taložnog  $pH_t$  s eksperimentalno određenim početnim i ravnotežnim pH vrijednostima otopina mangana.

**Tablica 4.1.** Usporedba taložnih  $pH_t$  s početnim i ravnotežnim  $pH$  vrijednostima za vezivanje mangana na uzorke PZ i FeZ.

$pH_o$	$pH_t$	PZ		FeZ	
		$pH_e$	$pH_t$	$pH_e$	$pH_t$
2,52	8,80	2,80	8,81	3,62	8,87
3,04	8,80	3,73	8,82	7,25	8,89
4,00	8,80	5,14	8,82	7,43	8,93
5,10	8,80	5,55	8,82	7,49	8,94
6,10	8,80	5,93	8,82	7,56	8,94
7,03	8,80	6,03	8,83	7,62	8,94
8,15	8,80	6,21	8,82	7,64	8,94

Iz tablice 4.1 se uočava da su vrijednosti ravnotežnih  $pH_e$  ispod računski određenih taložnih  $pH_t$  za oba zeolitna uzorka i početne otopine mangana. Ovim je potvrđeno da tijekom eksperimenta nije došlo do taloženja mangana.

#### 4.1.2. Praćenje koncentracija mangana u ravnoteži

Na temelju rezultata koncentracija mangana nakon uspostave ravnoteže prikazanih u tablici 3.3 izračunate su količine vezanog mangana po jedinici mase zeolita,  $q_e$  i stupanj vezivanja,  $\alpha$  prema jednadžbama (4-8) i (4-9).

*Primjer proračuna količine vezanog mangana po gramu zeolita,  $q_e$ :*

$$q_e = (c_o - c_e) \cdot \frac{V_{otopine}}{m_{zeolita}} \quad (4-8)$$

Ako je:

$$c_o = 4,680 \text{ mmol Mn/L}$$

$$c_e = 4,579 \text{ mmol Mn/L}$$

$$m_{\text{zeolita}} = 1,0000 \text{ g}$$

$$V_{\text{otopine}} = 0,1 \text{ L}$$

slijedi da je:

$$q_e = (4,680 \text{ mmol/L} - 4,579 \text{ mmol/L}) \cdot \frac{0,1 \text{ L}}{1,0000 \text{ g}}$$

$$q_e = 0,010 \text{ mmol Mn/g zeolita.}$$

*Primjer proračuna stupnja vezivanja,  $\alpha$ :*

$$\alpha = \frac{(c_o - c_e)}{c_o} \cdot 100, \% \quad (4-9)$$

Ako je:

$$c_o = 4,680 \text{ mmol Mn/L}$$

$$c_e = 4,579 \text{ mmol Mn/L}$$

slijedi da je:

$$\alpha = \frac{(4,680 \text{ mmol/L} - 4,579 \text{ mmol/L})}{4,680 \text{ mmol/L}} \cdot 100$$

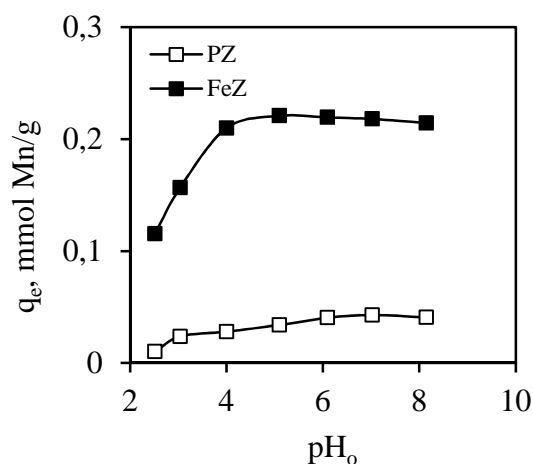
$$\alpha = 2,16 \% .$$

Rezultati količine vezanog mangana po jedinici mase zeolita,  $q_e$  te stupanj vezivanja,  $\alpha$  za PZ i FeZ uzorak prikazani su u tablici 4.2.

**Tablica 4.2.** Količina vezanog mangana i stupanj vezivanja za PZ i FeZ uzorak

pH <sub>0</sub>	PZ		FeZ	
	q <sub>e</sub> [mmol/g]	α [%]	q <sub>e</sub> [mmol/g]	α [%]
2,52	0,010	2,16	0,116	24,69
3,04	0,024	5,07	0,157	33,45
4,00	0,028	5,98	0,210	44,83
5,10	0,034	7,24	0,221	47,18
6,10	0,040	8,63	0,219	46,88
7,03	0,043	9,15	0,218	46,57
8,15	0,041	8,67	0,214	45,80

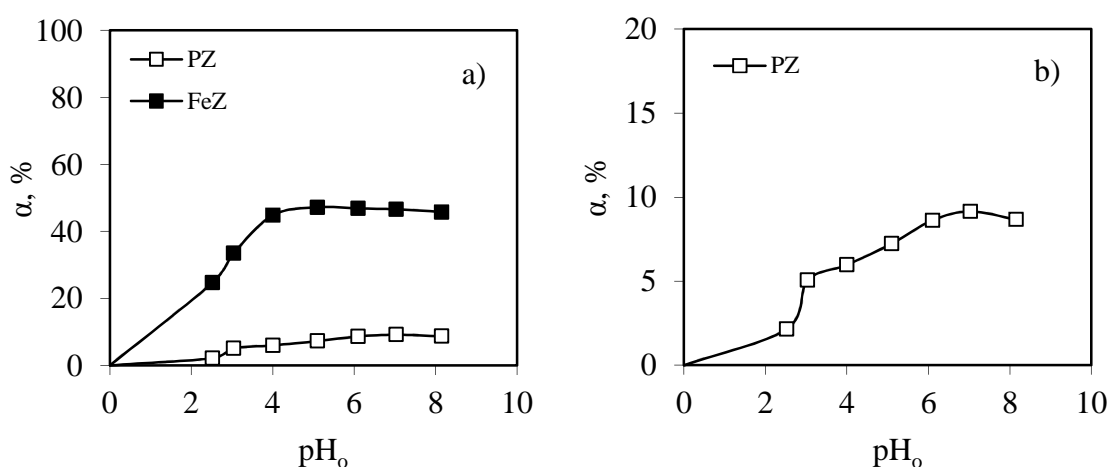
Rezultati količine vezanog mangana po gramu zeolita, q<sub>e</sub> u ovisnosti o različitim početnim pH<sub>0</sub> vrijednostima otopina mangana prikazani su na slici 4.4.



**Slika 4.4.** Ovisnost količine vezanog mangana na PZ i FeZ u ovisnosti o različitim pH<sub>0</sub> vrijednostima otopina mangana.

Za oba zeolitna uzorka, količina vezanog mangana raste s porastom pH<sub>0</sub> vrijednosti otopine, nakon čega se uspostavlja ravnoteža i q<sub>e</sub> se ne mijenja. Pri pH>6,10 za PZ i pH>4,00 za FeZ uzorak, količina vezanog mangana iznosi ~0,040 mmol Mn/g PZ i ~0,210 mmol Mn/g FeZ. Rezultati ukazuju da je količina vezanog mangana na FeZ ~5 puta veća u odnosu na PZ.

U praktičnoj primjeni, od interesa je ostvariti što veći stupanj vezivanja metalnog iona na zeolitu. Svaki metalni kation pokazuje relativno usko pH područje unutar kojeg stupanj vezivanja naglo poraste od 0% do 100%. Ovo pH područje se naziva sorpcijski rub (*engl. sorption edge*) i ovisi o vrsti metalnog kationa, vrsti i količini zeolita, kao i o interakcijama zeolit-vodena otopina metalnog kationa.<sup>29</sup> S ciljem određivanja pH područja u kojem stupanj vezivanja mangana na zeolitnim uzorcima naglo raste, ovisnost stupnja vezivanja o  $pH_0$  grafički je prikazana na slici 4.5.

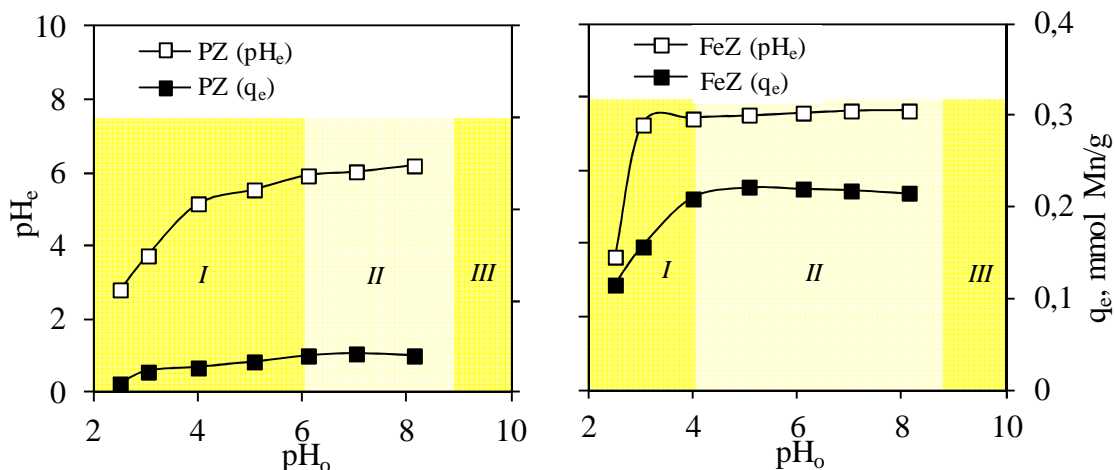


**Slika 4.5.** a) Ovisnost stupnja vezivanja,  $\alpha$  o različitim početnim  $pH_0$  vrijednostima otopina mangana na PZ i FeZ. b) Ovisnost stupnja vezivanja,  $\alpha$  o različitim početnim  $pH_0$  vrijednostima otopina mangana na PZ.

Sa slike 4.5. se uočava da uzorak FeZ pokazuje sorpcijski rub pri  $pH_0=2-4$ , dok PZ pri  $pH=2-6$  (slika 4.5. b). Nakon područja sorpcijskog ruba, stupanj vezivanja postaje konstantan. Ovi rezultati ukazuju na tri pH područja u kojem se vezivanje mangana na PZ i FeZ odvija:

- zona I (područje sorpcijskog ruba, ispod optimalnog pH područja)
- zona II (maksimalni stupanj vezivanja, optimalno područje pH)
- zona III (taloženje, iznad optimalnog pH područja).

Ove zone su prikazane na slici 4.6.



**Slika 4.6.** Ovisnost  $pH_e$  i stupnja vezivanja,  $\alpha$  o  $pH_0$  za vezivanje mangana na PZ i FeZ.

Krivulje ovisnosti ravnotežnog  $pH_e$  i stupnja vezivanja,  $\alpha$  imaju isti trend porasta s porastom  $pH_0$  vrijednosti otopine za oba zeolitna uzorka. U zoni I je uočen minimalni stupanj vezivanja mangana na oba zeolitna uzorka što se može pripisati kompeticijskom efektu  $H^+$  iona s ionima mangana. Kao posljedica interakcija zeolit-otopina, ravnotežni  $pH_e$  se povećava s povećanjem  $pH_0$ . Daljnjim porastom  $pH_0$  vrijednosti početne otopine mangana iznad  $pH=6$  za PZ, odnosno iznad  $pH=4$  za FeZ postiže se konstantan  $pH_e$  i maksimalan stupanj vezivanja mangana, ~9% na PZ, dok na FeZ iznosi ~46%. Ovo pH područje odgovara zoni optimalnog pH područja (Zona II).

Rezultati ukazuju da vezivanje mangana treba izvesti u rasponu  $pH=6-8$  na PZ, odnosno na FeZ u rasponu  $pH=4-8$ . Zbog interakcija zeolit-vodena otopina mangana, vidljivo je da se ravnotežni pH otopine može koristiti kao jednostavan indikator za utvrđivanje područja sorpcijskog ruba i optimalnog pH područja. Međutim, u sustavima s FeZ postižu se nešto viši  $pH_e$ , tako da je važno kontrolirati omjer zeolit/otopina, kako bi se spriječilo taloženje mangana.

Rezultati ukazuju da bi se FeZ uzorak mogao primijeniti kao ispuna za permeabilnu reaktivnu barijeru jer je pokazao značajno veću količinu vezanog mangana i stupanj vezivanja u odnosu na PZ uzorak kao i veće pH područje primjene.



## **5. ZAKLJUČAK**

Na temelju provedenog eksperimenta i dobivenih rezultata mogu se izvesti sljedeći zaključci:

- Promjene pH suspenzija tijekom vezivanja mangana na uzorke zeolita iz otopina različitih  $pH_o$  pokazuju porast i pad pH vrijednosti. Kod uzorka PZ uočen je blagi porast pH za sustave s  $3,04 < pH_o < 5,10$  dok je za sustave s  $pH_o = 6,10 - 8,15$  uočen lagani pad pH vrijednosti na  $pH \sim 6$ . Uzorak FeZ pokazuje porast pH na  $pH \sim 7,5$  za sve početne  $pH_o$  vrijednosti osim  $pH_o = 2,52$ .
- Tijekom procesa vezivanja mangana na uzorcima zeolita nije došlo do taloženja mangana, što je potvrđeno izračunavanjem taložne  $pH_t$  vrijednosti na temelju poznavanja ravnotežne koncentracije mangana u otopini i konstante produkta topljivosti  $Mn(OH)_2$ .
- Ravnotežna količina vezanog mangana po gramu zeolita,  $q_e$  za oba uzorka raste s porastom  $pH_o$  do postizanja konstantne vrijednosti. Pri  $pH > 6,10$  za PZ i  $pH > 4,01$  za FeZ uzorak,  $q_e$  iznosi  $\sim 0,040$  mmol Mn/g PZ i  $\sim 0,210$  mmol Mn/g FeZ. Rezultati ukazuju da je količina vezanog mangana na FeZ  $\sim 5$  puta veća u odnosu na PZ.
- Vezivanje mangana na PZ i FeZ odvija se u tri pH područja:
  - zona I (područje sorpcijskog ruba, ispod optimalnog pH područja)
  - zona II (maksimalni stupanj vezivanja, optimalno područje pH)
  - zona III (taloženje, iznad optimalnog pH područja).
- Područje sorpcijskog ruba, odgovara pH području,  $pH_o = 2 - 6$  za PZ, odnosno  $pH_o = 2 - 4$  za FeZ. Ovo pH područje odgovara zoni I, gdje je uočen minimalni stupanj vezivanja mangana na oba zeolitna uzorka što se može pripisati kompeticijskom efektu  $H^+$  s ionima mangana. U ovoj zoni dolazi do porasta ravnotežnog  $pH_e$  kao posljedica interakcija zeolit-otopina.
- U zoni II (područje optimalnog pH ) vrijednosti  $\alpha$  i  $pH_e$  poprimaju konstantnu vrijednost za oba uzorka zeolita.
- U Zoni III (područje  $pH > 9,5$ ) dolazi do taloženja mangana u obliku  $Mn(OH)_2$ .

- Vezivanje mangana treba izvesti u rasponu pH=6-8 na PZ, odnosno na FeZ u rasponu pH=4-8.
- FeZ uzorak se može primijeniti kao aktivni materijal za PBR.

## **6. LITERATURA**

1. Opća i nacionalna enciklopedija u 20 knjiga, Pro Lexis d.o.o., Zagreb 2007., str. 262.
2. B. J. Alloway, D. C. Ayres, Chemical Principles of Environmental Pollution, Blackie Academic & Professional, an imprint of Chapman & Hall, Wester Cleddens Road, Bishopbriggs, Glasgow G64 2NZ, UK (1993) 140-164.
3. URL: <http://www.klix.ba/scitech/nauka/snazne-vulkanske-erupcije-ipak-su-uzrok-najveceg-izumiranja-u-historiji/131224063> (10.05.2016.).
4. Ina Baletić, Vezivanje olova na prirodni i Fe(III)-modificirani zeolit-utjecaj početne pH vrijednosti otopine, Završni rad, Split, rujan 2015.
5. URL: [http://va.water.usgs.gov/online\\_pubs/WRIR/99-4238/99-4238.html](http://va.water.usgs.gov/online_pubs/WRIR/99-4238/99-4238.html) (10.05.2016.).
6. Tehnička enciklopedija (sv. 7), Leksikografski zavod Miroslav Krleža, Zagreb 1992., 654-664.
7. URL: <http://informatika-vg.weebly.com/blog/mangan-mn-milos-elez> (10.05.2016.).
8. URL: <https://hr.wikipedia.org/wiki/Mangan> (10.05.2016.)
9. URL: [http://www.riteh.uniri.hr/media/filer\\_public/9a/e8/9ae892ed-bfde-4020-a18e-eedeedb1ac05/doktorska\\_disertacija\\_karlo\\_nad.pdf](http://www.riteh.uniri.hr/media/filer_public/9a/e8/9ae892ed-bfde-4020-a18e-eedeedb1ac05/doktorska_disertacija_karlo_nad.pdf) (10.05.2016.)
10. Marija Sikavica, Modificirani prirodni zeoliti kao obećavajući materijal za in situ remedijaciju okoliša, Završni rad, Split, srpanj 2013.
11. URL: <https://repositorij.ptfos.hr/islandora/object/ptfos%3A563/datastream/PDF/view> (10.05.2016.).
12. URL: [www.ss-medicinska-ri.skole.hr/dokumenti?dm\\_document\\_id=3069&dm\\_dnl=1](http://www.ss-medicinska-ri.skole.hr/dokumenti?dm_document_id=3069&dm_dnl=1), (10.05.2016.).
13. URL: <https://www.simet.unizg.hr/nastava/predavanja/preddiplomski-sveucilisni-studij-metalurgija/3-godina-preddiplomskog-studija/oneciscenje-i-zastita-voda> (10.05.2016.).
14. URL: <http://www.euroaquaing.com/zeljezo-i-mangan-u-vodi-za-pice/> (10.05.2016.).
15. URL: <http://www.mojezdravlje.net/Bolesti/781/vitamini/Mangan.aspx> (10.05.2016.).
16. N. Krešić, S. Vujasinović, I. Matić, Remedijacija podzemnih voda i geosredine, Univerzitet u Beogradu, bio Graf Zemun, 2006.
17. URL: <http://www.geochem.geos.vt.edu/fluids/projects.shtml> (10.05.2016.).

18. Marin Ugrina: Kemijska modifikacija prirodnog zeolita, Seminarski rad za kvalifikacijski ispit, Split, rujan 2010.
19. URL: <http://pulsarplanet.pl/klinoptiolit-usa-p-11546.html> (13.05.2016.).
20. URL: <http://geomania.hu/asvanygal.php?lelohely=305&asvid=144> (13.05.2016.).
21. URL: <http://www.sberatelmineralu.cz/prodane-kameny/mordenit-4570.html> (13.05.2016.).
22. URL: <http://www.mineralscollector.com/prodane-kameny/erionit.html> (13.05.2016.).
23. URL: <http://www.mineralien-fossilien.com/verkauft-Mineralien-Fossilien/Minerale/Heulandit-Stilbit-Mineralien-Jalgaon-Indien.html> (16.05.2016.).
24. URL: <http://www.intechopen.com/books/water-treatment/natural-zeolites-in-water-treatment-how-effective-is-their-use> (16.05.2016.).
25. URL: <http://www.iza-online.org/natural/Datasheets/Clinoptilolite/clinoptilolite.htm>, (16.05.2016.).
26. URL: <http://ecoideas.ca/how-does-zeolite-work>, (16.05.2016.).
27. URL: <http://zeolitt.no/tribomechanics/> (16.05.2016.).
28. M. Minceva, R. Fajgar, L. Markovska, V. Meshko, Comparative Study of Zn<sup>2+</sup>, Cd<sup>2+</sup>, and Pb<sup>2+</sup>, Removal From Water Solution Using Natural Clinoptilolitic Zeolite and Commercial Granulated Activated Carbon. Equilibrium of Adsorption, Sep. Sci. Techol. **43** (2008) 2117-2143.
29. K. S. Smith, 1999, "Metal sorption on mineral surfaces: an overview with examples relating to mineral deposits", Chapter 7, in The environmental geochemistry of mineral deposits, Part A: Processes, techniques, and health issues, Reviews in Economic Geology, Vol. 6A, G.S. Plumlee and M.J. Logsdon (Eds.) Littleton, Colorado, Society of Economic Geologists, Inc., 1999, 161-182.