# Ispitivanje mogućnosti primjene različitih sorbenata kao materijala za permeabilnu reaktivnu barijeru za uklanjanje iona bakra

**Buzdovačić, Andrea**

**Undergraduate thesis / Završni rad**

**2017**

*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:167:233756

*Rights / Prava:* In copyright / Zaštićeno autorskim pravom.

*Download date / Datum preuzimanja:* **2024-03-28**

*Repository / Repozitorij:*

Repository of the Faculty of chemistry and technology - University of Split

zir.nsk.hr

UNIVERSITY OF SPLIT

dabar

DIGITALNI AKADEMSKI ARHIVI I REPOZITORIJI

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

# ISPITIVANJE MOGUĆNOSTI PRIMJENE RAZLIČITIH SORBENATA KAO MATERIJALA ZA PERMEABILNU REAKTIVNU BARIJERU ZA UKLANJANJE IONA BAKRA

**ZAVRŠNI RAD**

**ANDREA BUZDOVAČIĆ**

**Matični broj: 1406**

**Split, rujan 2017.**

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

**STRUČNI STUDIJ KEMIJSKE TEHNOLOGIJE**

**PREHRAMBENA TEHNOLOGIJA**

# ISPITIVANJE MOGUĆNOSTI PRIMJENE RAZLIČITIH SORBENATA KAO MATERIJALA ZA PERMEABILNU REAKTIVNU BARIJERU ZA UKLANJANJE IONA BAKRA

**ZAVRŠNI RAD**

**ANDREA BUZDOVAČIĆ**

**Matični broj: 1406**

**Split, rujan 2017.**

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

**PROFFESIONAL STUDY OF CHEMICAL TECHNOLOGY**

**FOOD TECHNOLOGY**

# EXAMINATION OF THE POSSIBILITY OF APPLICATION OF DIFFERENT SORBENTS AS A MATERIAL FOR THE PERMEABLE REACTIVE BARRIER FOR THE COPPER IONS REMOVAL

**BACHELOR THESIS**

**ANDREA BUZDOVAČIĆ**

**Parent number: 1406**

**Split, September 2017**

**TEMELJNA DOKUMENTACIJSKA KARTICA**

**ZAVRŠNI RAD**

**Sveučilište u Splitu**

**Kemijsko-tehnološki fakultet u Splitu**

**Studij: Stručni studij Kemijske tehnologije**

**Znanstveno područje:** Tehničke znanosti

**Znanstveno polje:** Kemijsko inženjerstvo

**Tema rada** je prihvaćena na 21. sjednici Fakultetskog vijeća Kemijsko tehnološkog fakulteta

**Mentor:** Dr. sc. Marin Ugrina, poslijedoktorand

**Pomoć pri izradi:** Dr. sc. Marin Ugrina, poslijedoktorand

# ISPITIVANJE MOGUĆNOSTI PRIMJENE RAZLIČITIH SORBENATA KAO MATERIJALA ZA PERMEABILNU REAKTIVNU BARIJERU ZA UKLANJANJE IONA BAKRA

Andrea Buzdovačić, 1406

**Sažetak:**

U ovom radu je ispitana mogućnost primjene prirodnog zeolita, Fe(III)-modificiranog zeolita, kaolina, bentonita, apatita i koncentriranog apatita kao potencijalnih materijala za permeabilnu reaktivnu barijeru za uklanjanje iona bakra iz onečišćenih podzemnih voda. Šaržnim postupkom provedeno je zasićivanje sorbenata s ionima bakra te desorpcija iona bakra iz zasićenih sorbenata u otopinama ultračiste vode pH vrijednosti 2,94 i 6,46. Rezultati ukazuju na sljedeći red selektivnosti sorbenata prema ionima bakra: bentonit > FeZ > PZ > konc. apatit > apatit > kaolin. Izračunati koeficijenti raspodijele i koeficijenti zadržavanja na ispitivanim sorbentima potvrdili su rezultate sorpcijskih eksperimenata. Utvrđeno je da svi ispitivani sorbenti nisu potencijalni materijali za PRB pri pH vrijednosti medija ispod pH=3, jer dolazi do desorpcije iona bakra. Pri slabo kiselim i neutralnim uvjetima bentonit je potencijalni materijal za PRB budući je pokazao najveću selektivnost prema ionima bakra i ne dolazi do njihove desorpcije.

**Ključne riječi:** prirodni zeolit, Fe(III)-modificirani zeolit, kaolin, bentonit, apatit, koncentrirani apatit, bakar, permeabilna reaktivna barijera

**Rad sadrži:** 52 stranice, 21 slika, 14 tablica, 36 literaturnih referenci

**Jezik izvornika:** hrvatski

**Sastav Povjerenstva za obranu:**

1. Izv. prof. dr. sc. Nediljka Vukojević Medvidović - predsjednik
2. Izv. prof. dr. sc. Miroslav Labor - član
3. Dr. sc. Marin Ugrina, poslijedoktorand - član-mentor

**Datum obrane: 28. rujna 2017.**

**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: Proffesional Study of Chemical Technology**

**Scientific area:** Technical Sciences

**Scientific field:** Chemical Engineering

**Thesis subject** was approved by Faculty Council of Faculty of Chemistry and Technology session no. 21

**Mentor:** Ph. D. Marin Ugrina, Research Associate

**Technical assistance:** Ph. D. Marin Ugrina, Research Associate

# EXAMINATION OF THE POSSIBILITY OF APPLICATION OF DIFFERENT SORBENTS AS A MATERIAL FOR THE PERMEABLE REACTIVE BARRIER FOR THE COPPER IONS REMOVAL

Andrea Buzdovačić 1406

**Abstract**

In this paper the possibility of application of natural zeolite, Fe(III)-modified zeolite, kaolin, bentonite, apatite and concentrated apatite as potentials materials for the permeable reactive barrier for copper removal from contaminated groundwater has been investigated. Saturation of sorbents with copper ions and desorption of copper ions from saturated sorbates in ultrapure water solutions at pH 2.94 and 6.46 has been performed by the batch process. The results indicate the following sequence selectivity of sorbent toward copper ions: bentonite > FeZ > PZ> conc. apatite > apatite > kaolin. Calculated distribution coefficients and retention coefficients on the investigated sorbents confirmed the results of sorption experiments. It has been found that all tested sorbents are not potential materials for PRB below pH=3 due to desorption of copper ions. At weak acidic and neutral conditions, bentonite represent potential PRB materials since it showed the highest selectivity to copper ions and its desorption did not occur.

**Keywords:** natural zeolites, Fe(III)-modified zeolites, kaolin, bentonite, apatite, concentrated apatite, copper, permeable reactive barrier

**Thesis contains:** 52 pages, 21 figures, 14 tables, 36 references

**Original in:** Croatian

**Defence committee:**

1. Ph. D. Nediljka Vukojević Medvidović, Associate professor - chair person
2. Ph. D. Miroslav Labor, Associate professor - member
3. Ph. D. Marin Ugrina, Research Associate - supervisor

**Defence date: 28 September 2017**

**Printed and electronic (pdf format) version of thesis is deposed** 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 siječnja do srpnja 2017. godine. Diplomski rad je proveden u okviru bilateralnog hrvatskosrpskog projekta „Low-cost sorbents as a potential materials for in situ remediation of heavy-metal contaminated groundwater“.*

*Zahvaljujem se mentoru dr. sc. Marinu Ugrini koji mi je pomogao svojim znanstvenim i stručnim savjetima pri izradi ovog završnog rada.*

*Posebna zahvala mojim roditeljima, obitelji i prijateljima na razumijevanju i podršci tijekom studiranja.*

*Andrea Buzdovačić*

# ZADATAK ZAVRŠNOG RADA

1. Pripremiti uzorke prirodnog zeolita, Fe(III)-modificiranog zeolita, kaolina, bentonita, apatita i koncentriranog apatita.

2. Pripremiti vodenu otopinu bakra zadane početne koncentracije 10,083 mmol/L.

3. Provesti proces sorpcije iona bakra na zadanim sorbentima i odrediti ravnotežne koncentracije iona bakra nakon provedene sorpcije.

4. Pripremiti ultračistu vodu te namjestiti pH vrijednost na 2,94 i 6,46.

5. Provesti proces desorpcije iona bakra iz zasićenih sorbenata u ultračistoj vodi pri pH 2,94 i 6,46 te odrediti ravnotežne desorbirane koncentracije iona bakra nakon provedene desorpcije.

6. Izračunati količinu vezanog bakra po gramu sorbenta, $q_e$, učinkovitost procesa sorpcije, $\alpha$ te koeficijente raspodijele i koeficijente zadržavanja iona bakra za sve sorbente.

7. Izračunati količinu desorbiranog bakra po gramu sorbenta, $q_{des}$ i učinkovitost procesa desorpcije, $\alpha_{des}$.

8. Na temelju dobivenih rezultata izvesti zaključke o primjenjivosti pojedinog sorbenta kao materijala za PRB.

# SAŽETAK

U ovom radu je ispitana mogućnost primjene prirodnog zeolita, Fe(III)-modificiranog zeolita, kaolina, bentonita, apatita i koncentriranog apatita kao potencijalnih materijala za permeabilnu reaktivnu barijeru za uklanjanje iona bakra iz onečišćenih podzemnih voda. Šaržnim postupkom provedeno je zasićivanje sorbenata s ionima bakra te desorpcija iona bakra iz zasićenih sorbenata u otopinama ultračiste vode pH vrijednosti 2,94 i 6,46. Rezultati ukazuju na sljedeći red selektivnosti sorbenata prema ionima bakra: bentonit > FeZ > PZ > konc. apatit > apatit > kaolin. Izračunati koeficijenti raspodijele i koeficijenti zadržavanja na ispitivanim sorbentima potvrdili su rezultate sorpcijskih eksperimenata. Utvrđeno je da svi ispitivani sorbenti nisu potencijalni materijali za PRB pri pH vrijednosti medija ispod pH=3, jer dolazi do desorpcije iona bakra. Pri slabo kiselim i neutralnim uvjetima bentonit je potencijalni materijal za PRB budući je pokazao najveću selektivnost prema ionima bakra i ne dolazi do njihove desorpcije.

**Ključne riječi:** prirodni zeolit, Fe(III)-modificirani zeolit, kaolin, bentonit, apatit, koncentrirani apatit, bakar, permeabilna reaktivna barijera

## SUMMARY

In this paper the possibility of application of natural zeolite, Fe(III)-modified zeolite, kaolin, bentonite, apatite and concentrated apatite as potentials materials for the permeable reactive barrier for copper removal from contaminated groundwater has been investigated. Saturation of sorbents with copper ions and desorption of copper ions from saturated sorbates in ultrapure water solutions at pH 2.94 and 6.46 has been performed by the batch process. The results indicate the following sequence selectivity of sorbent toward copper ions: bentonite > FeZ > PZ> conc. apatite > apatite > kaolin. Calculated distribution coefficients and retention coefficients on the investigated sorbents confirmed the results of sorption experiments. It has been found that all tested sorbents are not potential materials for PRB below pH=3 due to desorption of copper ions. At weak acidic and neutral conditions, bentonite represent potential PRB materials since it showed the highest selectivity to copper ions and its desorption did not occur.

**Keywords:** natural zeolites, Fe(III)-modified zeolites, kaolin, bentonite, apatite, concentrated apatite, copper, permeable reactive barrier

# SADRŽAJ


**1. OPĆI DIO ..... 2**

**1.1. Hidrološki ciklus i značenje vode za život na Zemlji ..... 3**

**1.2. Podzemne vode i vodonosnici ..... 4**

1.2.1. Vrste vodonosnika u Republici Hrvatskoj ..... 5

1.2.2. Prirodna ranjivost vodonosnika u Republici Hrvatskoj ..... 6

1.2.3. Određivanje stanja podzemnih voda ..... 7

1.2.4. Izvori onečišćenja podzemnih voda ..... 8

**1.3. Migracija onečišćujućih tvari kroz vodonosne slojeve ..... 10**

**1.4. Metode remedijacije podzemnih voda ..... 13**

1.4.1. *In situ* metode remedijacije ..... 13

1.4.2. *Ex situ* metode remedijacije ..... 14

**1.5. Remedijacija podzemnih voda primjenom permeabilne reaktivne barijere ... 14**

1.5.1. Izvedbe permeabilnih reaktivnih barijera ..... 15

1.5.2. Prednosti i nedostaci permeabilne reaktivne barijere ..... 16

**1.6. Materijali za permeabilnu reaktivnu barijeru ..... 17**

1.6.1. Prirodni zeoliti ..... 17

1.6.2. Gline ..... 18

1.6.3. Apatit ..... 21

**1.7. Teški metali i njihov utjecaj na ekosustav ..... 22**

**2. EKSPERIMENTALNI DIO ..... 23**

**2.1. Priprava uzoraka ..... 24**

**2.2. Zasićivanje sorbenata s ionima bakra ..... 26**

2.2.1. Priprava vodene otopine bakra ..... 26

2.2.1.1. Određivanje koncentracije bakra metodom kompleksometrijske titracije . 27

2.2.2. Provedba zasićivanja sorbenata s ionima bakra ..... 29

**2.3. Desorpcija bakra iz zasićenih sorbenata u ultračistoj vodi ..... 30**

**2.4. Određivanje gustoće i poroznosti sloja sorbenta ..... 30**

**3. REZULTATI ..... 32**

**4. RASPRAVA ..... 37**

**4.1. Analiza rezultata zasićivanja sorbenata s ionima bakra ..... 38**

4.1.1. Izračun koeficijenata zadržavanja i koeficijenata raspodjele ..... 42

**4.2. Analiza rezultata desorpcije bakra iz bakrom zasićenih sorbenata u ultračistoj vodi ..... 43**

**5. ZAKLJUČAK ..... 46**

**6. LITERATURA ..... 48**

# UVOD

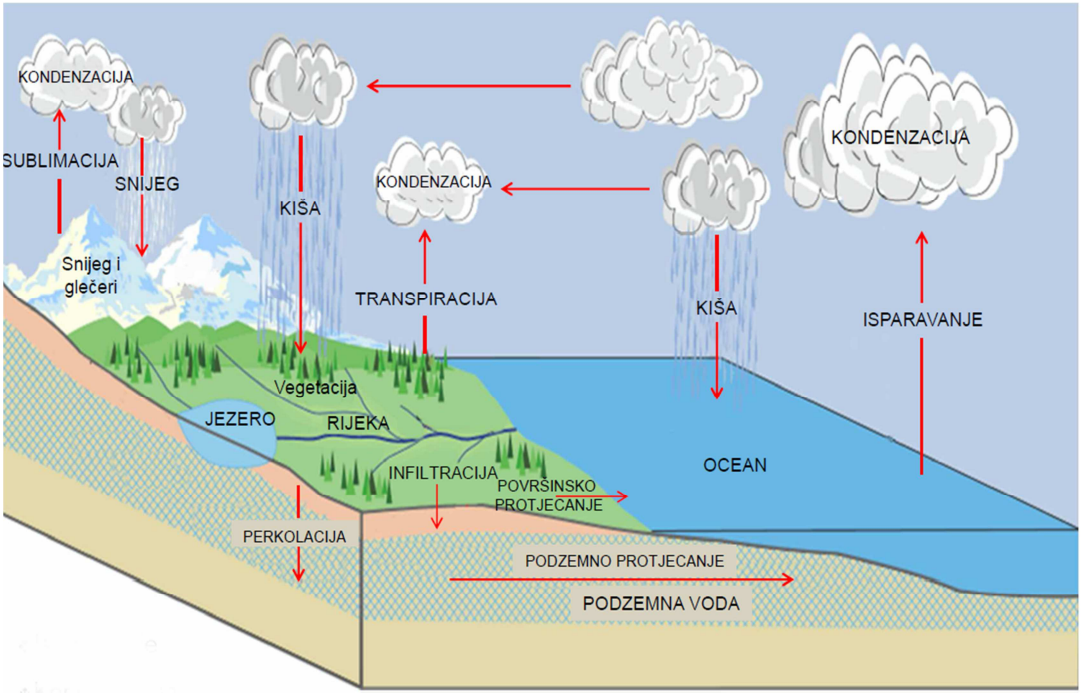
Voda je najrasprostranjenija kapljevina na Zemlji i sačinjava 70% površine Zemlje. Od ukupne količine vode na Zemlji, manje od 1% je dostupno za izravnu uporabu iz površinskih voda. Zbog onečišćenja, najčešće antropogenog porijekla smanjenja je kakvoće vode za vodoopskrbu. Stoga je potreba za zaštitom vodnih resursa od različitih onečišćivala od velikog značaja. Posebno su opasni teški metali zbog visoke toksičnosti, stabilnosti i sklonosti nakupljanja u ekosustavu. Remedijacija podzemnih voda onečišćenih različitim onečišćivalima provodi se primjenom različitih *in situ* i *ex situ* metoda. Jedna od in situ metoda je primjena permeabilne reaktivne barijere (PRB). Ova metoda se temelji na postavljanju vodopropusnog materijala ispod površine tla, okomito na smjer protjecanja onečišćene podzemne vode, s ciljem uklanjanja onečišćivala. Nakon prolaska onečišćene vode kroz barijeru, onečišćivala zaostaju na barijeri uslijed procesa sorpcije, kemijskog taloženja, oksidacije ili redukcije. Danas se istražuje mogućnost primjene različitih materijala kao punila za permeabilnu reaktivnu barijeru, koji bi trebali ispuniti uvjet ekonomske i ekološke prihvatljivosti te visoke učinkovitosti za uklanjanje onečišćujućih tvari.

U ovom radu ispitana je mogućnost primjene prirodnog zeolita, Fe(III)-modificiranog zeolita, kaolina, bentonita, apatita i koncentriranog apatita kao materijala za permeabilnu reaktivnu barijeru u svrhu uklanjanja iona bakra iz podzemnih voda.

# 1. OPĆI DIO

## 1.1. Hidrološki ciklus i značenje vode za život na Zemlji

Hidrološki ciklus je stalni proces kruženja, obnavljanja i prividnog gubljenja vode na Zemlji. Djelovanjem sunčeve energije voda stalno isparava sa površine oceana, mora i drugih kopnenih i vodenih površina. Para, u atmosferi kondenzira i u obliku oborina (kiša, snijeg, tuča, magla) pada na površinu Zemlje nakon čega se dio vode infiltrira u dublje slojeve zemljine kore, a dio se rijekama vraća u jezera i mora. Pri takvoj cirkulaciji ukupna količina vode na Zemlji ostaje nepromijenjena[1]. Osnovni procesi kruženja vode u hidrološkom ciklusu prikazani su na slici 1.1.



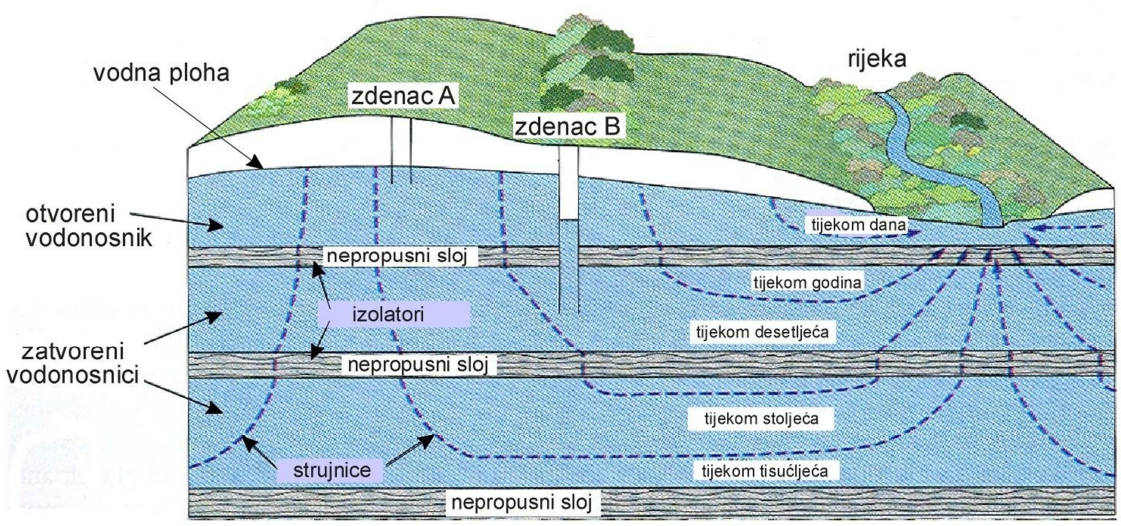

**Slika 1.1.** Hidrološki ciklus vode[2].

Voda je neophodna za život svih živih organizama. Osim za vodoopskrbu, koristi se za navodnjavanje poljoprivrednih površina, dobivanje energije u hidroelektranama te kao sirovina ili pogonsko sredstvo u raznim tehnološkim procesima[3].

## 1.2. Podzemne vode i vodonosnici

Podzemne vode su sve vode koje se nalaze ispod zemljine površine, u šupljinama zemljine kore, stijenama ili tlima. Nastaju infiltracijom, a gube se istjecanjem na površinu kroz izvore te procjeđivanjem na dno mora. Podzemna voda može biti u bilo kojem agregatnom stanju te se može naći u tekućem stanju i do 14 kilometara dubine. Podzemna voda je često glavni ekonomski resurs, osobito u sušnim područjima gdje u pravilu nedostaje vode. U mnogim gradovima i naseljima velike količine vode dobivaju se iz bušenih bunara ili zdenaca. Čak i u velikim gradovima smještenim na rijekama, voda se najčešće crpi iz podzemlja, jer je uglavnom manje onečišćena od one iz riječnih tokova[4].

Da bi se podzemna voda mogla koristiti na ekonomski isplativ način mora se nalaziti u vodonosnicima. Vodonosnik je sediment ili stijena (propusni sloj ili skupina propusnih slojeva) koja sadrži vodu i kroz koju u prirodnim uvjetima mogu protjecati znatne količine vode. Razlikujemo zatvorene i otvorene vodonosnike (slika 1.2.)[4].




**Slika 1.2.** Zatvoreni i otvoreni vodonosnik[4].

Zatvoreni vodonosnici su omeđeni nepropusnim slojevima sa svih strana, odnosno izolatorima. Obnavljaju se vrlo sporo procjeđivanjem vode kroz polupropusne i nepropusne slojeve. Praktički ne reagiraju na izmjenu kišnih i sušnih razdoblja zbog sporog kretanja podzemne vode[4].

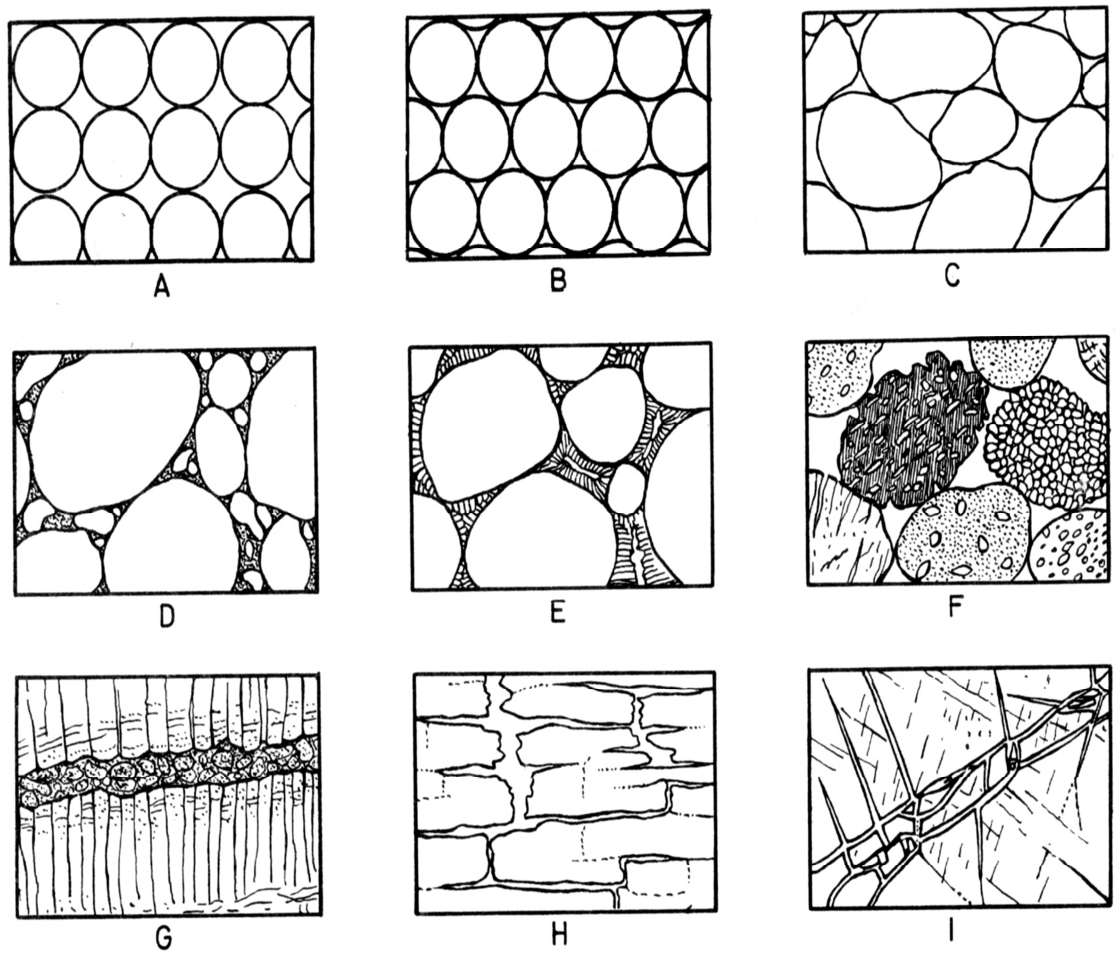
Otvoreni vodonosnici su prema gore omeđeni vodnom plohom, a prema dolje nepropusnim slojem, odnosno izolatorom. Brzo se obnavljaju putem oborina ili procjeđivanjem s površine. Obilježava ih značajno variranje nivoa vodne plohe ovisno o količini oborina, odnosno izmjeni sušnih i kišnih razdoblja[4].

### 1.2.1. Vrste vodonosnika u Republici Hrvatskoj

Količina i raspored podzemnih voda u Republici Hrvatskoj uvjetovani su geološkom građom, klimatskim i hidrološkim uvjetima te hidrogeološkim značajkama pojedinih područja. Prema geološkoj građi i hidrogeološkim značajkama područje Republike Hrvatske se može podijeliti u dva dijela[4].

Područje sjeverne Hrvatske pretežno je izgrađeno od klasičnih sedimentnih stijena koje karakterizira međuzrnska ili primarna poroznost, a voda ispunjava pore među zrnima, ponekad i unutar zrna[4].

Područje jugozapadne i južne Hrvatske pretežno je izgrađeno od karbonatnih stijena (vapnenca i dolomita) gdje se nalaze krški vodonosnici koje karakterizira sekundarna ili pukotinsko-disolucijska poroznost karakteristična za sve guste i čvrste stijene netopljive u vodi, a voda ispunjava prostor među stijenkama pukotina. Na slici 1.3. prikazane su vrste poroznosti[4].




**Slika 1.3.** Vrste poroznosti: primarna: A, B - utjecaj položaja zrna, C - utjecaj oblika i veličine zrna, D - utjecaj granulometrijskog sastava i rasporeda zrna različite veličine, E - utjecaj cementacije, F - poroznost zrna, G - porozna zrna između slivova lave te sekundarna: H - sekundarna poroznost zbog korozivnog proširenja primarnih pukotina, I - pukotinska poroznost[5].

### 1.2.2. Prirodna ranjivost vodonosnika u Republici Hrvatskoj

Prirodna ranjivost vodonosnog sloja je mjera koja pokazuje s kojom lakoćom voda ulazi u isti sloj i kreće se kroz njega. To je svojstvo neovisno o kemijskim karakteristikama onečišćujućih tvari. Prirodna ranjivost vodonosnika odvojeno je procijenjena za panonsko i krško područje. U panonskom području ranjivost je temeljena na šest hidrogeoloških parametara:[6]

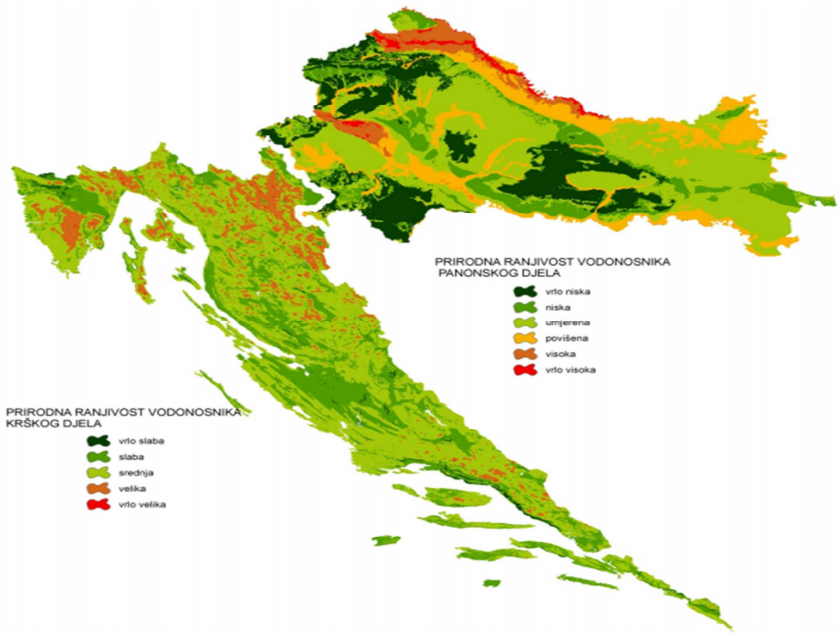
- dubina do podzemne vode
- efektivno procjeđivanje oborina
- obilježja zasićene i nezasićene zone vodonosnika

- svojstva tla
- hidraulička vodljivost vodonosnika
- nagib topografske površine.

S obzirom na hidrogeološke parametre panonsko područje je podijeljeno na šest kategorija ranjivosti od vrlo niske do vrlo visoke. Za ocjenu stanja ranjivosti krških vodonosnika koriste se tri skupine hidrogeoloških parametara, i to:[6]

- geološka građa vodonosnika
- stupanj okršenosti
- nagib terena i količina oborina.

Na temelju rezultata hidrogeoloških parametara krško područje je podijeljeno u pet kategorija ranjivosti u rasponu od vrlo niske do vrlo visoke[6]. Na slici 1.4. prikazana je podjela vodonosnika po ranjivosti na području Republike Hrvatske.




**Slika 1.4.** Karta prirodne ranjivost vodonosnika na području Republike Hrvatske[6].

### 1.2.3. Određivanje stanja podzemnih voda

U svrhu zaštite podzemnih voda potrebno je utvrditi njihovo stanje s obzirom na količinu i kakvoću. Dobro stanje podzemnih voda sa stajališta količine je ono pri kojemu razina podzemne vode omogućava dostupnost količinama podzemne vode koje

ne prelaze višegodišnju prosječnu količinu crpljenja. Prema tome, dobro stanje podzemnih voda je ono gdje razina vode nije podložna antropogenim promjenama koje bi za posljedicu imale značajnu štetu za kopnene ekosustave koji izravno ovise o podzemnim vodama[7].

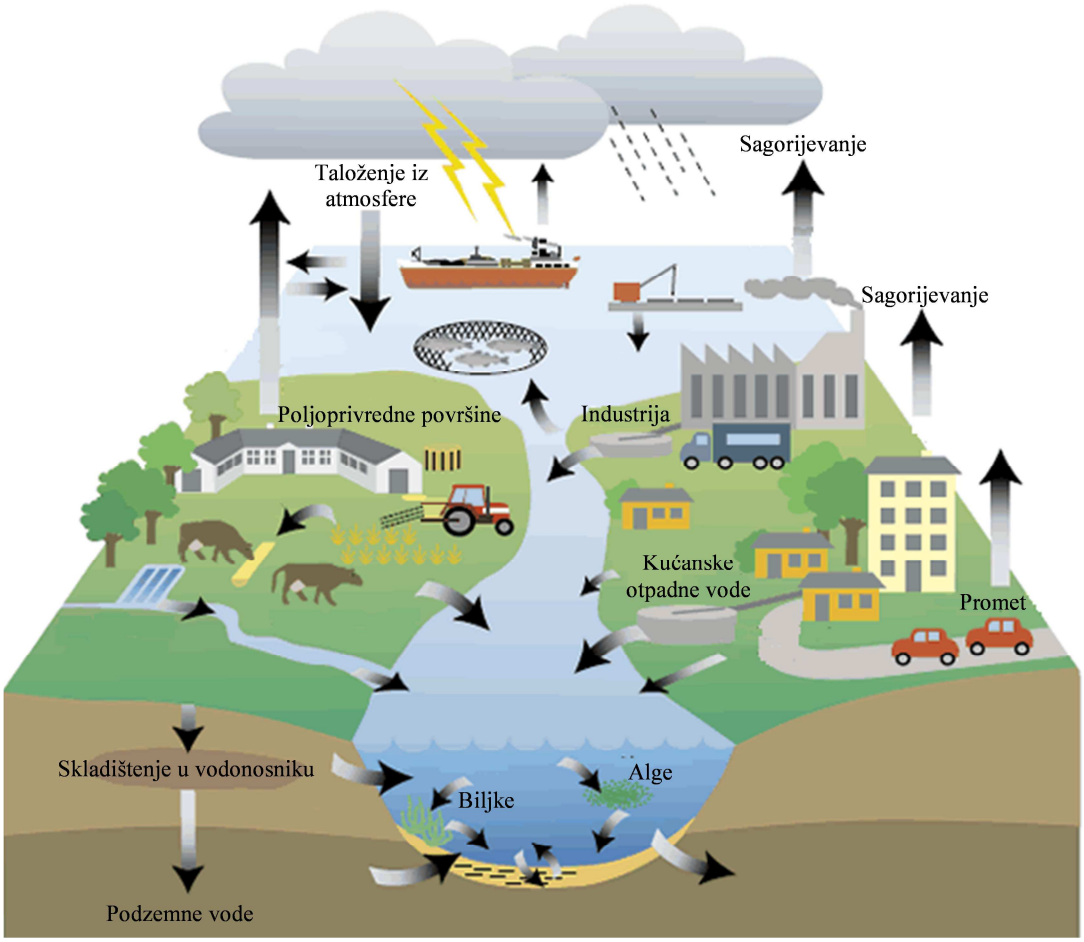
Kakvoća podzemne vode ispituje se prema preporukama, smjernicama i pravilnicima mjerodavnih ustanova i Zavoda na međunarodnoj i državnoj razini. U Hrvatskoj, kakvoća vode za piće je propisana Pravilnikom o zdravstvenoj ispravnosti vode za piće[7].

### 1.2.4. Izvori onečišćenja podzemnih voda

Onečišćenje podzemnih voda predstavlja bilo kakvu promjenu prirodne kakvoće prouzrokovane prvenstveno antropogenim djelovanjem koje za posljedicu ima štetan utjecaj na zdravlje ljudi, biljni i/ili životinjski svijet, odnosno biološku i krajobraznu raznolikost. Najčešći izvori onečišćenja podzemnih voda su:[9,10]

- Kanalizacijski sustavi i septičke jame su najbrojniji, ali ne i najopasniji izvor onečišćenja podzemnih voda. Onečišćenje ulazi izravno ili neizravno u podzemlje, pri čemu dolazi do filtracije i biološke degradacije u tlu (razne bakterije, virusi).
- Odlagališta otpada u kojima otopljene i raspršene štetne tvari koje se nalaze na odlagalištu procjeđivanjem vode kroz odlagalište ulaze u podzemnu vodu.
- Poljoprivredna aktivnost predstavlja opasnost od onečišćenja pesticidima, herbicidima, fosfatima i nitratima iz gnojiva, što može dovesti do smanjenja koncentracije otopljenog kisika u podzemnoj vodi te nastanka amonijaka i sumporovodika.
- Industrijske otpadne vode sadrže velike količine kiselina, lužina, organskih tvari, metala, a njihovim ispuštanjem dolazi do zakiseljavanja podzemne vode te smanjenja bioraznolikosti.
- Indirektno onečišćenje podzemnih voda preko atmosfere pri kojem mnoge plinovite tvari reagiraju s vlagom iz atmosfere te tako stvaraju nove količine onečišćujuće tvari koje dospijevaju s oborinama na tlo, infiltracijom poniru do podzemne vode te je onečišćuju.

Na slici 1.5. prikazani su izvori onečišćenja podzemnih voda.




**Slika 1.5.** Izvori onečišćenja podzemnih voda[11].

Onečišćujuće tvari prolaskom kroz različite slojeve mogu se transformirati geokemijskim, mikrobiološkim i radiološkim procesima u manje štetne, dok neke stvaraju tvari štetnije za ekosustav i ljudsko zdravlje. Također, kemijskim reakcijama relativno ,,nepokretne“ tvari mogu prijeći u pokretljive. Stoga je poznavanje smjera i vremena kretanja podzemnih voda važno za određivanje migracije štetnih tvari kao i njihovih produkata.

## 1.3. Migracija onečišćujućih tvari kroz vodonosne slojeve

Voda procjeđivanjem s površine u podzemne slojeve nosi i otapa različite tvari. Nastale procjedne vode mogu sadržavati značajne količine onečišćujućih tvari koje se dalje prenose kroz vodonosne slojeve. Stoga je vrlo važno promatranje i opisivanje procesa koji se odvijaju u vodonosnicima. Migracija onečišćujućih tvari u tlu i podzemnim vodama podrazumijeva zakonitosti premještanja tih tvari kroz pore u tlu i nošenja tokom podzemne vode, pri čemu se u obzir uzimaju fizikalne, kemijske, biokemijske, bakteriološke, radiološke i druge interakcije samih onečišćujućih tvari, tla i podzemnih voda, uzrokovane uslijed procesa uzajamnog djelovanja krute i tekuće faze. Taj uzajamni odnos se očituje preko procesa koji je prate i koji određuju stupanj onečišćenja u vremenu i prostoru. Najvažniji od njih su advekcija, disperzija i difuzija[12].

***Advekcija***

Advekcija je kretanje onečišćujućih tvari uslijed kretanja podzemne vode. Ona direktno ovisi o brzini kretanja podzemne vode i time predstavlja glavni mehanizam koji omogućava kretanje onečišćujućih tvari u zasićenoj zoni. Nije ovisna o fizikalno-kemijskim karakteristikama onečišćujuće tvari, već kretanje čestica vode ovisi najviše o koeficijentu filtracije, efektivnoj poroznosti i hidrauličkom gradijentu[12].

***Disperzija***

Disperzija je posljedica promjena brzina u odnosu na prosječnu brzinu toka do koje dolazi zbog nejednolikosti profila brzina u pojedinoj strujnoj fazi te lokalnih nehomogenosti strukture pora. Intenzitet disperzije značajno ovisi i o dimenzijama prostora u kojem se migracija promatra. Razlikuje se mehanička i hidrodinamička disperzija. Mehanička disperzija je miješanje onečišćene podzemne vode s čistom uslijed njihovog kretanja kroz vodonosnik. Ovisi o karakteristikama vodonosnika, najvećim dijelom o poroznosti, dok je neovisna o karakteristikama onečišćujuće tvari. Uzrokuje uzdužno, okomito i dijagonalno širenje onečišćenja, a krajnji rezultat je smanjenje koncentracije onečišćujuće tvari. Hidrodinamička disperzija je zbroj mehaničke disperzije i difuzije te predstavlja miješanje onečišćujuće tvari s čistom podzemnom vodom uslijed njihovog kretanja. Ovisi o karakteristikama vodonosnika i o karakteristikama onečišćujuće tvari zbog uključenja difuzije. Krajnji rezultat hidrodinamičke disperzije je smanjenje koncentracije onečišćujuće tvari[12].

***Difuzija***

Difuzija je kretanje onečišćujuće tvari uslijed razlike u koncentracijama pri čemu dolazi do prijelaza iz zone veće koncentracije u zonu manje koncentracije. Difuzija ima manji značaj u odnosu na advekciju i disperziju, osim u slabo propusnim slojevima pri malim brzinama kretanja podzemne vode. Ovisi o kemijskim karakteristikama onečišćujuće tvari i karakteristikama vodonosnika. Nije ovisna o kretanju podzemne vode jer se događa kod relativnog mirovanja ukoliko postoji dovoljna razlika koncentracija. Učinak difuzije je smanjenje koncentracije onečišćujuće tvari u više propusnom sloju uz istovremeni prijenos onečišćujuće tvari u slijepe pore rastresitih stijena gdje može ostati zarobljena u relativno dugom vremenskom periodu[12].

Osim spomenuta tri procesa na migraciju tvari podzemnom vodom mogu utjecati i sorpcijski procesi, kemijsko taloženje, radioaktivno raspadanje i niz drugih fizikalnih, kemijskih i bioloških procesa[12].

***Sorpcija***

Sorpcija je interakcija između poroznog materijala vodonosnika i onečišćujuće tvari. U slučaju kretanja hidrofobnih organskih onečišćujućih tvari one se sorbiraju uglavnom na organski ugljik prisutan u poroznoj sredini, a manjim dijelom i na čestice gline. Anorganske onečišćujuće tvari kao što su teški metali uglavnom se sorbiraju na čestice gline putem ionske izmjene. Kada dođe do promjene uvjeta u tekućoj fazi fluida koji struji kroz vodonosnik, sorbirana onečišćujuća tvar može napustiti čvrstu česticu i nastaviti se dalje kretati podzemnom vodom. Sorpcija je proces koji uključuje i adsorpciju i ionsku izmjenu. Sorpcija ovisi o karakteristikama poroznog materijala (sadržaj organskog uljika, ukupna poroznost, kontaktna površina), kao i o karakteristikama samih onečišćujućih tvari. Učinak sorpcije je smanjenje brzine kretanja i uklanjanje dijela onečišćujuće tvari iz podzemne vode na porozni materijal vodonosnika. Učinak sorpcije se kvantitativno izražava preko *koeficijenta raspodjele* i *koeficijenta* zadržavanja[12,13].

Koeficijent raspodjele je omjer količine vezane onečišćujuće tvari na sorbentu i ravnotežne koncentracije onečišćujuće tvari u vodnom mediju:

$$K_d = \frac{q_e}{c_e} = \frac{(c_o - c_e)}{c_e} \cdot \frac{V}{m} \tag{1-1}$$

gdje je:

$K_d$ - koeficijent raspodjele, L/g

$q_e$ - količina vezane onečišćujuće tvari po gramu sorbenta, mmol/g

$c_o$ - početna koncentracija onečišćujuće tvari, mmol/L

$c_e$ - ravnotežna koncentracija onečišćujuće tvari, mmol/L

$V$ - volumen, L

$m$ - masa, g.

Veća vrijednost $K_d$ koeficijenta ukazuje na veći stupanj sorpcije onečišćujuće tvari. Vrijednost $K_d$ je ovisna o koncentraciji onečišćujuće tvari i s porastom koncentracije vrijednost $K_d$ opada što ukazuje na mogućnost nepotpune remedijacije nekog područja.

Koeficijent zadržavanja je bezdimenzijska veličina koja pokazuje koliko je puta brzina kretanja onečišćujuće tvari otopljene u vodi manja od brzine kretanja vode, a izražava se:

$$R_d = 1 + \left( \frac{\rho}{\varepsilon} \cdot K_d \right) \cdot 1000 \tag{1-2}$$

gdje je:

$R_d$ - koeficijent zadržavanja. -

$\rho$ - gustoća sloja sorbenta koja uključuje čvrste čestice, pore i fluid, g/cm$^3$

$\varepsilon$ - poroznost sloja sorbenta, -.

Iz izraza se uočava da s porastom $\rho$ i $K_d$ te sa smanjenjem $\varepsilon$ raste $R_d$.

Uslijed navedenih procesa, onečišćene podzemne vode na svom putu mijenjaju svoj primarni sastav. Vodonosnik je za većinu tvari prirodni filtar u kojem neke tvari nestaju iz vode djelomično ili potpuno, dok druge povećavaju svoju koncentraciju ili nastaju kao rezultat otapanja soli iz stijena, pa je stoga nužna remedijacija podzemnih voda[12].

## 1.4. Metode remedijacije podzemnih voda

Metode remedijacije imaju za cilj pročišćavanje podzemnih voda i tla. Mogu se izvoditi na samom izvoru onečišćenja, poznatije kao *in situ* metode, ili *ex situ* metode koje podrazumijevaju crpljenje podzemnih voda i njihovo prenošenje na udaljenija mjesta od izvora onečišćenja. U praksi se češće primjenjuju *in situ* metode jer su jednostavnije za izvođenje i znatno jeftinije[12].

### 1.4.1. *In situ* metode remedijacije

*In situ* metode remedijacije podrazumijevaju pročišćavanje podzemnih voda na izvoru onečišćenja. Najčešće korištene *in situ* metode prikazane su u tablici 1.1.

**Tablica 1.1.** *In situ* metode remedijacije[12].

| NAZIV METODE | DJELOVANJE |
|---|---|
| *Pumpanje i tretiranje* (*engl.*pump and treat) | Onečišćena podzemna voda se pumpa i kasnije obično tretira na površini terena. |
| *Ekstrakcija plinovitih tvari iz tla* (*engl.*soil vapor extracion, SVE) | Ekstrahirane onečišćujuće tvari iz tla se izvlače u plinovitom obliku. |
| *Zračno raspršivanje i bioraspršivanje* (*engl.*air-sparging and biosparging) | Zrak koji se injektira i raspršuje ispod nivoa onečišćene podzemne vode, a kod bioraspršivanja, injektirani zrak ili kisik koriste mikroorganizmi za biorazgradnju organskih onečišćenja. |
| *Zračno uklanjanje isparljivih štetnih tvari u bunaru* (*engl.*in-well vapour stripping) | Zrak se utiskuje u bunar, raspršivanjem diže onečišćene podzemne vode u bunar i osigurava dodatni dotok podzemnih voda u bunar. Kada se u podzemnoj vodi nalaze otopljeni isparljivi organski spojevi oni prelaze iz vode u zračne mjehuriće koji se dižu i sakupljaju na vrhu bunara i na kraju se ekstrahiraju na površinu pomoću vakuuma. |
| *Bioventilacija* (*engl.*Bioventing) | Ozračivanje hidrogeološkog sloja u svrhu stimulacije bioloških aktivnosti i promoviranja bioremedijacije. |
| *Ispiranje tla* (*engl.* Soil flushing) | Odstranjivanje onečišćujućih tvari iz zemljišta vodom ili odgovarajućom vodenom otopinom s različitim kemijskim tvarima različitih koncentracija. |
| *Ispiranje vrelom vodom ili parom (engl.* Hot water or steam flushing/stripping) | U vodonosnik se upuhuje vrela voda ili para kako bi se kontrolirala pokretljivost onečišćujućih tvari te isparljive i poluisparljive onečišćujuće tvari dovele u plinovito stanje |
| *Metoda permeabilnih reaktivnih barijera* (*engl.* Permeabile reactive barier, PRB) | Podrazumijeva postavljanje vodopropusne barijere ispod površine tla, okomito na smjer protjecanja podzemne vode, s ciljem uklanjanja onečišćujućih tvari iz onečišćene podzemne vode. |

### 1.4.2. *Ex situ* metode remedijacije

*Ex situ* metode remedijacije podrazumijevaju pročišćavanje podzemnih voda nakon njihovog crpljenja i prenošenja na udaljenija mjesta od izvora onečišćenja. Najvažnije *ex situ* metode prikazane su u tablici 1.2.:

**Tablica 1.2.** *Ex situ* metode remedijacije[12].

| NAZIV METODE | DJELOVANJE |
|---|---|
| *Bioreaktori* (*engl*. Bioreactors) | Obrada podzemnih voda u bioreaktorima. |
| *Zračno skidanje štetne tvari* (*engl.* Air-stripping) | Slična *in situ* metodi zračnog raspršivanja. |
| *Filtracija* (*engl.* Filtration) | Propuštanje vode kroz polupropusnu pregradu s ciljem uklanjanja onečišćujućih tvari iz vode. |
| *Ionska izmjena* (*engl.* Ion exchange) | Proces pri kojem se koristi sposobnost određenih tvari da vlastite ione zamijene s ionima iz podzemne vode. |
| *Adsorpcija tekuće faze na aktivnom ugljenu* (*engl*. Liquid phase carbon) | Postupak adsorpcije onečišćujuće tvari na ugljenu. |
| *Taloženje* (*engl*. Precipitation) | Proces u kojem se dodatkom taložnog sredstva odvaja kruta tvar od tekuće, u talogu zaostaje onečišćujuća tvar. |
| *Oksidacija ultraljubičastim zrakama* (*engl.* UV oxidation) | Proces uklanjanja onečišćujućih tvari djelovanjem UV zračenja. |
| *Prirodno smanjenje* (*engl*. Natural attenuation) | Razni fizikalni, kemijski i biološki procesi koji pod povoljnim uvjetima, bez ljudske intervencije dovode do smanjenja onečišćenja u podzemnim vodama. |

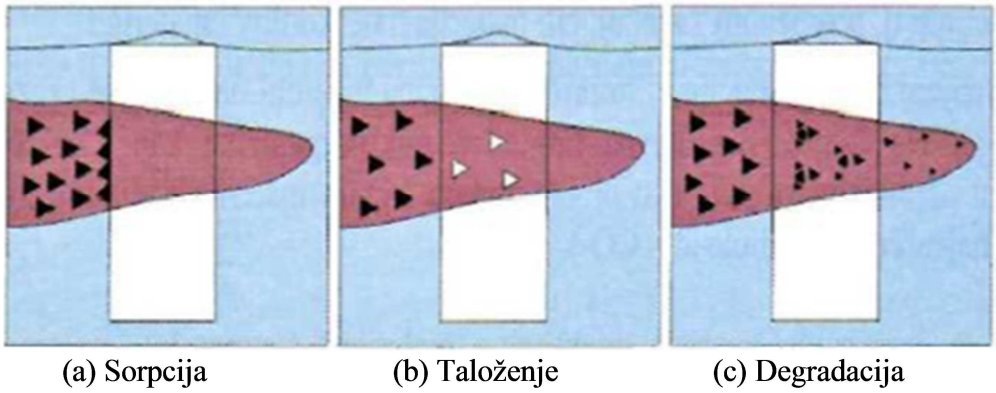
## 1.5. Remedijacija podzemnih voda primjenom permeabilne reaktivne barijere

Permeabilna reaktivna barijera (PRB) predstavlja pregradu ispod površine tla postavljenu okomito na smjer kretanja podzemne vode s ciljem uklanjanja onečišćujućih tvari iz podzemne vode. Barijera je vodopropusna, što znači da je ispunjena materijalom koji omogućava podzemnoj vodi da nesmetano protječe kroz nju. Materijal u barijeri zadržava onečišćujuće kemijske tvari ili ih svojim aktivnim djelovanjem transformira i degradira u neškodljive tvari. Izbor materijala kojim se

barijera puni ovisi o vrsti onečišćujuće tvari u podzemnoj vodi. Tretman se odvija kroz različite kemijske i biološke procese[12]. Tri osnovna kemijska procesa su:

- Sorpcija - onečišćujuća tvar se nepromijenjena sorbira na površinu materijala kojim je ispunjena barijera
- Taloženje - otopljena onečišćujuća tvar se prevodi u talog koji ostaje zarobljen unutar barijere
- Degradacija - onečišćujuća tvar se transformira u neškodljive produkte koji se ne zadržavaju u barijeri.

Na slici 1.6. shematski je prikaz sorpcije, taloženja i degradacije u PRB.




**Slika 1.6.** Shematski prikaz sorpcije, taloženja i degradacije u PRB[14].

U nekim slučajevima drastičnog onečišćenja podzemnih voda, PRB omogućava samo smanjenje koncentracije onečišćujuće tvari. Stoga je potrebno postaviti nekoliko barijera u nizu. Da bi se odredile dimenzije PRB, kojima bi se postigao željeni učinak neophodno je znati brzinu protoka podzemne vode kroz barijeru[12].

### 1.5.1. Izvedbe permeabilnih reaktivnih barijera

Primjenjuju se dva oblika permeabilnih reaktivnih barijera, neprekidne i barijere tipa „lijevak i vrata“[12].

Neprekidna PRB ima minimalan utjecaj na prirodni tok podzemne vode. Idealna neprekidna PRB se gradi do dubine koja premašuje vertikalnu i horizontalnu razinu onečišćujuće tvari, i koja je po cijeloj dubini ispunjena reaktivnim materijalom.

Poželjno je da neprekidna PRB dopire do nepropusne podloge, kako bi se spriječilo kretanje onečišćujuće tvari ispod barijere[12].

Barijera tipa „lijevak i vrata“ radi tako što slabo propusne ili nepropusne pregrade lijevka usmjeravaju onečišćenu podzemnu vodu prema permeabilnoj zoni tretiranja odnosno vratima. Uslijed usmjeravanja podzemnih voda sa velike površine poprečnog presjeka (lijevak) prema puno manjoj površini poprečnog presjeka brzina podzemne vode u vratima će biti veća. Oblik vrata može biti različit, ali je najčešće pravokutan. Potrebno je osigurati dovoljnu duljinu plovnog puta kroz vrata kako bi se osigurala potpuna remedijacija onečišćujuće tvari[12].

### 1.5.2. Prednosti i nedostaci permeabilne reaktivne barijere

Prednosti korištenja PRB u odnosu na druge *in situ* metode su:

- smanjenje potrošnje energije i radne snage
- sposobnost tretiranja različitih onečišćujućih tvari
- niska cijena sorbenata
- nema postavljanja nikakvih objekata iznad površine, što omogućava korištenje površine iznad PRB za različite namjene[12].

Nedostaci korištenja PRB u odnosu na druge *in situ* metode:

- materijal u PRB s vremenom gubi svoj reakcijski kapacitet, stoga ga je nakon određenog vremena potrebno mijenjati
- potrebna je stalna kontrola pH vrijednosti jer povišenje pH vrijednosti smanjuje efikasnost PRB
- dubina i dužina barijere
- naknadne modifikacije i izmjene su skupe i teško izvedive
- biološka aktivnost može ograničiti propusnost PRB
- raspoloživi barijerni materijal može biti inertan prema nekim vrstama onečišćivala[12].

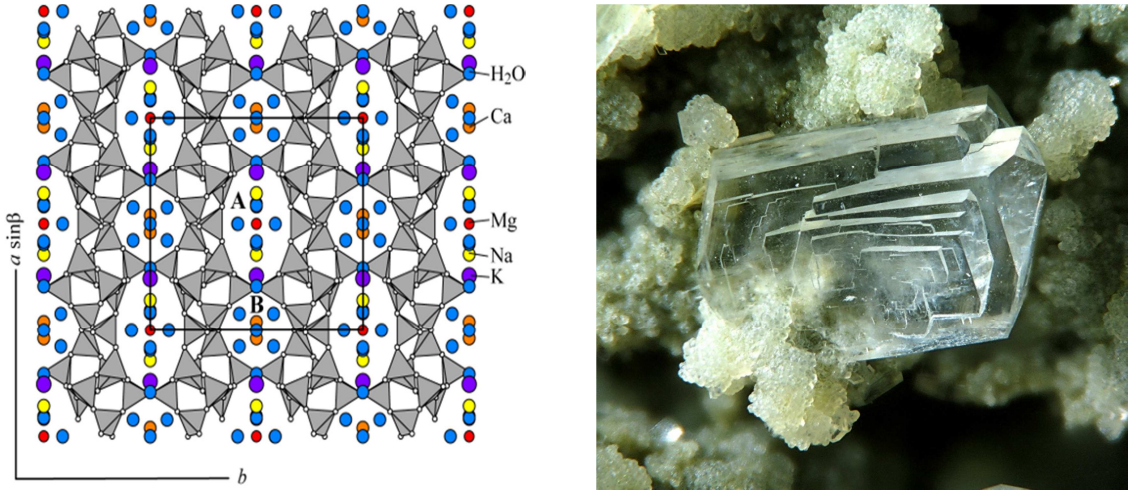
## 1.6. Materijali za permeabilnu reaktivnu barijeru

Materijali zadržavaju onečišćujuće tvari u barijeri ili ih pretvaraju u neškodljive tvari. Izbor materijala kojim se puni barijera ovisi o vrsti onečišćujuće tvari koju se želi ukloniti. Danas se istražuju ekonomski prihvatljivi sorbenti kao zamjena za skupe komercijalne. Tu spadaju prirodni materijali kao što su gline, apatit i prirodni zeoliti[12].

### 1.6.1. Prirodni zeoliti

Priridni zeoliti su hidratizirani mikroporozni alumosilikati s otvorenom trodimenzionalnom kristalnom strukturom sačinjenom od aluminijevih i silicijevih atoma spojenih preko zajedničkih kisikovih atoma. Nastali su kondenzacijom plinova i para nakon vulkanskih erupcija te su se istaložili kao vulkanske nakupine i stijene te se u velikim količinama nalaze u oceanima. Prvi prirodni zeolitni mineral stilbit otkrio je švedski minerolog Freiherr Alex Fredrick Cronstadt 1756. godine. Budući da je mineral bubrio kada se grijao u plamenu puhaljke, nazvao ga je zeolit što dolazi od grčke riječi *zeo* i *lithos* koje znače kipjeti i kamen. Najrasprostranjeniji prirodni zeolit je klinoptilolit[15].

Struktura klinoptilolita (slika 1.7.) sastoji se od trodimenzionalne mreže $(SiO_4)^{4-}$ i $(AlO_4)^{5-}$ tetraedara spojenih kisikovim atomima. Radi neutralizacije negativnog naboja u $(AlO_4)^{5-}$ tetraedru u strukturnu rešetku ugrađuju se alkalijski i zemnoalkalijski kationi ($Na^+$, $K^+$, $Ca^{2+}$ i $Mg^{2+}$) ulazeći u šupljine i kanale gdje pokazuju veliku pokretljivost i mogu se izmijeniti s ionima iz otopine u dodiru sa zeolitom. Proces ionske izmjene je reverzibilan i praćen stvaranjem slabih Van der Waalsovih veza između zeolita i metalnog iona[15].




(a) (b)

**Slika 1.7.** (a) Prostorna mrežna struktura klinoptilolita[15], (b) Prirodni zeolit, klinoptilolit[16,17].

U novije vrijeme se provode modifikacije zeolita u cilju poboljšavanja adsorpcijskih i ionoizmjenjivačkih svojstava. Željezo modificirani zeolit se dobiva površinskom modifikacijom prirodnog zeolita sa željezo(III) ionima. Željezov oksid ima velik afinitet prema metalnim ionima i veliku specifičnu površinu. Modifikacija zeolita s površinski aktivnim tvarima omogućuje uklanjanje nepolarnih i slabo polarnih organskih i anorganskih tvari[18].

### 1.6.2. Gline

Glina je sediment vrlo sitnih koloidnih čestica, sastavljen od različitih minerala. Nastaje sporim mehaničkim i složenim kemijskim procesima raspadanja stijena vulkanskog podrijetla. Ovo raspadanje se odvija uz djelovanje vode, zraka i karbonatne kiseline. Osnovni sastojak gline je mineral glinenac, aluminijev hidrosilikat. Gline se u prirodi nalaze u primarnim i sekundarnim nalazištima. Primarna nalazišta su u dubini Zemljine kore i tu se nalazi neonečišćena glina. Ona se naziva porculanska glina, kaolin ili bijela zemlja. Sekundarna nalazišta su ona gdje je glina s puno primjesa, zemlje i šljunka. Čestice gline su veličine manje od 2 μm. Tako sitne čestice se spajaju stvarajući između sebe sitne kapilare, zbog čega glina nabubri. Sve gline sadrže različite količine vode u svojim kristalnim strukturama. Kristali gline imaju dvije glavne forme, tetraedar i oktaedar. Tetraedar tvori silicijev atom okružen kisikom, a oktaedar tvori aluminijev

atom okružen kisikovim atomima. I dok kod tetraedara uvijek nalazimo silicij, kod oktaedara aluminij je često zamijenjen drugim ionima, poput magnezija[19].

Među mineralima glina najvažniji su kaolin, ilit, montmorilonit i drugi aluminijevi silikati. Mineraloške nečistoće u glinama su kvarc, cirkon, apatit te organske supstance koje im opet daju tamnosivu ili crnu boju[18].

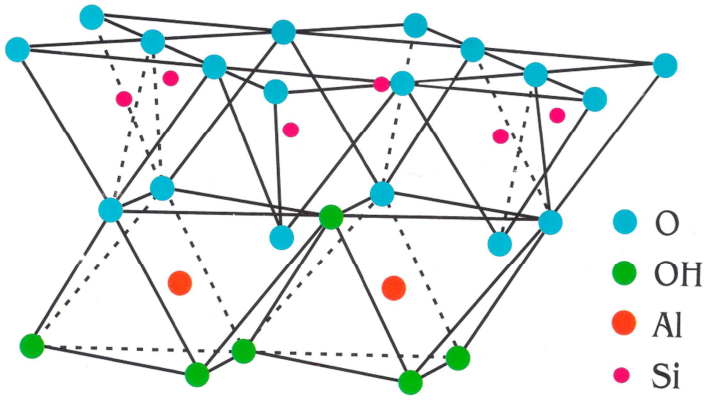
Premda pojam glina predstavlja zajedničko ime svih sirovina, od najčistije kaolina do nečistog ilita dijele se u više skupina. U prvu skupinu glina spadaju svi kaolini, kao i gline za proizvodnju porculana. Drugu skupinu predstavljaju gline za bolje proizvode keramike. Treća skupina obuhvaća gline za proizvodnju opeka crveno pečene glinene keramike. Četvrtoj skupini pripadaju obična ilovača i lapor[20].

Kristalografski gledano, gline klasificiramo u dvije velike skupine:

- 1:1 gline
- 2:1 gline.

Kod 1:1 glina postoji jedan sloj oktaedara i tetraedara. Slojevi su međusobno povezani vodikovim vezama. Ovdje pripada kaolin.

**Kaolin** je bijela do prljavo bijela praškasta tvar bez mirisa i gotovo bez okusa. Prosječna veličina čestica iznosi 0,6-0,8 μm. Praktički je netopljiv u vodi, kiselinama i lužinama. Kaolin se dobiva iz prirode, te se pročišćava od nečistoća raznim postupcima, uključujući i ispiranje u kloridnoj kiselini ili elektrokemijskim čišćenjem. Iznimno je često korišten materijal. Koristi se u keramici (glavna komponenta porculana), kozmetici, farmaceutskoj industriji, kao punilo za boje, kao adsorbent u postupanju s vodom i otpadnim vodama, kao sredstvo za zgrušavanje krvi itd. Na slici 1.8. prikazana je kemijska struktura kaolina[21].

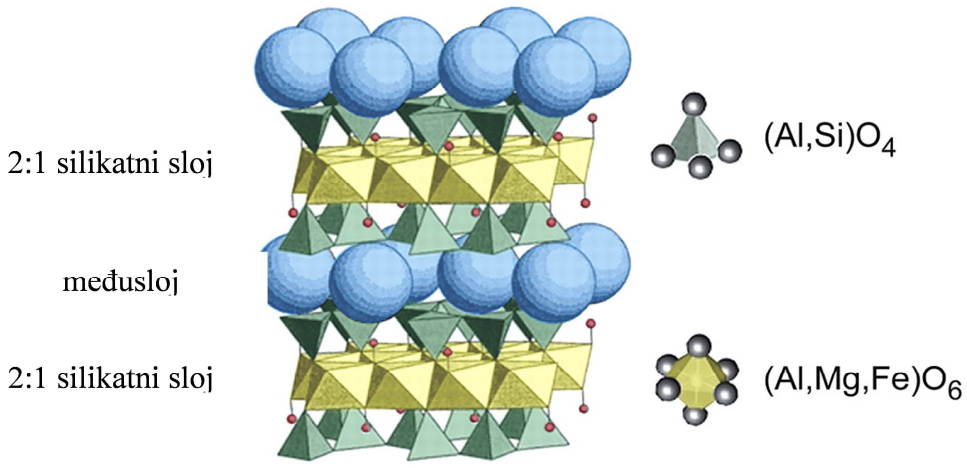



**Slika 1.8.** Kemijska struktura kaolina[22].

Kod 2:1 glina sloj oktaedara smješten je u “sendviču” tetraedara. Postoji četiri glavna tipa 2:1 glina:

- smektit-montmorilonit
- vermikulit
- ilit
- klorit.

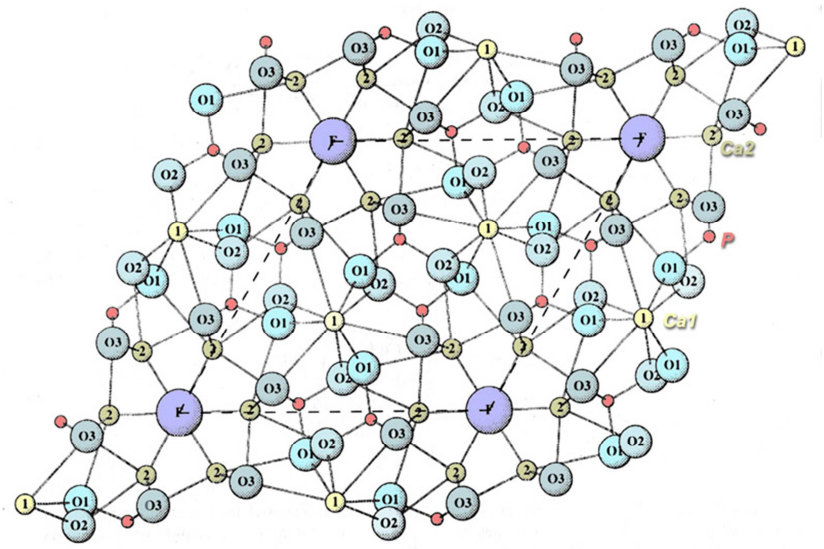
**Montmorilonit** je monoklinski mineral opće kemijske formule $(Na, Ca)_{0,33}(Al, Mg)_2Si_4O_{10}(OH)_2 \cdot nH_2O$, glavni sastojak ležišta bentonitnih glina, raširen u tlima te sedimentnim i metamorfnim stijenama. Nastaje uglavnom trošenjem vulkanskoga pepela u alkalnim vodama. To je bijel do blago obojen fino zrnat agregat, vrlo mekan. Natrijem bogat montmorilonit jako bubri kada se navlaži, dobar je ionski izmjenjivač, njegova međuslojna voda može biti zamijenjena (potisnuta) drugom polarnom tekućinom. Zbog tih i drugih svojstava montmorilonit je vrlo važan, npr. u građevinarstvu za izgradnju hidrauličnih barijera, za molekulske filtre (pročistače otpadnih plinova i voda)[23]. Bentonit je jedan od najčešćih komercijalnih i farmaceutski korištenih montmorilonita. Sadrži veće količine magnezija i kalcija te manje količine natrija i kalija. Koristi se zbog svojstva bubrenja. Njegov indeks bubrenja je 12, što znači da u vodi 12 puta poveća volumen. Bentonit je uglavnom prljavo bijeli do sivi praškasti materijal nježne strukture. Najčešća uporaba bentonita je za pročišćavanje voda i bistrenje vina[24]. Na slici 1.9. je prikazana kemijska struktura bentonita.




**Slika 1.9.** Kemijska struktura bentonita[25].

### 1.6.3. Apatit

Apatit je vrsta minerala opće kemijske formule $Ca_5(PO_4)_3(F,Cl,OH)$ (slika 1.10.). Najčešće je zelene boje, no može biti i tamnoplave, smeđe, sive, grimizne, crvenkaste, bijele i žute boje, ali i potpuno bezbojan. Nalazimo ga u brojnim stijenama a najviše u sedimentnim stijenama, fosforitima nastalim taloženjem slojeva mulja. Apatit je glavni sastojak zubne cakline. Upotrebljava u raznim industrijskim granama, u proizvodnji fosfata i poljoprivrednih gnojiva. [26].




**Slika 1.10.** Kemijska struktura apatita[27].

## 1.7. Teški metali i njihov utjecaj na ekosustav

Od velikog broja onečišćujućih tvari koje ljudskom djelatnošću dospijevaju u okoliš jednu od najvažnijih uloga imaju teški metali. Njihov značaj se ogleda u mogućnosti akumuliranja u biološkim sustavima, visokoj toksičnosti, nemogućnosti detoksikacije prirodnim procesima te ulaskom u biokemijske cikluse u okolišu. S obzirom da proizvodnja metala, prerada i primjena svakodnevno raste, raste i njihova koncentracija u zraku, vodi i tlu, što povećava rizik od njihovog štetnog djelovanja na žive organizme.[28]

**Bakar**

Bakar je metal sjajne svijetle crvene do crvenkastosmeđe boje. Nakon srebra najbolji je vodič topline i električne struje što ga čini idealnim za električne instalacije i elektroniku što mu je najvažnija komercijalna upotreba. Bakar je otrovan za mnoge mikroorganizme u vrlo malenim koncentracijama, dok na više organizme ima slabiji utjecaj. Pošto se bakar danas, između ostalog koristi za završetke vodovodnih cijevi dospijeva u vodu za piće. U mnogim zemljama EU i svijeta propisana je najveća dozvoljena količina bakra od 2 mg/L u vodi za piće. U usporedbi s drugim teškim metalima bakar je relativno slabo toksičan za više organizme u nižim koncentracijama. Tako na primjer čovjek može dnevno uzeti oko 0,04 g bakra bez ikakvih posljedica za zdravlje. Međutim, visoke koncentracije bakra u organizmu čovjeka može uzrokovati mutacije gena i razvoj Wilsonove bolesti koja se manifestira neurološkim i psihičkim sindromima i bolesti jetre. Povećana količina bakra u tlu ima negativan utjecaj na rast biljaka, izaziva stres biljaka i uzrokuje ozljede u biljnom tkivu[29].

# 2. EKSPERIMENTALNI DIO

U eksperimentalnom dijelu rada ispitano je vezivanje bakra na prirodni zeolit, Fe(III)-modificirani zeolit, kaolin, bentonit, apatit i koncentrirani apatit te desorpcija bakra iz zasićenih sorbenata u ultračistoj vodi pri $pH_o$=2,94 i $pH_o$=6,46.

## 2.1. Priprava uzoraka

***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.

***Priprava uzorka Fe(III)-modificiranog zeolita***

Modifikacija uzorka prirodnog zeolita, PZ izvedena je miješanjem 20,0 g PZ sa 100 mL svježe pripremljenom otopinom 0,1 mol/L $Fe(NO_3)_3 \cdot 9\ H_2O$ 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$^o$C jedan sat. Zatim je uzorak zeolita ispran u ultračistoj vodi 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.

***Priprava uzorka kaolina***

Uzorak kaolina dobiven je iz postrojenja za proizvodnju kvarcnog pijeska u Rgotini (Srbija). Mineraloška analiza je pokazala da je kaolin glavna komponenta uz nečistoće kvarc i tinjac.

***Priprava uzorka bentonita***

Uzorak bentonita potječe iz nalazišta Šipovo u Bosni i Hercegovini. Mineraloška analiza je pokazala da je montmorilonit glavna komponenta uz nečistoće kvarc i kalcit.

***Priprava uzorka apatita***

Uzorak apatita potječe iz nalazišta Lisina, blizu Bosilegrada u Srbiji. Uzorak je pripremljen ispiranjem i mokrim mljevenjem. Kemijskom analizom je utvrđeno da je udio $P_2O_5$ u uzorku 17,73%.

***Priprava uzorka koncentriranog apatita***

Uzorak koncentriranog apatita dobiven je iz uzorka apatita primjenom flotacije, koncentracije i magnetske separacije. Kemijskom analizom je utvrđeno da je udio $P_2O_5$ u uzorku 36,21%.

Na slici 2.1. prikazani su uzorci korištenih sorbenata.




**Slika 2.1.** Uzorci korištenih sorbenata.

## 2.2. Zasićivanje sorbenata s ionima bakra

### 2.2.1. Priprava vodene otopine bakra

Vodena otopina bakra pripravljena je otapanjem izračunate mase soli $Cu(NO_3)_2 \cdot 3H_2O$ u ultračistoj vodi u odmjernoj tikvici od 2 L. Potrebna masa $Cu(NO_3)_2 \cdot 3H_2O$ soli izračunata je prema formuli (2-1):

$$m\left[Cu(NO_3)_2 \cdot 3H_2O\right] = M\left[Cu(NO_3)_2 \cdot 3H_2O\right] \cdot c_o[Cu] \cdot V_{otopine} \qquad (2\text{-}1)$$

gdje je:

$m\left[Cu(NO_3)_2 \cdot 3H_2O\right]$ - masa soli bakrovog(II) nitrata trihidrata

$M\left[Cu(NO_3)_2 \cdot 3H_2O\right]$ - molarna masa soli bakrovog(II) nitrata trihidrata

$c_o[Cu]$ - početna množinska koncentracija vodene otopine bakra

$V_{otopine}$ - volumen vodene otopine bakra.

*Primjer proračuna mase soli za zadanu početnu koncentraciju otopine bakra:*

Ako je:

$c_o[Cu]$ = 10,200 mmol/L

$V_{otopine}$ = 2 L

$M\left[Cu(NO_3)_2 \cdot 3H_2O\right]$ = 241,60 g/mol

slijedi da je:

$$m\left[Cu(NO_3)_2 \cdot 3H_2O\right] = M\left[Cu(NO_3)_2 \cdot 3H_2O\right] \cdot c_o[Cu] \cdot V_{otopine}$$

$$= 241{,}60 \text{ g/mol} \cdot 0{,}0102 \text{ mol/L} \cdot 2 \text{ L}$$

$$= 4{,}9286 \text{ g.}$$

### 2.2.1.1. Određivanje koncentracije bakra metodom kompleksometrijske titracije

Određivanje koncentracije bakra metodom kompleksometrijske titracije provodi se pri pH~6 uz indikator krom azurol S.

*Pribor i kemikalije:*

- automatska bireta ili automatski titrator (slika 2.2.)
- Erlenmayer-ova tikvica
- magnet
- 2 mol/L natrijev acetat
- indikator krom azurol S
- 0,005 mol/L EDTA
- ultračista voda.




**Slika 2.2.** Automatski titrator "Methrom Dozimat"[30].

*Postupak:*

5 ml ($V_o$) otopine uzorka razrijedi se s približno 100 mL ultračiste vode. pH se korigira dodatkom 5 mL 2 mol/L otopine natrijevog acetata na vrijednost pH=6. Doda se indikator krom azurol S, nakon čega se otopina oboji plavo, te titrira s otopinom EDTA uz stalno miješanje do prijelaza boje iz plave u zelenu. Na slici 2.3. prikazan je prijelaz boje u točki ekvivalencije pri kompleksometrijskoj titraciji bakra.



**Slika 2.3.** Prijelaz boje u točki ekvivalencije pri komplekosmetrijskoj titraciji bakra uz indikator krom azurol S.

*Izračunavanje koncentracije vodene otopine bakra:*

$$c_o(Cu) = \frac{c_{EDTA} \cdot f_{EDTA} \cdot V_{EDTA}}{V_o}, \text{mol/L} \qquad (2\text{-}2)$$

gdje je:

$c_o(Cu)$ - početna množinska koncentracija vodene otopine bakra, mol/L

$c_{EDTA}$ - množinska koncentracija EDTA, mol/L

$f_{EDTA}$ - faktor otopine EDTA

$V_{EDTA}$ - utrošak EDTA za titraciju uzorka vodene otopine bakra, mL

$V_o$ - volumen uzorka vodene otopine bakra, mL.

*Primjer proračuna koncentracije otopine bakra:*

Ako je:

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

$f_{EDTA}$ = 0,9557

$V_{EDTA}$ = 4,220 mL

$V_o$ = 2 mL

$$c_o(Zn) = \frac{0{,}005\ \text{mol/L} \cdot 0{,}9557 \cdot 4{,}220\ \text{mL}}{2\ \text{mL}}$$

$$= 0{,}0100826\ \text{mol/L}$$

$$= 10{,}0826\ \text{mmol/L}\ .$$

## 2.2.2. Provedba zasićivanja sorbenata s ionima bakra

Zasićivanje sorbenata provedeno je vodenom otopinom bakra, $c_o$(Cu)=10,0826 mmol/L šaržnim postupkom bez namještanja početne pH vrijednosti otopine za sve uzorke osim za uzorak FeZ. Početna pH vrijednost otopine bakra za FeZ uzorak namještena je na vrijednost pH=2,52 dodatkom 0,1 mol/L otopine $HNO_3$.

***Izvedba eksperimenta:*** 2,0000 g uzorka miješa se sa 200 mL pripremljene otopine bakra u inkubatorskoj tresilici (slika 2.4.) uz brzinu vrtnje 230 - 250 $min^{-1}$ pri 25$^oC$. Tijek procesa zasićivanja praćen je mjerenjem pH suspenzija u odabranim vremenima u vremenskom intervalu 0-48 h. Nakon provedenog procesa zasićivanja, suspenzije su filtrirane (prirodni i Fe(III)-modificirani zeolit) odnosno centrifugirane (kaolin, bentonit, apatit i koncentrirani apatit), a u filtratu odnosno supernatantu određene su koncentracije bakra kompleksometrijski. Zasićeni sorbenti isprani su tri puta u ultračistoj vodi, osušeni pri 40°C i pohranjeni za eksperimente desorpcije.



**Slika 2.4.** Laboratorijska tresilica "Heidolph unimax 1010".

## 2.3. Desorpcija bakra iz zasićenih sorbenata u ultračistoj vodi

Desorpcija bakra iz zasićenih sorbenata provedena je u ultračistoj vodi pH vrijednosti, $pH_o$=2,94 i $pH_o$=6,46 namještene dodatkom 0,1 mol/L $HNO_3$ ili 0,1 mol/L KOH.

***Izvedba eksperimenta:*** 0,5000 g zasićenog sorbenta miješa se sa 50 mL ultračiste vode pH vrijednosti, $pH_o$=2,94 i $pH_o$=6,46 u inkubatorskoj tresilici uz brzinu vrtnje od 230-250 okr/min i pri 25$^o$C. Tijek procesa desorpcije praćen je određivanjem pH suspenzija u odabranim vremenima u vremenskom intervalu 0-24 h. Nakon provedene desorpcije, suspenzije su filtrirane (prirodni i Fe(III)-modificirani zeolit) odnosno centrifugirane (kaolin, bentonit, apatit i koncentrirani apatit), a u filtratu odnosno supernatantu su određene koncentracije desorbiranog bakra kompleksometrijski.

## 2.4. Određivanje gustoće i poroznosti sloja sorbenta

Poroznost sloja sorbenta, $\varepsilon$ određuje se temeljem rezultata određivanja gustoće čestice sorbenta, $\rho_p$ i gustoće sloja sorbenta, $\rho$ prema jednadžbi:

$$\varepsilon = 1 - \frac{\rho}{\rho_p} \tag{2-3}$$

gdje je:

$\varepsilon$ - poroznost sloja sorbenta, -

$\rho$ - gustoća sloja čestice sorbenta, g/cm$^3$

$\rho_p$ - gustoća čestice sorbenta, g/cm$^3$

Gustoća čestice sorbenta, $\rho_p$ određuje se metodom po Erdmenger-Mannu, a gustoća sloja sorbenta, $\rho$ određuje se iz omjera mase i volumena sloja.

*Određivanje gustoće* čestice sorbenta s porama, $\rho_p$

***Izvedba eksperimenta:*** Točno odvagana masa uzorka sorbenta (m=5,0000 g) kvantitativno se prebaci u piknometar od 50 mL u koji je prethodno uliveno do polovine ukupnog volumena čistog petroleja iz birete od 50 mL. Kako bi se uklonili mjehurići

zraka, piknometar s uzorkom se odzračuje u vakuumu. Nakon toga se nadopuni petrolejom do oznake. Preostali volumen otopine u bireti predstavlja volumen koji zauzima masa od 5,0000 g uzorka sorbenta u piknometru. Prije svakog određivanja izvrši se baždarenje piknometra.

$$\rho_p = \frac{m}{V_{birete}} \tag{2-4}$$

gdje je:

$m$ - masa sorbenta

$V_{birete}$ - preostali volumen otopine u bireti.

*Odrađivanje gustoće sloja* sorbenta, $\rho$

Gustoća sloja sorbenta, $\rho$ određuje se iz omjera mase i volumena sloja sorbenta:

$$\rho = \frac{m}{V_s} \tag{2-5}$$

$$V_s = A \cdot H = \frac{d^2 \cdot \pi}{4} \cdot H \tag{2-6}$$

gdje je:

$\rho$ - gustoća sloja sorbenta, g/cm$^3$

$m$ - masa sorbenta

$V_s$ - volumen sloja sorbenta, cm$^3$

$A$ - površina presjeka kolone, cm$^2$

$H$ - visina sloja sorbenta u koloni, cm.

***Izvedba eksperimenta:*** U staklenu kolonu unutrašnjeg promjera 1,3 cm stavi se točno odvagana masa sorbenta i očita se visina sloja H do koje se napunila kolona unošenjem poznate mase sorbenta.

# 3. REZULTATI

Rezultati određivanja ravnotežne koncentracije, $c_e$ nakon vezivanja bakra na različite sorbente prikazani su u tablici 3.1.

**Tablica 3.1.** Ravnotežne koncentracije, $c_e$, nakon vezivanja bakra na različite sorbente.

| Uzorak | $V_o$ [mL] | $V_{1\ (EDTA)}$ [mL] | $V_{2\ (EDTA)}$ [mL] | $V_{3\ (EDTA)}$ [mL] | $V_{sr\ (EDTA)}$ [mL] | $c_e$(Cu) [mmol/L] |
|---|---|---|---|---|---|---|
| PZ | 2 | 3,712 | 3,736 | 3,754 | 3,734 | 8,921 |
| FeZ | 2 | 3,128 | 3,174 | 3,122 | 3,141 | 7,505 |
| Kaolin | 2 | 4,146 | 4,124 | 4,056 | 4,109 | 9,817 |
| Bentonit | 2 | 1,716 | 1,754 | 1,722 | 1,731 | 4,135 |
| Apatit | 2 | 3,950 | 4,002 | 3,928 | 3,960 | 9,461 |
| Konc. apatit | 2 | 3,902 | 3,850 | 3,932 | 3,895 | 9,305 |

Rezultati mjerenja pH vrijednosti suspenzija tijekom procesa zasićivanja sorbenata s ionima bakra prikazani su u tablici 3.2.

**Tablica 3.2.** Rezultati promjene pH suspenzija tijekom zasićivanja sorbenata s ionima bakra.

| Vrijeme kontakta, [min] | Uzorak | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|
| | PZ | FeZ | Kaolin | Bentonit | Apatit | Konc. apatit |
| 0 | 5,15 | 2,52 | 5,15 | 5,15 | 5,15 | 5,15 |
| 60 | 5,18 | 2,65 | 5,18 | 5,29 | 5,23 | 5,29 |
| 120 | 5,22 | 2,71 | 5,19 | 5,35 | 5,29 | 5,38 |
| 240 | 5,26 | 2,78 | 5,21 | 5,41 | 5,39 | 5,43 |
| 360 | 5,28 | 2,81 | 5,19 | 5,54 | 5,46 | 5,56 |
| 480 | 5,29 | 2,85 | 5,18 | 5,61 | 5,54 | 5,65 |
| 1440 | 5,28 | 2,87 | 5,19 | 5,69 | 5,67 | 5,75 |
| 2880 | 5,28 | 2,87 | 5,19 | 5,69 | 5,67 | 5,76 |

Rezultati mjerenja pH vrijednosti suspenzija tijekom procesa desorpcije bakra iz zasićenih sorbenata u ultračistoj vodi pri $pH_o$=2,94 i $pH_o$=6,46. prikazani su u tablici 3.3. i 3.4.

**Tablica 3.3.** Rezultati promjene pH suspenzija tijekom desorpcije bakra iz zasićenih sorbenata u ultračistoj vodi pri $pH_o$=2,94.

| Vrijeme kontakta [min] | Uzorak | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|
| | PZ | FeZ | Kaolin | Bentonit | Apatit | Konc. apatit |
| 0 | 2,94 | 2,94 | 2,94 | 2,94 | 2,94 | 2,94 |
| 60 | 3,03 | 3,01 | 2,95 | 5,06 | 2,99 | 5,01 |
| 120 | 3,11 | 3,06 | 2,93 | 5,14 | 3,12 | 5,12 |
| 240 | 3,14 | 3,08 | 2,95 | 5,21 | 3,16 | 5,31 |
| 360 | 3,18 | 3,07 | 2,97 | 5,33 | 3,19 | 5,39 |
| 480 | 3,21 | 3,09 | 2,96 | 5,41 | 3,24 | 5,48 |
| 1440 | 3,21 | 3,09 | 2,96 | 5,49 | 3,24 | 5,48 |

**Tablica 3.4.** Rezultati promjene pH suspenzija tijekom desorpcije bakra iz zasićenih sorbenata u ultračistoj vodi pri $pH_o$=6,46.

| Vrijeme kontakta [min] | Uzorak | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|
| | PZ | FeZ | Kaolin | Bentonit | Apatit | Konc. apatit |
| 0 | 6,46 | 6,46 | 6,46 | 6,46 | 6,46 | 6,46 |
| 60 | 6,52 | 5,51 | 6,47 | 6,49 | 7,25 | 9,01 |
| 120 | 6,59 | 5,39 | 6,48 | 6,48 | 7,31 | 9,21 |
| 240 | 6,62 | 5,33 | 6,48 | 6,5 | 7,49 | 9,41 |
| 360 | 6,67 | 5,21 | 6,48 | 6,49 | 7,58 | 9,58 |
| 480 | 6,68 | 5,16 | 6,48 | 6,51 | 7,62 | 9,65 |
| 1440 | 6,68 | 5,16 | 6,48 | 6,51 | 7,62 | 9,65 |

Rezultati određivanja desorbirane ravnotežne koncentracije, $c_{des}$ nakon desorpcije bakra iz zasićenih sorbenata u ultračistoj vodi pri $pH_o$=2,94 i $pH_o$=6,46. prikazani su u tablici 3.5. i 3.6.

**Tablica 3.5.** Rezultati određivanja koncentracija bakra nakon desorpcije bakra iz zasićenih sorbenata u ultračistoj vodi pri $pH_o$=2,94.

| Uzorak | $V_o$ [mL] | $V_{1\ (EDTA)}$ [mL] | $V_{2\ (EDTA)}$ [mL] | $V_{3\ (EDTA)}$ [mL] | $V_{sr\ (EDTA)}$ [mL] | $c_{des}$(Cu) [mmol/L] |
|---|---|---|---|---|---|---|
| PZ | 2 | 0,200 | 0,210 | 0,212 | 0,207 | 0,495 |
| FeZ | 2 | 0,260 | 0,192 | 0,220 | 0,224 | 0,535 |
| Kaolin | 2 | 0,098 | 0,080 | 0,096 | 0,091 | 0,218 |
| Bentonit | 2 | 0,184 | 0,150 | 0,156 | 0,163 | 0,390 |
| Apatit | 2 | 0,084 | 0,092 | 0,076 | 0,084 | 0,201 |
| Konc. apatit | 2 | 0,074 | 0,062 | 0,072 | 0,069 | 0,166 |

**Tablica 3.6.** Rezultati određivanja koncentracija bakra nakon desorpcije bakra iz zasićenih sorbenata u ultračistoj vodi pri $pH_o$=6,46.

| Uzorak | $V_o$ [mL] | $V_{1\ (EDTA)}$ [mL] | $V_{2\ (EDTA)}$ [mL] | $V_{3\ (EDTA)}$ [mL] | $V_{sr\ (EDTA)}$ [mL] | $c_{des}$(Cu) [mmol/L] |
|---|---|---|---|---|---|---|
| PZ | 2 | 0,000 | 0,000 | 0,000 | 0,000 | 0,000 |
| FeZ | 2 | 0,000 | 0,000 | 0,000 | 0,000 | 0,000 |
| Kaolin | 2 | 0,000 | 0,000 | 0,000 | 0,000 | 0,000 |
| Bentonit | 2 | 0,000 | 0,000 | 0,000 | 0,000 | 0,000 |
| Apatit | 2 | 0,000 | 0,000 | 0,000 | 0,000 | 0,000 |
| Konc. apatit | 2 | 0,000 | 0,000 | 0,000 | 0,000 | 0,000 |

Rezultati određivanja gustoće sloja sorbenata, gustoće čestica sorbenata s porama te poroznosti sloja prikazani su u tablicama 3.7. - 3.9.

**Tablica 3.7.** Rezultati određivanja gustoće sloja sorbenata.

| Uzorak | m [g] | H [cm] | ρ [g/cm$^3$] |
|---|---|---|---|
| PZ | 4,0003 | 4,60 | 0,6555 |
| FeZ | 4,0000 | 4,60 | 0,6555 |
| Kaolin | 4,0009 | 3,80 | 0,7936 |
| Bentonit | 4,0004 | 5,40 | 0,5584 |
| Apatit | 4,0001 | 2,60 | 1,1597 |
| Konc. apatit | 4,0008 | 2,60 | 1,1599 |

**Tablica 3.8.** Rezultati određivanja gustoće čestica sorbenata s porama.

| Uzorak | m [g] | $V_{birete}$ [mL] | $\rho_p$ [g/cm$^3$] |
|---|---|---|---|
| PZ | 5,0003 | 2,90 | 1,7242 |
| FeZ | 5,0001 | 2,90 | 1,7242 |
| Kaolin | 5,0001 | 2,20 | 2,2728 |
| Bentonit | 5,0001 | 2,70 | 1,8522 |
| Apatit | 5,0006 | 2,20 | 2,2730 |
| Konc. apatit | 5,0001 | 1,90 | 2,6316 |

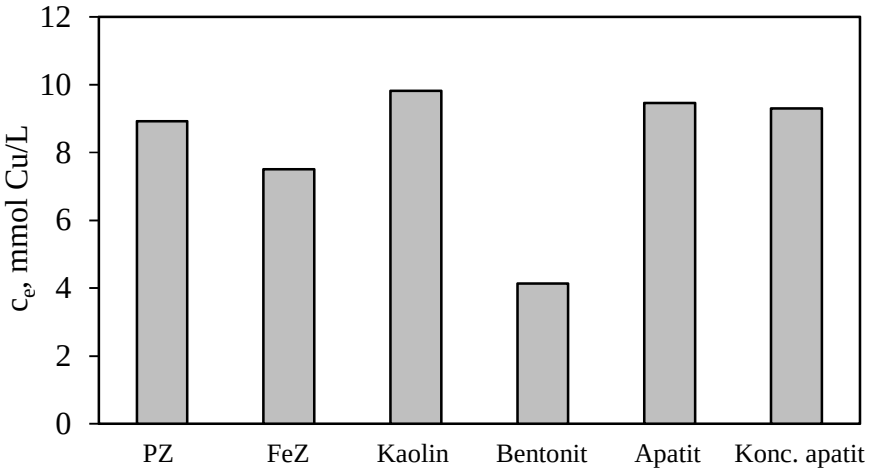
**Tablica 3.9.** Rezultati određivanja poroznosti sloja sorbenata.

| Uzorak | ε [-] |
|---|---|
| PZ | 0,6198 |
| FeZ | 0,6198 |
| Kaolin | 0,6508 |
| Bentonit | 0,6985 |
| Apatit | 0,4898 |
| Konc. apatit | 0,5593 |

# 4. RASPRAVA

## 4.1. Analiza rezultata zasićivanja sorbenata s ionima bakra

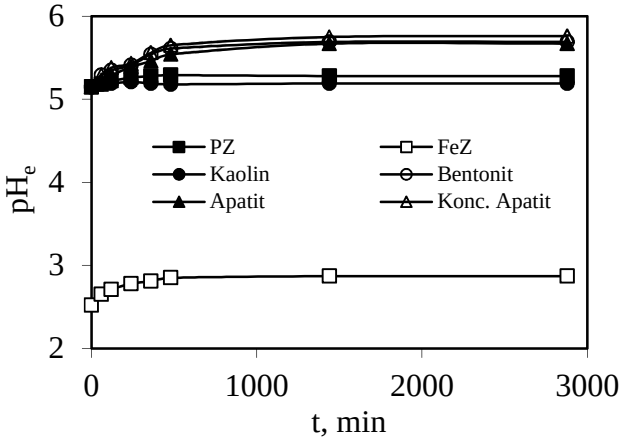
Prirodni zeolit, Fe(III)-modificirani zeolit, kaolin, bentonit, apatit i koncentrirani apatit zasićeni su s vodenom otopinom bakra početne koncentracije, $c_o$=10,0826 mmol/L, šaržnim postupkom. Rezultati ravnotežne koncentracije bakra u suspenziji za različite sorbente prikazani su na slici 4.1.




**Slika 4.1.** Ravnotežne koncentracije bakra u otopini za različite sorbente.

Rezultati ukazuju da tijekom 48 sati kontakta sorbenata s vodenom otopinom iona bakra dolazi do smanjenja koncentracije u odnosu na početnu koncentraciju od 10,0826 mmol/L. Najveći pad koncentracije je primijećen za sorbente FeZ i bentonit. Početna koncentracija otopine bakra izabrana je na temelju prethodnih istraživanja koja su pokazala da FeZ uzorak, koji je pokazao iznimnu sposobnost vezivanja iona bakra, biva potpuno zasićen korištenjem otopina iznad 10 mmol/L što je od iznimne važnosti za ispitivanje desorpcije iona bakra iz potpuno zasićenih sorbenata. Zbog navedenog razloga su i ostatne koncentracije iona bakra u otopini velike.

Tijek procesa zasićivanja praćen je vremenskim određivanjem pH vrijednosti suspenzija, a rezultati su prikazani na slici 4.2.




**Slika 4.2.** Vremensko praćenje pH vrijednosti suspenzija tijekom zasićivanja sorbenata ionima bakra.

Sa slike se uočava blagi porast pH vrijednosti od ~ 0,3 - 0,6 pH jedinica za sve sorbente u odnosu na početnu pH vrijednost. Najmanji porast od 0,13 pH jedinica u odnosu na početni pH od 2,52 uočen je za uzorak FeZ što je posljedica namještanja početne pH vrijednosti otopine odnosno visoke koncentracije vodikovih iona. Početna pH vrijednost je namještena budući da su prethodna saznanja pokazala da za FeZ uzorak pri pH vrijednostima većim od 3 dolazi do taloženja bakra.

Svi sorbenti su pokazali smanjenje početne koncentracije iona bakra ukazujući da je došlo do sorpcije, a također i do porasta pH vrijednosti suspenzija. Međutim za sve sorbente porast pH vrijednosti nije toliko izražen i nalazi se u blago kiselom do neutralnom području osim za uzorak FeZ. Ovo ukazuje da primjena svih ispitivanih sorbenata neće negativno utjecati na okoliš ako se primjene kao materijal za PRB tijekom vezivanja iona bakra. Izuzetak je uzorak FeZ koji će uzrokovati taloženje bakra pri pH>3.

Na temelju rezultata ravnotežnih koncentracija bakra u tekućoj fazi, $c_e$ izračunate su količine vezanog bakra po jedinici mase sorbenata, $q_e$ te ravnotežni udio vezivanja, $\alpha_e$ za različite sorbente prema jednadžbama:

$$q_e = \left(c_o - c_e\right) \cdot \frac{V}{m}, \text{ mmol/g} \qquad (4\text{-}1)$$

gdje je:

$q_e$ - ravnotežna količina vezanog bakra po 1 gramu sorbenta, mmol Cu/g

$c_o$ - početna koncentracija bakra u otopini, mmol Cu/L

$c_e$ - ravnotežna koncentracija bakra u otopini, mmol Cu/L

V - volumen otopine, L

m - masa sorbenta, g.

$$\alpha_e = \frac{(c_o - c_e)}{c_o} \cdot 100,\ \% \qquad (4\text{-}2)$$

gdje je:

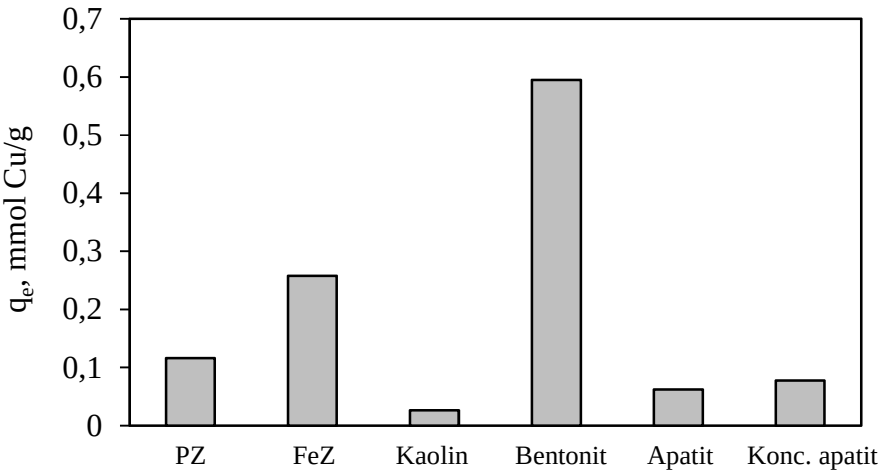
$\alpha_e$ - ravnotežni udjel vezivanja, %.

Rezultati ravnotežne količine vezanog bakra po jedinici mase sorbenta, $q_e$ te ravnotežni udjeli vezanja, $\alpha_e$ prikazani su u Tablici 4.1.

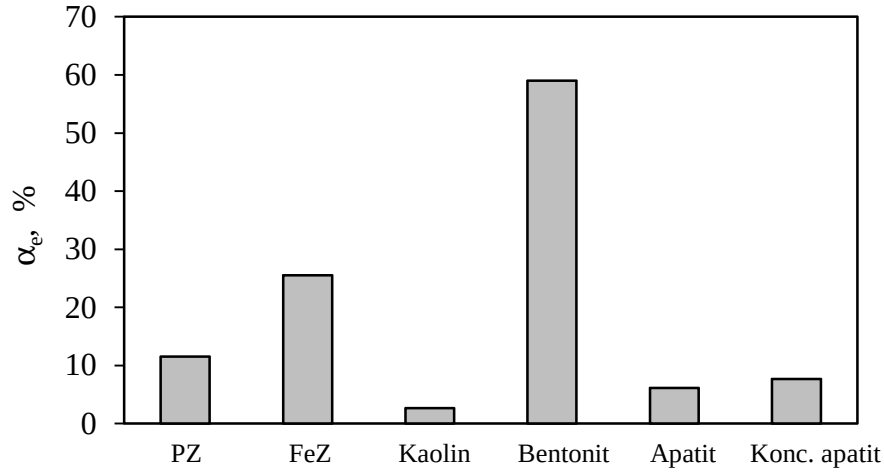
**Tablica 4.1.** Rezultati $q_e$ i $\alpha_e$ za različite sorbente.

| Uzorak | $q_e$ [mmol/g] | $\alpha$ [%] |
|---|---|---|
| PZ | 0,1161 | 11,52 |
| FeZ | 0,2577 | 25,56 |
| Kaolin | 0,0266 | 2,64 |
| Bentonit | 0,5948 | 58,99 |
| Apatit | 0,0621 | 6,16 |
| Konc. apatit | 0,0777 | 7,71 |

Na slici 4.3. i 4.4. prikazane su ravnotežne količine vezanog bakra po jedinici mase sorbenta, $q_e$ te ravnotežni udjeli vezanja, $\alpha_e$ za različite sorbente.




**Slika 4.3.** Ravnotežne količine vezanog bakra po jedinici mase sorbenta, $q_e$ za različite sorbente.




**Slika 4.4.** Ravnotežni udjeli vezivanja, $\alpha_e$ za različite sorbente.

Rezultati pokazuju da najveću sposobnost vezivanja iona bakra pokazuju sorbenti FeZ i bentonit s udjelom vezivanja u iznosu od 25,56% i 58,99% što ih izdvaja kao potencijale materijale za PRB. Na temelju vrijednosti $q_e$ i $\alpha_e$ može se izvesti sljedeći red selektivnosti sorbenata prema ionima bakra: bentonit > FeZ > PZ > konc. apatit > apatit > kaolin.

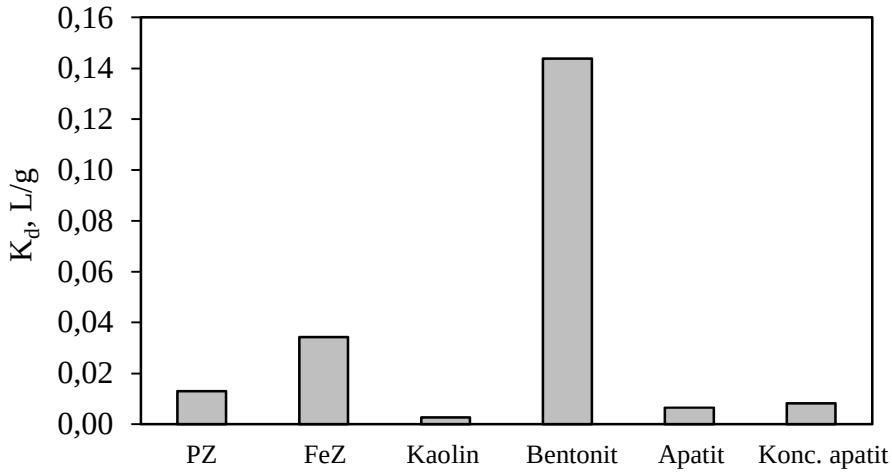
### 4.1.1. Izračun koeficijenata zadržavanja i koeficijenata raspodjele

Budući da se učinak sorpcije kvantitativno izražava preko koeficijenta raspodjele ($K_d$) i koeficijenta zadržavanja ($R_d$), navedeni koeficijenti su izračunati primjenom jednadžbe (1-1) i (1-2)i prikazani u tablici 4.2.

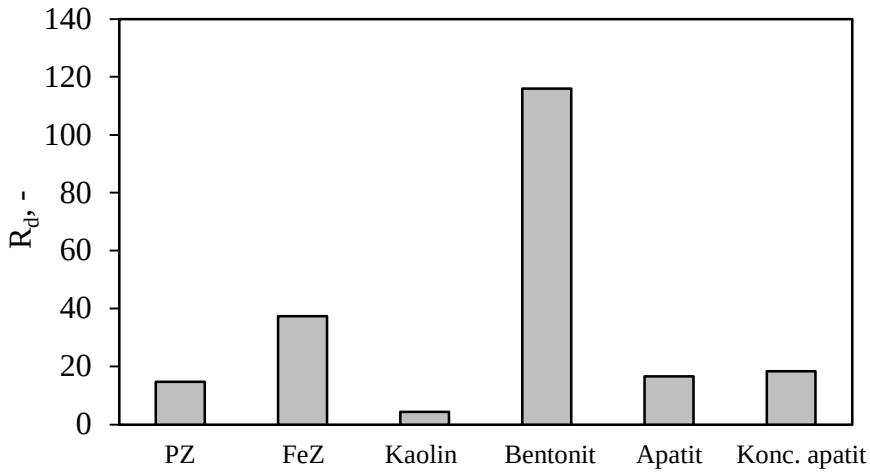
**Tablica 4.2.** Koeficijenti raspodjele i koeficijenti zadržavanja za različite sorbente.

| Uzorak | $K_d$ [L/g] | $R_d$ [-] |
|---|---|---|
| PZ | 0,0130 | 14,7648 |
| FeZ | 0,0343 | 37,3110 |
| Kaolin | 0,0027 | 4,3044 |
| Bentonit | 0,1438 | 115,9949 |
| Apatit | 0,0066 | 16,5454 |
| Konc. apatit | 0,0083 | 18,3248 |

Na slici 4.5. i 4.6. su prikazani koeficijenta raspodjele i koeficijenti zadržavanja za različite sorbente.




**Slika 4.5.** Koeficijenti raspodjele za različite sorbente.




**Slika 4.6.** Koeficijenti zadržavanja za različite sorbente.

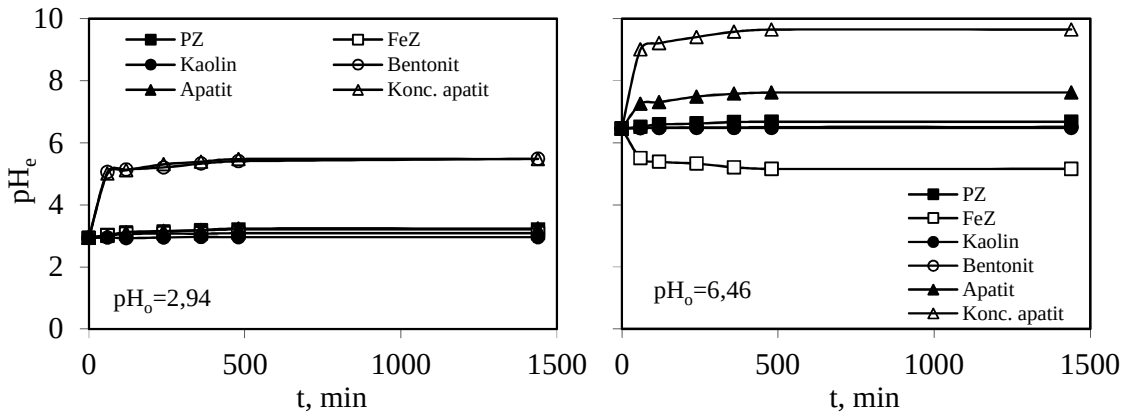
Sa slike 4.5. uočava se da za istu početnu koncentraciju vrijednosti koeficijenta raspodijele opadaju redom: bentonit > FeZ > PZ > konc. apatit > apatit > kaolin. Ovo ukazuje da bentonit pokazuje najveću mogućnost raspodijele iona bakra, a time i sorpcije dok kaolin najmanju.

Koeficijenti zadržavanja predstavljaju mjeru koju materijal kojim je barijera ispunjena ima sposobnost zadržavanja iona bakra. Sa slike 4.6. se uočava da za istu početnu koncentraciju vrijednosti koeficijenta zadržavanja opadaju redom: bentonit > FeZ > konc. apatit > apatit > PZ > kaolin. Rezultati ukazuju da bentonit ima najveću sposobnost zadržavanja iona bakra dok kaolin najmanju.

Izračun koeficijenata raspodijele i koeficijenata zadržavanja na ispitivanim sorbentima dosta dobro koreliraju potvrđujući rezultate sorpcijskih eksperimenata. Ovo ukazuje da bi uzorak bentonit mogao biti najbolji izbor za PRB za uklanjanje iona bakra. Međutim, kako se radi o primjeni PRB *in situ*, odnosno na mjestu onečišćenja u okolišu, bitno je ispitati mogućnost desorpcije bakra iz zasićenih sorbenata simulirajući uvjete u okolišu.

## 4.2. Analiza rezultata desorpcije bakra iz bakrom zasićenih sorbenata u ultračistoj vodi

Desorpcija bakra iz bakrom zasićenih sorbenata provedena je u otopinama ultračiste vode početne $pH_o$ vrijednosti 2,94 i 6,46. Rezultati određivanja pH vrijednosti tijekom desorpcije prikazani su na slici 4.7.




**Slika 4.7.** Vremenske promjene pH vrijednosti suspenzija tijekom desorpcije bakra iz bakrom zasićenih sorbenata u otopinama ultračiste vode pri $pH_o$ 2,94 i 6,46.

Pri $pH_o$=2,94 uočava se porast pH vrijednosti za sorbente konc. apatit i bentonit te neznatna promjena pH za sorbente PZ, FeZ, kaolin i apatit što je posljedica visoke koncentracije vodikovih iona. Pri $pH_o$=6,46 svi sorbenti pokazuju porast pH vrijednosti s vremenom do uspostave ravnotežne vrijednosti osim FeZ. Najveći porast je uočen za sorbent konc. apatit, a blaži za ostale sorbente. Koncentrirani apatit pokazuje porast pH s 6,46 do 9,65 što ga čini manje prihvatljivim materijalom jer uzrokuje promjenu pH okolnog medija nakon što se zasiti s ionima bakra, budući da tada vjerojatno nastupa desorpcija što je posljedica i porasta pH vrijednosti okoline. Smanjenje pH vrijednosti sa 6,46 na 5,16 tijekom desorpcije bakra iz uzorka FeZ vjerojatno je posljedica neutralizacije velike količine vodikovih iona koji su zaostali u strukturi materijala tijekom procesa sorpcije bakra iz otopine $pH_o$=2,52.

Na temelju eksperimentalnih rezultata koncentracije bakra u filtratu nakon desorpcije iz zasićenih sorbenata izračunate su količine desorbiranog bakra, $q_{des}$ te udjel desorpcije, $\alpha_{des}$ prema sljedećim jednadžbama:

$$q_{des} = c_{des} \cdot \frac{V}{m},\ \text{mmol/g} \tag{4-3}$$

$$\alpha_{des} = \frac{q_{des}}{q_e} \cdot 100,\ \% \tag{4-4}$$

gdje je:

$q_{des}$ - količina desorbiranog iona bakra po jedinici mase sorbenta, mmol/g

$c_{des}$ - koncentracija iona bakra u suspenziji nakon desorpcije, mmol/L

$q_e$ - ravnotežna količina vezanog bakra po 1 gramu sorbenta, mmol Cu/g

$\alpha_{des}$ - udjel desorpcije, %.

Rezultati količine desorbiranog bakra po jedinici mase sorbenta, $q_{des}$ i udjel desorpcije, $\alpha_{des}$ pri $pH_o$ 2,94 i 6,46 prikazani su u tablici 4.3.

**Tablica 4.3.** Količine desorbiranog bakra po jedinici mase sorbenta, $q_{des}$ i udjel desorpcije, $\alpha_{des}$.

| Uzorak | $pH_o$=2,94 | | $pH_o$=6,46 | |
|---|---|---|---|---|
| | $q_{des}$ [mmol/g] | $\alpha_{des}$ [%] | $q_{des}$ [mmol/g] | $\alpha_{des}$ [%] |
| PZ | 0,0495 | 42,66 | 0,000 | 0,00 |
| FeZ | 0,0535 | 20,77 | 0,000 | 0,00 |
| Kaolin | 0,0218 | 82,04 | 0,000 | 0,00 |
| Bentonit | 0,0390 | 6,56 | 0,000 | 0,00 |
| Apatit | 0,0201 | 32,31 | 0,000 | 0,00 |
| Konc. apatit | 0,0166 | 21,31 | 0,000 | 0,00 |

Koncentracije bakra u filtratu nakon 24 sata procesa desorpcije bakra iz sorbenata u ultračistoj vodi pri $pH_o$=6,46 nisu dokazane, tj. udjel desorpcije je jednak nuli. Pri $pH_o$=2,94 došlo je do desorpcije bakra kod svih sorbenata u iznosu od 6,56% do 82,04% i to redom: kaolin > PZ > apatit > konc. apatit > FeZ > bentonit. Posljedica desorpcije pri $pH_o$=2,94 može biti zbog velike količine $H^+$ iona koji istiskuju bakar ali i mehanizma vezivanja bakra na različite sorbente. Rezultati ukazuju da svi sorbenti nisu potencijalni materijali za PRB pri pH vrijednosti medija ispod pH=3 zbog desorpcije bakra. Pri slabo kiselim i neutralnim uvjetima medija nije došlo do desorpcije bakra kod svih ispitivanih sorbenata što ukazuje da bi svi mogli biti potencijalni materijali za PRB. Najveću količinu vezanog bakra su pokazali bentonit i FeZ što ukazuje da predstavljaju potencijalne materijale za PRB. Međutim, kako u sustavu Cu-FeZ dolazi do taloženja bakra pri pH vrijednostima iznad 3, bentonit se odabire kao potencijalni materijal za uklanjanje bakra primjenom PRB.

# 5. ZAKLJUČAK

Na temelju eksperimentalnih rezultata ispitivanja zasićivanja prirodnog zeolita, Fe(III)-modificiranog zeolita, kaolina, bentonita apatita i koncentriranog apatita s ionima bakra i desorpcije zasićenih sorbenata u otopinama ultračiste vode mogu se izvesti sljedeći zaključci:

- Tijekom vezanja bakra na svim sorbentima dolazi do porasta pH vrijednosti.

- Izračunate vrijednosti $q_e$ i $\alpha_e$ ukazuju na sljedeći red selektivnosti sorbenata prema ionima bakra: bentonit > FeZ > PZ > konc. apatit > apatit > kaolin.

- Najveće vrijednosti koeficijenata raspodijele i koeficijenata zadržavanja iona bakra imaju sorbenti bentonit i FeZ.

- Desorpcija bakra iz zasićenih sorbenata u ultračistoj vodi pri $pH_o$=6,46 nije dokazana, dok pri $pH_o$=2,94 dolazi do desorpcije bakra kod svih sorbenata.

- Svi sorbenti nisu potencijalni materijali za PRB pri pH vrijednosti medija ispod pH=3, dok pri slabo kiselim i neutralnim uvjetima bentonit je potencijalni materijal za PRB budući je pokazao najveću selektivnost prema ionima bakra.

# 6. LITERATURA

1. S. Tedeschi, *Zaštita voda*, Hrvatsko društvo građevinskih inženjera, Zagreb (1997) 1-65.
2. URL: https://www.fmf.uni-lj.si/~zagarn/s_hidroloski_cikel.php (09.07.2017.)
3. URL:http://alternativa-za-vas.com/index.php/clanak/article/voda-dragocjena-tekucina (10.07.2017.)
4. URL:http://rgn.hr/~bruntom/nids_bruntom/PDF%20Sumarstvo/4_Povr%20i%20podzem-voda-(2).pdf. (10.07.2017.)
5. URL:https://www.pmf.unizg.hr/_download/repository/Predavanje_4%5B1%5D.pdf. (12.07.2017.)
6. Zakon o vodama, NN br. 153/09, 130/11, 63/11 i 56/13.
7. URL: http://narodne-novine.nn.hr/clanci/sluzbeni/2013_06_73_1463.html (NN 73/2013) (10.09.2017).
8. URL:https://www.hzjz.hr/sluzba-zdravstvena-ekologija/odjel-za-kontrolu-zdravstvene-ispravnosti-voda-i-vodoopskrbu/ (11.07.2017.)
9. URL:https://www.pmf.unizg.hr/_download/repository/06_Podzemne_vode_kvaliteta.pdf. (12.07.2017.)
10. D. Mayer, Kvaliteta i zaštita podzemnih voda, Hrvatsko društvo za zaštitu voda i mora, Zagreb(1993) 6-15
11. URL:http://ekospark.com/info/08_voda/zagadjenje_otpadne_vode/zagadjenje_otpadne_vode.html(12.07.2017.)
12. N. Krešić, S. Vujasinović, I. Marić, Remedijacija podzemnih voda i geosredine, Rudarsko geološki fakultet, Univerzitet u Beogradu (2006) 47-259.
13. R. O. Abdel Rahmana, O. A. Abdel Moamena, M. Hanafyb, N. M. Abdel Monemb, Preliminary investigation of zinc transport through zeolite-X barrier: Linear isotherm assumption, Chem. Eng. J., **15** (2012) 61-70.
14. URL:http://www.izzs.uns.ac.rs/images/stories/nastavni_materijal/savremene_metode_remedijacije/30_metoda_permeabilnih_reaktivnih_barijera_prb.pdf (15.07.2017.)
15. URL:file:///C:/Users/Frane/Downloads/eZeoliti+cudo+koje+dolazi+iz+prirode%20(3).pdf (27.07.2017.)
16. URL:http://www.iza-online.org/natural/Datasheets/Clinoptilolite/clinoptilolite.htm (27.07.2017.)
17. URL:https://en.wikipedia.org/wiki/Clinoptilolite (28.07.2017.)

18. S. Wang, Y. Peng. Natural zeolites as effective adsorbens in water and wastewater treatment, Chem. Eng. J. **156** (2010) 19-24.
19. URL:https://hr.wikipedia.org/wiki/Glina_(tlo) (28.07.2017.)
20. R. Zlatunić, »Nastanak gline, tehnologija i mineralogija keramike,« u Nastanak gline, tehnologija i mineralogija keramike, Pula, Histria archaeologica, 2007, 63-69.
21. URL:https://en.wikipedia.org/wiki/Kaolinite (28.07.2017.)
22. URL:http://shreeramminerals.com/minerals/about-kaolin/ (28.07.2017.)
23. URL:http://www.enciklopedija.hr/natuknica.aspx?ID=41822 (30.07.2017.)
24. URL:https://draxe.com/10-bentonite-clay-benefits-uses/ (30.07.2017.)
25. URL:https://www.pinterest.com/pin/537335799273749385/?lp=true (21.08.2017.)
26. URL:http://www.lotos-nakit.com/minerali-kristali/apatit/ (26.08.2017.)
27. URL:http://www.geol.lsu.edu/henry/Geology7900/Apatite/Apatite.htm (26.08.2017.)
28. URL:http://bib.irb.hr/datoteka/743709.Tahir_Sofilic_EKOTOKSIKOLOGIJA.pdf (28.07.2017.)
29. URL:https://hr.wikipedia.org/wiki/Bakar_(element) (28.07.2017.)
30. URL:http://www.directindustry.com/prod/metrohm/product-15372-1012531.html (28.08.2017.)
31. B. Vojnović, K. Margeta, M. Šiljeg, Š. Cerjan Stefanović, Lj. Bokić, Primjena prirodnih zeolita u zaštiti okoliša, Sigurnost **55** (2013), 209-212.
32. B. Subotić, J. Bronić, A. Čizmek, T. Antonić, C. Kosanović, Zeoliti: Svojstva, uporaba, istraživanje, Kem. Ind. **43** (1994), 457-489.
33. S. Wang, Y. Peng, Natural zeolites as effective adsorbens in water and wastewater treatment, Chem. Eng. J. 156 (2010), 11-24.
34. N. Vukojević Medvidović, J. Perić, M. Trgo, M. Ugrina, M. Sikavica, Modified natural zeolite as a promising material for in situ environmental remediation, Proceedings of XIIth International Symposium Waste Management, XII. međunarodni simpozij gospodarenja otpadom, A. Anić Vučinić (ur.), Zagreb, Geotehnički fakultet 41 (2012).
35. H. J. Grubišić Čabo, Primjena modificiranog prirodnog zeolita kao materijala za in situ remedijaciju podzemnih voda onečišćenih bakrom i kadmijem, Kemijsko-tehnološki fakultet, Završni rad, rujan 2016.

36. K. Gavrić, Primjena modificiranog prirodnog zeolita kao materijala za in situ remedijaciju podzemnih voda onečišćenih olovom i cinkom, Kemijsko-tehnološki fakultet, Završni rad, rujan 2016.