

# STRUKTURNA KARAKTERIZACIJA I SORPCIJA CINKOVIH IONA NA PRIRODNI I MODIFICIRANI ZEOLIT – KLINOPTILOLIT

Š. Cerjan Stefanović<sup>1</sup>, K. Margeta<sup>1</sup>, N. Zabukovec Logar<sup>2</sup>, N. Novak Tušar<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Sveučilište u Zagrebu, Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije,  
Marulićev trg 20, 10000 Zagreb

<sup>2</sup>Kemijski institut Ljubljana, Hajdrihova 19, 1000 Ljubljana, Slovenija  
e-mail: [kmargeta@fkit.hr](mailto:kmargeta@fkit.hr)

## UVOD

Upotreba prirodnih zeolita u obradi otpadnih voda koje su onečišćene toksičnim metalima [1,2] (cink, željezo, krom, arsen i dr.) vrlo je velika zbog ekonomske isplativosti, izvrsnih fizikalno-kemijskih svojstava zeolita i danas vrlo važnog aspekta ekološke prihvatljivosti. Izmjenljivi ioni (Na, Ca, K, Mg) koji se nalaze u kanalima trodimenzionalne strukture zeolita mogu se zamijeniti sa metalnim ionima iz otopine. Ionizmjenjivači procesi su reverzibilni i zeolit se može ponovo koristiti. Cink, kao jedan od takvih metala upotrebljava se u procesima galvanizacije. Velike količine cinka su produkti automobilske, elektroničke i kompjuterske industrije. Provedena su mnoga kinetička i sorpcijska istraživanja mogućnosti uklanjanja cinkovih iona pomoću prirodnih zeolita. Ionizmjenjivački procesi ovise o nalazištu zeolita [3] kao i o veličini i distribuciji čestica [4]. Utjecaj pH otopine [5] vrlo je važan čimbenik u procesima izmjene. Da bi se dobio potpuni uvid u mehanizme izmjene potrebno je i provesti strukturalna istraživanja zeolita [6] kao što je prikazano u ovom radu.

## EKSPERIMENTALNI DIO

Ispitivani uzorci prirodnog zeolita potječu iz rudnika Zlatokop, Vranjska Banja, Srbija. Istraživanja su provedena na uzorcima zeolita veličine čestica od 0,1 – 0,064 mm. Uzorci zeolita sušeni su 1 sat u sušioniku na 90°C. Za mineralošku karakterizaciju uzorci su mljeveni 4 sata u kugličnom mlinu. Prirodni zeolit, PZ, (m=5,000 g) uravnotežen je sa 100 mL otopine NaCl (CaCl<sub>2</sub>) (*c* (NaCl)=2 mol/L, *c* (CaCl<sub>2</sub>)=2 mol/L) na temperaturi od 36°C u inkubatorskoj miješalici (broj okretaja 200-210 okr/min) u vremenu od 24 sata, za prevođenje u natrijevu i kalcijevu formu. Da bi se dobio uvid u mehanizam ionske izmjene uzorci prirodnog zeolita (PZ) i modificiranog zeolita (NaZ, CaZ) uravnoteženi su otopinom cinka. Ispitivanja su provedena statičkim (batch) postupkom. 1,0000 g prethodno osušenih uzoraka zeolita PZ, NaZ, CaZ uravnoteženo je sa 100 mL otopine cinka ( $\gamma$ (ZnCl<sub>2</sub>)=500 mg /L) tijekom 24 sata inkubatorskoj miješalici (broj okretaja 200-210 okr/min) na temperaturi od 25°C uz početnu vrijednost otopine, pH=4. Za određivanje mineraloškog sastava prirodnog zeolita (PZ), modificiranih zeolita (NaZ i CaZ) i uzoraka zeolita uravnoteženih sa otopinom cinka (PZ-Zn, NaZ-Zn i CaZ-Zn) upotrebljene su metode rendgenska difrakcijska analiza praškastog uzorka (XRPD) pretražujuća elektronska mikroskopija u kombinaciji sa energetske disperzivnom rendgenskom analizom (SEM-EDXS), rendgenska fotoelektron spektrometrija (XPS), rendgenska apsorpcijska spektrometrija (XAS).

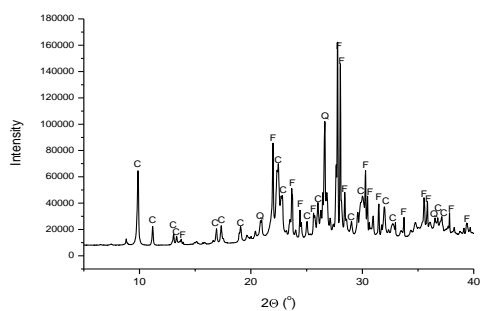
## REZULTATI I RASPRAVA

Na uzorcima prirodnog (PZ) i modificiranog zeolita (NaZ, CaZ) kao i zeolita nakon vezanja cinkovih iona (PZ- Zn, NaZ-Zn, CaZ-Zn) provedena je kemijska analiza prisutnih komponenata klasičnom kemijskom analizom prikazanom u tablici 1.

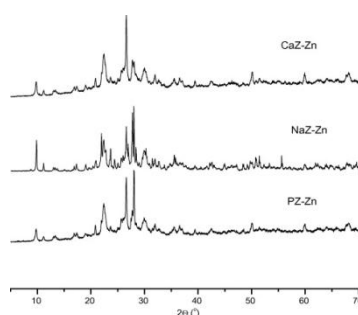
Tablica 1. Klasična kemijska analiza prirodnog i modificiranog zeolita

| w %<br>Zeolit | SiO <sub>2</sub> | Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | Na <sub>2</sub> O | K <sub>2</sub> O | CaO  | MgO  | Gubitak<br>žarenjem |
|---------------|------------------|--------------------------------|--------------------------------|-------------------|------------------|------|------|---------------------|
| PZ            | 65,63            | 12,97                          | 1,48                           | 1,2               | 1,33             | 3,21 | 1,41 | 12,96               |
| NaZ           | 66,41            | 12,47                          | 1,67                           | 0,95              | 1,25             | 3,08 | 1,38 | 12,79               |
| CaZ           | 67,75            | 13,32                          | 1,04                           | 6,88              | 0,14             | 1,40 | 1,21 | 11,31               |
| PZ-Zn         | 65,73            | 12,92                          | 1,32                           | 5,34              | 0,20             | 1,32 | 1,11 | 12,03               |
| NaZ-Zn        | 63,63            | 12,35                          | 1,31                           | 0,11              | 0,73             | 5,12 | 1,01 | 13,13               |
| CaZ-Zn        | 65,56            | 12,73                          | 1,19                           | 0,15              | 0,66             | 3,92 | 1,13 | 13,12               |

Rendgenskom difrakcijskom analizom praškastog uzorka (XRPD) utvrđene su tri glavne faze: klinoptilolit, feldspat i kvarc (slika 1). Podaci XRPD difrakcijskih spektara prirodnog i modificiranog zeolita nakon uravnoteženja otopinom cinka pokazuju male razlike u položaju i intenzitetu difrakcijskih maksimuma za tri glavne faze, klinoptilolit, feldspat i kvarc (slika 2). Struktura zeolita nije se mijenjala modifikacijom zeolita otopinama natrija i kalcija, kao ni uravnoteženjem otopinom Zn<sup>2+</sup> iona.

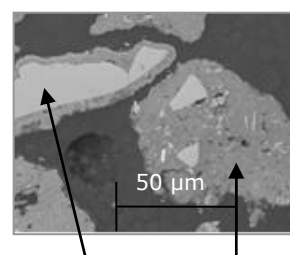


Slika 1. Difrakogram praškastog uzorka prirodnog zeolita (PZ)



Slika 2. Difraktogram praškastog uzorka prirodnog (PZ-Zn) i modificiranih zeolita (NaZ-Zn i CaZ-Zn) nakon vezanja Zn-ionu

Uzorci zeolita analizirani su SEM i EDXS elementarnom analizom. Sjene i kontrast boja pokazuje prisutnost različitih mineralnih faza. Svjetlija faza predstavlja feldspat a tamnija klinoptilolit (slika 3). Kristali kvarca nisu prikazani na slici. U sva tri uzorka zeolita uravnoteženog sa cinkom, cink je nađen samo u klinoptilolitnoj fazi (tablici 2). Elementarnom analizom u dva uzorka nađeni su FeS<sub>2</sub> i Ca-fosfat. Takva nejednolika raspodjela sporednih faza je zajednička je prirodnim zeolitima.



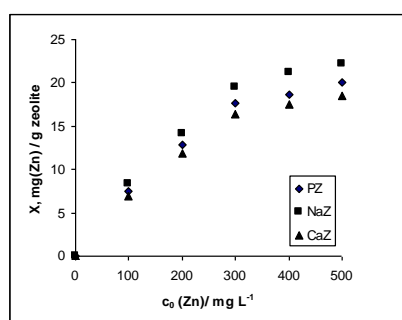
Feldspat Klinoptilolit  
Slika 3. SEM slika poliranih kristala uzorka zeolita

Tablica 2. Elementarni sastav prirodnog i modificiranog zeolita prije i nakon uravnoteženja otopinom cinkovih iona

|        | Klinoptilolit   | Feldspat   | Kvarc  |
|--------|---|--|--|
| PZ     | $\text{Na}_{0,009}\text{Ca}_{0,050}\text{K}_{0,023}\text{Mg}_{0,021}(\text{Al}_{0,173}\text{Si}_{0,827}\text{O}_2)$ | $\text{Na}_{0,119}\text{Ca}_{0,099}\text{K}_{0,011}(\text{Al}_{0,323}\text{Si}_{0,674}\text{O}_2)$ | $(\text{Si}_{0,994}\text{Al}_{0,006})\text{O}_2$ |
| PZ-Zn  | $\text{Ca}_{0,049}\text{K}_{0,018}\text{Mg}_{0,018}\text{Zn}_{0,005}(\text{Al}_{0,171}\text{Si}_{0,831}\text{O}_2)$ | $\text{Na}_{0,116}\text{Ca}_{0,095}\text{K}_{0,009}(\text{Al}_{0,319}\text{Si}_{0,681}\text{O}_2)$ | $\text{SiO}_2$                                   |
| NaZ    | $\text{Na}_{0,122}\text{K}_{0,004}\text{Mg}_{0,009}(\text{Al}_{0,174}\text{Si}_{0,833}\text{O}_2)$                  | $\text{Na}_{0,119}\text{Ca}_{0,093}\text{K}_{0,012}(\text{Al}_{0,320}\text{Si}_{0,679}\text{O}_2)$ | $\text{SiO}_2$                                   |
| NaZ-Zn | $\text{Na}_{0,060}\text{K}_{0,004}\text{Mg}_{0,006}\text{Zn}_{0,040}(\text{Al}_{0,168}\text{Si}_{0,833}\text{O}_2)$ | $\text{Na}_{0,109}\text{Ca}_{0,109}\text{K}_{0,008}(\text{Al}_{0,328}\text{Si}_{0,669}\text{O}_2)$ | $(\text{Si}_{0,998}\text{Al}_{0,002})\text{O}_2$ |
| CaZ    | $\text{Ca}_{0,065}\text{K}_{0,013}\text{Mg}_{0,017}(\text{Al}_{0,165}\text{Si}_{0,838}\text{O}_2)$                  | $\text{Na}_{0,118}\text{Ca}_{0,092}\text{K}_{0,011}(\text{Al}_{0,317}\text{Si}_{0,688}\text{O}_2)$ | $(\text{Si}_{0,995}\text{Al}_{0,005})\text{O}_2$ |
| CaZ-Zn | $\text{Ca}_{0,061}\text{K}_{0,012}\text{Mg}_{0,020}\text{Zn}_{0,011}(\text{Al}_{0,164}\text{Si}_{0,828}\text{O}_2)$ | $\text{Na}_{0,110}\text{Ca}_{0,099}\text{K}_{0,007}(\text{Al}_{0,324}\text{Si}_{0,678}\text{O}_2)$ | $\text{SiO}_2$                                   |

Provedena analiza rendgenskom fotoelektron spektrometrijom (XPS) pokazuje da se cink prvo akumulira na površini zeolita privučen negativnim nabojem površine a zatim može doći do izmjene sa izmjenljivim kationima (Na, K, Ca i Mg) koji se nalaze u trodimenzionalnoj strukturi zeolita. U području ispod površine koncentracija cinka je niža oko tri puta. Međutim kako na porast koncentracije cinka utječe i interna struktura zeolita ne isključuje se mogućnost da se cink povezuje u zeolitnu trodimenzionalnu mrežu.

Porastom početne koncentracije cinkovih iona povećava se i količina vezanih cinkovih iona na zeolit (slika 4). Količina cinka vezanog na zeolit najveća je kod Na modifikacije zeolita (NaZ). Porastom početne koncentracije cinkovih iona koeficijent razdiobe se smanjuje za sve uzorke zeolita prikazane u tablici 3. Prema dobivenim rezultatima upotreba zeolita u obradi voda opterećenih cinkom učinkovitija je za niže koncentracije cinka i uz prethodnu obradu zeolita u Na – modifikaciju.

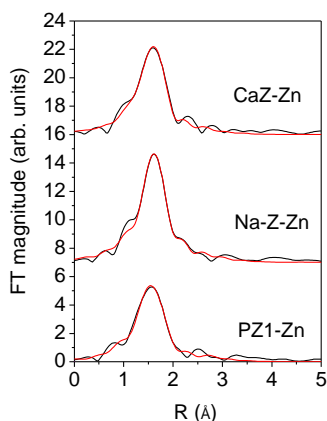


Slika 4. Vežanje  $\text{Zn}^{2+}$  iona na PZ, NaZ i CaZ u ovisnosti o početnoj koncentraciji cinkovih iona

Tablica 3. Koeficijenti razdiobe,  $K_d$ , za uzorke prirodnog i modificiranog zeolita

| $\gamma_0(\text{Zn}^{2+}),$<br>mg/L | PZ    | NaZ   | CaZ   |
|-------------------------------------|-------|-------|-------|
|                                     | $K_d$ |       |       |
| 100                                 | 3,021 | 5,109 | 2,258 |
| 200                                 | 1,786 | 2,941 | 1,448 |
| 300                                 | 1,429 | 1,853 | 1,197 |
| 400                                 | 0,876 | 1,106 | 0,774 |
| 500                                 | 0,672 | 0,798 | 0,591 |

Metodom rendgenske apsorpcijske spektrometrije dobiveni eksperimentalni podaci uspoređeni su sa EXAFS modelom (slika 5). Podudarnost sa EXAFS modelom prikazana u tablici 4. za uzorak PZ-Zn u R-području od 1 do 2,3 Å pokazuje da su cinkovi atomi koordinirani sa četiri kisikova atoma i imaju tetraedarsku simetriju. Za uzorak NaZ-Zn podudarnost sa EXAFS modelom je u R-području od 1,1 do 2,3 Å i pokazuje da su cinkovi atomi koordinirani sa šest kisikovih atoma i imaju iskrivljenu oktaedarsku simetriju. Podudarnost sa EXAFS modelom za uzorak CaZ-Zn je u R-području od 1,2 do 2,2 Å pokazuje da su cinkovi atomi koordinirani sa šest kisikovih atoma i imaju oktaedarsku simetriju.



Slika 5. Fourier-ove transformacije EXAFS spektara uzoraka zeolita

Tablica 4. Vrsta atoma u okolini cinka, prosječni broj, udaljenost i Debye- Waller faktor ( $\sigma^2$ )

| Uzorak | Vrsta atoma u okolini cinka | N       | R (Å)    | $\sigma^2$ (Å <sup>2</sup> ) |
|--------|-----------------------------|---------|----------|------------------------------|
| PZ-Zn  | O                           | 2,1 (1) | 1,96 (6) | 0,002 (1)                    |
|        | O                           | 1,8 (1) | 2,12 (2) | 0,002 (1)                    |
| NaZ-Zn | O                           | 3,9 (7) | 2,01 (5) | 0,005 (1)                    |
|        | O                           | 2,6 (2) | 2,15 (5) | 0,005 (1)                    |
| CaZ-Zn | O                           | 5,6 (6) | 2,05 (1) | 0,011 (2)                    |

## ZAKLJUČCI

Prirodni zeolit modificiran u natrijevu formu pokazuje najveći kapacitet izmjene. Pretražujući elektronskom mikroskopijom, rendgenskom analizom praškastog uzorka i energetsko disperzivnom spektrometrijom utvrđeno je da se uzorci prirodnog i modificiranog zeolita sastoje od tri glavne faze: klinoptilolit 72,6 %, feldspat 14,6 %, kvarc 12,8 %. Prisutnost cinkovih iona pronađena je samo u klinoptilolitnoj fazi.

Rezultati EXAFS analize prirodnog i modificiranog zeolita nakon vezanja cinkovih iona u kombinaciji sa mikroskopskom i rendgenskom analizom sugeriraju da se cinkovi ioni u uzorcima nalaze u okso kompleksima u porama klinoptilolita bez naznake polikondenzacije. Smanjenje koncentracije cinka u uzorku CaZ-Zn podudara se sa dobivenim rezultatima EDXS analize što ukazuje na kemisorpciju zinka u CaZ uzorku zeolita.

Dobiveni rezultati pokazuju da se zeolit, ponajprije u natrijevoj modifikaciji može uspješno upotrebljavati u obradi otpadnih voda koje su opterećene cinkovim ionima.

## LITERATURA

- [1] N. Zabukovec Logar, M. Šiljeg, I. Arčon, A. Meden, N. Novak Tušar, Š. Cerjan Stefanovic, J. Kovač, V. Kaučič, *Micropor. Mesopor. Mater.*, 2006, **93**, 275-284.
- [2] M. Trgo, J. Perić, N. Vukojević Medvidović, *J. Environ. Manage.*, 2006, **79**, 298-304.
- [3] T. Shahwan, B. Zunbul, O. Tunusoglu, A.E. Eroglu, *J. Colloid. Interf. Sci.* 2005, **286**, 471- 478.
- [4] M. Trgo, J. Perić, *J. Colloid. Interf. Sci.* 2003, **260**, 166-175.
- [5] A.E. Turkman, F. Aslan, I. Ege, *Fresenius Environmental Bulletin*, 2004, **13**(6), 574-580.
- [6] Š. Cerjan Stefanović, N. Zabukovec Logar, K. Margeta, N. Novak Tušar, I. Arčon, K. Maver, J. Kovač, V. Kaučič, *Micropor. Mesopor. Mater.* 2007, **105**, 251-259.

# STRUCTURAL CHARACTERIZATION AND SORPTION OF ZINC IONS ON NATURAL AND MODIFIED ZEOLITE - CLINOPTILOLITE

*Š. Cerjan Stefanović<sup>1</sup>, K. Margeta<sup>1</sup>, N. Zabukovec Logar<sup>2</sup>, N. Novak Tušar<sup>2</sup>*

<sup>1</sup> University of Zagreb, Faculty of Chemical Engineering and Technology,  
Marulićev trg 20, 10000 Zagreb

<sup>2</sup> National Institute of Chemistry, Hajdrihova 19, 1000 Ljubljana, Slovenia  
e-mail: [kmargeta@fkit.hr](mailto:kmargeta@fkit.hr)

## ABSTRACT

The pre-treatment of natural zeolite – clinoptilolite (Vranska Banja) by using NaCl or CaCl<sub>2</sub> resulted in higher zinc uptake compared to the untreated zeolite sample i.e. up to 4 wt. % in Na-pretreated form and 0.6 wt. % of zinc in Ca-pretreated form. The samples of zeolite were structurally studied X-ray powder diffraction (XRPD), scanning electron microscopy (SEM), energy dispersive X-ray analysis (EDAX) and X-ray photoelectron spectroscopy (XPS). The presence of clinoptilolite, feldspar and quartz phases has been confirmed by XRPD analysis. Scanning electron microscopy of the zeolite samples was performed in order to determine the size and morphologies of zeolite crystals. EDAX analysis was used for detected of all three phases. For all samples a strong decrease in Zn concentration was determined in the subsurface region. EXAFS analysis giving the determination of the local environment of zinc atoms, revealed that Zn<sup>2+</sup> cations in untreated zeolite samples bond to four oxygens. In the Na-pretreated and Ca- pretreated sample zinc ions have octahedral symmetry of six oxygen atoms. EXAFS results suggest that zinc form oxo-complexes with water or OH<sup>-</sup> groups from zeolite framework. The results suggest that the studied zeolite tuff could be used successfully for the removal of zinc from wastewaters.

**Keywords:** Zeolite, Clinoptilolite, modified zeolite, Zn<sup>2+</sup>- load, EXAF, XPS, Wastewater treatment