

# Sorpcija Hg(II) na prirodni i Fe(III) - modificirani zeolit - utjecaj pH

---

Ćaleta, Katarina

Undergraduate thesis / Završni rad

2021

*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:167:416590>

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

*Download date / Datum preuzimanja:* **2025-02-17**

*Repository / Repozitorij:*

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



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

**SORPCIJA Hg(II) NA PRIRODNI I Fe(III)-MODIFICIRANI**  
**ZEOLIT – UTJECAJ pH**

**ZAVRŠNI RAD**

**KATARINA ČALETA**

**Matični broj: 1242**

**Split, rujan 2021.**



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

**SORPCIJA Hg(II) NA PRIRODNI I Fe(III)-MODIFICIRANI**  
**ZEOLIT – UTJECAJ pH**

**ZAVRŠNI RAD**

**KATARINA ČALETA**

**Matični broj: 1242**

**Split, rujan 2021.**

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

**Hg(II) SORPTION ONTO NATURAL AND Fe(III)-MODIFIED**  
**ZEOLITE - EFFECT OF pH**

**BACHELOR THESIS**

**KATARINA ČALETA**

**Parent number: 1242**

**Split, September 2021**

## TEMELJNA DOKUMENTACIJSKA KARTICA

ZAVRŠNI RAD

Sveučilište u Splitu

Kemijsko-tehnološki fakultet u Splitu

Preddiplomski studij Kemijska tehnologija, smjer: Zaštita okoliša

**Znanstveno područje:** Tehničke znanosti

**Znanstveno polje:** Kemijsko inženjerstvo

**Tema rada** je prihvaćena na 6. sjednici Fakultetskog vijeća Kemijsko-tehnološkog fakulteta od 15. prosinca 2020.

**Mentor:** Doc. dr. sc. Marin Ugrina

### SORPCIJA Hg(II) NA PRIRODNI I Fe(III)-MODIFICIRANI ZEOLIT – UTJECAJ pH

Katarina Čaleta, broj indeksa 1242

**Sažetak:** Utjecaj pH na sorpciju Hg(II) iz vodene otopine ispitan je na prirodnom i Fe(III)-modificiranom zeolitu. Sorpcija je provedena pri pH 2,09 i 2,30. Rezultati su pokazali da je optimalni pH = 2,09 dok je pri pH = 2,30 došlo do taloženja Hg(II) u suspenziji. Ralog tome su veće ravnotežne pH vrijednosti od izračunate pH vrijednosti od 2,45 pri kojoj dolazi do taloženja za početnu koncentraciju od 4,006 mmol Hg/L. Količina sorbirane Hg(II) na Fe(III)-modificiranom zeolitu je za 1,4 puta veća u odnosu na prirodnom zeolitu, dok je postignuta učinkovitost sorpcije Hg(II) 81% na Fe(III)-modificiranom zeolitu te 57% na prirodnom zeolitu.

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

**Rad sadrži:** 34 stranice, 11 slika, 2 tablice, 26 literaturnih referenci

**Jezik izvornika:** hrvatski

**Sastav Povjerenstva za obranu:**

1. Doc. dr. sc. Ivona Nuić - član, predsjednik
2. Izv. prof. dr. sc. Ivana Smoljko - član
3. Doc. dr. sc. Marin Ugrina - član, mentor

**Datum obrane:** 21. rujna 2021.

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

## BASIC DOCUMENTATION CARD

## BACHELOR THESIS

**University of Split**

**Faculty of Chemistry and Technology in Split**

**Undergraduate Study of Chemical Technology, orientation:** Environmental Protection

**Scientific area:** Tehnical Sciences

**Scientific field:** Chemical Engineering

**Thesis subject** was approved by Faculty Council of Faculty of Chemistry and Technology, session No. 6 on December 15<sup>th</sup> 2020

**Mentor:** PhD Marin Ugrina, Assistant Professor

### **Hg(II) SORPTION ONTO NATURAL AND Fe(III) MODIFIED ZEOLITE - EFFECT OF pH**

Katarina Čaleta, indeks number 1242

**Abstract:** The effect of pH on the sorption of Hg (II) from aqueous solution was investigated on natural and Fe (III)-modified zeolite. Sorption was performed at pH 2.09 and 2.30. The results showed that the optimal pH is 2.09 while at pH = 2.30 precipitation of Hg (II) occurred in suspension. The reason for that are higher equilibrium pH values than the calculated pH value of 2.45 at which precipitation occurred for an initial concentration of 4.006 mmol Hg/L. The amount of sorbed Hg (II) onto Fe (III)-modified zeolite is 1.4 times higher than that natural zeolite, while the achieved sorption efficiency of Hg(II) is 81% on Fe (III)-modified zeolite and 57% on natural zeolite.

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

**Thesis contains:** 34 pages, 11 figures, 2 tables, 26 references

**Original in:** Croatian

**Defence committee:**

1. PhD Ivona Nuić, Assistant Professor - member, chair person
2. PhD Ivana Smoljko, Associate Professor - member
3. PhD Marin Ugrina, Assistant Professor - member, supervisor

**Defence date:** September 21<sup>th</sup> 2021

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

*Završni rad je izrađen u Zavodu za inženjerstvo okoliša, Kemijsko-tehnološkog fakulteta u Splitu pod mentorstvom doc. dr. sc. Marina Ugrine u razdoblju od veljače 2021. do srpnja 2021. godine.*

Završni rad je izveden u sklopu međunarodnog bilateralnog hrvatsko-slovenskog znanstvenoistraživačkog projekta “*Natural modified sorbents as materials for remediation of mercury contaminated environment*“ 2020. – 2023. koji financira Ministarstvo znanosti i obrazovanja Republike Hrvatske i Slovenska istraživačka agencija u okviru istraživačkog programa Groundwater and Geochemistry (P1-0020).



Zahvaljujem mentoru doc. dr. sc. Marinu Ugrinu na izdvojenom vremenu i utrošenom trudu za sve nejasnoće i pitanja pri izradi ovog završnog rada te na susretljivosti i svim ustupljenim materijalima.

Najveće hvala roditeljima i obitelji na velikoj podršci tijekom studiranja i financijskoj potpori kao i momku Matiji na podršci u uspješnim trenucima, ali i na utjehama i razumijevanju u teškim trenucima.

Također, veliko hvala svim prijateljima i kolegama koji su uljepšali ove studentske dane razbibrigom, veseljem i druženjem i bez kojih bi ovo sve skupa bilo puno teže.

Katarina

## ZADATAK

1. Pripremiti uzorak prirodnog zeolita.
2. Pripremiti vodenu otopinu Hg(II) početne koncentracije 4,006 mmol/L.
3. Provesti šaržni postupak sorpcije Hg(II) iz vodene otopine na prirodnom i Fe(III)-modificiranom zeolitu pri različitim pH vrijednostima.
4. Odrediti ravnotežne koncentracije Hg(II) metodom atomske apsorpcijske spektroskopije.
5. Na temelju dobivenih rezultata izvesti zaključke o mogućnosti primjene prirodnog i Fe(III)-modificiranog zeolita u uklanjanju Hg(II) u vodene otopine.

## SAŽETAK

Utjecaj pH na sorpciju Hg(II) iz vodene otopine ispitan je na prirodnom i Fe(III)-modificiranom zeolitu. Sorpcija je provedena pri pH 2,09 i 2,30. Rezultati su pokazali da je optimalni pH = 2,09 dok je pri pH = 2,30 došlo do taloženja Hg(II) u suspenziji. Raloga tome su veće ravnotežne pH vrijednosti od izračunate pH vrijednosti od 2,45 pri kojoj dolazi do taloženja za početnu koncentraciju od 4,006 mmol Hg/L. Količina sorbirane Hg(II) na Fe(III)-modificiranom zeolitu je za 1,4 puta veća u odnosu na prirodnom zeolitu, dok je postignuta učinkovitost sorpcije Hg(II) 81% na Fe(III)-modificiranom zeolitu te 57% na prirodnom zeolitu.

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

## **ABSTRACT**

The effect of pH on the sorption of Hg (II) from aqueous solution was investigated on natural and Fe (III)-modified zeolite. Sorption was performed at pH 2.09 and 2.30. The results showed that the optimal pH is 2.09 while at pH = 2.30 precipitation of Hg (II) occurred in suspension. The reason for that are higher equilibrium pH values than the calculated pH value of 2.45 at which precipitation occurred for an initial concentration of 4.006 mmol Hg/L. The amount of sorbed Hg (II) onto Fe (III)-modified zeolite is 1.4 times higher than that natural zeolite, while the achieved sorption efficiency of Hg(II) is 81% on Fe (III)-modified zeolite and 57% on natural zeolite.

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

## SADRŽAJ

<b>UVOD</b> .....	1
<b>1. OPĆI DIO</b> .....	2
1.1. Teški metal - živa.....	3
1.1.1. Spojevi žive.....	4
1.2. Živa u okolišu.....	4
1.2.1. Nalazišta žive.....	5
1.3. Uporaba žive.....	6
1.4. Toksičnost žive.....	7
1.4.1. Utjecaj žive na ljudski organizam.....	7
1.4.2. Postupci liječenja nakon trovanja živom.....	8
1.5. Utjecaj onečišćenja ekosustava živom.....	8
1.5.1. Onečišćenje zraka živom.....	9
1.5.2. Onečišćenje tla živom.....	9
1.5.3. Onečišćenje voda živom.....	10
1.6. Postupci remedijacije okoliša onečišćenog živom.....	10
1.6.1. Adsorpcija.....	11
1.6.2. Stabilizacija.....	11
1.6.3. Imobilizacija.....	11
1.6.4. Vitifikacija.....	11
1.6.5. Toplinska desorpcija.....	12
1.6.6. Nanotehnologija.....	12
1.6.7. Ispiranje tla.....	12
1.6.8. Elektroremedijacija.....	13
1.6.9. Bioremedijacija.....	13
1.7. Prirodni zeoliti.....	13
1.7.1. Struktura prirodnih zeolita.....	14
1.7.2. Svojstva prirodnih zeolita.....	14

1.7.3. Primjena prirodnih zeolita u zaštiti okoliša .....	15
1.8. Kemijska modifikacija prirodnih zeolita.....	15
<b>2. EKSPERIMENTALNI DIO.....</b>	<b>17</b>
2.1. Priprava uzoraka i kemikalija.....	18
2.1.1. Priprava uzorka prirodnog zeolita.....	18
2.1.2. Priprava uzorka Fe(III)-modificiranog zeolita.....	18
2.1.3. Priprava vodene otopine Hg(II) .....	19
2.1.4. Priprema vodenih otopina Hg(II) različitih početnih pH <sub>0</sub> vrijednosti .....	20
2.2. Sorpcija Hg(II) iz vodenih otopina različitih početnih pH <sub>0</sub> vrijednosti na prirodnom zeolitu.....	20
<b>3. REZULTATI.....</b>	<b>22</b>
<b>4. RASPRAVA.....</b>	<b>24</b>
4.1. Analiza rezultata ispitivanja utjecaja pH na sorpciju Hg(II) na prirodni i Fe(III)-modificirani zeolit.....	25
<b>5. ZAKLJUČAK.....</b>	<b>29</b>
<b>6. LITERATURA.....</b>	<b>31</b>

## UVOD

Neurotoksin, metil-živa predstavlja najtoksičniji oblik žive budući da se lako apsorbira u fitoplanktonskim vrstama te se procesima bioakumulacije i biomagnifikacije njen sadržaj povećava kroz hranidbeni lanac. Proces metilacije se odvija abiotičkim i biotičkim putem najčešće u dubljim slojevima tla. Glavni konstituent metilacije je anorganska živa koja dospijeva u tlo iz prirodnih i antropogenih izvora. Antropogeno onečišćenje ekosustava živom je značajnije, a glavni izvori su neadekvatno rudarenje i prerada ruda budući da tijekom tih procesa dolazi do isparavanja žive u atmosferu. Potom se živine pare vežu na čestice prašine u atmosferi i oborinama dospijevaju na tlo, a zatim ispiranjem tla u vodne sustave te u dublje slojeve tla i sedimenta gdje dolazi do procesa metilacije anorganske žive uz pomoć sulfatnih reducirajućih bakterija. Stoga je od izuzetnog interesa nastojati spriječiti metilaciju žive na način da se postojeća kontaminirana područja remediraju na ogovarajući način. Do danas je predloženo mnoštvo *in situ* i *ex situ* metoda remedijacije živom onečišćenih područja. Svaka metoda ima prednosti i nedostatke, međutim *in situ* su lakše za izvedbu te mogu biti i ekonomski isplativije ako se pronađu pogodni materijali koji imaju sposobnost učinkovite sorpcije Hg(II) kao i njenog zadržavanja u strukturi. U tu svrhu bi se mogli primijeniti i prirodni zeoliti budući da su biokompatibilni s okolišem te ne unose dodatna onečišćenja u okoliš.

Stoga će se u ovom radu ispitati utjecaj pH na sposobnost sorpcije Hg(II) iz vodene otopine na prirodnom i Fe(III)-modificiranom zeolitu te procijeniti mogućnost korištenja zeolita u remedijacijske svrhe.

## **1. OPĆI DIO**



## 1.1. Teški metal - živa

Živa je metal srebreno bijele sjajne boje (slika 1.1.) kemijskog simbola Hg (lat. *Hydrargyrum*). Poznata je i pod nazivom tekuće srebro, a nalazi se u 12. skupini periodnog sustava elemenata s atomskim brojem 80 i relativnom atomskom masom 200,59.<sup>1</sup>



Slika 1.1. Elementarna živa.<sup>2</sup>

Razlikuje se od ostalih metala jer je pri sobnoj temperaturi jedini tekući i hlapljivi metal, a ujedno i najteža tekućina. Živa je topljivija u vodi od ostalih metala, topljivost joj se povećava uz prisutnost zraka, a dobro je topljiva i u organskim otapalima. Velika površinska napetost žive u usporedbi s vodom uzrok je razmjerno velikim kapima žive unatoč njezinoj velikoj gustoći.<sup>1,3</sup>

Živa je hlapljivi metal, a živine pare su bezbojne i monoatomne te nisu električki vodljive, ali u dovoljno jakom električnom polju ioniziraju i postaju vodljive. Živine pare su izuzetno toksične, lako se resorbiraju čak i preko nepokrivenih dijelova kože.<sup>4</sup>

Na suhom zraku živa se ne mijenja, a na vlažnom se postupno prevlači tankim oksidnim slojem. Živa se ne otapa u klorovodičnoj kiselini bez prisutnosti zraka i u razrijeđenoj sumpornoj kiselini, a otapa se u oksidirajućim kiselinama kao što su koncentrirana sumporna kiselina te smjesa dušične i klorovodične kiseline i u prisutnosti oksidansa.<sup>1,5</sup>

Tekuća živa otapa mnoge metale, posebice one koji nemaju veliku tvrdoću poput bakra, srebra, zlata i alkalijskih metala te zajedno s njima tvori legure koje nazivamo amalgamima.<sup>6</sup>

### 1.1.1. Spojevi žive

Živa tvori spojeve oksidacijskog broja +1 i +2. Živini(I) spojevi nisu stabilni i vrlo lako se disproporcioniraju na elementarnu živu i živine(II) spojeve.<sup>7</sup> Živini(II) spojevi tvore različite komplekse s ligandima s halogenim elementima, kisikom, sumporom i dušikom.<sup>1</sup>

Osim prema oksidacijskom broju, spojevi žive se mogu podijeliti na anorganske i organske.<sup>5</sup>

Najznačajniji anorganski spojevi žive su živin(II) sulfid (HgS), živin(II) oksid (HgO) i živin(II) klorid (HgCl<sub>2</sub>). Anorganski spojevi žive su uglavnom u obliku bijelog praha ili kristalića, osim živinog(II) oksida koji je crven ili crn kada se nalazi pod utjecajem svjetla.<sup>4</sup>

Organski živini spojevi nastaju reakcijom žive s ugljikom. Tih spojeva ima mnogo kao što su: dimetil-živa, [(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>Hg]; kation metil-žive (CH<sub>3</sub>Hg<sup>+</sup>); kation fenil-žive (C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>Hg<sup>+</sup>); kation etil-žive, (C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>Hg<sup>+</sup>) te mnogi ostali, a najviše je zastupljen oblik metil živa.<sup>3</sup>

## 1.2. Živa u okolišu

U Zemljinoj kori, živa je prisutna s prosječnim udjelom od 0,083 dijelova na milijun, a u morskoj vodi taj udio nije veći od 0,0003 dijelova na milijun. Živa se kao mikroelement s manjim udjelima nalazi prisutna i u biosferi, odnosno u tkivu biljaka i životinja. U ekosustav živa dopijeva iz prirodnih i antropogenih izvora. Značajni prirodni izvori žive su različiti minerali i rude poput cinabarita (HgS) te amalgamirana sa srebrom, zlatom i s paladijem.<sup>1</sup>

Živin(II) sulfid u prirodi se nalazi u dvije modifikacije, stabilni crveni cinabarit heksagonske strukture (slika 1.2.) te manje stabilna kubična modifikacija crne boje, odnosno metacinabarit. Metacinabarit se obično pojavljuje kao pratilac cinabarita u obliku praha u manjim količinama te ne utječe na obradu cinabarita jer zagrijavanjem prelazi u cinabarit. Cinabarit se nalazi u gustim zrnatim ili zemljastim agregatima, a rijede u kristalima.<sup>1</sup>



**Slika 1.2.** Kamen cinabarit.<sup>7</sup>

Od selenida i telurida su značajni timanit ( $\text{HgSe}$ ) i koloradoit ( $\text{HgTe}$ ) koji su kristalografski jednaki metacinabaritu te su crne boje.<sup>1</sup>

Najpoznatiji halogenid kao izvor žive je živin(I) klorid i njegovi derivati. Od oksida je poznat jedino montroidit ( $\text{HgO}$ ), rompska modifikacija živina(II) oksida, crvene je boje i proziran, a nalazi se u obliku stupičastih i plastično savitljivih kristala.<sup>1</sup>

Najveće antropogene izvore žive predstavlja sagorijevanje krutih goriva poput ugljena, lignita, treseta i drva. Iako navedena goriva sadržavaju male količine žive, kontinuirano ispuštanje u okoliš tijekom sagorijevanja povećava njen sadržaj u zraku. Ova ispuštanja su glavni izvor emisije žive u Europi, ali i u cijelom svijetu.<sup>6</sup> Drugi antropogeni izvori uključuju proizvodnju cementa, željeza i čelika, taljenje obojenih metala, proizvodnju zlata te klor-alkalna industrija.<sup>8</sup>

### **1.2.1. Nalazišta žive**

Poznata su dva velika nalazišta žive koja su mogla dati više od 1000 tona žive godišnje, a to su Almadén u Španjolskoj i rudnik Idrija u Sloveniji. Manja ležišta žive se nalaze još i u SAD-u, Meksiku, na području bivšeg SSSR, Kini i Alžiru, a iz njih potječe oko dvije trećine ukupne svjetske proizvodnje žive.<sup>1</sup>

Almadén u Španjolskoj je najveće nalazište s najvećom proizvodnjom žive na svijetu koje se nalazi na obroncima planine Sierra Morena u pokrajini Castilla la Nueva. Ruda se sastoji od grubo kristaličnog cinabarita, a zalihe žive u ovom nalazištu se procjenjuju na ~5 milijuna tona.<sup>1</sup>

Rudnik Idrija u Sloveniji (slika 1.3.), kao drugi najveći proizvođač žive, sadrži različite vrste stijena, prvenstveno vapnenačko-dolomitne iz trijasa, pješčenjaka i bituminoznih škriljavaca koji sadrže cinabarit i samorodnu živu.<sup>1</sup>



**Slika 1.3.** Unutrašnjost rudnika Idrije.<sup>10</sup>

Polu tisućljeća proizvodnje žive na ovom području odrazilo se na povećan sadržaj žive u svim dijelovima okoliša. Jedinstvena metoda prerade rude na tome mjestu imala je utjecaj na sadašnje proširenje i prostornu raspodjelu žive u Idrijskoj regiji. To mjesto je i danas kontaminirano živom te jedan od primarnih rezervoara stalnog ispuštanja žive u vodni ekosustav koji predstavlja ozbiljan ekološki problem.<sup>9</sup>

### **1.3. Uporaba žive**

Živa je u prošlosti bila važna u razvoju prirodnih znanosti jer je služila za izradu instrumenata na temelju kojih se dolazilo do znanstvenih rezultata i spoznaja. Tako se, primjerice, pomoću živina stupca u staklenoj cijevi izumio barometar, a stoljeće poslije Celsius je napravio termometar sa živom (slika 1.4.) pa je živa od tada neizbježna za znanstvene i praktičke svrhe. Danas se živa koristi u metalnom stanju, u obliku amalgama te anorganskih i organoživinih spojeva.<sup>1</sup>



**Slika 1.4.** Živin termometar.<sup>11</sup>

Živa se upotrebljava kao elektroda u različitim elektrolitičkim postupcima, kao katalizator u mnoštvu reakcija i procesa, a u poljoprivredi se koristila kao pesticid i herbicid. Zbog svojih fizičkih svojstava kao što su velika gustoća, stabilnost na zraku i jednoliko prostorno termičko širenje, živa se koristila se za punjenje manometra, barometra i termometra. Organometalni živini spojevi, koji su poznati kao merkurijali, upotrebljavali su se kao antiseptici i dezinficijensi.<sup>12</sup>

Naime, na području Europske unije zabranjen je izvoz, uvoz i proizvodnja proizvoda kojim je dodana živa na temelju zakona EU 2017/2018 i NN 115/18. Iznimka su proizvodi za civilnu zaštitu i vojne svrhe, istraživanje te unjeravanje.

## **1.4. Toksičnost žive**

Prisutnost žive u okolišu dovodi do prijetnji zdravlju ljudi. U elementarnom stanju živa je toksična u obliku para ili sitnih kapljica. Spojevi topljivi u vodi su toksični za razliku od onih koji nisu topljivi u vodi. Trovanje živom, poznato još i kao merkurijalizam je kronična bolest koja je posljedica duže izloženosti živinim parama ili živinim spojevima.<sup>1</sup>

### **1.4.1. Utjecaj žive na ljudski organizam**

Živa utječe na sve skupine organizama i procese ekosustava, uključujući i mikrobiološki posredovane procese. Dospijevanjem u krv dolazi do njenog nakupljanja u bubrezima, jetri, središnjem živčanom sustavu, u žlijezdama s unutarnjim izlučivanjem i u kostima. Prvi znakovi trovanja živom su suhoća usta i grla, tegobe pri

disanju, bol u prsima, probavne tegobe, prekomjerno izlučivanje slina, nepreciznost u pokretima ruku i prstiju te upala desni, a pri teškom trovanju dolazi do gubitka pamćenja, grčeva i smrti.<sup>1,4</sup>

Zabilježeno je da živa uzrokuje različite neurodegenerativne bolesti poput amiotrofične lateralne skleroze, Alzheimerove bolesti i Parkinsonove bolesti. Elementarna živa i njeni anorganski oblici oštećuju imunološki sustav i bubrege, a posebnu otrovnost predstavljaju organoživini spojevi koji su hlapljivi i lako topljivi u vodi. Najveću opasnost za ljudsko zdravlje predstavlja metil-živa koja ima sposobnost biomagnificiranja u prehrambenom lancu. Metil-živa lako dospijeva u vodne organizme (ribe) pa je veliki rizik trovanja stanovništva konzumacijom ribe. Nedavna istraživanja su pokazala da riža može također akumulirati živu iz kontaminiranog tla te je danas poznata kao glavni put izloženosti metil-živi u područjima eksploatacije žive u Kini.<sup>4,13</sup>

Živa se u organizmu veže na molekule bjelančevina preko tiolne skupine (-SH) i na slobodne molekule cisteina. Nakon trovanja živinim parama živa se u početku razmjerno brzo izlučuje iz organizma urinom, a potom sve sporije.<sup>1,4</sup>

#### **1.4.2. Postupci liječenja nakon trovanja živom**

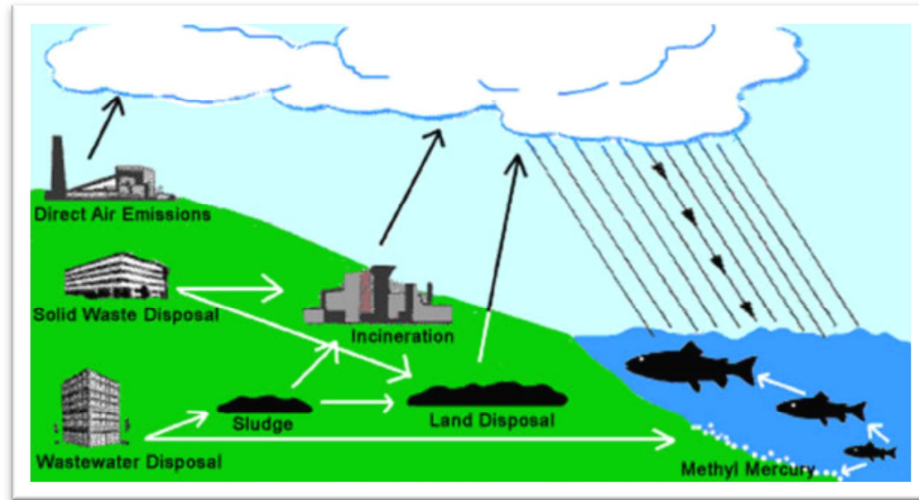
Ako dođe do trovanja živom provodi se kelatacijska terapija na osnovi sklonosti iona  $Hg^{2+}$  te alkilživinih i akrilživinih kationa stvaranju kompleksnih spojeva. Terapija se zasniva na unošenju u organizam onih tiofilnih tvari koje će vezati ion  $Hg^{2+}$ . U ovim slučajevima se kao protuotrovi koriste ligandi, odnosno spojevi koji se vežu za katione metala dajući komplekse. Živa stvara jaku kovalentnu vezu s tiolnom skupinom, a nastali kompleks izlučuje se iz organizma urinom što za posljedicu često ima oštećenje bubrega.<sup>4</sup>

Najpoznatiji ligandi koji lako kelatiraju živu su: d-penicilamin (metalkaptaza), dimerkaprol (BAL), dimerkaptopropan sulfonat (DMPS) i dimerkaptosukcinska kiselina (DMSA), a kelatni kompleksi su poznati po velikoj stabilnosti.<sup>4</sup>

#### **1.5. Utjecaj onečišćenja ekosustava živom**

Najveći problem predstavlja živa u okolišu jer ona može tisućama godina cirkulirati kroz ekosustav (zrak, tlo, voda) što je prikazano na slici 1.5. Razine žive u atmosferi su oko 500%, a u oceanima oko 200% iznad prirodno dopuštene razine.

Prema tome, ako se odmah počne kontrolirati živa u okolišu, treba proći mnogo vremena dok se njena razina smanji ispod dopuštene vrijednosti. Stoga je vrlo važno znati ispravno odlagati predmete koji sadrže živu.



**Slika 1.5.** Živa u okolišu.<sup>15</sup>

Već je zabranjena ili smanjena upotreba žive u mnogim proizvodima i industrijskim procesima. Glavnu inicijativu zaštite okoliša i ljudi od žive predstavlja Minamatska konvencija o živi. Konvenciju je potpisalo više od 120 zemalja i počela se primjenjivati od 2017. godine, a zahtijeva kontrolu čitavog niza proizvoda, procesa i industrija u kojima se upotrebljava ili emitira živa.<sup>14</sup>

### 1.5.1. Onečišćenje zraka živom

Živa u atmosferu dopijeva procesima sagorijevanja. Najveći problem predstavlja sagorijevanje fosilnih goriva, a uz to uzrok onečišćenja zraka živom predstavljaju i spaljivanje medicinskog otpada i drugog otpada koji sadrži živu i/ili spojeve žive. Živa se u atmosferi ne zadržava dugo, već se padalinama prenosi u tlo i vodu što dovodi do daljnjih problema.<sup>16</sup>

### 1.5.2. Onečišćenje tla živom

Postoje različiti izvori onečišćenja tla živom, a svi oni predstavljaju opasnost za okoliš. Napušteni rudnici žive sadrže visoke koncentracije žive zbog neučinkovitog

rukovanja tijekom eksploatacije žive iz tla. U tlo dospijeva i putem erozije otpada koji sadrži živu, a kada dospije u dublje slojeve tla dolazi do metiliranja putem reakcije najčešće biotičkih čimbenika stimuliranih temperaturom vode i različitim bakterijama. Aktivnosti eksploatacije zlata također su štetne za okoliš. Nakon temeljitog mljevenja rude koja sadrži zlato, u smjesu se dodaje živa kako bi se stvorio amalgam sa zlatom, a nakon spaljivanja amalgama zlato se koncentrira u pelet dok se elementarna živa u parnom stanju ispušta u okoliš. Među glavnim antropogenim izvorima žive su i rafinerije obojenih metala te kemijske industrije koje emitiraju živu u okoliš.<sup>13</sup>

Kada živa dospije u tlo vrlo lako se apsorbira u korijen biljaka djelujući štetno na odvijanje fotosinteze, inhibiraju rast, prinos i unos hranjivih tvari te inducira genotoksičnost.<sup>13</sup>

### **1.5.3. Onečišćenje voda živom**

Kada živa dospije u vodu, najviše se akumulira u ribama i sisavcima putem prehrambenog lanca što može dovesti do ozbiljnih zdravstvenih problema.<sup>8</sup>

Poznato područje sadržane žive u vodi nalazi u se Kaštelanskom zaljevu gdje su se nalazile različite tvornice, posebice tvornica Jugovinil, koje su ispuštale velike količine žive, ali i drugih štetnih tvari. Dospijevanjem žive u vodu, provodi se proces metilacije i nastajanje metil-žive, a koncentracija metil žive se povećava od sedimenta prema dagnjama i ribi.<sup>17</sup>

### **1.6. Postupci remedijacije okoliša onečišćenog živom**

Ljudi postaju sve svjesniji potencijalne opasnosti koju živa predstavlja za okoliš. S obzirom da raste potreba za rješavanjem ovog problema, razvijaju se različite metode i tehnologije remedijacije kojima se smanjuje koncentracija žive u okolišu.<sup>8</sup>

Poznate su različite metode remedijacije kao što su adsorpcija, stabilizacija, imobilizacija, vitrifikacija, toplinska desorpcija, nanotehnologija, uklanjanje električnim metodama, bioremedijacija, ispiranje i dr.<sup>8,13</sup>



### **1.6.1. Adsorpcija**

Adsorpcija je najčešće primjenjivana metoda za uklanjanje žive i provodi se pomoću adsorbenata. Adsorbenti obično imaju veliku adsorpcijsku površinu i poroznost, a njihov glavni sorpcijski mehanizam je stvaranje kompleksa.<sup>13</sup> Praktični adsorbenti koji se koriste u ovakve svrhe su aktivni ugljen i prirodni zeoliti.<sup>8</sup>

### **1.6.2. Stabilizacija**

Procesi stabilizacije podrazumijevaju inkorporiranje žive u strukturu matrice stabilizirajućeg materijala. Ova metoda uključuje fizičko vezanje i zatvaranje žive unutar stabilizirane mase ili izazivanje kemijske reakcije između stabilizacijskog sredstva i žive kako bi se smanjila njena aktivnost. Proces stabilizacije uključuje miješanje tla ili otpada s kemijskim vezivima kao što su cement, sulfid i fosfatna veziva, poliesterske smole ili polisiloksanski spojevi za stvaranje kaše, paste ili bilo kojeg polutekućeg oblika koje se za određeno vrijeme stvrdne u čvrsti oblik.<sup>13</sup>

Za stabilizaciju žive se kao stabilizatori koriste aktivni ugljen u prahu i tiol-funkcionalizirani zeolit. Ovi materijali su relativno jeftini i komercijalno dostupni, ali postoje sljedeći nedostaci: živa se ne uklanja potpuno iz kontaminiranog medija, moguće je značajno povećanje otpadne mase i volumena te nastaje potreba za praćenjem dugovječnosti stabiliziranog materijala.<sup>13</sup>

### **1.6.3. Imobilizacija**

To je tehnologija koja se provodi *in situ*, u svrhu smanjenja potencijalne toksičnosti, pokretljivosti ili topljivosti žive dodavanjem stabilizacijskih materijala. Materijali najčešće vežu živu u svoju strukturu. Kao imobilizatori se koriste ligandi koji sadrže sumpor, redukcijska sredstva i sorpcijski materijali.<sup>13</sup>

### **1.6.4. Vitrifikacija**

Ova metoda se koristi za remedijaciju živom onečišćenog tla. Vitrifikacija uključuje zagrijavanje tla kako bi nastao vitrificirani krajnji proizvod koji će se potom

stabilizirati ili imobilizirati na pogodnom materijalu. Postupak uzrokuje isparavanje žive čime se smanjuje njena koncentracija u tlu i/ili u otpadu.<sup>13</sup>

#### **1.6.5. Toplinska desorpcija**

Ovo je metoda obrade u kojoj se koristi toplina za povećanje hlapljivosti žive koja se uklanja od čvrste matrice, ali bez izgaranja čvrstog medija. Desorbirane živine pare se zatim obrađuju u sustavu za obradu otpadnih plinova radi kontrole emisija u zrak.<sup>13</sup>

#### **1.6.6. Nanotehnologija**

Nanotehnologija koristi čestice s najmanje jednom dimenzijom u području 1-100 nm, kako bi se utjecalo na pokretljivost, toksičnost ili bioraspoloživost žive u okolišu. Nanočestice imaju povećanu reaktivnost što ubrzava proces sorpcije stvarajući nanose u sanaciji podzemnih i površinskih voda. Što se tiče žive, nanočestice stabiliziranog željezovog sulfida su korištene kako bi se živa imobilizirala unutar nanosa sedimenta. No, treba naglasiti da primjena nanočestica predstavlja potencijalne toksične posljedice. Nanočestice mogu indirektno utjecati na ljudsko zdravlje kada ih se udahne, apsorbira kroz kožu ili izravno unese u organizam. Također, posljedice na okoliš nisu u cijelosti istražene i ova metoda zahtjeva ispitivanja pod terenskim uvjetima prije nego što se prihvati kao održiva metoda remedijacije.<sup>8,13</sup>

#### **1.6.7. Ispiranje tla**

Ispiranje tla je metoda *ex situ* obrade za odvajanje žive iz tla kemijskim ispiranjem, fizikalnim odvajanjem ili fizikalno-kemijskim postupcima. Fizikalno odvajanje temelji se na različitim metodama obrade kao što su: odvajanje na temelju veličine čestica i gravitacijske koncentracije, flotacija pjene, magnetsko odvajanje i slično, a kemijska ekstrakcija se prvenstveno primjenjuje kada živa prevladava u ionskom obliku. Otapala se odabiru na temelju sposobnosti otapanja specija žive kao i utjecaja na okoliš i zdravlje. Dodatak  $\Gamma$  iona povećava topljivost žive u tlu stvaranjem topljivog i stabilnog kompleksa  $\text{HgI}_4^{2-}$ .<sup>8,13</sup>

### **1.6.8. Elektroremedijacija**

Elektroremedijacija se sastoji od kontrolirane primjene istosmjerne struje niskog intenziteta kroz tlo između odgovarajućih elektroda. Tijekom elektroremedijacije tla ioni se mogu premještati iz tla u odjeljak za elektrode putem membranske izmjene dok se suprotni proces premještanja iona iz elektroda u tlo ne može odvijati. Poteškoće ove metode pri uklanjanju žive nastaju zbog niske topljivosti žive u većini prirodnih tala. Dodavanjem klorida i oksidansa u tlo živa bi se mobilizirala i povećala bi se brzina njezinog uklanjanja ovom metodom.<sup>13</sup>

### **1.6.9. Bioremedijacija**

Bioremedijacija obuhvaća fitostabilizaciju, fitoekstrakciju i fitovolatilizaciju. Ove metode za uklanjanje žive iz tla koriste biljke kao remedijacijski materijal.<sup>13</sup>

Među navedenim metodama, sorpcijski postupci na bazi zeolitnih minerala mogli bi biti obećavajući u remedijaciji živom onečišćenog tla, budući da su prirodni zeoliti netoksični za okoliš, ne uzrokuju dodatno onečišćenje te se nalaze u relativno velikim količinama u prirodnim nalazištima diljem svijeta.<sup>8</sup>

## **1.7. Prirodni zeoliti**

Zeoliti su prirodni minerali vulkanskog podrijetla, aluminijsko-silikatnog sastava, a nastali su iz četiri elementa: zemlje, vode, vatre i zraka. Oni su produkti prirodne reakcije između kondenzata vulkanskih para i oceanske vode u specifičnim uvjetima.<sup>18</sup> Na slici 1.6. je prikazan prirodni zeolit klinoptilolit.



**Slika 1.6.** Prirodni zeolit-klinoptilolit.<sup>19</sup>

### **1.7.1. Struktura prirodnih zeolita**

Struktura zeolita sastoji se od trodimenzionalne mreže,  $(\text{SiO}_4)^{4-}$  i  $(\text{AlO}_4)^{5-}$  tetraedara koji su spojeni kisikovim atomom. Radi neutralizacije negativnog naboja u  $(\text{AlO}_4)^{5-}$  tetraedru u strukturnu rešetku se ugrađuju hidratizirani alkalijski i zemnoalkalijski kationi ( $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{Ca}^{2+}$  i  $\text{Mg}^{2+}$ ) koji ulaze u šupljine i kanale gdje pokazuju veliku pokretljivost.<sup>20</sup>

Primarne strukturne jedinice,  $(\text{SiO}_4)^{4-}$  i  $(\text{AlO}_4)^{5-}$  tetraedri unutar strukture zeolita stvaraju dvodimenzionalne i trodimenzionalne sekundarne strukturne jedinice čijom kombinacijom nastaju trodimenzionalne prostorne mrežaste strukture koje su katakteristične za zeolite. Struktura zeolita razlikuje se od ostalih alumosilikata i drugih kristalnih materijala zbog postojanja šupljina koje su međusobno povezane kanalićima određenog oblika i veličine. Te šupljine i kanali u prirodnim zeolitima sadrže vodu koja čini 10-25% njihove mase.<sup>20</sup>

### **1.7.2. Svojstva prirodnih zeolita**

Zeolit je materijal koji ima negativni naboj. To omogućava da zeolitni kristal djeluje kao „kavez“ koji zahvaća tvari pozitivnog naboja i izolira ih od nekih drugih djelovanja.<sup>19</sup> Zbog toga prirodni zeolit ima svojstvo selektivne i reverzibilne ionske izmjene. Proces ionske izmjene u sustavu zeolit/otopina karakterističan je za uklanjanje

teških metala i radioaktivnih tvari, a primjenjuje se i u procesima mekšanja pitke vode gdje se ioni  $\text{Na}^+$  i  $\text{K}^+$  iz zeolita zamjenjuju s  $\text{Ca}^{2+}$  i  $\text{Mg}^{2+}$  ionima koji čine tvrdoću vode. Osim ionske izmjene, zeoliti imaju svojstvo selektivne sorpcije plinova, para i tekućina i kao takve ih nazivamo molekulskim sitima.<sup>21</sup>

### 1.7.3. Primjena prirodnih zeolita u zaštiti okoliša

Prirodni zeoliti imaju veliku primjenu u pročišćavanju otpadnih, površinskih i podzemnih voda. Procesi pročišćavanja temelje se na procesima ionske izmjene ili adsorpcije na površinu zeolita čime se stvaraju više ili manje stabilni kompleksi koji se lakše izdvajaju iz vode. Budući da ionskom izmjenom iz strukture zeolita izlaze alkalijski i zemnoalkalijski kationi, u budućnosti bi mogli pronaći primjenu i za *in situ* remedijaciju onečišćenog tla.<sup>21</sup>

## 1.8. Kemijska modifikacija prirodnih zeolita

Kemijske modifikacije prirodnih zeolita se provode kiselinama, lužinama, anorganskim solima te površinski aktivnim tvarima. Modifikacija ima za cilj poboljšati svojstva prirodnih zeolita povećanjem specifične površine zeolita, a samim time i povećanjem broja aktivnih mjesta za vezanje iona metala.<sup>22,23</sup>

Posebnu važnost ima kemijska modifikacija prirodnih zeolita sa željezovim(III) solima čime se učinkovitost sorpcije teških metala značajno povećava u usporedbi s prirodnim zeolitima. Postoje različita istraživanja s obzirom na mehanizam vezivanja Fe specija u pore i kanale zeolita.<sup>22</sup>

Različiti oblici željeza se mogu naći na različitim mjestima u strukturi zeolita<sup>23</sup>:

- a) u strukturnim mjestima zeolita
- b) na kationskim mjestima u kanalima zeolitnih struktura
- c) na površini zeolita stvaranjem binuklearnih i oligonuklearnih kompleksa
- d) sorpcijom nanočestica željezovih oksida u kanalima zeolita
- e) na površini zeolita uz nakupljanje velikih čestica  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ .

Bez obzira na vrstu Fe specija koje se nalaze u zeolitu i njihov smještaj, svim Fe(III)-modificiranim zeolitima je zajedničko povećanje kapaciteta za metalne katione i anione.

## **2. EKSPERIMENTALNI DIO**

## 2.1. Priprava uzoraka i kemikalija

### 2.1.1. Priprava uzorka prirodnog zeolita

Uzorak prirodnog zeolita (PZ) potječe iz nalazišta Zlatokop u Vranjskoj Banji, Srbija. Usitnjen je na veličinu čestica 0,6-0,8 mm, ispran u ultračistoj vodi u cilju uklanjanja zaostalih nečistoća, osušen pri 60 °C i pohranjen u eksikator.

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

Modifikacija uzorka prirodnog zeolita, izvedena je miješanjem 20,0 g PZ sa 100 mL svježe pripremljene otopine 0,1 mol/L  $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9 \text{H}_2\text{O}$  u acetatnom puferu pri  $\text{pH}=3,6$  tijekom 2 sata pri sobnoj temperaturi. Uzorak je filtriran te miješan jedan sat s 90 mL 1 mol/L otopine NaOH. Nakon filtriranja uzorku je dodano 50 mL 4%-tne otopine  $\text{NaNO}_3$  te je miješan pri 50 °C jedan sat. Zatim je uzorak zeolita ispran u ultračistoj vodi do negativne reakcije na  $\text{NO}_3^-$  te miješan 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 (a) prirodnog i (b) Fe(III)-modificiranog zeolita.



### 2.1.3. Priprava vodene otopine Hg(II)

Vodena otopina Hg(II) pripravljena je otapanjem izračunate mase soli  $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$  u ultračistoj vodi u odmjerne tikvici od 1 L. Masa soli  $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$  izračunata je prema formuli (2-1):

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

gdje je:

- $m[\text{Hg}(\text{NO}_3)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}]$  - masa soli živinog(II) nitrata, g  
 $M[\text{Hg}(\text{NO}_3)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}]$  - molarna masa soli živinog(II) nitrata, g/mol  
 $c_o[\text{Hg}]$  - početna množinska koncentracija vodene otopine Hg(II), mmol/L  
 $V_{\text{otopine}}$  - volumen vodene otopine Hg(II), L.

*Primjer proračuna mase soli za zadanu početnu koncentraciju otopine Hg(II)*

Ako je:

$$c_o[\text{Hg}] = 4,006 \text{ mmol/L}$$

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

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

slijedi da je:

$$\begin{aligned} m[\text{Hg}(\text{NO}_3)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}] &= M[\text{Hg}(\text{NO}_3)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}] \cdot c_o[\text{Hg}] \cdot V_{\text{otopine}} \\ &= 342,62 \text{ g/mol} \cdot 0,004006 \text{ mol/L} \cdot 1 \text{ L} \\ &= 1,3705 \text{ g.} \end{aligned}$$

Koncentracija pripremljene otopine Hg(II) određena je metodom plamene atomske apsorpcijske spektroskopije na prethodno kalibriranom atomskom spektrofotometru PinAAcle 900F.

#### 2.1.4. Priprema vodenih otopina Hg(II) različitih početnih pH<sub>0</sub> vrijednosti

pH vrijednost pripravljenoj vodenoj otopini Hg(II), koncentracije 4,006 mmol/L podešen je na vrijednost 2,09 i 2,30 dodatkom 0,1 mol/L HNO<sub>3</sub>.

*Pribor i kemikalije:*

- vodena otopina Hg(II), c<sub>0</sub>[Hg(II)] = 4,006 mmol/L
- dušična kiselina, c(HNO<sub>3</sub>) = 0,1 mol/L
- pH metar „Mettler Toledo“.

*Postupak:*

U staklenu čašu od 250 mL ulije se 100 mL početne otopine Hg(II) te dodatkom 0,1 M HNO<sub>3</sub> podesiti pH na željenu vrijednost.

#### 2.2. Sorpcija Hg(II) iz vodenih otopina različitih početnih pH<sub>0</sub> vrijednosti na prirodnom zeolitu

Sorpcija Hg(II) iz vodenih otopina različitih početnih pH<sub>0</sub> vrijednosti na PZ i FeZ provedena je šaržnim postupkom.

*Izvedba eksperimenta*

Volumen od 100 mL vodene otopine Hg(II) poznate pH<sub>0</sub> vrijednosti pomiješan je s masom od 1 g PZ ili FeZ. Suspenzije su miješane 24 h na laboratorijskoj tresilici pri 25 °C i brzini vrtnje 230-250 okr/min. Nakon uravnoteženja suspenzije su filtrirane, a u filtratima određene zaostale koncentracije Hg(II) kao i ravnotežni pH<sub>e</sub>.

Količina sorbirane Hg(II) na PZ ili FeZ u ravnoteži, q<sub>e</sub> (mmol/g), kao i učinkovitost sorpcije u ravnoteži izražena u postotku, α<sub>e</sub> (%), izračunati su koristeći jednadžbe (2-2) i (2-3):

$$q_e = (c_0 - c_e) \cdot \frac{V}{m} \quad (2-2)$$

$$\alpha_e = \frac{(c_0 - c_e)}{c_0} \cdot 100 \quad (2-3)$$

gdje su  $c_o$  i  $c_e$  početna i ravnotežna koncentracije Hg(II),  $V$  je volumen otopine (L), a  $m$  je masa zeolita (g).

### **3. REZULTATI**

Rezultati utjecaja pH na sorpciju Hg(II) na PZ i FeZ prikazani su tablicama 3.1. i 3.2.

**Tablica 3.1.** Rezultati mjerenja pH vrijednosti i koncentracija Hg(II) u suspenzijama prije i nakon sorpcije Hg(II) na PZ.

pH <sub>0</sub>	pH <sub>e</sub>	c <sub>0</sub> , mmol/L	c <sub>e</sub> , mmol/L	q <sub>e</sub> , mmol/g	α <sub>e</sub> , %
2,09	2,18	4,006	1,725	0,228	56,94
2,30	2,64	4,006	1,419	0,259	64,59

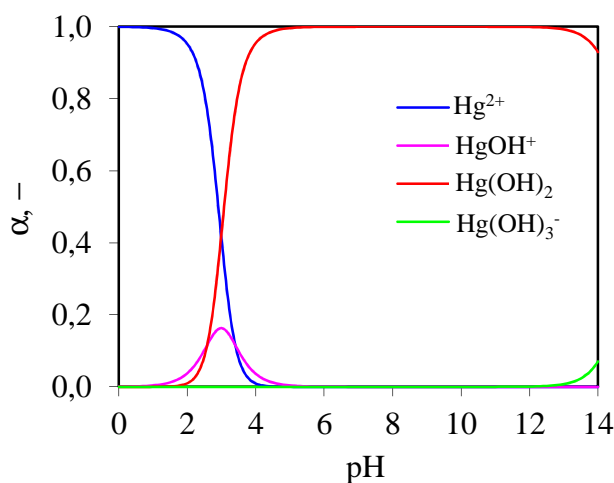
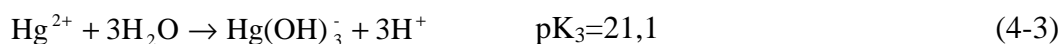
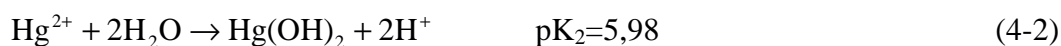
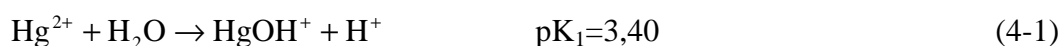
**Tablica 3.2.** Rezultati mjerenja pH vrijednosti i koncentracija Hg(II) u suspenzijama prije i nakon sorpcije Hg(II) na FeZ.

pH <sub>0</sub>	pH <sub>e</sub>	c <sub>0</sub> , mmol/L	c <sub>e</sub> , mmol/L	q <sub>e</sub> , mmol/g	α <sub>e</sub> , %
2,09	2,30	4,006	0,7672	0,324	80,85
2,30	3,45	4,006	0,4815	0,352	87,98

## **4. RASPRAVA**

#### 4.1. Analiza rezultata ispitivanja utjecaja pH na sorpciju Hg(II) na prirodni i Fe(III)-modificirani zeolit

Proces sorpcije Hg(II) na zeolit može se odvijati mehanizmom ionske izmjene i adsorpcije, popraćenim kompleksacijom i precipitacijom. Stoga je važno definirati područje u kojem će precipitacija biti onemogućena. U tu svrhu može poslužiti dijagram specijacija Hg(II) ovisno o pH koji je konstruiran i prikazan na slici 4.1. na temelju konstanti hidrolize prikazanih jednačbama (4-1) - (4-3):<sup>24,25</sup>



**Slika 4.1.** Dijagram specijacija Hg(II) u ovisnosti o pH.

Prema slici 4.1. Hg(II) je prisutna u obliku  $\text{Hg}^{2+}$  kao dominantna specija do  $\text{pH} < 2,9$ . Porastom pH, raste udio  $\text{HgOH}^+$  specija u rasponu  $\text{pH} = 1,5 - 4,5$ ; a pri  $\text{pH} > 13,2$  pojavljuje se  $\text{Hg}(\text{OH})_3^-$  specija. Iznad  $\text{pH} = 2,4$  počinje taloženje Hg(II) u obliku hidroksida. Ovo ukazuje da se proces sorpcije Hg(II) treba provoditi iz vodenih otopina početnih pH vrijednosti ispod  $\text{pH} = 2,4$ . Stoga je utjecaj pH vrijednosti otopine na sorpciju Hg(II) na uzorak PZ i FeZ ispitivan pri  $\text{pH}_0 < 2,40$  kako bi se spriječilo taloženje Hg(II).

pH vrijednost pri kojoj dolazi do taloženja ( $\text{pH}_{\text{ppt}}$ ) za početnu koncentraciju 4,006 mmol Hg/L izračunata je pomoću jednadžbe (4-4):<sup>25,26</sup>

$$\text{pH}_{\text{ppt}} = 14 - \log \sqrt{\frac{c_o(\text{Hg}^{2+})}{K_{\text{sp}}[\text{Hg}(\text{OH})_2]}} \quad (4-4)$$

gdje je  $K_{\text{sp}}[\text{Hg}(\text{OH})_2] = 3,2 \times 10^{-26}$ .

Uvrštavanjem poznatih vrijednosti u jednadžbu (4-4) dobije se sljedeće:

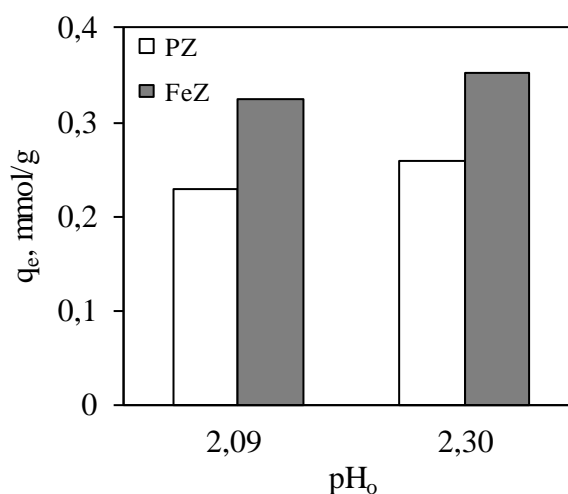
$$\text{pH}_{\text{ppt}} = 14 - \log \sqrt{\frac{4,006 \times 10^{-3}}{3,2 \times 10^{-26}}}$$

odnosno,

$$\text{pH}_{\text{ppt}} = 2,45$$

Izračunata vrijednost ukazuje da pri zadanim eksperimentalnim uvjetima dolazi do taloženja Hg(II) u obliku hidroksida pri  $\text{pH} = 2,45$ ; stoga su izabrane početne pH vrijednosti 2,09 i 2,30.

Ovisnosti količine sorbirane Hg(II) po jedinici mase PZ i FeZ,  $q_e$  pri  $\text{pH}_o$  2,09 i 2,30 prikazane su na slici 4.2.

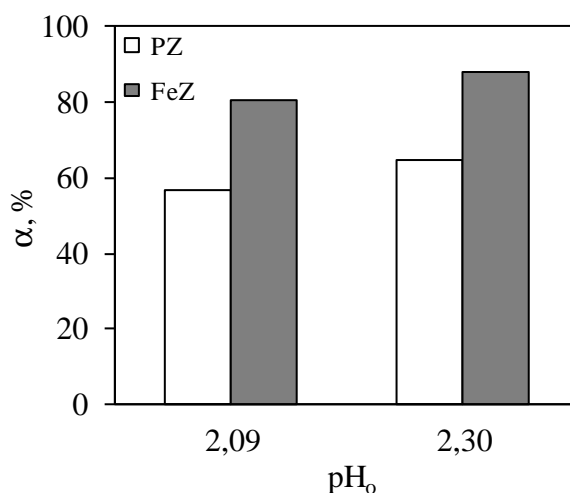


**Slika 4.2.** Utjecaj  $\text{pH}_o$  na količinu sorbirane Hg(II) po jedinici mase PZ i FeZ.



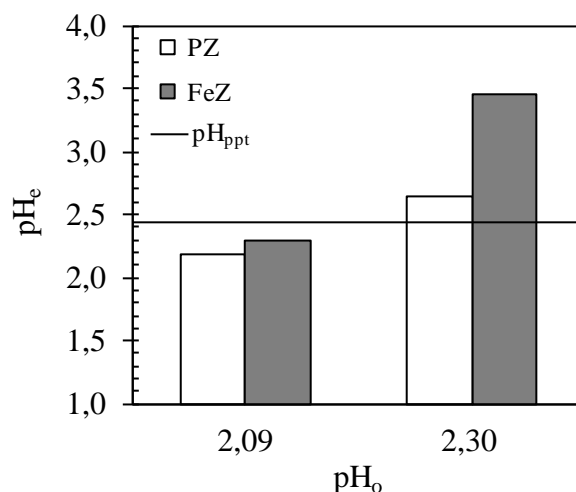
Količina sorbirane Hg(II) na PZ i FeZ raste s porastom  $pH_o$  vrijednosti. Vrijednost  $q_e$  je za 1,4 puta veća za FeZ u odnosu na PZ pri oba ispitana pH što opravdava postupak modifikacije PZ. Također, veća količina sorbirane Hg(II) na FeZ je posljedica većeg broja aktivnih mjesta u strukturi FeZ.

U praksi je najvažnije postići što veću učinkovitost sorpcije, stoga je ovisnost učinkovitosti uklanjanja,  $\alpha$  Hg(II) na PZ i FeZ pri pH 2,09 i 2,30 prikazana na slici 4.3.



**Slika 4.3.** Utjecaj  $pH_o$  na učinkovitost sorpcije Hg(II) na PZ i FeZ.

Porastom  $pH_o$  raste i učinkovitost sorpcije Hg(II) na oba zeolita pri čemu je izraženija za FeZ. Na PZ uzorku se postiže učinkovitost 57 – 65%, a na FeZ 81 – 88%. Iako veće  $pH_o$  vrijednosti daju bolju učinkovitost uklanjanja, također mogu uzrokovati i povećanje pH suspenzije u područje gdje dolazi do taloženja Hg(II) u suspenziji. Stoga je izračunata vrijednost  $pH_{ppt} = 2,45$  za početnu koncentraciju Hg(II) od 4,006 mmol/L uspoređena na slici 4.4. s  $pH_e$  nakon sorpcije Hg(II) na PZ i FeZ pri  $pH_o$  od 2,09 i 2,30.



**Slika 4.4.** Usporedba  $pH_e$  s  $pH_{ppt}$  i  $pH_o$  nakon sorpcije Hg(II) na PZ i FeZ pri  $pH_o$  2,09 i 2,30.

Iz rezultata na slici 4.4. se uočava da s porastom  $pH_o$  raste i  $pH_e$  vrijednost za PZ i FeZ. Međutim, pri  $pH_o = 2,30$ ;  $pH_e$  vrijednosti za PZ i FeZ su iznad izračunatog  $pH_{ppt}$  što potvrđuje da se taloženje žive u obliku hidroksida dogodilo u otopini te sorpcija nije jedini mehanizam smanjenja koncentracije Hg(II) u suspenziji. Pri  $pH_o = 2,09$  taloženje je isključeno, stoga je  $pH_o = 2,09$  odabran kao optimalni pH za sorpciju Hg(II) na PZ i FeZ, pri čemu je dobivena efikasnost 57% za PZ i 81% za FeZ (slika 4.3.).

Sorpcija Hg(II) je vrlo senzitivna na oba uzorka zeolita, pri čemu je izraženija za FeZ. Budući da je FeZ pokazao veću učinkovitost sorpcije Hg(II) izdvaja se kao mogući sorbent za eventualnu primjenu u remedijacijske svrhe.

## **5. ZAKLJUČAK**

- Na temelju dijagrama raspodjele specija Hg(II) u ovisnosti o pH definirano je da se sorpcijski procesi trebaju provoditi pri  $\text{pH} < 2,4$ .
- Izračunata vrijednost pH pri kojoj dolazi do taloženja Hg(II) za početnu koncentraciju od 4,006 mmol Hg/L iznosi  $\text{pH}_{\text{ppt}} = 2,45$ .
- Količina sorbirane Hg(II) na FeZ je za 1,4 puta veća u odnosu na PZ pri obje ispitane  $\text{pH}_0$  vrijednosti.
- Učinkovitost sorpcije Hg(II) na PZ je 57 – 65%, a na FeZ 81 – 88%.
- Pri  $\text{pH}_0 = 2,30$ , vrijednosti  $\text{pH}_e > \text{pH}_{\text{ppt}}$  za PZ i FeZ, stoga je  $\text{pH}_0 = 2,09$  odabran kao optimalan za sorpciju Hg(II) na PZ i FeZ.
- FeZ se izdvaja kao bolji sorbent za Hg(II) te eventualnu primjenu u remedijacijske svrhe.

## **6. LITERATURA**

1. *Jugoslavenski leksikografski zavod*, Tehnička enciklopedija, Zagreb, 1979, str. 685-692.
2. URL:  
[https://www.google.com/url?sa=i&url=https%3A%2F%2Fhrcak.srce.hr%2Ffile%2F100164&psig=AOvVaw0v5v5bkBOb4bTzadf49xWi&ust=1630007186175000&source=images&cd=vfe&ved=0CAsQjRxqFwoTCliiv4\\_4zPICFQAAAAAdAAAAABAP](https://www.google.com/url?sa=i&url=https%3A%2F%2Fhrcak.srce.hr%2Ffile%2F100164&psig=AOvVaw0v5v5bkBOb4bTzadf49xWi&ust=1630007186175000&source=images&cd=vfe&ved=0CAsQjRxqFwoTCliiv4_4zPICFQAAAAAdAAAAABAP) (28. 7. 2021.).
3. *I. Gudelj*, Stručni prikaz: Štetnost žive za okoliš i zdravlje ljudi, Hrvatske vode **28** (2020) 39-42.
4. *G. Pavlović, S. Siketić*, Kemijski aspekti ekotoksikologije žive i njezinih spojeva, Sigurnost **53** (2011) 17-28.
5. *Leksikografski zavod Miroslav Krleža*, Hrvatska tehnička enciklopedija, Zagreb (2018). URL: <https://www.enciklopedija.hr/natuknica.aspx?ID=67759> (28. 7. 2021.).
6. *I. Filipović, S. Lipanović*, Opća i anorganska kemija II. dio, Školska knjiga, Zagreb, 1995, str. 1104-1109.
7. URL:  
[https://www.google.com/url?sa=i&url=https%3A%2F%2Fbs.wikipedia.org%2Fwiki%2FCinabarit&psig=AOvVaw07QIVJLjp9VOcNuSY4BZT1&ust=1630007753931000&source=images&cd=vfe&ved=0CAsQjRxqFwoTCMj\\_0pv6zPICFQAAAAAdAAAAABAD](https://www.google.com/url?sa=i&url=https%3A%2F%2Fbs.wikipedia.org%2Fwiki%2FCinabarit&psig=AOvVaw07QIVJLjp9VOcNuSY4BZT1&ust=1630007753931000&source=images&cd=vfe&ved=0CAsQjRxqFwoTCMj_0pv6zPICFQAAAAAdAAAAABAD) (15. 8. 2021.).
8. *L. Wang, D. Hou, Y. Cao, Yong Sik Ok, F. M. G. Tack, J. Rinklebe, D. O'Connor*, Remediation of mercury contaminated soil, water and air: A review of emerging materials and innovative technologies, Environ. Inter. **134** (2020) 105281.
9. *M. Gosar, R. Šajn, T. Teršić*, Distribution pattern of mercury in the Slovenian soil: Geochemical mapping based on multiple geochemical datasets, J. Geochem. Explor. **167** (2016) 38-48.
10. URL:  
[https://www.google.com/url?sa=i&url=https%3A%2F%2Fhr.womanuntamed.com%2Ffidrija\\_1%2F&psig=AOvVaw0jwZQknYpU3815Z3lWh6l8&ust=1630008026933000&source=images&cd=vfe&ved=0CAsQjRxqFwoTCNCo7Z37zPICFQAAAAAdAAAAABAD](https://www.google.com/url?sa=i&url=https%3A%2F%2Fhr.womanuntamed.com%2Ffidrija_1%2F&psig=AOvVaw0jwZQknYpU3815Z3lWh6l8&ust=1630008026933000&source=images&cd=vfe&ved=0CAsQjRxqFwoTCNCo7Z37zPICFQAAAAAdAAAAABAD) (16. 8. 2021.).

11. URL:  
[https://www.google.com/url?sa=i&url=https%3A%2F%2Foptolov.ru%2Fhr%2Fdzajjn-odnokomnatnyh-kvartir%2Fchem-otmyt-rtut-s-pola-chem-ubrat-razbityi-gradusnik-deistviya-pri-povrezhdenii.html&psig=AOvVaw3Pb-1k4V-pkArRNVqgPDJG&ust=1630008197313000&source=images&cd=vfe&ved=0CAsQjRxqFwoTCODsoe\\_7zPICFQAAAAAdAAAAABAD](https://www.google.com/url?sa=i&url=https%3A%2F%2Foptolov.ru%2Fhr%2Fdzajjn-odnokomnatnyh-kvartir%2Fchem-otmyt-rtut-s-pola-chem-ubrat-razbityi-gradusnik-deistviya-pri-povrezhdenii.html&psig=AOvVaw3Pb-1k4V-pkArRNVqgPDJG&ust=1630008197313000&source=images&cd=vfe&ved=0CAsQjRxqFwoTCODsoe_7zPICFQAAAAAdAAAAABAD) (16. 8. 2021)
12. URL: <https://www.scribd.com/doc/250155546/Periodni-sustav-elemenata> (25. 7. 2021.).
13. *J. Wang, X. Feng, C. W. N. Anderson, Y. Xing, L. Shang*, Remediation of mercury contaminated sites - A review, *J. Hazard. Mater.* **221-222** (2012) 1-18.
14. URL: <http://www.energetika-net.com/vijesti/zastita-okolisa/ziva-i-dalje-predstavlja-znacajan-rizik-za-ljude-i-okolis-27742> (28. 7. 2021.).
15. URL:  
[https://www.google.com/url?sa=i&url=https%3A%2F%2Fekospark.com%2Finfo%2F09\\_hemija%2Fhg\\_ziva\\_detaljnije%2Fhg\\_ziva\\_detaljnije.html&psig=AOvVaw3t7QzLSFT5Jfq1iLi75xtO&ust=1630008584955000&source=images&cd=vfe&ved=0CAsQjRxqFwoTCIjSt6f9zPICFQAAAAAdAAAAABAI](https://www.google.com/url?sa=i&url=https%3A%2F%2Fekospark.com%2Finfo%2F09_hemija%2Fhg_ziva_detaljnije%2Fhg_ziva_detaljnije.html&psig=AOvVaw3t7QzLSFT5Jfq1iLi75xtO&ust=1630008584955000&source=images&cd=vfe&ved=0CAsQjRxqFwoTCIjSt6f9zPICFQAAAAAdAAAAABAI) (17.8.2021.).
16. URL: <https://www.eea.europa.eu/hr/articles/ziva-trajna-prijetnja-za-okolis> (26. 7. 2021.).
17. URL: <https://slobodnadalmacija.hr/dalmacija/kastelanski-zaljev-ne-mo-s-zivit-od-zive-257631> (3. 8. 2021.).
18. URL: <https://www.svijetzeolita.eu/> (5. 8. 2021.).
19. URL:  
<https://www.google.com/url?sa=i&url=https%3A%2F%2Fwww.krenizdravo.hr%2Fzdravlje%2Fzeolit-5-dokazanih-pozitivnih-ucinaka-na-organizam&psig=AOvVaw0qQzbyZCcINVLPmlEpXcOb&ust=1630528519973000&source=images&cd=vfe&ved=0CAsQjRxqFwoTCIjSnpY03PICFQAAAAAdAAAAABAD> (18. 8. 2021.).
20. *M. Rožić, Z. Bolanča, Š. Cerjan-Stefanović*, Prirodni zeoliti i mogućnost njihove primjene u kontroli polutanata grafičke industrije, *Prirodni zeoliti u kontroli grafičke industrije*, *Kem. Ind.* **53** (2004) 449-458.
21. *B. Vojnović, K. Margeta, M. Šiljeg, Š. Cerjan-Stefanović, Lj. Bokić*, Primjena prirodnih zeolita u zaštiti okoliša, *Sigurnost* **55** (2013) 209-218.

22. *M. Ugrina*, Doktorski rad, Kemijska modifikacija prirodnog zeolita klinoptilolita-analiza ravnoteže i kinetike vezivanja kadmija i cinka iz vodenih otopina, 2014, 193-198.
23. *J. Pérez-Ramírez, G. Mul, F. Kaptejn, J. A. Moulijn, A. R. Overweg, A. Boménech, A. Ribera, I. W. C. E. Arendos*, physicoshemixal Characterization of isomorphously Substituted FeZSM-5 during Activation, *J. Catal.* **207** (2002) 113-126.
24. *V. A. Nazarenko, V. P. Antonovich, E. M. Nevskaja*, Metal Ions Hydrolysis in Dilute Solutions; Atomizad: Moscow, Russia, 1979; str. 34–47.
25. *K. J. Powell, P. L. Brown, R. H. Byrne, T. Gajda, G. Hefter, S. Sjöberg, H. Wanner*, Chemical speciation of environmentally significant heavy metals with inorganic ligands part 1: The  $\text{Hg}^{2+}$ –  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{OH}^-$ ,  $\text{CO}_3^{2-}$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$ , and  $\text{PO}_4^{3-}$ -aqueous systems, *Pure Appl. Chem.* **77** (2005) 739–800.
26. *M. Minceva, R. Fajagar, L. Markovska, V. Meshko*, Comparative study of  $\text{Zn}^{2+}$ ,  $\text{Cd}^{2+}$ , and  $\text{Pb}^{2+}$  removal from water solution using natural clinoptilolitic zeolite and commercial granulated activated carbon. Equilibrium and adsorption, *Sep. Sci. Technol.* **43** (2008), 2117–2143.