

B. Vojnović, K. Margeta, M. Šiljeg, Š. Cerjan Stefanović, Lj. Bokić*

PRIMJENA PRIRODNIH ZEOLITA U ZAŠTITI OKOLIŠA

UDK 549.67:504.06
 PRIMLJENO: 24.2.2012.
 PRIHVAĆENO: 17.5.2013.

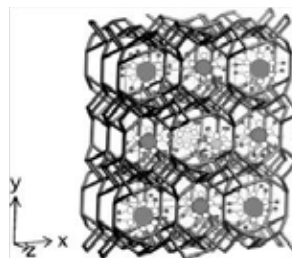
SAŽETAK: U ovome radu sažeta su istraživanja i vlastita iskustva o mogućnosti iskorištavanja svojstava prirodnog zeolita kod završnog stupnja obrade vode za uklanjanje tragova metalnih iona kao kroma, srebra i arsena. Arsen prisutan u prirodnim vodama je genetskog podrijetla zbog procesa razlaganja minerala kojim prolaze podzemne vode. Ostali ispitivani metalni ioni su uglavnom antropogenog podrijetla zbog utjecaja kemijske, tekstilne i metalurške industrije. Rezultati istraživanja pokazali su da je efikasnost uklanjanja arsenovih iona na željezom modificiranim zeolitima za niže koncentracijsko područje do 100 %, kromovih iona za koncentracijsko područje 0,5-20 mg/L od 40 do 60 % ovisno o modifikaciji zeolita, a srebrovih iona za koncentracijsko područje 5-120 mg/L od 55 do 70 % ovisno o nalazištu prirodnog zeolita.

Ključne riječi: prirodni zeoliti, klinoptilolit, metalni ioni, ionska izmjena, efikasnost uklanjanja

STRUKTURA I SVOJSTVA PRIRODNIH ZEOLITA

Zeoliti su hidratizirani alumosilikati, jedinstvene trodimenzionalne strukture, sastavljeni od primarnih i sekundarnih jedinica SiO_4 i AlO_4 tetraedara međusobno spojenih kisikovim atomima. Za strukturu zeolita karakteristična je specifična umrežena struktura sa šupljinama koje su međusobno povezane kanalima određenog oblika i veličine. Šupljine i kanali u prirodnom zeolitu sadrže vodu (do 25 % njihove mase). Površinski negativni naboj alumosilikatne strukture uzorkovan je izomorfnom zamjenom Si^{4+} sa Al^{3+} a kompenziran je hidratiziranim alkalijskim i ze-

mnoalkalijskim kationima (slika 1); (Baerlocher, 2001.) koji se mogu izmijeniti s ionima (kationima) iz otopine u kontaktu sa zeolitom. Priroda ionske veze ovih kationa i kristalne rešetke zeolita omogućava njihovu pokretljivost, zamjenu drugim ionima ili dehidraciju bez razgradnje silikatnog kostura.



Slika 1. Trodimenzionalna struktura zeolita – klinoptilolita s hidratiziranim (H_2O - molekula vode) izmjenjivim kationima: natrij (zeleni), magnezij (tirkizni), kalcij (plavi) i kalij (sivi)

Figure 1. Three-dimensional zeolite structure – clinoptilolite with hydrated (H_2O - water molecule) cations: sodium (green), magnesium (turquoise), calcium (blue) and potassium (grey)

*Dr. sc. Branka Vojnović (branka.vojnovic@ttf.hr), Tekstilno-tehnološki fakultet Sveučilišta u Zagrebu, Prilaz baruna Filipovića 28a, 10000 Zagreb, dr. sc. Karmen Margeta, Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije Sveučilišta u Zagrebu, Marulićev trg 19, 10000 Zagreb, dr. sc. Mario Šiljeg, Geotehnički fakultet Sveučilišta u Zagrebu, Hallerova aleja 7, 42000 Varaždin, prof. dr. sc. Štefica Cerjan Stefanović, Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije Sveučilišta u Zagrebu, Marulićev trg 19, 10000 Zagreb, prof. dr. sc. Ljerkica Bokić, Tekstilno-tehnološki fakultet Sveučilišta u Zagrebu, Prilaz baruna Filipovića 28a, 10000 Zagreb.

Kao specifičnost strukture zeolita ističe se „zeolitna voda“. U uvjetima povišene temperature ili tlaka vrlo lako nastaje proces dehidracije kao i hidracije kada se zeolit nalazi u kontaktu s vodom ili vodenim otopinama. Formula jedinične ćelije zeolita može se prikazati kao $M_x/z[(AlO_2)_x(SiO_2)_y] \cdot n H_2O$, gdje je z – naboj kationa M (Na, K, Ca i Mg), a n – broj molekula vode (Breck, 1984.).

PRIMJENA PRIRODNIH ZEOLITA

Svojstvo zeolita je selektivna i reverzibilna ionska izmjena. Izmjenjivi kationi (Na, K, Ca i Mg) su u strukturi zeolita vezani međumolekularnim silama različite jakosti. U klinoptilolitu, natrijevi ioni su vezani najslabijim silama zbog čega su i najlakše izmjenjivi. U kontaktu s vodenom otopinom zeolit hidrolizira prema reakciji:

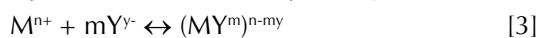


gdje su: Me i Me^{n+} - izmjenjivi kationi, a Z – zeolit.

Procesom hidrolize oslobađa se OH^- ion i raste pH vrijednost sustava. Također uz porast pH vrijednosti nastaje i paralelna reakcija metalnih iona:



Prikazane usporedne reakcije različito djeluju na promjenu pH vrijednosti sustava. Za procese ionske izmjene povoljnije je blago kiselo područje. Područje ispod $pH=2$ nije preporučljivo jer se lagano otapaju osnovne zeolitne strukture, odnosno razvija se proces dealuminacije. U lužnatom području dominantna je pojava adsorpcije na površini zeolita, jer se otapaju zeolitne površine i oslobađaju anioni koji u reakciji s izmjenjivim kationima stvaraju komplekse:



Nastali kompleksi smanjuju brzinu ionske izmjene i selektivnost zeolita (Haggerty i sur., 1994.).

Proces ionske izmjene u sustavu zeolit/otopina karakterističan je za uklanjanje teških metala i radioaktivnih tvari, a vrlo korisna primjena je u procesima mekšanja vode, gdje se ioni Na^+ , K^+ iz zeolita zamjenjuju sa Ca^{2+} i Mg^{2+} ionima koji su zaslužni za tvrdoću vode.

Osim ionske izmjene, zeoliti imaju i ova svojstva:

- selektivna sorpcija plinova, para i tekućina i kao takve često ih nazivamo molekularna sita
- katalitička svojstva - zeoliti nalaze svoju primjenu i u industrijskim procesima, prije svega organskoj industriji, gdje je za određene reakcije nužno potreban i katalizator. Iako je češća upotreba sintetskih zeolita, prirodni zeoliti kao katalizatori upotrebljavaju se kod krekiranja sirove nafte, izomerizacije i sinteze goriva, te u sintezi visokovrijednih kemikalija, npr. farmaceutici.

Poznata je i upotreba zeolita kao „laganog“ građevinskog kamena za gradnju prije 2000 godina zbog njihove dostupnosti u prirodi, a i danas se često upotrebljavaju u građevinarstvu i industriji cementa (Glasnović i sur., 2010., Margeta i sur., 2011.).

Uz ekonomsku isplativost zeolite možemo uvrstiti u najvažnije prirodne materijale u zaštiti okoliša.

Veliku primjenu prirodni zeoliti imaju u pročišćavanju otpadnih, pitkih, površinskih i podzemnih voda i u tom području proveden je znatan broj istraživanja. Procesi pročišćavanja temelje se na procesima ionske izmjene ili adsorpcije na površinu modificiranih zeolita stvaranjem više ili manje stabilnih kompleksa. Dosadašnja istraživanja pokazala su veliku efikasnost prirodnih i modificiranih zeolita u procesima pročišćavanja voda. Kratki pregled nekih od dosadašnjih istraživanja upotrebe zeolita u procesima uklanjanja kroma, srebra i arsena dan je u tablicama od 1 do 3.

Krom se u prirodi pojavljuje kao elementarni metalni krom (Cr^0), $Cr(III)$ i $Cr(VI)$. Metalni krom je stabilan, otporan na oksidaciju i koroziju te se upotrebljava za zaštitu materijala kao premaz ili na drugi način izvedena obloga materijala. Ima primjenu u elektroničkoj industriji, tekstilnoj i kožarskoj industriji. $Cr(III)$ je esencijalni element i metabolizam ugljikohidrata nije moguć bez određene količine trovalentnog kroma. Optimalna količina trovalentnog kroma koji se unosi u organizam je od 50 do 200 μg na dan. $Cr(VI)$ rijetko se nalazi u prirodi, nestabilan je, i kao

Cr(III) sklon je stvaranju kompleksnih spojeva. Za razliku od trovalentnog kroma, njegov šesterovalentni oblik je toksičan i opasan za zdravlje čovjeka jer može uzrokovati niz poteškoća poput zatajenja jetre i bubrega, oštećenja probavnog trakta, a također je dokazano da može izazvati kancerogene promjene (*Days, 1996.*). Povećane koncentracije kroma nastaju kao posljedica ispuštanja otpadnih voda u vodotoke.

O štetnosti kroma najbolje govore granične vrijednosti emisije kroma u tehnološkim otpadnim vodama koje za ukupni krom (suma Cr(III) i Cr(VI)) iznosi 0,5 mg/L, za Cr(VI) 0,1 mg/L (prema Pravilniku o graničnim vrijednostima emisija otpadnih voda, dok maksimalno dopuštena

koncentracija ukupnog kroma u vodama za piće iznosi 50 $\mu\text{g/L}$ prema Pravilniku o zdravstvenoj ispravnosti vode za piće).

Srebro se upotrebljava u raznim industrijama zbog svojih odličnih svojstava kao što su električna i toplinska vodljivost, savitljivost, osjetljivost na svjetlo i antimikrobna svojstva. Znatne količine srebra ispuštaju se u otpadne vode industrija i zbog njegove toksičnosti na žive organizme potrebno je takve vode pročišćavati. Upotrebljavaju se različiti procesi kao što su taloženje, elektroliza, upotreba ion izmjenjivačkih smola i kelatnih agenasa. Međutim, ovi procesi mogu se upotrebljavati kada je koncentracija srebra u takvim otpadnim vodama iznad 100 ppm (*Akgul i sur., 2006.*).

Tablica 1. Upotreba zeolita za uklanjanje kroma iz voda

Table 1. Application of zeolites in removing chromium from water

KROM		
Zeolit	Proces obrade	Literatura
Kabazit, klinoptilolit	Vežanje kroma (VI) na prirodni zeolit uz prethodnu modifikaciju s heksadecilpiridinbromidom (HDPB).	(Zeng i sur., 2010.)
Faujasit	Redukcija kroma (VI) u topljivi krom (III) upotrebom željeza (Fe^0) ili Fe(II) na Na-modificiranom zeolitu.	(Kiser i sur., 2010.)
Sepiolit	Određivanje efikasnosti sorpcije kroma (III), kadmija i mangana iz vodenih otopina.	(Kocaoba, 2009.)
	Uklanjanje kadmija i kroma (VI) pomoću Fe modificiranog zeolita.	(Lee i sur., 2006.)
Klinoptilolit, kabazit	Sorpcija kroma(VI) na zeolit modificiran s heksadeciltrimetilamonij bromidom (HDTMA).	(Zeng i sur., 2010.)
NaY	Uklanjanje kroma (VI) i kroma (III) pomoću novog katalitičkog materijala koji se sastoji od sloja <i>Arthrobacter viscosus</i> biofilma nanesenog na zeolit-NaY.	(Silva i sur., 2008.)

Tablica 2. Upotreba zeolita za uklanjanje srebra iz voda

Table 2. Application of zeolites in removing silver from water

SREBRO		
Zeolit	Proces obrade	Literatura
klinoptilolit	Dodatak srebra prirodnom zeolitu za njegovu uporabu kao antibakterijskog materijala.	(Rivera-Garza i sur., 2000.)
klinoptilolit	Srebro modificirani zeolit kao antibakterijski agens za dezinfekciju vode i uklanjanje koliformnih mikroorganizama.	(De la Rosa-Gomez i sur., 2008.)
klinoptilolit	Uklanjanje srebrovih iona iz vodenih otopina uz praćenje utjecaja pH vrijednosti otopine, vremena adsorpcije, koncentracije metalnih iona i obrade kiselinama.	(Akgul i sur., 2006.)
klinoptilolit	Uklanjanje srebrovih iona iz vodenih otopina promjenom parametara veličine čestica zeolita, vremena kontakta zeolit/vodena otopina, početne pH vrijednosti otopine, količine zeolita i kiselom obradom upotrijebljenog zeolita.	(Coruh i sur., 2010.)
klinoptilolit	Sorpcija srebrovih iona na prirodni i Na-modificirani zeolit. Preliminarnim istraživanjima dobivena je optimalna vrijednost sorpcije kod pH 4 i uspostavljena ravnoteža nakon 45 minuta. Na-modificirani zeolit je učinkovitiji od prirodnog zeolita.	(Lihareva i sur., 2010.)

Arsen je prirodni sastojak tla, stijena ili biljaka. Pojavljuje se u prirodnim podzemnim ili površinskim vodotocima, i to najčešće u obliku arsenata i arsenita. U podzemnim vodama prevladavaju anorganski spojevi arsena koji su posljedica geoloških procesa kao što su erozija tla, otapanje minerala i vulkanske aktivnosti. Pojava arsena u prirodnim vodama ima najveći utjecaj na zdravlje i kvalitetu života ljudi kao i drugih organizama koji su u dodiru s takvom vodom. Utjecaj čovjeka na povećane količine arsena nije zanemariv kroz razne industrijske aktivnosti, emisiju plinova nastalih izgaranjem fosilnih goriva i upotrebom produkata arsena u obliku pesticida i herbicida. Neke soli arsena još se upotrebljavaju u zaštiti drvenih predmeta (*Habuda-Stanić i sur., 2002.*).

Toksična svojstva arsena poznata su stoljećima, dok su intenzivna istraživanja provedena u proteklih tridesetak godina dokazala i pretpostavke o njegovim karcinogenim svojstvima.

Koncentracija arsena u vodama kreće se u rasponu od 0,1 do 2,2 $\mu\text{g/L}$ (ovisno o pH vrijednostima vode i udjelu spojeva arsena u geološkom sastavu tla). Na geotermalno aktivnim područjima, arsen se može naći i u jezerskoj vodi gdje njegova koncentracija (osobito u većim dubinama jezera) zna doseći vrijednosti i do 20.000 $\mu\text{g/L}$. U morskim vodama arsen se uobičajeno javlja u koncentracijskom području od

1,2 do 1,8 $\mu\text{g/L}$ (*WHO, 2001.*). Maksimalno dopuštena granica arsena u vodama za piće prema standardima Svjetske zdravstvene organizacije (WHO) iznosi 10 $\mu\text{g/L}$.

U ovom radu sažeta su istraživanja i vlastita iskustva o mogućnostima iskorištavanja svojstva prirodnog zeolita i modificiranog zeolita s dominantnim udjelom klinoptilolita (*Cerjan Stefanović i sur., 2007.*) kod završnog stupnja obrade vode za uklanjanje tragova metalnih iona kroma, srebra i arsena. Ispitivanja su provedena na uzorcima sa dva različita nalazišta prirodnih zeolita u Hrvatskoj (Donje Jesenje) i Srbiji (Vranjska Banja) i s različitim udjelom klinoptilolitne faze kao aktivne komponente.

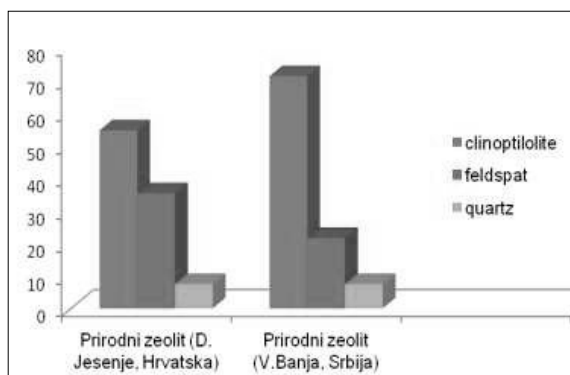
EKSPERIMENTALNI DIO

Za kinetička i sorpcijska istraživanja prirodnog zeolita (D. Jesenje, Hrvatska i V. Banja, Srbija) upotrijebljeni su prethodno pravilno uzorkovani uzorci zeolita određene veličine i distribucija čestica. Uzorci zeolita prosijani su na veličinu čestica od 64 do 100 μm i osušeni u sušioniku na 105 °C. Dosadašnja istraživanja prirodnog zeolita iz ovih područja pokazala su da uzorci zeolita sadrže tri osnovne komponente: klinoptilolit (74-82 %), kvarc (7-13 %) i feldspat (11-15 %); (slika 2).

Tablica 3. Upotreba zeolita za uklanjanje arsena iz voda

Table 3. Application of zeolites in removing arsenic from water

ARSEN		
Zeolit	Proces uklanjanja	Literatura
klinoptilolit	Uklanjanje arsena uporabom željezo/aluminij hidroksida iz podzemnih voda i voda za piće.	(Li i sur., 2011.)
klinoptilolit	Uklanjanje arsena na prirodnom i obrađenom zeolitu (na natrij i željezo modificiranom zeolitu). Ravnotežna koncentracija postiže se nakon 60 min.	(Baskan i sur., 2011.)
klinoptilolit	Sorpcija arsenovih iona na željezo i željezo-mangan modificirani zeolit.	(Jiménez-Cedillo i sur., 2011.)
klinoptilolit	Uklanjanje arsenovih iona iz pitkih voda uz upotrebu različitih adsorpcijskih materijala (zeolit, manganov zeleni pijesak, kationske izmjenjivačke smole) uz prethodnu obradu sa Fe(III) ionima.	(Habuda-Stanić i sur., 2007.)
klinoptilolit	Sorpcija arsenovih iona na Na i Fe – modificirani zeolit. Za modifikaciju u željezovu formu upotrijebljene su različite organske i anorganske soli.	(Dávila-Jiménez i sur., 2008.)



Slika 2. Osnovne komponente u prirodnom zeolitu iz područja Hrvatske i Srbije

Figure 2. Chief components of natural zeolite from territories in Croatia and Serbia

Klinoptilolit je aktivna komponenta kod sorpcijskih i ionsko-izmjenjivačkih procesa. Ispitivani uzorci obrađeni su kemijski i termički. Kemijska modifikacija prirodnog zeolita, koja utječe na efikasnost sorpcijskih procesa, provedena je upotrebom anorganskih soli (2 M NaCl, 0,1 M FeCl₃ u acetatnom puferu) i 0,1 M HCl. Na pripremljenim uzorcima prirodnog (PZ) i modificiranih zeolita (NaZ, NaFeZ i HNaFeZ) provedena su kemijska i mineraloška istraživanja. Uzorci prirodnog (PZ) i modificiranih zeolita (NaZ, NaFeZ i HNaFeZ) termički su obrađeni na temperaturama 25 – 900 °C, 1 sat. Termičkom predobradom nastaju strukturne promjene u uzorcima zeolita i na temperaturi od 900 °C više nije prisutna klinoptilolitna faza, što je pokazala i mineraloška rendgenska analiza (Margeta i sur., 2009.).

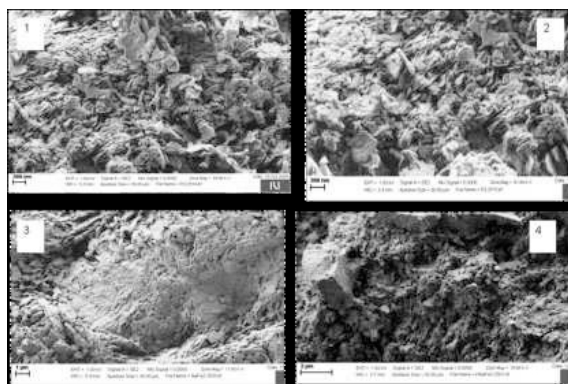
KEMIJSKA ANALIZA PRIRODNIH I MODIFICIRANIH ZEOLITA

Kemijski sastav prirodnih i modificiranih uzoraka zeolita određivan je klasičnom kemijskom analizom. Glavne oksidne komponente (SiO₂ i Al₂O₃) prisutne u ispitivanim uzorcima zeolita izražene su masenim udjelima i iznose: za uzorak prirodnog zeolita (PZ) 78,6 %, a za uzorke modificiranih zeolita NaZ 81,0 %, NaFeZ 76,3 % i HNaFeZ 76,7 %. Ostale oksidne komponente (Fe₂O₃, Na₂O, K₂O, CaO, MgO) zastupljene su

u masenim udjelima od 8,6 % PZ, 10,7 % NaZ, 12,5 % NaFeZ i 12,6 % HNaFeZ. Modifikacijom prirodnog zeolita (PZ) u natrijevu formu povećava se maseni udio Na₂O od 3 do 5 % u uzorcima modificiranih zeolita, a modifikacijom u željezovu formu povećava se maseni udio Fe₂O₃ od 7 % u odnosu na prirodni zeolit.

MINERALOŠKA KARAKTERIZACIJA PRIRODNOG I MODIFICIR. ZEOLITA

Mineraloška karakterizacija prirodnog (PZ) i modificiranih zeolita (NaZ, NaFeZ i HNaFeZ) provedena je većim brojem metoda. Metodom rendgenske difrakcijske analize (XRD) potvrđeno je da modifikacijom prirodnog zeolita u natrijevu i željezovu formu ne nastaju promjene u osnovnom zeolitnom sastavu i nakon modifikacije su prisutne osnovne faze: klinoptilolit, kvarc i feldspat. Pretražujući elektronskom mikroskopijom (SEM) dobivene su SEM snimke koje pokazuju prisutnost klinoptilolitne faze koji prema svojoj morfologiji pripada lisnatim (ljuskastim) zeolitima. Modifikacijom u natrijevu formu na površini klinoptilolitne faze dolazi do djelomične adsorpcije NaCl. Modifikacijom u željezovu formu na površini zeolita nastaje adsorpcija željezovih oksihidroksida (slika 3). Termičkom predobradom na povišenim temperaturama (iznad 300 °C) nastaju fazne transformacije i prelazak željezovih oksihidroksida u željezove okside.



Slika 3. SEM snimke prirodnog PZ (1) i modificiranih zeolita NaZ (2), NaFeZ (3) i HNaFeZ (4)

Figure 3. SEM views of natural PZ (1) and modified zeolites NaZ (2), NaFeZ (3) and HNaFeZ (4)

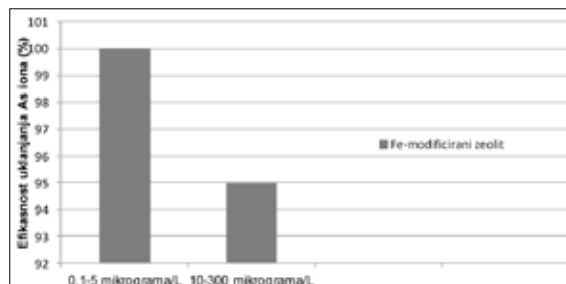
Elementarna analiza (EDAX) uzoraka prirodnih i modificiranih zeolita pokazala je podudarnost s rezultatima dobivenim klasičnom kemijskom analizom. Modifikacijom uzoraka prirodnog zeolita PZ u Na-formu (NaZ) uočene su male promjene u povećanju specifične površine određene BET analizom (za uzorak PZ 25 m²/g, a za uzorak NaZ 26 m²/g). Međutim, za uzorak zeolita modificiran u Na i Fe-formu (Na-FeZ) povećanje specifične površine u odnosu na prethodno navedene uzorke zeolita je veće za 71 %. Povećanje specifične površine omogućava i povećanje broja aktivnih mjesta što u konačnici dovodi do veće adsorpcije na površini zeolita (Margeta i sur., 2009.). Termogravimetrijska (TG) i diferencijalno termogravimetrijska analiza (DTG) pokazuju određena odstupanja u promjeni mase kod uzoraka željezom modificiranih zeolita. Modifikacijom u željezom modificiranu formu na površini zeolita stvaraju se željezovi oksihidroksidi koji uzrokuju nastale promjene prilikom mjerenja ovim metodama.

REZULTATI I RASPRAVA

Primjena željezom modificiranih zeolita za uklanjanje arsenovih iona iz voda

Kinetika procesa praćena je u otopinama nakon uravnoteženja sustava modificirani zeoliti/otopine arsena. Koncentracije arsenovih iona određivane su atomskom spektrometrijom s termalnom pobudom (Perkin Elmer AAnalyst 800). Rezultati efikasnosti uklanjanja arsenovih iona pokazuju da pri nižim koncentracijama početnih otopina arsena (0,1 – 5 µg/L), koncentracije arsena u eluatima su vrlo niske, odnosno ispod granice detekcije. Efikasnost uklanjanja ovisno o prisutnosti arsenovih spojeva i pH vrijednosti otopine je od 90 do 100 %. Kod viših koncentracija početnih otopina arsena (10 – 300 µg/L), koncentracije arsena u eluatima nakon kontakta modificirani zeolit-otopina dobivene su više vrijednosti u eluatima u odnosu na niže početne koncentracije uz efikasnost uklanjanja arsenovih spojeva od 90 do 95 % ovisno o pH vrijednosti otopina (Šiljeg, 2008.); (slika 4). Negativne

vrijednosti slobodne Gibbsove energije ($\Delta G = -4,79$ kJ/mol i $\Delta G = -3,71$ kJ/mol) pokazatelj su spontanog i ireverzibilnog procesa i prisutnosti jakih kemisorpcijskih veza u sustavu zeolitna rešetka - željezovi oksihidroksidi – arsen (Šiljeg i sur. 2009., Margeta i sur., 2010.).



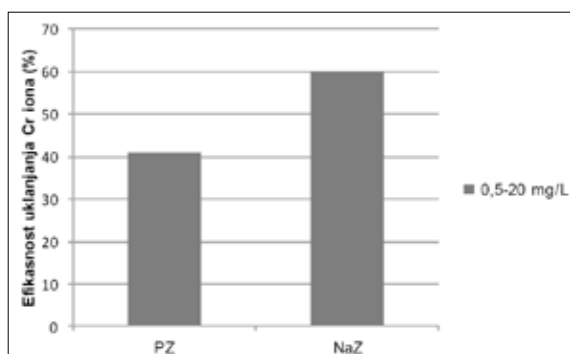
Slika 4. Efikasnost uklanjanja arsenovih iona na željezom modificiranom zeolitu u ovisnosti o različitim koncentracijskim područjima otopina arsenovih iona

Figure 4. Removal efficiency for arsenic ions using iron modified zeolite depending on varying ion concentrations

Primjena modificiranog prirodnog zeolita za uklanjanje iona kroma iz voda

U daljnjim istraživanjima nastojale su se ispitati mogućnosti uporabe prirodnog zeolita za uklanjanje iona kroma iz vodenih otopina, odnosno otpadnih voda. Koncentracije kroma u ispitivanim otopinama bile su u području od 0,5 do 20 mg/L, što je očekivano koncentracijsko područje iona kroma u realnim uzorcima otpadnih voda tekstilne i kožarske industrije. Dobiveni rezultati pokazali su da ion izmjenjivačka svojstva zeolita ovise o vrsti izmjenjivih iona. Kemijskom obradom prirodnog zeolita, prevođenjem u Na formu, povećava se i njegov afinitet prema ionima kroma. Masa kroma, u različitim ionskim oblicima, koja se vezala na prirodni zeolit te modificirani Na-zeolit određena je spektrofotometrijski s difenilkarbazidom (kao indikatorom) dobivena je iz razlike početne koncentracije iona kroma i koncentracije u otopini nakon uravnoteženja u ovisnosti o početnoj masi zeolita. Prema potrebi, provedena je oksidacija trovalentnog kroma s kalijevim permanganatom. Nakon utvrđivanja optimalnih uvjeta za određivanje kroma koji se vezao na zeolit, pristupilo se određivanju uku-

pnog kapaciteta uzoraka zeolita te proučavanju vezanja različitih vrsta kromovih iona na uzorke zeolita, ovisno o početnoj koncentraciji kromovih iona i vremenu kontakta te kemijskoj obradi uzoraka zeolita (Na-forma). Na-forma (NaZ) ima 18 % veći ukupni kapacitet izmjene, koji iznosi 11,38 mg Cr³⁺/g zeolita, u odnosu na prirodni zeolit koji iznosi 8,32 mg Cr³⁺/g zeolita (slika 5). Prirodni zeolit preveden u natrijev oblik, NaZ, pokazao se učinkovitijim od kemijski neobrađenog zeolita kod vezanja i sorpcije kroma. To je naročito izraženo kod vezanja Cr³⁺ iona, gdje se NaZ pokazao učinkovitijim za gotovo 20 %, a kod adsorpcije kromata manje od 3 % (Cerjan Stefanović i sur., 2011., Vojnović i sur., 2008.).



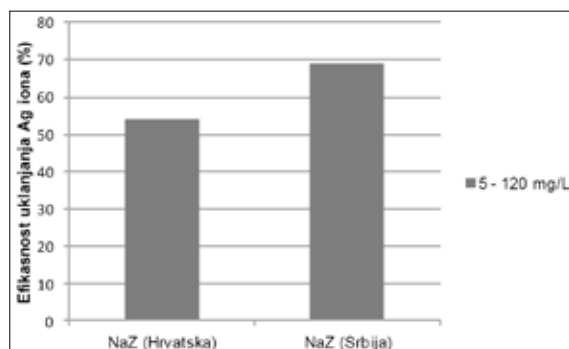
Slika 5. Efikasnost uklanjanja kromovih iona na prirodnom i Na-modificiranom zeolitu u koncentraciji području otopine kromovih iona od 0,5 do 20 mg/L

Figure 5. Removal efficiency for chromium ions using natural and Na-modified zeolite in concentrations of chromium ions from 0.5 to 20 mg/L

Primjena modificiranog prirodnog zeolita za uklanjanje iona srebra iz voda

Istraživane su i mogućnosti uklanjanja iona srebra iz vodenih otopina pomoću prirodnih zeolita prevedenih u Na-formu predobradom s otopinom NaCl. Uravnoteženje sustava zeolit/otopina srebrovih iona postignuto je unutar 60 minuta, a najveći udio sorpcije postignut je na početku uravnoteženja, u prvih 25 minuta. Zbog vrlo kratkog vremena uravnoteženja/sorpcije, prirodni zeolit iz područja D. Jesenja, Hrvatska (NaZDJ) i prirodnog zeolita iz područja V. Banje, Srbija (NaZVB), mogu se upotrebljavati kao vrlo učinkoviti materijali za vezanje/uklanjanje Ag⁺

iona. Ispitivanjem utjecaja pH vrijednosti otopina Ag⁺ iona i njegove sorpcije na uzorke zeolita pokazalo je da povećanjem pH vrijednosti raste i količina vezanog srebra iz otopine i dostiže maksimum između pH vrijednosti od 4 do 5. Utjecaj početne koncentracije Ag⁺ iona na sorpciju ispitan je za niz otopina srebra početnih koncentracija od 5 do 120 mg/L. Maksimalni kapacitet AgZDJ iznosio je 64,58 mg/g, a za AgZVB 82,70 mg/g (slika 6) U daljnjim istraživanjima utvrđeno je da dodatkom jakog kompleksirajućeg sredstva, EDTA, nastaje slabije otpuštanje iona srebra iz strukture zeolita u 8 ciklusa desorpcije. Na osnovi navedenog može se zaključiti da se klinoptilolit može upotrebljavati u više ciklusa nakon desorpcije kao sredstvo za vezanje iona srebra iz vodenih otopina, a bez značajnijeg smanjenja sorpcijskog kapaciteta prema ionima srebra (Vojnović i sur., 2010.).



Slika 6. Efikasnost uklanjanja srebrovih iona na Na-modificiranom zeolitu iz područja Hrvatske i Srbije u koncentracijskom području srebrovih iona od 5 do 120 mg/L

Figure 6. Removal efficiency for silver ions with Na-modified zeolite from Croatia and Serbia in concentrations of silver ions from 5 to 120 mg/L

ZAKLJUČAK

Iz dosadašnjih spoznaja i bogatih vlastitih iskustva temeljenih na rezultatima dobivenim istraživanjima može se zaključiti da prirodni zeolit iz Donjeg Jesenja i Vranjske Banje s povećanim udjelom klinoptilolita kao aktivne komponente i njegovom kemijskom modifikacijom ima velike mogućnosti primjene kod završnog stupnja obrade vode i uklanjanja metalnih iona

kroma, arsena i srebra te mogu poslužiti kao vrlo učinkovita sredstva za uklanjanje iona metala iz pitkih i otpadnih voda. To je uspješno dokazano istraživanjima na pilot uređaju za pročišćavanje voda za piće u Kneževim vinogradima, Baranja (*Čikara i sur., 2011.*). Temeljem znanstveno-istraživačkog iskustva i značajnih rezultata dobivenih na projektu Eureka E4208 PUREWATER (2008.-2011. Slovenija-Hrvatska-Srbija) dobiven je novi, prirodni materijal za uklanjanje toksičnih iona, materijal koji ima prihvatljiva svojstva za samostalnu primjenu, a prije svega i financijsku opravdanost za njegovu uporabu što je u skladu s velikim brojem dosadašnjih istraživanja i patenata u primjeni ovih ekološko prihvatljivih materijala (*Margeta i sur., 2011.*).

LITERATURA

- Akgul, M., Karabakan, A., Acar, O., Yurum, Y.: Removal of silver (I) from aqueous solutions with clinoptilolite, *Microporous and Mesoporous Materials*, 94, 2006., 2, 99–104.
- Baerlocher, Ch.: *Atlas of Zeolite Framework Types* (fifth ed.), Elsevier, Amsterdam, 2001.
- Baskan, M.B., Pala, A.: Removal of arsenic from drinking water using modified natural zeolite, *Desalination*, 281, 2011., 396–403.
- Breck, D.W.: *Zeolite Molecular Sieves*, John-Wiley&Sons, New York, 1974.
- Cerjan Stefanović, Š., Zabukovec Logar, N., Margeta, K., Novak Tušar, N., Arčon, I., Maver, K., Kovač, J., Kaučič, V.: Structural investigation of Zn²⁺ sorption on clinoptilolite tuff from the Vranjska Banja deposit in Serbia, *Microporous and mesoporous materials*, 105, 2007., 3, 251-259.
- Cerjan Stefanović, Š. i sur.: Application of natural and modified zeolite filters for removal of metal ions from water, *5th Workshop Eureka*, Kaučič, V., Zabukovec Logar, N. (ur.). Ljubljana, Slovenija, National Institute of Chemistry, 2011.
- Coruh, S., Gaye, S., Ergun, O.N.: A comparison of the properties of natural clinoptilolites and their ion-exchange capacities for silver removal, *Journal of Hazardous Materials*, 180, 2010., 486–492.
- Čikara, M., Šiljeg, M., Kukučka, M.: Pilot istraživanje korištenja nanofiltracijskih membrana za obradu podzemnih voda Baranje; *MATRIB 2011*, Zdravko S., Sonja Š. (ur.), Hrvatsko društvo za materijale i tribologiju, Vela Luka, 2011., 14 -17.
- Dávila-Jiménez, M.M., Elizalde-González, M.P., J. Mattusch, J., Morgenstern, P., Pérez-Cruz, M.A., Reyes-Ortega, Y., Wennrich, R., Yee-Madeira, H.: In situ and ex situ study of the enhanced modification with iron of clinoptilolite-rich zeolitic tuff for arsenic sorption from aqueous solutions, *Journal of Colloid and Interface Science*, 322, 2008., 527–536.
- De la Rosa-Gomez, I., Olguna, M.T., D. Alcantara, D.: Antibacterial behavior of silver-modified clinoptilolite–heulandite rich tuff on coliform microorganisms from wastewater in a column system, *Journal of Environmental Management*, 88, 2008., 853–863.
- Days, E.: Documentation of the threshold limit values for chemical substances in the working environment: chromium, *ACGIH Chromium*, 1996., 139-152.
- Environmental Health Criteria 224: Arsenic and Arsenic Compounds*, World Health Organization, 2nd edition, Geneva, 2001.
- Glasnović, Z., Sesartić, M., Margeta, K.: Slama kao građevinski materijal, *Građevinar*, 62, 2010., 3, 267-271.
- Habuda-Stanić, M., Kuleš, M.: Arsen u vodi za piće, *Kemija u industriji*, 51, 2002., 7–8, 337-342.
- Habuda-Stanić, M., Kuleša, M., Kalajdžić, B., Romić, Ž.: Quality of groundwater in eastern Croatia. The problem of arsenic pollution, *Desalination*, 210, 2007., 157–162.
- Haggerty, G.M., Bowman, R.S.: Sorption of Chromate and Other Inorganic Anion by Organo

– Zeolite, *Environmental Science Technology*, 28, 1994., 452–459.

Jiménez-Cedillo, M.J., Olguín, M.T., Fall, Ch., Colín, A.: Adsorption capacity of iron - or iron manganese-modified zeolite-rich tuffs for As(III) and As(V) water pollutants, *Applied Clay Science*, 54, 2011., 206–216.

Kiser, J.R., Manning, B.A.: Reduction and immobilization of chromium(VI) by iron(II)-treated faujasite, *Journal of Hazardous Materials*, 174, 2010., 167–174.

Kocaoba, S.: Adsorption of Cd(II), Cr(III) and Mn(II) on natural sepiolite, *Desalination*, 244, 2009., 1-3, 24-30.

Lee, S., Lee, K., Park, J.: Simultaneous Removal of Cd and Cr(VI) using Fe-Loaded Zeolite, *Journal of Environmental Engineering-ASCE*, 132, 2006., 4, 445-450.

Li, Z., Jean, J-S., Jiang, W-T., Chang, P-H., Chen, C-J., Liao, L.: Removal of arsenic from water using Fe-exchanged natural zeolite, *Journal of Hazardous Materials*, 187, 2011., 318–323.

Lihareva, N., Dimova, L., Petrov, O., Tzvetanova, Y.: Ag⁺ sorption on natural and Na-exchanged clinoptilolite from Eastern Rhodopes, Bulgaria, *Microporous and Mesoporous Materials*, 130, 2010., 1, 32–37.

Margeta, K.; Cerjan Stefanović, Š.; Vojnović, B.: Characterization and stability of thermally modified zeolitic filter for water treatment, *Proceedings of 2nd Slovenian-Croatian Symposium on Zeolite*, Bronić, J.; Novak Tušar, N. (ur.). Ljubljana, Slovenia, Croatian Zeolite Association (CROZA), 2009., 91-94.

Margeta, K. i sur.: Possibility of arsenic sorption on chemically modified natural zeolite - characterization and application, *8th International Conference on the Occurrence, Properties and Utilization of Natural Zeolites (Zeolite 2010)*, Petrov, O. ; Tzvetanova, Y. (ur.), Sofia, Bulgaria : International Natural Zeolite Association, 2010., 180-181.

Margeta K., Vojnović B., Zabukovec Logar N.: Development of Natural Zeolites for Their Use in Water-Treatment Systems, *Recent Patents on Nanotechnology* 5, 2011., 2, 89-99.

Margeta, K., Farkaš, A., Glasnović, Z.: Građevinski materijali budućnosti, *Građevinar* 63, 2011., 11, 1009 – 1012.

Pravilnik o graničnim vrijednostima emisija otpadnih voda, Narodne novine, 87/2010.

Pravilnik o zdravstvenoj ispravnosti vode za piće, Narodne novine, 47/2008.

Rivera-Garza, M., Olguin, M.T., Garcia-Sosa, I., Alcantara, D., Rodriguez-Fuentes, G.: Silver supported on natural Mexican zeolite as an antibacterial material, *Microporous and Mesoporous Materials*, 39, 2000., 3, 431- 444.

Silva, B., Figueiredo, H., Quintelas, C., Neves, I.C., Tavares, T.: Zeolites as supports for the biorecovery of hexavalent and trivalent chromium, *Microporous and Mesoporous Materials*, 116, 2008., 1-3, 555-560.

Šiljeg, M.: *Sorpcija arsena iz podzemnih voda na modificirani prirodni zeolit*, doktorska disertacija, Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije, Sveučilište u Zagrebu, 2008.

Šiljeg, M., Cerjan Stefanović, Š., Mazaj, M., Novak Tušar, N., Arčon, I., Kovač, J., Margeta, K., Kaučič, V., Zabukovec Logar, N.: Structure investigation of As(III)- and As(V)-species bound to Fe-modified clinoptilolite tuffs, *Microporous and Mesoporous Materials*, 118, 2009., 1-3, 408-415.

Vojnović, B., Margeta, K., Bokić, Lj., Šiljeg, M.: Application of natural zeolites in metal ions removal from textile wastewater; *Book of Proceedings of the 4th International Textile, Clothing & Design Conference*, Dragčević, Z. (ur.), Zagreb : Tekstilno-tehnološki fakultet, 2008., 1130-1135.

Vojnović, B., Margeta, K., Cerjan-Stefanović, Š.: Natural zeolites as effective adsorbents for silver ions removal, *Magic World of Textiles*, Book of Proceedings, Dragčević, Z. (ur.), Dubrovnik, 2010., 955-960.

Zeng, Y., Woo, H., Lee, G., Park, J.: Removal of chromate from water using surfactant modified Pohang clinoptilolite and Haruna chabazite, *Desalination*, 257, 2010., 1-3, 102-109.

Zeng, Y., Woo, H., Lee G., Park J.: Adsorption of Cr(VI) on hexadecylpyridinium bromide (HDPB) modified natural zeolites, *Microporous and Mesoporous Materials*, 130, 2010., 1, 83-91.

APPLICATION OF NATURAL ZEOLITES IN ENVIRONMENT PROTECTION

SUMMARY: The paper summarizes the findings and our own experience regarding exploitation of the properties of natural zeolite in the final processing of water to remove traces of metal ions like chromium, arsenic and silver. Arsenic present in natural waters is of genetic origin and is due to the process of decomposition of minerals in groundwater. Other examined metal ions are mainly of anthropogenic origin and come from the chemical, textile and metallurgical industries. The results showed that the efficiency of arsenic removal using iron modified zeolites for the lower concentration range is up to 100%, for chromium ions in concentration range from 0.5 to 20 mg/L is 40 to 60% depending on the modification of zeolites, and for silver ions in concentration range from 5-120 mg/L from 55 to 70% depending on the deposit of the natural zeolite.

Key words: *natural zeolites, clinoptilolite, metal ions, ion exchange, removal efficiency*

*Original scientific paper
Received: 2012-02-24
Accepted: 2013-05-17*