

Predviđanje kemijskih vrsta kompjuterskim modeliranjem

Peranić, Ana

Undergraduate thesis / Završni rad

2015

Degree Grantor / Ustanova koja je dodijelila akademski / stručni stupanj: **University of Zagreb, Faculty of Chemical Engineering and Technology / Sveučilište u Zagrebu, Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije**

Permanent link / Trajna poveznica: <https://urn.nsk.hr/urn:nbn:hr:149:867724>

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

Download date / Datum preuzimanja: **2024-04-18**



Repository / Repozitorij:

[Repository of Faculty of Chemical Engineering and Technology University of Zagreb](#)



SVEUČILIŠTE U ZAGREBU
FAKULTET KEMIJSKOG INŽENJERSTVA I TEHNOLOGIJE
SVEUČILIŠNI PREDDIPLOMSKI STUDIJ

Ana Peranić

PREDVIĐANJE KEMIJSKIH VRSTA
KOMPJUTERSKIM MODELIRANJEM

ZAVRŠNI RAD

Voditelj rada: dr.sc. Lidija Furač, viša predavačica

Članovi ispitnog povjerenstva: dr.sc. Lidija Furač, viša predavačica
doc. dr.sc. Lucija Foglar
doc.dr.sc. Marijana Kraljić Roković

Zagreb, rujan 2015.

Zahvaljujem se svojoj mentorici dr. sc. Lidiji Furač na predloženoj temi, uloženom trudu, strpljivosti te nesebičnoj pomoći i podršci koju mi je pružala pri izradi ovog rada, te savjetima kojima mi je uvijek pomogla tijekom studiranja.

Zahvaljujem se svim djelatnicima Zavoda za opću i anorgansku kemiju.

Posebno se zahvaljujem se svojim roditeljima koji su mi omogućili školovanje i beskrajnom podrškom uvijek bili uz mene, svojoj sestri i cijeloj svojoj obitelji.

Zahvaljujem se svojim prijateljima i kolegama koji su bili uz mene i pomagali mi tijekom dosadašnjeg studiranja.

SAŽETAK

Posljednjih desetljeća raste spoznaja o važnosti poznavanja kemijskih vrsta i njihovom značaju ili štetnosti za organizme i okoliš. Biogenost ili toksičnost kemijskih elemenata, njihova raspodjela, pokretljivost u okolišu i organizmu te utjecaj na biološku raznolikost ne ovise samo o njihovoj koncentraciji već i o njihovim kemijskim oblicima u kojima se nalaze. Stoga se matematičkim modelima pokušavaju opisati heterogeni ravnotežni sustavi koji se javljaju na granicama faza s ciljem razvoja i upotrebe modela za predviđanje stanja okoliša.

Predviđanje stanja u realnom sustavu modeliranjem, omogućuje brz uvid u zadani ravnotežni sustav te omogućuje brzu promjenu uvjeta različitim pretpostavkama pri čemu se ulazni parametri (koncentracije, ionska jakost, temperatura, adsorpcijska površina, redoks reakcije) mogu mijenjati.

Svrha rada je ovladati teoretskim znanjima potrebnim za razumijevanje procesa koji se zbivaju na graničnoj površini čvrsto/tekuće te korištenjem geokemijskog programskog paketa Visual MINTEQ ver.3.0, simulirati različite okolišne uvjete te modeliranjem pretpostaviti kemijske vrste u otopini i vrste nastale površinskim kompleksiranjem.

Ključne riječi: kemijske vrste

kompjutersko modeliranje

površinsko kompleksiranje

okoliš

SUMMARY

The identification of chemical species and evaluation of their importance is a growing area in science.

The biological availability, toxicity, distribution and mobility of chemical elements depend on their concentrations and their chemical forms. Mathematical models are used to describe various equilibrium systems that can occur at phase boundaries in order to predict state of the environment.

Computer modelling can provide fast insight into the equilibrium system where input parameters (concentration, ionic strength, temperature, surface adsorption, redox reactions) can be promptly changed.

The purpose of this work is to master the knowledge required to understand the processes at the solid/liquid interface, and simulate different environmental conditions using geochemical computer program Visual MINTEQ ver.3.0 to predict chemical species created by surface complexation or present in a solution.

Key words: chemical species

computer modeling

surface complexation

environment

SADRŽAJ

1.	UVODNI DIO	1
2.	OPĆI DIO.....	3
2.1	Definicija vrste	3
2.2	Kompjutersko modeliranje	3
2.3	Temeljni kemijski principi.....	4
2.3.1	Termodinamička ravnoteža	4
2.3.2	Koeficijent aktiviteta	6
2.3.3	Termodinamičke konstante ravnoteže.....	8
2.4	Ravnoteža karbonata u okolišu.....	15
2.5	Reakcije oksidacije i redukcije i njihove vrste	18
2.5.1	Redoks reakcije arsena	21
2.6	Površinski kompleksi.....	23
2.6.1	Model konstantne kapacitivnosti (CCM)	27
2.6.2	Model difuznog sloja (DLM)	29
2.6.3	Model trostrukog sloja (TLM)	30
3.	PRIMJENA KOMPJUTERSKOG MODELIRANJA U ZAŠTITI OKOLIŠA.....	33
4.	METODIKA.....	35
4.1	Predviđanje vrsta kompjuterskim modeliranjem za sustav Al-H ₂ O	36
4.1.1	Aluminij u čistoj vodi.....	36
4.1.2	Aluminij u čistoj vodi uz dodatak sulfata.....	38
4.2	Predviđanje vrsta kompjuterskim modeliranjem za adsorpciju olova, bakra i cinka na getit.....	39
4.3	Predviđanje vrsta kompjuterskim modeliranjem za arsen na getit	42
5.	REZULTATI.....	42
5.1	Predviđanje vrsta kompjuterskim modeliranjem za sustav Al-H ₂ O i Al-H ₂ O-sulfati	42
5.2	Predviđanje vrsta kompjuterskim modeliranjem za adsorpciju olova, bakra i cinka na getit.....	43
5.3	Predviđanje vrsta kompjuterskim modeliranjem za arsen na getit	47
6.	RASPRAVA.....	48
6.1	Kompjutersko modeliranjem za sustav Al-H ₂ O i Al-H ₂ O-sulfati	49
6.2	Kompjutersko modeliranje adsorpcije olova, bakra i cinka na FeOOH	49
6.3	Predviđanje vrsta kompjuterskim modeliranjem za arsen na getit.....	51

7. ZAKLJUČCI	53
8. LITERATURA.....	54

1. UVODNI DIO

Posljednjih desetljeća sazrela je spoznaja o važnosti poznavanja kemijskih vrsta (engl. *chemical species*) i njihovom značaju ili štetnosti za organizme i okoliš. Naime, biogenost ili toksičnost kemijskih elemenata, njihova raspodjela, pokretljivost u okolišu i organizmu te utjecaj na biološku raznolikost ne ovise samo o njihovoj koncentraciji već i o njihovim kemijskim oblicima u kojima se nalaze. Kemijsku vrstu pojedinog elementa određuje utjecaj fizikalnih i kemijskih svojstva okoliša u kojem se nalazi. Prirodne ili antropogene promjene koje se dešavaju u okolišnim uvjetima mogu znatno utjecati na ponašanje biogenih i toksičnih elemenata jer dolazi do njihove strukturne promjene nastajanjem novih kemijskih vrsta. Čimbenici koji utječu na raspodjelu i brojnost pojedinih vrsta uključuje vrijednosti pH, redoks potencijal, dostupnost i pokretljivost drugih reaktivnih vrsta (npr. organskih i anorganskih kompleksirajućih liganada), adsorpcijske površine te koloidne tvari [1,2].

Primjerice, izgaranjem fosilnih goriva dolazi do emisije sumporovog dioksida u atmosferu koji se otapa u kapljicama vode u atmosferi i time smanjuje vrijednost pH kišnice. Takva kišnica prolaskom kroz tlo povećava ispiranje aluminija iz alumosilikatnih minerala u vodotokove i čini štetan učinak na organizme koji može uzrokovati trovanje i pomor ribe. Isto tako, arsen je izuzeto toksičan u svojim anorganskim oblicima i lako pokretljiv u okolišu, ali je kao sastavni dio nekih bioloških enzima neophodan za život [3].

Danas postoje brojne analitičke tehnike (plinska kromatografija GC, masena spektrometrija MS, ionska kromatografija IC, optička mikroskopija, rendgenska difrakcijska analiza XRD, polarografija) kojima je moguće kvalitativno i kvantitativno odrediti kemijske vrste u zadanom uzorku, ali je isto tako moguće i njihovo predviđanje kompjuterskim modeliranjem. Predviđanje vrsta kompjuterskim modeliranjem temelji se na teorijskim pretpostavkama, a omogućuje razumijevanje procesa koji se dešavaju u okolišu ili organizmu odnosno međusobno djelovanje i ovisnost pojedinih kemijskih vrsta i čimbenika koji utječu na njihovu raspodjelu i utjecaj unutar cjeline.

Svrha ovoga rada je ovladati teorijskim znanjima koji su preduvjet uspješnog modeliranja. U radu je korišten geokemijskog programskog paketa Visual MINTEQ ver.3.0 kojim su predviđene različite kemijske vrste i njihovo ponašanje u željenom sustavu. Modeliranjem su prikazane raspodjele ionskih vrsta u vodenoj otopini te adsorbirane na površinu uključujući redoks reakcije za različite vrijednosti pH i ionske jakosti.

2. OPĆI DIO

2.1 Definicija vrste

Prema preporukama IUPAC-kemijska vrsta (engl. *chemical species*) kao oblik ili element definira se kao izotopski sastav, oksidacijsko stanje, i/ili kompleks ili molekularna struktura. Navedena definicija u užem smislu odnosi se na vrste u uzorcima otopina i ne obuhvaća čvrste materijale kao što su tlo, sediment, geokemijski i biološki materijali. Stoga je na I. međunarodnoj konferenciji o elementima u tragovima u biomedicinskim, prehrambenim i prirodnim znanostima 1996. godine, definicija u užem smislu proširena i u širem smislu odnosi se na proces kvalitativnog i kvantitativnog određivanja različitih vrsta ili faza prisutnih u materijalu kojima se nalaze. Faza se odnosi na homogeni dio nekog heterogenog sustava odvojen od drugih dijelova raspoznatljivom graničnom površinom[4].

2.2 Kompjutersko modeliranje

Razvojem industrijalizacije i tehnološkog napretka porasla je svijest o onečišćenju okoliša, ali i svijest o njegovom očuvanju. Problemi smanjenja onečišćenja i okoliša, zbrinjavanja i odlaganja otpada te učinkovito i brzo rješavanje tih problema u visoko razvijenim zemljama postaju jedan od glavnih interesa. Učestale ekološke katastrofe i utjecaj koje ostavljaju na ljude i okoliš mogu dovesti do dugotrajnijih posljedica što može ugrožavati živote ljudi, životinja i biljaka. Predvidjeti otpuštanje i pokretljivost onečišćivača u okoliš zahtijeva zadatak koji podrazumijeva dobro poznavanje i razumijevanje fizikalnih, kemijskih i bioloških procesa koji su odgovorni i koji kontroliraju njihovu pokretljivost. Iz svega navedenog, uslijedila je znanstvena potreba za brzom i učinkovitom procjenom raspodjele kemijskih vrsta što je dovelo do razvoja velikog broja programskih sustava koji olakšavaju dugotrajne matematičke izračune i daju uvid u kemijsko ponašanje vrste u okolišu. Računalnom primjenom matematičkih modela, danas je moguće gotovo trenutno izvesti složene račune koji bi inače trajali mjesecima. Programski sustavi razvijeni su na temeljnim kemijskim principima, a dugotrajna eksperimentalna istraživanja doprinijela su sakupljanju velikog broja podataka u velike baze. Različiti programski sustavi su geokemijski modeli koji računaju ravnotežne koncentracije i količine između otopljenih i adsorbiranih vrsta, aktivite kemijskih vrsta, količine i vrste otopljenih ili istaloženih minerala, količine i vrste

adsorbiranih kompleksnih vrsta na minerale i organske tvari uključujući adsorpcijske izoterme i modele površinskog kompleksiranja[5,6].

Kompjutersko određivanje kemijske vrste simulira, opisuje i daje uvid u mogući proces otpuštanja neke kemijske vrste, njegovu toksičnosti i bioraspoloživost u okolišu. Neki od najčešće korištenih modela jesu: GEOCHEM, SOILCHEM HYDRAQL, ECOSAT, MINTEQA2, VisualMinteqa, Phreeq [7,8,9].

U daljnjim poglavljima objasniti će se temeljni termodinamički principi bitni za ravnotežne reakcije koje se javljaju na granici faza, a koji su prijeko potrebni u kompjuterskom modeliranju. Bitno je napomenuti da modeli predviđaju konačno stanje sustava, ali ne i brzinu kojom se procesi dešavaju. Isto tako, modeli su rezultat teorijskih predviđanja temeljenih na teorijskim principima i eksperimentalnim podacima te u stvarnom vrlo složenom okolišu (tlu, sedimentu) u kojem su neke reakcije kinetički izuzetno spore i nepovratne dolazi do odstupanja od predviđanja. Međutim, iako se predviđanja modela u nekim slučajevima ne podudaraju s rezultatima mjerenja u okolišu ipak nam daju dobar uvid i smisao u razumijevanju procesa.

2.3 Temeljni kemijski principi

U realnim okolišnim uvjetima prisutno je nekoliko granica faza (plin/otopina, čvrsto/plin, čvrsto/otopina) i sve one su u međusobnim interakcijama u kojima je prisutna termodinamička ravnoteža. U modeliranju takvih heterogenih sustava sve ravnotežne termodinamičke reakcije moraju biti uključene u modele te će u daljim poglavljima biti ukratko objašnjene.

2.3.1 Termodinamička ravnoteža

Gotovo sve kemijske reakcije su povratne, što znači da produkti reakcije ponovno reagiraju dajući reaktante. Tako se između svih sastojaka sustava odnosno reaktanata i produkata uspostavlja kemijska ravnoteža. Neku kemijsku reakciju, općenito možemo prikazati na sljedeći način:



Termodinamička konstanta ravnoteže (K^0) za navedenu reakciju definirana je kao:

$$K^0 = \frac{\{A_a B_b\}}{\{A\}^a \{B\}^b} \quad (2)$$

gdje $\{\}$ zagrade predstavljaju **aktivitet reaktanata** A i B te produkta AB, a oznaka K^0 uvjete standardnog stanja.

Termodinamička konstanta ravnoteže (K^0) ovisi o temperaturi i tlaku, a standardni uvjeti kod kojih je definirana termodinamička konstanta ravnoteže jesu temperatura od 298,15 K i tlak od 1 atm (101325 Pa). Potrebno je naglasiti da je aktivitet vrste u čvrstoj fazi jedan. Odnos između promjene standardne slobodne Gibbsove energije i standardne termodinamičke konstante ravnoteže pojedinih vrsta dan je jednadžbom:

$$\Delta G_r^0 = -RT \ln K^0 \quad (3)$$

gdje je R opća plinska konstanta koja iznosi $8,314 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$, a T je apsolutna temperatura u kelvinima. Poznavajući slobodnu Gibbsovu energiju (ΔG^0) može se izračunati ravnotežna konstanta, a slobodna Gibbsova energija računa se iz sljedećeg izraza:

$$\Delta G_r^0 = \sum \Delta G_f^0 \text{ produkata} - \sum \Delta G_f^0 \text{ reaktanata} \quad (4)$$

gdje je $\sum \Delta G_f^0 \text{ produkata}$ suma slobodne energije nastajanja produkata, a $\sum \Delta G_f^0 \text{ reaktanata}$ suma slobodne energije nastajanja reaktanata. Navedeno se može potkrijepiti primjerom izračunavanja konstante produkta topljivosti (K_{so}) za otapanje minerala gipsita. Reakcija otapanja minerala glasi:



pri čemu su indeks (s) odnosi na čvrstu fazu, a (aq) na vodenu otopinu.

Izraz za konstanta produkta topljivosti glasi:

$$K_{so} = \{\text{Al}^{3+}\} \{\text{OH}^{-}\}^3 \quad (6)$$

Vrijednost K_{so} može se izračunati koristeći tablične vrijednosti slobodne Gibbsove energije vrsta [10]:

$$\Delta G_f(\text{Al}^{3+}_{(aq)}) = -489,4 \text{ kJ mol}^{-1}$$

$$\Delta G_f(\text{OH}^-_{\text{(aq)}}) = -157,3 \text{ kJmol}^{-1}$$

$$\Delta G_f(\text{Al}(\text{OH})_3 \text{ (gibsit)}) = -1155 \text{ kJmol}^{-1}$$

Koristeći izraz (4) dobije se:

$$\Delta G_r^0 = (-489,4 + (3 \cdot -157,3)) - (-1155) = 193,7 \text{ kJmol}^{-1}$$

$$\Delta G_r^0 = -5,707 \log_{10} K_{s0}$$

$$\log K_{s0} = -33,94 \quad (7)$$

2.3.2 Koeficijent aktiviteta

Aktivitet tvari (a) je djelotvorna koncentracija neke tvari u otopinama elektrolita. U idealnoj otopini na čestice otopljene tvari djeluju samo molekule otapala, dok kod realnih otopina Coulomboveprivlačne sile između iona u otopini rastu s povećanjem naboja iona i povećanjem njihove koncentracije, čime se smanjuje efektivna koncentracija iona u otopini.

Jednažba (2) definira termodinamičku konstantu ravnoteže (K^0) pri čemu se **aktivitet vrsta** $\{a_i\}$ definira kao umnožak ukupne koncentracije vrste $[c_i]$ i **koeficijenta aktiviteta** (γ_i):

$$\{a_i\} = \gamma_i \cdot [c_i] \quad (8)$$

Aktivitet i koeficijent aktiviteta bezdimenzijske su veličine. Aktivitet je jednak koncentraciji tek u vrlo razrijeđenim otopinama. Za čvrste tvari uzima se da je aktivitet jednak jedinici. Koeficijent aktiviteta može se izračunati na nekoliko načina iz odgovarajućih jednažbi, a jedna od njih je **proširena Debye-Huckel-ova**:

$$\log \gamma_i = -A z_i^2 \left(\frac{\sqrt{I}}{1 + B a \sqrt{I}} \right) \quad (9)$$

gdje je $A = 1,82 \cdot 10^6 (\epsilon T)^{-3/2}$ ($A \sim 0,51$ pri temperaturi od 298 K), $B = 50,3 (\epsilon T)^{-1/2}$, ϵ je konstanta dielektričnosti i iznosi 78,3 za vodu pri 298 K, z_i jest naboj iona, T je apsolutna temperatura u K, I je ionska jakost otopine (mol dm^{-3}), a je parametar iona. Ionska jakost otopine dana je izrazom:

$$I = \frac{1}{2} \sum c_i z_i^2 \quad (10)$$

gdje je c_i koncentracija iona u mol dm^{-3} . Koeficijent aktiviteta se smanjuje s povećanjem ionske jakosti otopine i naboja iona.

Koeficijent aktiviteta može se računati i **Davisova jednadžba** koja predstavlja empirijsko proširenje Debye-Huckelove teorije gdje su parametri koji ovise o veličini iona jednaki za svaki nabijeni ion [10]:

$$\log \gamma_i = -Az^2 \left(\frac{\sqrt{I}}{1+\sqrt{I}} - 0,24I \right) \quad (11)$$

U svrhu modeliranja poželjnije je koristiti Davis-ovu jednadžbu jer je potrebno poznavati samo ionsku jakost otopine i naboj vrsta koje su potrebne za račun koeficijenta aktiviteta. Postoje slučajevi kada aktivitet neutralnih vrsta nije 1, kao npr. kod Al(OH)_3^0 te se koeficijent aktiviteta tada računa Helgesonovom jednadžbom [11]:

$$\log \gamma_i = \alpha_1 * I \quad (12)$$

gdje je $\alpha_1 = 0,1$.

Korištenjem koeficijenta aktiviteta, termodinamički oblik jednadžbe može biti izražen preko koncentracije i koeficijenta aktiviteta (γ_i):

$$K^o = \frac{\gamma_{AB} [A_a B_b]}{\gamma_A^a [A]^a \gamma_B^b [B]^b} \quad (13)$$

Koncentracijska konstanta ravnoteže (K_c) koja je termodinamički ovisna može biti izražena i kao funkcija prave termodinamičke konstante (K^o) [11]:

$$K_c = \frac{[AB]}{[A][B]} = K^o * \frac{\gamma_A^a \gamma_B^b}{\gamma_{AB}^a} \quad (14)$$

gdje je K_c koncentracijska konstanta ovisna o ionskoj jakosti.

Iz prethodno navedenih jednadžbi zaključuje se da je bez obzira na jednadžbu kojom se koeficijent aktiviteta računa, ključni parametar ionska jakost koja se može izračunati iz eksperimentalnih podataka. Mnoge od ravnotežnih konstanti koje se mogu pronaći u raznim literaturama izračunate su kod temperature od 298,15 K.

Međutim, u prirodi se kemijske reakcije odvijaju pri različitim temperaturama, stoga se za izračunavanje konstante ravnoteže pri željenoj temperaturi koristi Van Hoffova jednadžba:

$$\ln K = \frac{-\Delta G}{RT} = \frac{-\Delta H}{RT} + \frac{-\Delta S}{R} \quad (15)$$

gdje je ΔH promjena standarde reakcijske entalpije, a ΔS promjena standardne entropije reakcije. Ako se pretpostavi da su ΔH i ΔS neovisni o temperaturi onda se konstanta K može izračunati za određenu temperaturu koristeći izraz (15).

$$\ln K_1 - \ln K_2 = \frac{-\Delta H}{RT} * \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right) \quad (16)$$

Ova pretpostavka je općenito vrijede za temperature do 398 K:

2.3.3 Termodinamičke konstante ravnoteže

Korištenje termodinamičkih konstanti ravnoteže prisutne su u svim u izračunima kemijskih vrsta stoga je potrebnopoznavati pravila kako ih koristiti.

- **Stehiometrija reakcija i nomenklatura**

Stehiometrijski odnos u reakciji je broj molova nekog reaktanta koji reagira tvoreći kemijsku vrstu. Uzimajući u obzir reakcije koje se dešavaju između metala (Me) i liganda (L) potrebno je znati da takve reakcije uvijek uključuju izmjenu protona, a mogu se općenito prikazati jednadžbom:



Parametri p, q i r predstavljaju stehiometrijske koeficijente kemijskih komponenti, a često se koriste i kao indeksi pored simbola koji se koriste za **konstante nastajanja kompleksa (β)**. Konstanta ravnoteže nastajanja kompleksa tada glasi:

$$\beta_{p,q,r} = \frac{\{H_pMe_q(H_nL)_r^{p+qz}\}}{\{H^+\}^p \{Me^{z+}\}^q \{H_nL\}^r} \quad (18)$$

Primjerice, reakcija između aluminijevog kationa Al^{3+} , i neke diprotonske karboksilne kiseline, H_2L , može se napisati kao:



Karboksilna kiselina može biti npr. oksalana, $H_2C_2O_4$, a ligand L se odnosi na oksalatni anion. Konstanta nastajanja kompleksa i stehiometrija reakcije ovise o broju različitih vrsta kompleksa koji nastaju između aluminijskih iona i oksalne kiseline, a prikazuju se tablično. Naprimjer, za formiranje kompleksne vrste AlL_2^- reakcija glasi:



Iz jednadžbe (20) je vidljivo da stehiometrijski koeficijent protona u jednadžbi nastajanja kompleksa na lijevoj strani je -4, a na desnoj strani piše se kao +4. Nakon preraspodjele jednadžbe (20) i prema jednadžbi (18) dobije se sljedeće:

$$AlL_2^- = \beta_{-4,1,2}[H_2L]^2[Al^{3+}][H^+]^{-4} \quad (21)$$

U tablici 1. prikazana je stehiometrija različitih kompleksnih vrsta u sustavu $H^+ - Al^{3+} -$ oksalna kiselina i njihove konstante nastajanja [12,13]

Tablica 1. Stehiometrija različitih kompleksnih vrsta u sustavu $H^+ - Al^{3+} -$ oksalna kiselina (H_2L) i njihove vrijednosti konstanti nastajanja kompleksnih vrsta [13]

p, q, r,	Kompleks	$\log\beta_{p,q,r}$
-1, 0, 1	HL	-0,97
-2, 0, 1	L^{2-}	-4,54
-1, 1, 1	$[AlHL]^{2-}$	1,4
-2, 1, 1	$[AlL]^+$	1,43
-4, 1, 2	$[AlL_2]^-$	1,85
-6, 1, 3	$[AlL_3]^{3-}$	1,26
-9, 3, 3	$Al_3(OH)_3L_3$	-4,28
-10, 2, 4	$[Al_2(OH)_2L_4]^{4-}$	-4,62

Konstante nastajanja su definirane prema reakciji



Budući da se na granicama faza ili u istoj fazi zbivaju različite ravnotežne reakcije potrebno je opisati ravnotežne konstante za svaku od tih reakcija.

Tablica 2. Primjeri kompleksa aluminija i konstante disocijacije kiseline
[^a14, ^b15]

Reakcija	Konstanta
$\text{Al}^{3+} + \text{H}_2\text{O} \leftrightarrow \text{Al}(\text{OH})^{2+} + \text{H}^+$	$\log\beta_{-1,1,1} = -4,97^a$
$\text{Al}^{3+} + 2\text{H}_2\text{O} \leftrightarrow \text{Al}(\text{OH})_2^+ + 2\text{H}^+$	$\log\beta_{-2,1,2} = -9,30^a$
$\text{Al}^{3+} + 3\text{H}_2\text{O} \leftrightarrow \text{Al}(\text{OH})_3 + 3\text{H}^+$	$\log\beta_{-3,1,3} = -15,00^a$
$\text{Al}^{3+} + 4\text{H}_2\text{O} \leftrightarrow \text{Al}(\text{OH})_4^- + 4\text{H}^+$	$\log\beta_{-4,1,4} = -23,00^a$
$\text{Al}^{3+} + \text{SO}_4^{2-} \leftrightarrow \text{AlSO}_4^+$	$\log\beta_1 = 3,50^b$
$\text{Al}^{3+} + 2\text{SO}_4^{2-} \leftrightarrow \text{Al}(\text{SO}_4)_2^-$	$\log\beta_2 = 5,00^b$

Uz ravnotežne reakcije koje su postavljene potrebno je zadovoljiti i **princip elektroneutralnosti** (engl. *electrical neutrality equation*, ENE) i **bilancu protona** (engl. *proton balance equation*, PBE). Naime, kod velike većine prirodnih voda cjelokupni naboj svih otopljenih komponenata je nula te princip elektroneutralnosti (ENE) kao uvjet mora biti postavljen ukoliko se ne može postaviti bilanca masa. To bi značilo da suma kationa ($\sum (\text{K}_i^+)$) mora biti jednaka sumi aniona ($\sum (\text{A}_i^-)$): $\sum (\text{K}_i^+) = \sum (\text{A}_i^-)$

Drugo važan princip i uvjet koji mora biti zadovoljen jest bilanca protona (PBE) [11]. Jednadžba bilance protona (PBE) može biti određena preko jednadžbe ukupne bilance mase (engl. *mass balance equation*, MBE), gdje se koncentracija svake vrste iz tabličnog prikaza (engl. *equilibrium problem matrix*, EPM) prikazanog u tablici 1. množi sa stehiometrijskim koeficijentom vodikova iona H^+ koji se također prikazuje tablično.

Primjer: jednadžba bilance protona diprotonske kiseline H_2L :

$$\text{PBE} = \text{H}_T = [\text{H}^+] - ([\text{OH}^-] + [\text{HL}^-] + 2[\text{L}^{2-}]) \quad (23)$$

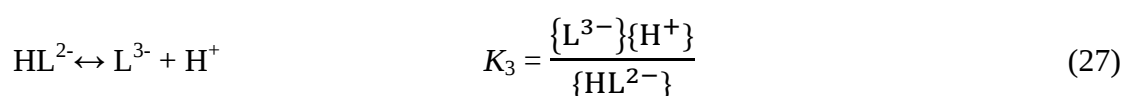
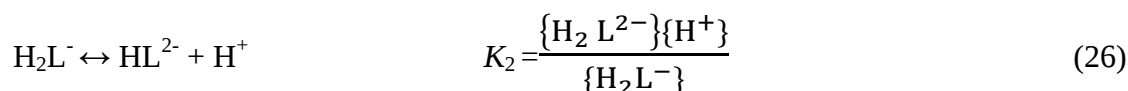
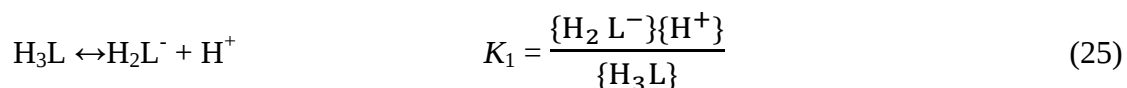
gdje je H_T ukupna koncentracija vodikovih iona.

Ako se komponente koriste iz tabličnog prikaza ravnotežnog problema (EPM) gdje su dani i koeficijenti za L^{2-} i H^+ tada bilanca protona (PBE) glasi [9,15]:

$$\text{PBE} = \text{H}_T = ([\text{H}^+] + 2[\text{H}_2\text{L}] + [\text{HL}^-]) - [\text{OH}^-] \quad (24)$$

- **Pojedinačne konstante disocijacije**

Disocijacija neke poliprotanske kiseline (npr. H_3PO_4) može se prikazati kao poliprotonska (tristupanjska) disocijacija od kojih svaki stupanj disocijacije ima svoju konstantu disocijacije. Opći prikaz po stupnjevima dan je jednadžbama:



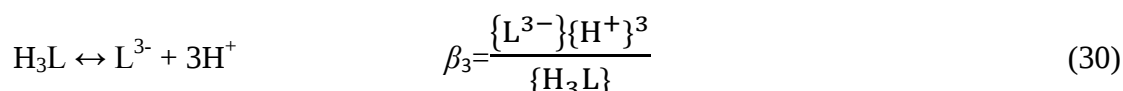
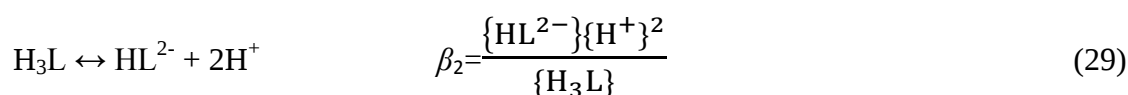
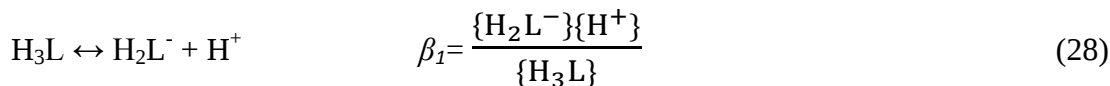
U tablici 3. dan je prikaz različitih načina definiranja konstanti disocijacije za fosforu kiselinu s pripadajućim vrijednostima.

Tablica 3. Različiti načini izražavanja konstante ravnoteže fosforne kiseline i njihove vrijednosti [14]

Reakcija	Konstanta ravnoteže
$\text{H}_3\text{PO}_4 \leftrightarrow \text{H}_2\text{PO}_4^- + \text{H}^+$	$\log K_{a1} = -2,20$
$\text{H}_2\text{PO}_4^- \leftrightarrow \text{HPO}_4^{2-} + \text{H}^+$	$\log K_{a2} = -7,17$
$\text{HPO}_4^{2-} \leftrightarrow \text{PO}_4^{3-} + \text{H}^+$	$\log K_{a3} = -12,35$
$\text{H}_3\text{PO}_4 \leftrightarrow \text{H}_2\text{PO}_4^- + \text{H}^+$	$\log \beta_{1,-1} = -2,20$
$\text{H}_3\text{PO}_4 \leftrightarrow \text{HPO}_4^{2-} + 2\text{H}^+$	$\log \beta_{1,-2} = -9,37$
$\text{H}_3\text{PO}_4 \leftrightarrow \text{PO}_4^{3-} + 3\text{H}^+$	$\log \beta_{1,-3} = -21,72$
$\text{PO}_4^{3-} + 3\text{H}^+ \leftrightarrow \text{H}_3\text{PO}_4$	$\log \beta_{1,1} = -21,27$
$\text{PO}_4^{3-} + 2\text{H}^+ \leftrightarrow \text{H}_2\text{PO}_4^-$	$\log \beta_{1,2} = -19,52$
$\text{PO}_4^{3-} + \text{H}^+ \leftrightarrow \text{HPO}_4^{2-}$	$\log \beta_{1,3} = -12,35$

- **Ukupna konstanta disocijacije**

Reakcija disocijacije poliprotanske kiseline može se napisati i kao ukupna, ukoliko se promatra preko disocijacije protona:



Iz navedenog proizlazi da su pojedinačne i ukupne konstante su međusobno povezane:

$$\beta_1 = K_1 \quad (31)$$

$$\beta_2 = K_1 * K_2 \quad (32)$$

$$\beta_3 = K_1 * K_2 * K_3 \quad (33)$$

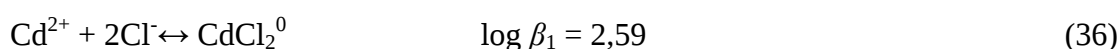
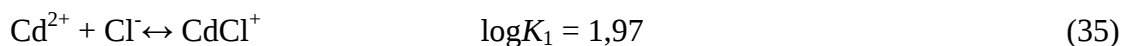
Kao što je vidljivo konstante ravnoteže mogu se izraziti različito, ali sa stajališta modeliranja poznavanje brojčane vrijednosti konstante potrebno je prije nego što se pristupi samom modeliranju.

- **Konstante nastajanja kompleksa**

U otopinama različite vrste kationa i aniona mogu stvarati topljivi(e) kompleks(e). Ukoliko otopina sadrži kation metala (Me^{m+}) i ligand (L^{n-}) reakciju možemo pisati kao:



Ravnoteža nastajanja kompleksa odvija se po stupnjevima te ima dvije konstante ravnoteže **pojedinačnu ravnotežnu konstantu nastajanja kompleksa (K)** i **ukupnu konstantu nastajanja (β)** što se može prikazati na primjeru nastanka kadmijevog klorida, CdCl_2 :



- **Konstanta produkta topljivosti**

Topljivost krute faze može se izraziti preko **konstante produkta topljivosti** (K_{so}) koja je definirana umnoškom aktiviteta iona prisutnih u otopini, a ti ioni su isti oni koji čine izvornu krutu fazu. Za primjer možemo uzeti da je kruta faza sastavljena od metala (Me) i liganda (L), pa se reakcija otapanja može pisati kao:



Konstanta produkta topljivosti za navedenu reakciju glasi:

$$K_{so} = \{\text{Me}^{b+}\}^a \{\text{L}^{a-}\}^b \quad (38)$$

Umnožak $\{\text{Me}^{b+}\}^a \{\text{L}^{a-}\}^b$ u otopini poznat je kao **produkt ionskih aktivnosti** (engl. *ion activity product*, **IAP**). Produkt ionskih aktivnosti koristan je parametar u kemijskom modeliranju kao pokazatelj nezasićenosti, zasićenosti ili prezasićenosti otopine. Naime, pomoću produkta ionskih aktivnosti IAP računa se **indeks zasićenja** (engl. *saturation index*, **SI**) prema izrazu:

$$\text{SI} = \log(\text{IAP}/K_{so}) \quad (39)$$

Ako je vrijednost indeksa zasićenja SI pozitivna, otopina je prezasićena, dok negativna vrijednost indeksa zasićenja pokazuje da je otopine nezasićena.

Kada modeliranje otopine minerala s drugim reakcijama uključuje i protone potrebno je raspisati reakcije otapanja čvrste faze i reakcije otapanja s protonima što se može prikazati na primjeru otapanja aluminijevog minerala gipsita:



Ovaj izraz može se kombinirati sa reakcijom protolize vode:



iz čega slijedi:

	$\log K$	
$\text{Al}(\text{OH})_3 \leftrightarrow \text{Al}^{3+} + 3\text{OH}^-$	-33,4	
$3\text{OH}^- + 3\text{H}^+ \leftrightarrow 3\text{H}_2\text{O}$	42,0	
$\text{Al}(\text{OH})_3 + 3\text{H}^+ \leftrightarrow \text{Al}^{3+} + 3\text{H}_2\text{O}$	8,04	(41)

Iako su obje numeričke vrijednosti konstante stabilnosti minerala gibsita različite, daju istu vrijednost $\{Al^{3+}\}$ kao funkciju pH kada se koristi u izračunima. U modeliranju topljivost nekog materijala izražava se kao reakcija protona sa simbolom $*K_{so}$, kako bi se razlikovala konstanta produkta topljivosti K_{so} . Konstante produkta topljivosti nekih aluminijevih minerala dane su u tablici 4.

Tablica 4. Konstanta produkta topljivosti nekih minerala koji sadrže aluminij [16]

Ravnotežna reakcija	$\log *K_{so}$
$Al(OH)_3$ (amorfan) + $3H^+ \leftrightarrow Al^{3+} + 3H_2O$	9,66
$Al(OH)_3$ (bajerit) + $3H^+ \leftrightarrow Al^{3+} + 3H_2O$	8,51
$AlOOH$ (bemit) + $3H^+ \leftrightarrow Al^{3+} + 2H_2O$	8,13
$Al(OH)_3$ (nordstrandit) + $3H^+ \leftrightarrow +3H_2O$	8,13

- **Topljivost plinova**

Topljivost plinova u vodenoj otopini opisana je ravnotežnom konstantom koja se još naziva i **konstantom Henryeva zakona** (K_H). Vrijednost konstante K_H odnosi se na količinu plina u vodenoj otopini (mol dm^{-3}), a ovisna je o parcijalnom tlaku plina u atmosferi kod zadane temperature. Za ugljikov dioksid, CO_2 , konstanta K_H definirana je jednadžbom:

$$K_H = \frac{[CO_{2(aq)}]}{p(CO_2)} \quad (42)$$

pri čemu je $[CO_2]$ ravnotežna koncentracija plina, a $p(CO_2)$ njegov parcijalni tlak.

Vrijednosti K_H u $\text{mol dm}^{-3} \text{atm}^{-1}$ za neke plinove dane su u tablici 5., a izračunate su iz Henryevog zakona.

Tablica 5. Vrijednosti Henryeve konstante za pK_H za topljivost plinova pri temperaturi od 298 K u vodi.[10]

Plin	pK_H
N ₂	3,195
H ₂	3,092
O ₂	2,9
CH ₄	2,82
NO	2,726

- **Konstante površinskog kompleksiranja**

Reakcije u heterogenim sustavima uključuju i adsorpciju na čvrstu površinu ($\equiv\text{SOH}$): Adsorpcija je u takvim sustavima kompleksno vezanje na površinski aktivna kompleksirajuća mjesta. Primjerice, reakcija vezanja metala olova na čvrstu površinu može se prikazati kao:



Za navedenu ravnotežnu reakciju može se napisati konstanta ravnoteže koja se **zove intrinzička konstanta površinskog kompleksiranja (K_{intr})**, a o njoj će biti više rečeno u poglavlju 2.5.

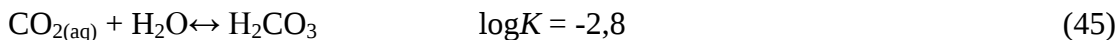
2.4 Ravnoteža karbonata u okolišu

Heterogeni sustavi prisutni u okolišu mogu biti otvoren što znači da je prisutan dotok ugljikovog dioksida (CO_2) iz atmosfere ili zatvoren što znači da nema doticaja s atmosferom i CO_2 te je potrebno rastumačiti ravnotežne pojave koje se zbivaju u takvim sustavima. U otvorenom sustavu promatramo ravnotežu $\text{H}_2\text{O}-\text{CO}_2$ kao kiselo baznu ravnotežu u kojoj se CO_2 otapa u vodi prema Henryevom zakonu, a njegova topljivost definira se **principom elektroneutralnosti (ENE)** što je detaljnije objašnjeno u poglavlju 2.3.3. Ravnotežne reakcije koje su prisutne u takvom sustavu su:

- ravnoteža između plinovitog i otopljenog ugljikovog dioksida



- ravnotežna reakcija između ugljikovog dioksida i vode



Ako je sustav otvoren znači da ima dotok CO_2 i da je prisutna ravnoteža $\text{H}_2\text{CO}_3 - \text{H}_2\text{O}$ koja se naziva **karbonatna ravnoteža** i izuzetno je važna za život na Zemlji. Postavlja se pitanje koji je vrijednost pH vode u ravnoteži s atmosferskim plinom CO_2 . Da bismo mogli odgovoriti na takvo pitanje i izračunati vrijednosti pH otopine, potrebno je imati znanja o kisel - baznim ravnotežnim reakcijama, razumijevanju i korištenju Henryeve konstante topljivosti plinova (K_{H}) topljivost ugljikovog dioksida i primjeni principa elektroneutralnosti (ENE) da bi se mogla izračunati ravnotežna koncentracija protona $[\text{H}^+]$.

Plinoviti ugljični dioksid otapa se u vodi prema reakciji:



Ravnotežna podjela između plinovite i vodene faze dana je preko Henryjeve konstante (K_{H}). Iako $\text{CO}_{2(\text{aq})}$ nije kiselina, može reagirati s vodom da bi nastala diprotonska kiselina H_2CO_3 , prema reakciji:



Ukupna količina otopljenog CO_2 prikazana je kao hipotetska vrsta $[\text{H}_2\text{CO}_3^*]$:



Međutim, stvarna količina nastale H_2CO_3 je vrlo mala ($\log K = -2,8$), tako da se koncentracija diprotonske kiseline $[\text{H}_2\text{CO}_3^*]$ u sustavu može aproksimirati izrazom:



Diprotonska kiselina može disocirati prema jednadžbi:



Reakcije u ravnoteži karbonata obično se pišu za $[\text{H}_2\text{CO}_3^*]$.

Ravnotežne reakcije koje određuju položaj ravnoteže i time određuju vrijednost pH su:



- **Vrste prisutne u sustavu:**



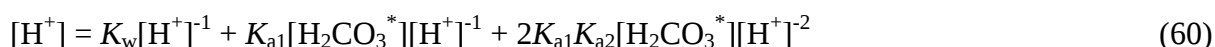
- **Bilanca tvari:**



- **Princip elektroneutralnosti:**



Četiri jednadžbe bilance tvari i princip elektroneutralnosti (ENE) daju ukupno pet jednadžbi s pet nepoznanica koje treba riješiti. Supstituiranjem jednadžbi bilance tvari ((55), (56), (57), (58)) i principa elektroneutralnosti (60) daje:



Ova jednadžba može se preurediti u jednadžbu trećeg reda:

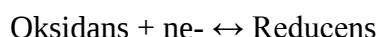


Ovaj izraz može se koristiti za određivanje $[\text{H}^+]$, ako nam je poznat parcijalni tlak $p(\text{CO}_2)_{(\text{g})} = 0,00033$. Izračunata vrijednost pH tada iznosi 5,65 [10].

2.5 Reakcije oksidacije i redukcije i njihove vrste

Reakcije oksidacije i redukcije često se nazivaju i redoks reakcijama i ukoliko su prisutne u okolišu potrebno ih je uvrstiti u model. Mnogi elementi mogu postojati u više oksidacijskih stanja i zbog toga mogu utjecati na stvaranje različitih kemijskih vrsta. Redoks reakcije su reakcije u kojima dolazi do izmjene elektrona, a tvar koja otpušta elektrone se oksidira, dok se istovremeno tvar koja prima elektrone reducira.

Općeniti izraz za redoks reakciju glasi



Standardni elektrodni potencijal E^0 može se izračunati preko slobodne Gibbsove energije redoks reakcije (ΔG^0):

$$\Delta G^0 = -RT \ln K_{\text{red}} \quad (62)$$

gdje je K_{red} konstanta ravnoteže redoks reakcije, R je opća plinska konstanta, a T apsolutna temperatura. E^0 može se izračunati preko izraza:

$$E^0 = \frac{RT}{nF} * \ln K_{\text{red}} \quad (63)$$

gdje je n broj izmijenjenih elektrona, a F je Faradayeva konstanta koja iznosi $96\,485 \text{ C mol}^{-1}$.

Nadalje proizlazi da je:

$$\Delta G^0 = -nFE^0 \quad (64)$$

pri čemu vrijedi i za redoks reakciju, također, vrijedi:

$$\Delta G^0_{\text{red}} = \sum \Delta G^0_{\text{f(reducens)}} - \sum \Delta G^0_{\text{f(oksidans)}} \quad (65)$$

Vrijednost oksidacijskih ili redukcijskih uvjeta u tlu ili sedimentu je redoks potencijal E_h , koji ovisi o standardnom redukcijskom potencijalu, E^0 i aktivitetu oksidansa i reducensa. Izražava se **Nernstovom jednadžbom**:

$$E_h = E^0 - \frac{RT}{nF} * \ln \frac{\{\text{reducens}\}}{\{\text{oksidans}\}} \quad (66)$$

Uvrstimo li poznate vrijednosti R , T i F pri standardnim uvjetima i logaritimiramo po bazi 10,

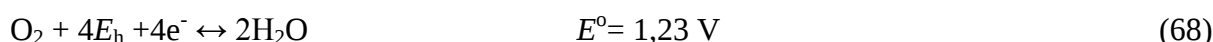
Nernstova jednadžba glasi:

$$E_h = E^0 - \frac{0,059}{n} * \log \frac{\{\text{reducens}\}}{\{\text{oksidans}\}} \quad (67)$$

Redoks potencijal (E_h), može se mjeriti umetanjem platinaste elektrode u tlo ili sediment i njezinim spajanjem na referentnu elektrodu kao što je naprimjerkalomel elektroda.

U vodenim otopinama zbivaju se redoks reakcije u kojima voda može imati reducirajuće ili oksidirajuće djelovanje. Izmjerene visoke vrijednosti redoks potencijal (E_h) mjera su sposobnosti sustava da primi elektrone pri čemu sustav djeluje oksidirajuće. Istovremeno, niske vrijednosti redoks potencijala (E_h) predstavljaju reducirajuće uvjete sustava i sposobnost sustava da otpusti elektrone. Proizlazi da je kemijsko stanje prirodnog sustava određeno sa dva mjerljiva parametra: vrijednošću pH i redoks potencijalom (E_h). Vrijednost redoks potencijala (E_h) je mjera je aktivnosti elektrona, a vrijednosti pH mjera je aktivnosti protona. Redoks reakcije u vodenim otopinama kod temperature od 25°C i tlaka 1 atm zbivaju se unutar granica oksidacije i redukcije odnosno granica stabilnost vode.

Pri visokim vrijednostima redoks potencijala, voda je nestabilna u odnosu na kisik prema reakciji:



te slijedi da je:

$$E_h = 1,23 - 0,059\text{pH} \quad (69)$$

Pri niskim vrijednostima redoks potencijala, voda je nestabilna u odnosu na kisik prema reakciji:

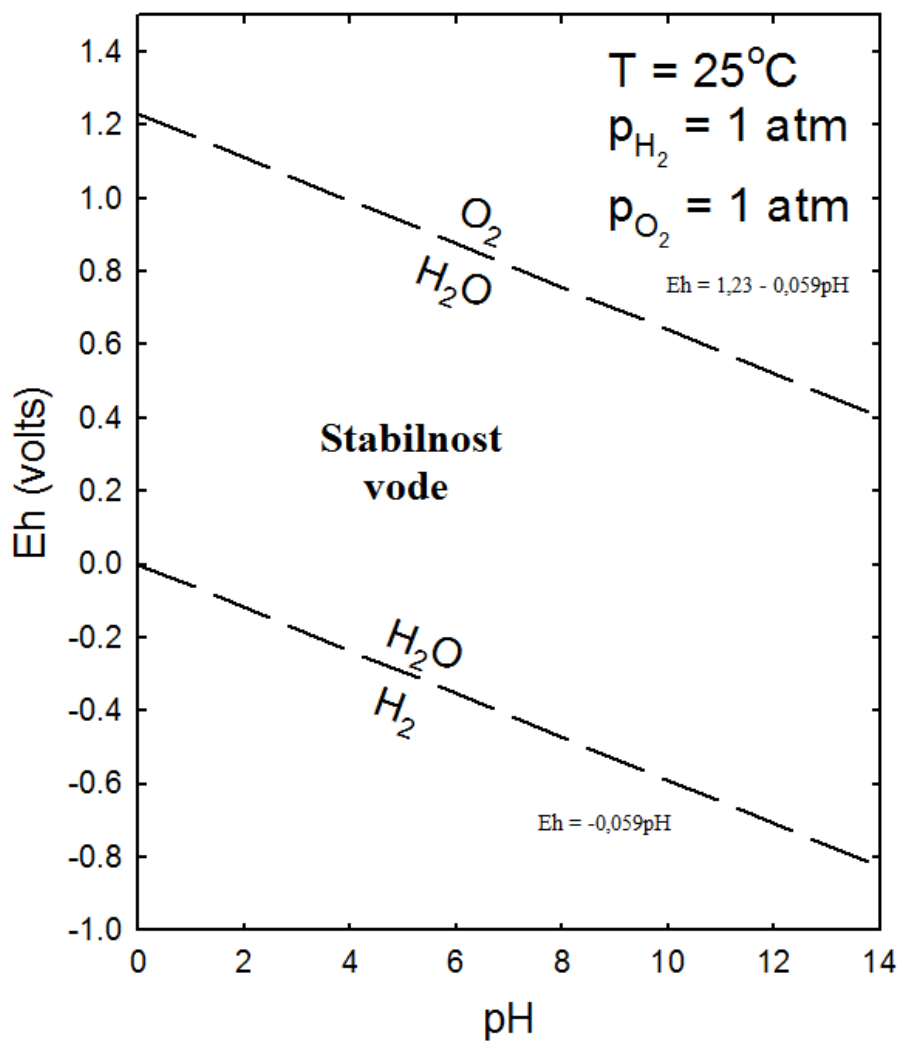


$$E^0(2\text{H}^+/\text{H}_2) = 0$$

slijedi:

$$Eh = 0 - 0,059pH \quad (71)$$

Reakcije (68) – (71) definiraju gornju i donju granicu stabilnosti vode koja se javlja u biološkim sustavima okoliša, što je prikazano na slici 1. kod temperature 25°C i tlak 1 atm. [16,17]



Slika 1. Dijagram stabilnosti vode

2.5.1 Redoks reakcije arsena

Arsen postoji u dva oksidacijska stanja: As (V) i As (III). U prirodnim vodama ova oksidacijska stanja javljaju se u troprotonskoj arsenatnoj kiselini (H_3AsO_4) i u monoprotionskoj arsenitnoj kiselini (H_3AsO_3)

Vrijednost pH sustava kontrolira oksidacijsko stanje arsena, a redoks potencijal kontrolira raspodjelu arsenovih vrsta između ova dva oksidacijska stanja. Jednadžba koja kontrolira raspodjelu arsena između dva oksidacijska stanja dana je izrazom:



iz koje proizlazi:

$$\log K = \log \left[\frac{\text{AsO}_3^{3-}}{\text{AsO}_4^{3-}} \right] + 2\text{pH} + 2\text{pE} \quad (73)$$

gdje je K konstanta redoks ravnoteže.

Redukcija As (V) do As (III) u tlima može se opisati i uz pomoć sljedeće dvije jednadžbe:

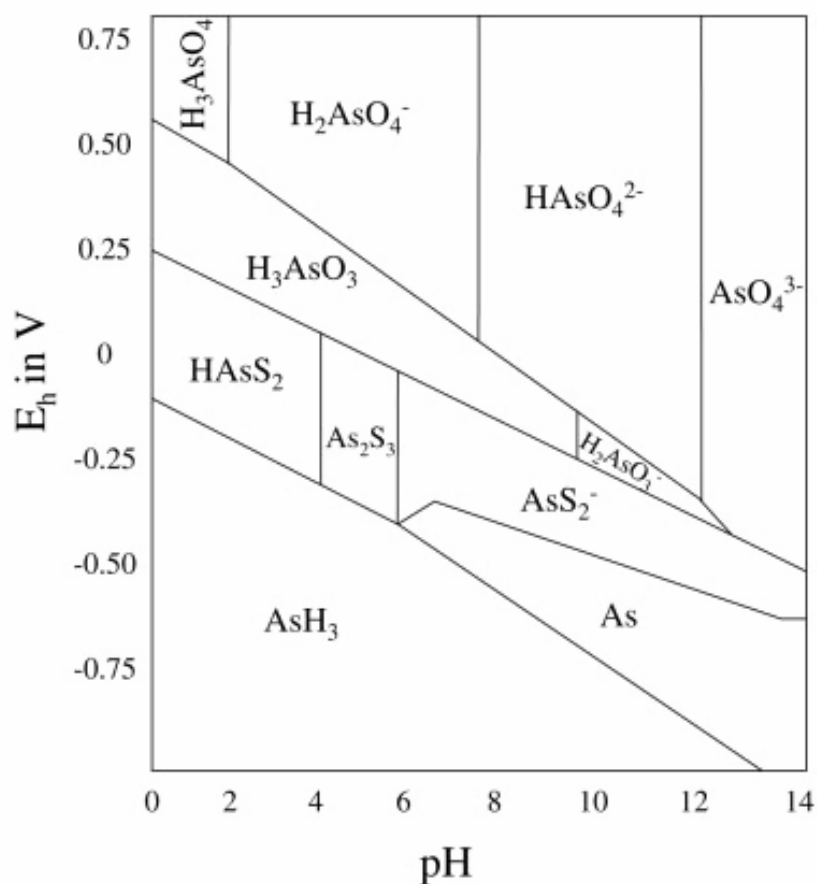


Nernstova jednadžba za ove reakcije glasi:

$$E_h = 0,065 - 0,0295 \log \frac{\{\text{H}_3\text{AsO}_3\}}{\{\text{HAsO}_4^-\}} - 0,0885\text{pH} \quad (76)$$

$$E_h = 0,880 - 0,0295 \log \frac{\{\text{H}_3\text{AsO}_3\}}{\{\text{HAsO}_4^{2-}\}} - 0,118\text{pH} \quad (77)$$

Konstrukcijom E_h -pH dijagrama dobije se uvid u raspodjelu arsenovih vrsta u redoks uvjetima koji će prevladavati što je vidljivo na slici 2.



Slika 2. Dijagram stabilnosti arsena u ovisnosti o pH i Eh.

Na slici 2. prikazana je teoretska raspodjela odnosno dijagram stabilnosti arsena u ovisnosti o ova dva parametra. Sa slike je vidljivo da se u aerobnim (oksidacijskim) uvjetima arsen javlja u oksidacijskom stanju (+5) kao arsenatna kiselina, H_3AsO_4 . Kod vrijednosti pH nižih od 6,9 dominantna vrsta je H_2AsO_4^- , dok je kod viših vrijednosti pH vrijednosti dominantan HAsO_4^{2-} . H_3AsO_4 i AsO_4^{3-} vrste prisutne su u ekstremno kiselim i alkalnim uvjetima. U reducirajućim uvjetima kod vrijednosti pH manjoj od 9 dominantna je vrsta H_3AsO_3 . Iznad vrijednost pH vrijednosti veće od egzistiraju samo oksoanioni H_2AsO_3^- , HAsO_3^{2-} i AsO_3^{3-} . Kod vrijednosti redoks potencijala ispod -250 mV u reducirajućim uvjetima arsen je stabilan.

2.6 Površinski kompleksi

Na graničnim površinama čvrsto/tekuće dolazi do kemijske adsorpcije tvari pri čemu nastaju kompleksi na površini. Osnovna reakcija koja se zbiva na graničnoj površini započinje kemisorpcijom vode na metalne okside i može se opisati jednadžbom:



Površina tako hidratiziranog oksida metala ponaša se amfoterno, odnosno, može primiti ili otpustiti proton, što se može prikazati reakcijama protoniranja i deprotoniranja (jednadžba 64 i 65) :



gdje je $\equiv\text{SOH}_2^+$ pozitivno nabijena površina, $\equiv\text{SO}^-$ negativno nabijena površina, a $\equiv\text{SOH}^0$ neutralna površina oksida.

Ukoliko se na sve navedene jednadžbe primijeni Zakon o djelovanju masa dobiju se ravnotežne konstante disocijacije koje se još zovu i **mikro ravnotežne konstante**, a glase:

$$K_{\text{int}}^+ = \frac{[\equiv\text{SOH}_2^+]}{[\equiv\text{SOH}^0][\text{H}^+]} \quad (81)$$

$$K_{\text{int}}^- = \frac{[\equiv\text{SO}^-][\text{H}^+]}{[\equiv\text{SOH}^0]} \quad (82)$$

gdje su: K_{int}^+ i K_{int}^- mikrokonstante disocijacija kiselina, [] ravnotežne koncentracije površinskih vrsta u mol/L.

Na površinske reakcije u heterogenom sustavu utječu i elektrostatske interakcije (efekt površinskog naboja i promjena potencijala) te se u jednadžbama (79) i (80) moraju uzeti u obzir i ti efekti koji su iskazani Boltzmanovim faktorom [18]. Tako se dobiju **intrinzičke** ili **prave konstante ravnoteže reakcija površinskog kompleksiranja**, koje glase:

$$K_{\text{int}}^+ = \frac{[\equiv \text{SOH}_2^+]}{[\equiv \text{SOH}^0][\text{H}^+]\gamma_{\text{H}^+}} \cdot \exp\left(\frac{-F \cdot \psi}{R \cdot T}\right) \quad (83)$$

$$K_{\text{int}}^- = \frac{[\equiv \text{SO}^-][\text{H}^+]\gamma_{\text{H}^+}}{[\equiv \text{SOH}^0]} \cdot \exp\left(\frac{-F \cdot \psi}{R \cdot T}\right) \quad (84)$$

gdje je $\exp\left(\frac{-F \cdot \psi}{R \cdot T}\right)$ Boltzmannov faktor, F Faradayeva konstanta, 96 500 C/mol, R opća plinska konstanta koja iznosi 8,314 J/molK, T je termodinamička temperatura u K, ψ elektrostatski potencijal sloja u V, a γ_{H^+} koeficijent aktiviteta H^+ iona.

Kompleksi na površini i površinski naboj, osim navedenih protolitičkih reakcija mogu nastati i sljedećim navedenim reakcijama:

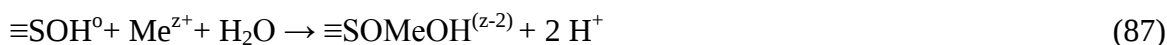
a) vezanjem metala na površinu hidratiziranog oksida:



ili



ili



b) vezanjem liganda na površinu hidratiziranog oksida:



ili



Otpuštanjem protona u reakciji (85) nastaje površinski kompleks metalnog kationa vezanjem na površinski atom kisika. Ukoliko reagiraju dvije površinske funkcionalne skupine nastaje bidentatni površinski kompleks ($\equiv (\text{SO})_2 \text{Me}^{(z-2)}$), što prikazuje reakcija (86). Reakcija (87) prikazuje reakciju vezanja metalnog kationa na površinski atom kisika uz hidrolizu metalnog kationa i otpuštanje protona pri čemu, također, nastaje površinski kompleks. Površinski naboj

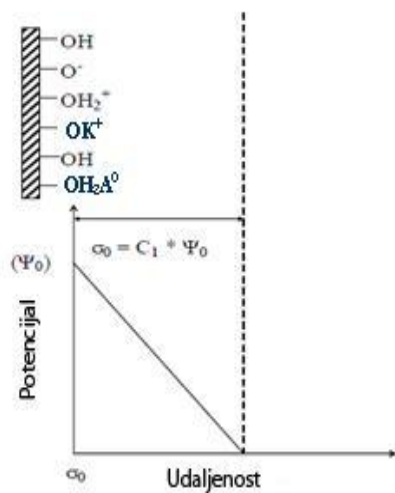
može nastati i reakcijama izmjene liganda, pri čemu dolazi do izmjene površinske funkcionalne skupine s nekim ligandom, što prikazuju reakcije (88) i (89). Pri tome mogu nastati monodentatni kompleksi $\equiv \text{SL}$ ili bidentatni kompleksi $\equiv \text{S}_2\text{L}^+$ [18, 19, 20].

Struktura međufazne granice na kojoj dolazi do adsorpcije odnosno površinskog kompleksiranja opisana je i ima svojstva elektrokemijskog dvosloja. Električni dvosloj sastoji se od fiksnog dijela koji nosi površinski naboj, σ_0 , površinski potencijal, ψ_0 i u tom dijelu pad potencijala je linearan. Drugi sloj je difuzni u kojem se potencijal, ψ_1 , mijenja približno eksponencijalno sa udaljenošću od fiksnog dijela sloja. Gustoća naboja na difuznom dijelu dvosloja, σ_d (C/m^2), ovisi o potencijalu na površini čestice, ψ_0 , i njihov međusobni odnos dan je Gouy- Chapman-ovom jednačbom:

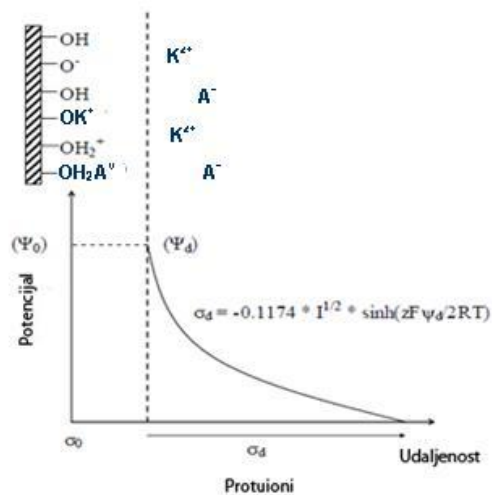
$$\sigma_d = -\left(8RT\varepsilon_0 c \cdot 10^3\right)^{1/2} \sinh\left(\frac{z\psi_0 F}{2RT}\right) \quad (90)$$

gdje je σ_d gustoća naboja u difuznom dijelu dvosloja, C/m^2 , ψ_0 prosječni elektrostatski površinski potencijal, V, ε relativna dielektrična konstanta vode ($\varepsilon = 78,5$ na 25°C), ε_0 permitivnost vakuumu ($8,854 \times 10^{-12} \text{ C V}^{-1} \text{ m}^{-1}$), z naboj iona, c koncentracija elektrolita, mol/L , R opća plinska konstanta, $8,314 \text{ J/mol K}$, T termodinamička temperatura, K.

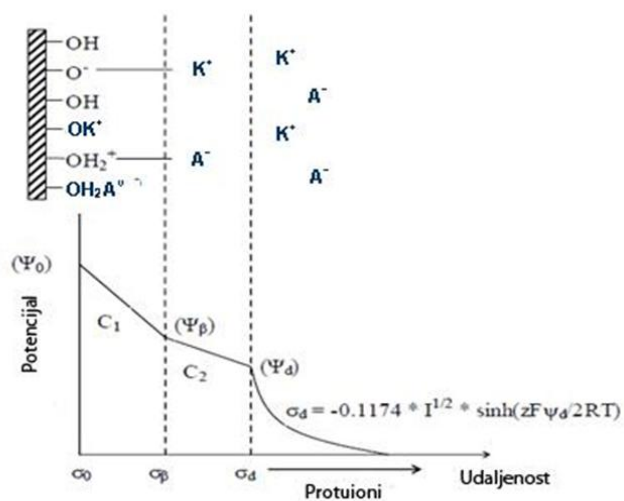
Nekoliko je osnovnih modela koji su temeljeni na elektrokemijskom dvosloju: **model konstante kapacitivnosti** (eng. *constant capacitance model*, CCM), **model dvostrukog** (eng. *doublelayer model*, DLM) i **model trosloja** (eng. *triplelayer model*, TLM) koji su prikazani na slici 3.[21].



a) model CCM



b) model DLM



c) model TLM

Slika 3. Shematski prikaz električnog dvosloja na granici čvrsto/tekuće za različite modele

2.6.1 Model konstantne kapacitivnosti (CCM)

Model konstantne kapacitivnosti (CCM), razvili su Stumm, Hohl i Schindler 1976. Najjednostavniji je model površinskog kompleksiranja koji dobro opisuje procese specifične adsorpcije, ali ne može opisati promjene koje se događaju sa promjenom ionske jakosti. Temelji se na sljedećim pretpostavkama:

- Površinska mjesta su amfoterna (neutralna, pozitivno ili negativno nabijena).
- Svi površinski kompleksi nastali specifičnom adsorpcijom su unutarnje sferni (eng. *inner-sphere complexes*).
- Referentno stanje je nulti površinski naboj za površinske vrste te velika i konstantna ionska jakost otopine, koja određuje koeficijente aktiviteta pojedinih vrsta u otopini te time i konstante ravnotežnih reakcija.
- Električni dvosloj tumači se kao paralelno pločasti kondenzator.
- Jedna ravnina u graničnom području (površinska ravnina za adsorpciju H^+ , OH^- iona i svih ostalih adsorbiranih vrsta).
- Nema stvaranja površinskih kompleksa sa pozadinskim ionima elektrolita.

Za model CCM koriste se sljedeće pretpostavke i reakcije:

- **Površinske vrste:**

$$\equiv SOH_2^+, \equiv SOH, \equiv SO^- \quad (91)$$

- **Zakon o djelovanju masa:**

$$\begin{aligned} [\equiv SOH_2^+] &= [\equiv SOH][H^+][K_{a1}^{int}]^{-1} \exp\left(-\frac{F\psi_s}{RT}\right) \\ [\equiv SO^-] &= [SOH][H^+]^{-1}[K_{a2}^{int}] \exp\left(-\frac{F\psi_s}{RT}\right)^{-1} \end{aligned} \quad (92)$$

- **Bilanca mase:**

$$[\equiv SOH]_T = [\equiv SOH_2^+] + [\equiv SOH] + [\equiv SO^-] \quad (93)$$

- **Bilanca naboja:**

$$\sigma_s = ([\equiv \text{SOH}_2^+] - [\equiv \text{SO}^-]) * \left(\frac{F}{S_A C_s}\right) \quad (94)$$

gdje σ_s predstavlja površinski naboj u Cm^{-2} , F je Faradayevakonstanta u Cmol^{-1} , S_A specifična površina u m^2g^{-1} i C_s koncentracija suspenzije u gdm^{-3} .

- **Ovisnost naboj – potencijal:**

$$\sigma_0 = \psi_0 * c \quad (95)$$

gdje c predstavlja kapacitet unutarnjeg sloja u Fm^{-2} , a ψ_0 površinski potencijal. Tablični prikaz ravnotežnog problema (engl. *equilibrium problem matrix*, EPM) tablica za model CCM dana je u tablici 6. Podaci o komponentama, stehiometriji i konstanti nastajanja zapisuju se kao tablični prikaz ravnotežnog problema (EPM). Tablični prikaz (EPM) je jasan i sveobuhvatan prikaz svi podataka potrebnih za rješavanje ravnotežnog problema. Čitanjem po redovima tablice dobivamo informacije koje su potrebne za primjenu Zakona o djelovanju masa. U stupcima su navedene komponente i njihovi stehiometrijski koeficijenti te vrijednosti konstante. Svi navedeni podaci važni su i olakšavaju postavljanje jednadžbe bilance masa (MBE) i ravnotežnih konstanti nastajanja. [20,22,23]

Tablica 6. Primjer tabličnog prikaza (EPM) za definiranje površinskih vrsta za CCM

Komponente				
Vrste	H^+	$\equiv \text{SOH}^0$	$\exp\left(-\frac{F\psi_s}{RT}\right)$	$\log K$
H^+	1	0	0	0
OH^-	-1	0	-0	K_w
$\equiv \text{SOH}_2^+$	1	1	1	K_{a1}^{int}
$\equiv \text{SOH}^0$	0	1	0	0
$\equiv \text{SO}$	-1	1	1	K_{a2}^{int}

Gustoća naboja koji se javlja na površini krutog dijela dvosloja ista je po iznosu, ali je suprotnog naboja:

$$\sigma_d = -\sigma_0 \quad (96)$$

gdje je σ_0 površinski naboj, C/m², a σ_d gustoća naboja u difuznom dijelu dvosloja, C/m².

U ovom modelu uvodi se novi pojam, kapacitet površinskog sloja, C , kao jedini promjenjivi parametar, koji je povezan sa odnosom naboj/potencijal između mase otopine i nabijenih površinskih mjesta [24].

Površinski potencijal, koji se računa se kao suma svih specifično adsorbiranih iona, linearno opada sa udaljenošću od površine (slika 3.a), što se može prikazati jednadžbom:

$$-\sigma_0 = \sigma_d \sim C * \psi_0 \quad (97)$$

gdje je C unutarnji kapacitet površinskog sloja, F/m², a ψ_0 prosječni elektrostatski površinski potencijal, V

2.6.2 Model difuznog sloja (DLM)

Model difuznog sloja (DLM), prvi su predložili Stumm i suradnici (1973.), a razvili i doradili Dzombak i Morel (1990.): DLM se temelji se na sljedećim pretpostavkama [18,19]

- Površinska mjesta su amfoterna.
- Svi površinski kompleksi su unutarnje sferni i nastali su specifičnom adsorpcijom.
- Dvije ravnine u graničnom području (površinska ravnina za adsorpciju H⁺, OH⁻ iona i ostalih adsorbiranih vrsta, te ravnina difuznog sloja koja predstavlja graničnu udaljenost zbližavanja suprotnih iona, odnosno pristupa protuiona).
- Referentno stanje je beskonačno razrjeđenje otopine, te nulti površinski naboj i potencijal za površinske vrste.
- Nema stvaranja površinskih kompleksa sa pozadinskim ionima elektrolita.

Model DLM se smatra jednim od najjednostavnijih elektrostatskih modela, jer za opis su mu potrebna samo 4 parametra: dvije konstante površinske kiselosti (K_{int}^{+} i K_{int}^{-}), (jednadžbe (83) i (84)), konstanta veze za adsorbirani metal (K_{Me}) i broj površinskih mjesta (N_s). Za razliku od modela CCM, može se primijeniti na sustave s uvjetima niske i promjenjive ionske jakosti te dobro opisuje adsorpciju kao funkciju ionske jakosti. Učinci ionske jakosti na adsorpciju iona izračunavaju se putem izravne veze između naboja Gouy-Chapman difuznog sloja (σ_d) i ionske jakosti (I) prema jednadžbi:

$$\sigma_d = \left(-0,1174 * I^{1/2} * \sinh\left(\frac{z\psi_d F}{2RT}\right) \right) \quad (98)$$

gdje je z naboj iona, a ψ_d elektrostatski potencijal sloja d , V.

Površinski naboj računa se sumom svih specifično adsorbiranih iona te se s udaljenošću od površine ne mijenja linearno, kao kod modela CCM, već eksponencijalno (slika 3.b) [19,20].

2.6.3 Model trostrukog sloja (TLM)

Davis i suradnici razvili su originalni model trostrukog sloja (TLM), dok su Yates i Goldberg te njihovi suradnici zaslužni za značajnije proširenje modela. Ovaj model je najsloženiji i najcjelovitiji, a temelji se na sljedećim pretpostavkama [21, 24]

- Površinski kompleksi mogu nastati i kao unutarnje-sferni (eng. inner-sphere complexes) i kao vanjsko- sferni kompleksi (eng. outer-sphere complexes).
- Pozadinski ioni elektrolita adsorpcijom stvaraju površinske komplekse i to kao vanjsko sferne komplekse (zahvaljujući β -ravnini).
- Referentni uvjeti su nulti površinski naboj i beskonačno razrjeđenje.
- Amfoterna površinska mjesta.
- Uvođenje dvije konstante kapaciteta, C_1 za vanjski i C_2 za unutarnji sloj.

Kao i što i samo ime modela govori, model trostrukog sloja (TLM) dijeli granicu faza čvrsto/tekuće u tri sloja (slika 3.c): prvi sloj je površinska ravnina za adsorpciju H^{+} i OH^{-} te čvrsto vezanih iona; drugi sloj je površinska β -ravnina za adsorpciju slabo vezanih iona; i treći sloj je ravnina difuznog sloja (d -ravnina) koja predstavlja graničnu udaljenost za pristup

iona iz otopine.[23] Površinski naboj osim unutarnje – sfernih uključuje i nastanak vanjsko - sfernih kompleksnih vrsta pozadinskog elektrolita (npr. NaCl)



Ukupna bilanca masa tada glasi:

$$[\text{SOH}]_T = [\equiv \text{SOH}_2^+] + [\equiv \text{SOH}^0] + [\equiv \text{SO}^-] + [\equiv \text{SOH}_2^+ \text{Cl}^-] + [\equiv \text{SO}^- \text{Na}^+] \quad (101)$$

Međusobni odnos površinskog naboja i potencijala objašnjen je niže navedenim izrazima.

Pretpostavka je da je elektrostatski potencijal elektroneutralan:

$$\psi_0 + \psi_d + \psi_\beta = 0 \quad (102)$$

gdje je ψ_0 elektrostatski potencijal površinskog sloja, V, ψ_β elektrostatski potencijal β -sloja, V, ψ_d elektrostatski potencijal d -sloja, V.

Potencijal površinskog sloja dan je jednadžbom:

$$\psi_0 = (\sigma_0 - \sigma_\beta) * C_1 \quad (103)$$

gdje je σ_0 površinski naboj, C/m², σ_β naboj β -sloja, C/m², C_1 kapacitet vanjskog sloja, F/m².

Iz jednadžbe (102) i (103) proizlazi:

$$-\psi_d = \psi_0 + \psi_\beta = (\sigma_\beta - \sigma_d) * C_2 \quad (104)$$

gdje je C_2 kapacitet unutarnjeg sloja, F/m², a σ_d naboj d -sloja, C/m².

Naboj ravnine difuznog sloja (σ_d) računa se korištenjem Gouy-Chapman-Stern-Grahame teorije:

$$\sigma_d = -\left(\sqrt{8RTI\epsilon_0}\right) * \left[\sinh \frac{z\psi_d F}{2RT}\right] \quad (105)$$

gdje je ε relativna dielektrična konstanta vode ($\varepsilon = 78,5$ na 25°C) ε_0 permitivnost vakuumu ($8,854 \times 10^{-12} \text{ C V}^{-1} \text{ m}^{-1}$), z naboj iona, F Faradayeva konstanta, $96\,500 \text{ C}$, R opća plinska konstanta, $8,314 \text{ J/mol K}$ i T termodinamička temperatura, K .

Za ovaj model može se reći da jako dobro opisuje stvarne uvjete jer uzima u obzir sve površinske komplekse (i unutarnje i vanjsko sferne) kao i elektrolit te ima velik broj promjenjivih parametara. Najvjernije opisuje strukturu međufazne granice i u obzir uzima prirodu čestice i sastav vodene faze [24].

3. PRIMJENA KOMPJUTERSKOG MODELIRANJA U ZAŠTITI OKOLIŠA

Veliki broj znanstvenika tijekom zadnjih desetljeća proveo je niz istraživanja kojima se dao znatan doprinos u razumijevanju modeliranja i predviđanju stanja na temelju eksperimentalnih podataka. Tako se u slučaju ekoloških katastrofa, koje su zadnji godina učestale, može predložiti sanacija nekog onečišćenog područja. U svrhu praćenja stanja u ekološkoj zajednici te mjerenjem toksičnih tvari ili elemenata u tragovima, modeliranjem vrsta mogu se predvidjeti konačna stanja i njihov utjecaj na biocenuzu. Ovdje je navedeno nekoliko primjera jer je zastupljenost članaka s ovom temom u ukupnoj znanstvenoj produkciji velika.

V. Lenoble i suradnici istraživali su raspodjelu vrsta za pet kiselih izvora rijeke u okolici Srebrenice (BiH). Izvori vode ekstremno su kiseli i onečišćeni sulfatima, arsenatima i teškim metalima, a lokalno stanovništvo ga koristi kao "ljekovito". Modeliranje geokemijskih vrsta programom PHREEQC pokazuje da je arsen zastupljen kao As (V), a željezo kao Fe (III). Model pokazuje da je arsen otopljen i pokretljiv u kiselom području vrijednosti pH, a adsorpcijska mjesta zauzimaju mu otopljene organske tvari. Budući da su u izvorima izmjerene visoke koncentracije arsena model je predvidio stanje redoks sustava koji uzrokuje otapanje arsena sa mineralnih stijena i onečišćenje vodotokova [25].

YanyuWu i njegovi suradnici istraživali raspodjelu teških metala između tri frakcije (čvrste čestice, koloidi, slobodnih iona i/ili vezani ioni) na procjednim odlagalištima. Visual MINTEQ predvidio je kompleksiranje teških metala (Cd, Pb) na huminsku organsku tvar i kod prisustva vrlo niskih koncentracija otopljenog organskog ugljika. Time model predviđa da će olovo kao takvo biti pokretljivo u ekosustavu.[26]

J. P. Gustafsson i suradnici koristili su Visual Minteqa za predviđanje uklanjanja urana (VI) iz podzemnih voda adsorpcijom na hidratizirani željezov oksid. Modeli su uključivali i prisustvo organske tvari. Model je predvidio dobru adsorpciju te bi se mogla koristiti kao učinkovita u svrhu snižavanja U(VI) na dozvoljene koncentracije [27].

L. T. C. Boenten i njegovi suradnici iskoristili su eksperimentalne podatke za razdoblje 1964 – 2004 u kojima se pratila koncentracija metala (teških i u tragovima) u tlima šumskog staništa smreke (Njemačka). Modelima površinskog kompleksiranja koristeći program

SMARTml pokušali su predvidjeti dolazi li do adsorpcije metala čime postaju nepokretni u okolišu ili se procjeđuju u tlo čime postaju pokretljivi. Od ulaznih parametara koristili su i hidrometeorološke podatke o količini i sastavu oborina. Modeli površinskog kompleksiranja pokazali su se uspješnim za praćenje i predviđanje stanja između glavnih elemenata u tlu i onih u tragovima u dinamičkoj ravnoteži prisutnoj u eko sustavu tla. [28]

P. Renforth i suradnici u svome radu predvidjeli su učinke doziranja gipsa u svrhu brzog i učinkovitog djelovanja u hitnim ekološkim intervencijama. Nakon ekološke katastrofe (2010.g., Mađarska) izlivanja crvenog mulja ($\text{pH} = 13$) iz tvornice glinice tereni su sanirani doziranjem gipsa kako bi došlo do učvršćivanja čime bi toksične komponente postale nepokretne. Korišteni su programski paketi PHREEQC i WATEQF za predviđanje nastalih vrsta različitim doziranjem gipsa pri čemu je uzet u obzir i utjecaj CO_2 iz zraka. [29]

Zhang H. i suradnici modeliranjem u programu Visual MINTEQ predviđali su ispiranje teških metala iz pepela nastalog kontroliranim spaljivanjem krutog komunalnog otpada. U model su uključili rezultate testova ispiranja te reakcije taloženja, otapanja i površinskog kompleksiranja za različite vrijednosti pH . Rezultati su pokazali da na procjeđivanje utjecaj imaju vrijednosti pH koje kontroliraju otapanje i taloženje, a adsorpcija površinskim kompleksiranjem zanemariva je. [30]

P. Merdy i suradnici koristili su programski pakete PHREEQC u predviđanju ispiranja teških (Cr, Pb, Cd) metala u području pjeskovitog tla morske lagune i u prisutnosti voda većeg saliniteta. Model predviđa kompeticiju između kationa od kojih krom (III) ima najveći afinitet prema adsorpcijskim površinskim mjestima zbog većeg naboja i manjeg ionskog radijusa. Model predviđa oksidaciju Cr(III) u toksičniji Cr(VI) u prisustvu organske tvari što ga čini opasnim u okolišu. [31]

4. METODIKA

U ovom poglavlju kratko će biti opisana metodika rada u predviđanju kemijskih vrsta koje se mogu pretpostaviti modeliranjem u različitim okolišnim uvjetima. U radu je korišten Visual MINTEQA, geokemijski programski paket koji je razvijen kao Windows verzija na temelju programa Američke agencije za zaštitu okoliša iz 1992. godine MINTEQA2 ver. 4.0. Razvio ga je prof. dr. Jon Petter Gustafsson, sa Kraljevskog instituta za tehnologiju (KTH), Stockholm, Švedska [32].

Visual MINTEQA je vrlo jak kemijski ravnotežni model temeljen na velikom broju znanstvenih istraživanja heterogenih ravnoteža. Eksperimentalni podaci sakupljeni su i pohranjeni u velike baze podataka. Program može računati: raspodjele ionskih vrsta (više od 3000 vrsta u vodenoj otopini, više od 600 čvrstih minerala i oksida), topljivost čvrstih faza, adsorpcijske izoterme za nekoliko modela površinskog kompleksiranja uključujući i organsku tvar, raspodjelu vrsta prema broju jakih i slabih aktivnih mjesta na površini, kompleksiranje huminskih vrsta na metale, uključuje redoks i plinovite ravnoteže, prati utjecaj vrijednosti pH, temperature, ionske jakosti itd.

U svrhu predviđanja kemijskih vrsta modeliranju se pristupa tako što se prvo definira ravnotežni kemijski problem. Zatim se definirani sustav svodi na algebarske izraze kako bi se lakše izračunale potrebne varijable. Sustav se definira ravnotežnim jednadžbama te je broj nepoznanica uvjetovan brojem ravnotežnih reakcija što znači da je sustav definiran s n jednadžbi i n nepoznanica koje je potrebno riješiti.

Teorijski pristup definiranju ravnotežnog problema slijedi korake:

- Odrediti osnovnu komponentu vrste koja može biti prisutna u vodenoj otopini
- Primijeniti Zakon o djelovanju masa na postavljene ravnotežne reakcije hidrolize
- Tablično prikazati hidrolitičke produkte, njihove stehiometrijske koeficijente i brojčane vrijednosti konstanti (EPM)
- Postaviti bilancu masa (MBE)
- Utvrditi mogućnost nastanka novih kompleksnih vrsta s tvarima prisutnim u sustavu te i za nove komponente utvrditi sve prethodno navedeno
- Utvrditi mogućnost prisustva čvrste faze te mogućnosti adsorpcije na površini
- Tvrditi moguće redoks reakcije

- Uključiti ravnotežu karbonata ukoliko je sustav otvoren
- Zadovoljiti princip neutralnosti

4.1 Predviđanje vrsta kompjuterskim modeliranjem za sustav Al-H₂O

U svrhu predviđanja ponašanja aluminija u okolišu predviđene su produkti hidrolize koji se javljaju u čistoj vodi te kompleksne vrste koje se javljaju u prisustvu sulfata.

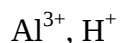
4.1.1 Aluminij u čistoj vodi

Definiranje ravnotežnog problema prema koracima:

- **Vrste:**



- **Komponente:**



- **Reakcije hidrolize aluminijevih kationa:**



- **Bilanca tvari:**



U Tablici 7. dan je primjer prikaz tabličnog ravnotežnog problema (EPM) za monomerne vrste hidroksikompleksa aluminija Al^{3+} .

Tablica 7. Definiranje monomernih vrsta hidroksi aluminija EPM principom ^a [12]

Komponente				
Vrste	Al^{3+}	H^+	H_2O	$\log K$
H^+	0	1	0	0
OH^-	0	-1	0	K_w
H_2O	0	0	0	0
Al^{3+}	1	0	0	0
Al(OH)^{2+}	1	-1	1	-4,97 ^a
Al(OH)_2^+	1	-2	2	-9,30 ^a
Al(OH)_3^0	1	-3	3	-15,0 ^a
Al(OH)_4^-	1	-4	4	-23,0 ^a

- **Ukupna bilanca mase tvari:**

$$[\text{Al}]_T = [\text{Al}]^{3+} + [\text{Al(OH)}^{2+}] + [\text{Al(OH)}_2^+] + [\text{Al(OH)}_3] + [\text{Al(OH)}_4^-] \quad (114)$$

Supstituiranjem jednadžbi bilance tvari (110) - (113) u (114) za svaku pojedinu vrstu dobije se samo jedna nepoznanicu, Al^{3+} koja se može izračunati za bilo koju vrijednost :

$$[\text{Al}]_T = [\text{Al}]^{3+} \left[\frac{\beta_{-1,1,1}}{[\text{H}^+]} + \frac{\beta_{-2,1,2}}{[\text{H}^+]^2} + \frac{\beta_{-3,1,3}}{[\text{H}^+]^3} + \frac{\beta_{-4,1,4}}{[\text{H}^+]^4} \right] \quad (115)$$

Rezultati ovog izračuna koriste se za crtanje dijagrama raspodjele vrsta odnosno udjela (α_i) svake vrste kao funkciju pH. Udio svake vrste proporcionalan je ukupnoj količini aluminija:

$$\alpha_1 = \frac{[\text{Al}^{3+}]}{[\text{Al}]_T} \quad (116)$$

$$\alpha_2 = \frac{[\text{Al}(\text{OH})^{2+}]}{[\text{Al}]_T} \quad (117)$$

$$\alpha_3 = \frac{[\text{Al}(\text{OH})_2^+]}{[\text{Al}]_T} \quad (118)$$

$$\alpha_4 = \frac{[\text{Al}(\text{OH})_3]}{[\text{Al}]_T} \quad (119)$$

$$\alpha_5 = \frac{[\text{Al}(\text{OH})_4^-]}{[\text{Al}]_T} \quad (120)$$

U ovom primjeru prisutna je samo jedna nepoznanicu, ali u najvećem broju realnih slučajeva puno je više različitih elemenata koji utječu na ravnoteže te je tada prisutan i veći broj nepoznanica.

4.1.2 Aluminij u čistoj vodi uz dodatak sulfata

U drugom primjeru modeliranja u sustav Al-H₂O dodana je nova vrsta u obliku sulfata:

U sustavu sada su prisutne dvije jednačbe s dvije nepoznanice. Uz već postojeći definirani sustav opisan u poglavlju 3.1.1. potrebno je dodati i nove moguće vrste.

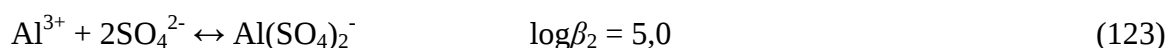
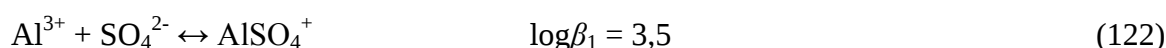
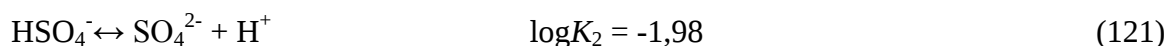
- **Postojeće vrste**



- **Dodatne vrste:**



- **Ravnotežne reakcije u zadanom sustavu:**



- **Bilanca tvari:**

$$\text{HSO}_4^- = [K_2]^{-1}[\text{SO}_4^{2-}][\text{H}^+] \quad (124)$$

$$\text{AlSO}_4^+ = \beta_1[\text{Al}^{3+}][\text{SO}_4^{2-}] \quad (125)$$

$$\text{Al}(\text{SO}_4)_2^- = \beta_2[\text{Al}^{3+}][\text{SO}_4^{2-}]^2 \quad (126)$$

- **Ukupna bilanca mase tvari:**

$$[\text{Al}]_T = \text{Al}^{3+} + \text{Al}(\text{OH})^{2+} + \text{Al}(\text{OH})_2^+ + \text{Al}(\text{OH})_3 + \text{Al}(\text{OH})_4^- + \text{AlSO}_4^+ + \text{Al}(\text{SO}_4)_2^- \quad (127)$$

$$[\text{SO}_4^{2-}]_T = [\text{HSO}_4^-] + [\text{SO}_4^{2-}] + [\text{AlSO}_4^+] + 2[\text{Al}(\text{SO}_4)_2^-] \quad (128)$$

Nakon supstitucije iz jednadžbi za bilancu tvari ((124), (125), (126)) za svaku vrstu dobiju se dvije jednadžbe s dvije nepoznanice Al^{3+} i SO_4^{2-} uz poznate vrijednosti $[\text{Al}]_T$ i $[\text{SO}_4^{2-}]_T$.

Primjenom jednadžbi bilanci tvari ((124), (125), (126)) na jednadžbu (128) (127) dobije se kvadratna jednadžba (129).

$$[\text{SO}_4^{2-}]_T = [\text{SO}_4^{2-}] + [K_2]^{-1}[\text{SO}_4^{2-}][\text{H}^+] + \beta_1[\text{Al}^{3+}][\text{SO}_4^{2-}] + \beta_2[\text{Al}^{3+}][\text{SO}_4^{2-}]^2 \quad (129)$$

Koncentracija svake navedene vrste iz jednadžbe može se izračunati supstitucijom u jednadžbe bilance mase tvari i to radi sam program na temelju zadanih ulaznih podataka te time uvelike olakšava mukotrpan matematički račun.

Dodatni parametri i reakcije za sulfate u sustavu Al-H₂O dani su u tablici 2. (poglavlje 2.3.3.)

4.2 Predviđanje vrsta kompjuterskim modeliranjem za adsorpciju olova, bakra i cinka na getit

U poglavlju koje slijedi navedene su interakcije koje se mogu javiti u istraživanom heterogenom sustavu: Pb-Cu-Zn/FeOOH s pripadajućim ravnotežnim intrinzičkim konstantama.

Tablica 8. prikazuje opće parametre za tri osnovna modela (DLM, CCM, TLM), a u program se unose ovisno o modelu kao što je rastumačeno u poglavlju 2. U tablici 2. i 3. su također prikazane kiselo-bazne reakcije koje mogu biti prisutne i sve reakcije površinskog

kompleksiranja koje mogu nastati. Modeliranju adsorpcije metala pristupilo se pojedinačno za svaki element kako bi se dobio uvid za čisti sustav, a nakon toga su uključena sva tri elementa istovremeno kako bi se predvidjelo ponašanje u slučaju njihove međusobne kompeticije za aktivna adsorpcijska površinska mjesta.

Specifična adsorpcija Pb(II), Cu(II) i Zn(II) na FeOOH istražena je na različitim modelima površinskog kompleksiranja (DLM, CCM, TLM). U tim procesima simulirani su različiti uvjeti:

- Utjecaj pH-vrijednosti: od 1 do 14.
- Početna koncentracija metala: $\gamma(\text{Me}^{2+}) = 10 \text{ } \mu\text{g/L}$.
- Ionska jakost: $I = 0,01 \text{ M}$

U svim modelima koncentracija željezova hidroksida bila je $\gamma(\text{FeOOH}) = 0,1 \text{ g/L}$, dok je specifična površina bila stalna i iznosila je $S_A = 600 \text{ m}^2/\text{g}$.

Koncentracija aktivnih površinskih mjesta računa se prema jednadžbi koju su dali Dzombak i Morel, a glasi:

$$N_s = \frac{S_A * S_D * \gamma * 10^{18}}{N_A} \quad (130)$$

gdje je N_s ukupna koncentracija površinskih mjesta, mol/L, S_A specifična površina, m^2/g S_D broj adsorpcijskih površinskih mjesta, $\text{mjesto}/\text{nm}^2$, γ koncentracija suspenzije adsorbenta, g/L, N_A Avogadrov broj, $6,022 \cdot 10^{23}/\text{mol}$.

Za gustoću površinskih mjesta, S_D , uzima se vrijednost $2,31 \text{ mjesto}/\text{nm}^2$, koju preporučuju Davis i Kent, a daju je Dzombak i Morel [19].

Tablica 8. Parametri i reakcije u modelu površinskog kompleksiranja

Parametri	
Stehiometrija	$\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$; 89g FeOOH / mol Fe
Gustoća površinskih mjesta	
Slaba adsorpcijska mjesta(FeOH)	0,2 mola / 1 mol Fe
Jaka adsorpcijska mjesta, (FehOH)	0,005 mola / 1 mol Fe
Ionska jakost, I (NaNO_3)	0,001; 0,01; 0,1 M
Unutarnje sferni kapacitet, C_1	$140 \mu\text{F}/\text{cm}^2$
Vanjsko sferni kapacitet, C_2	$20 \mu\text{F}/\text{cm}^2$
Koncentracija adsorbenta	6,125 g /L
Ukupna konc. površinskih mjesta, $[\text{FeOH}]_T$	2,23 mM
Ukupna koncentracija metala	$10^{-4} \text{ mol dm}^{-3}$
Specifična površina	$S_A = 600 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$
Reakcije kompleksiranja metala	$\log K$
$\equiv \text{SOH}_2^+ \leftrightarrow \equiv \text{SOH}^0 + \text{H}^+$	7,29
$\equiv \text{SOH}^0 \leftrightarrow \equiv \text{SO}^- + \text{H}^+$	-8,93
$\equiv \text{SOH}^0 + \text{Zn}^{2+} \leftrightarrow \equiv \text{SOZn}^+ + \text{H}^+$	0,99
$\equiv \text{SOH}^0 + \text{Cu}^{2+} \leftrightarrow \equiv \text{SOCu}^+ + \text{H}^+$	2,89
$\equiv \text{SOH}^0 + \text{Pb}^{2+} \leftrightarrow \equiv \text{SOPb}^+ + \text{H}^+$	4,65
$\equiv \text{SOH} + \text{Na}^+ \leftrightarrow \equiv \text{SO}^- - \text{Na}^+ + \text{H}_s^+$	-9,3
$\equiv \text{SOH} + \text{H}_s^+ + \text{Cl}^- \leftrightarrow \equiv \text{SOH}_2^+ - \text{Cl}^-$	5,4

4.3 Predviđanje vrsta kompjuterskim modeliranjem za arsen na getit

U tablici 9. koje slijedi navedene su sve moguće interakcije s intrinzičkim konstantama koje su korištene u kompjuterskom modeliranju adsorpcije arsena na getit uključujući redoks reakcije opisane u poglavlju 2. te parametre modela dane u tablici 8. u poglavlju 4.2.

Specifična adsorpcija arsena na FeOOH istražena je modelom CCM površinskog kompleksiranja. U tim procesima simulirani su različiti uvjeti:

- Utjecaj pH-vrijednosti: od 1 do 14.
- $[As]_T = 10 \mu\text{g/L}$.
- Ionska jakost: $I = 0,01$; M

Tablica 9. Parametri i reakcije u modelu površinskog kompleksiranja za redoks sustav

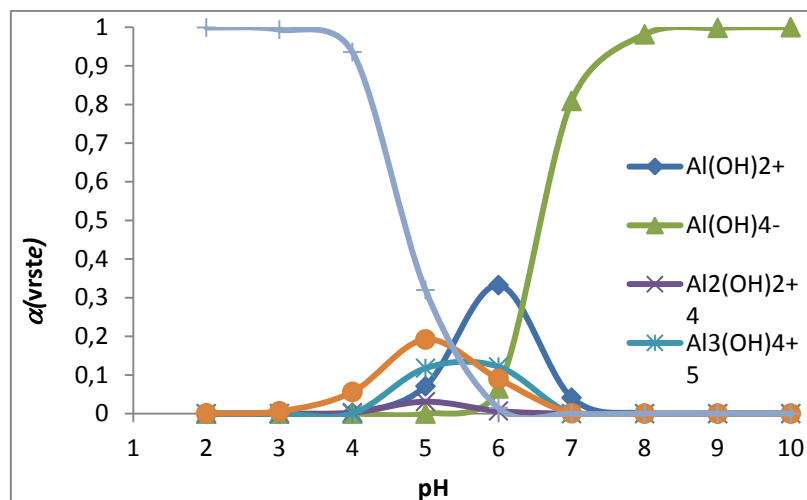
As/FeOOH

Adsorpcija arsena	$\log K^{\text{int}}$
$\equiv \text{SOH}_2^+ \leftrightarrow \equiv \text{SOH}^0 + \text{H}^+$	7,31
$\equiv \text{SOH}^0 \leftrightarrow \equiv \text{SO}^- + \text{H}^+$	-8,8
$\text{AsO}_4^{3-} + \text{H}^+ \leftrightarrow \text{HAsO}_4^{2-}$	11,8
$\text{AsO}_4^{3-} + 2\text{H}^+ \leftrightarrow \text{H}_2\text{AsO}_4^{2-}$	18,79
$\text{AsO}_4^{3-} + 3\text{H}^+ \leftrightarrow \text{H}_3\text{AsO}_4$	21,09
$\equiv \text{SOH}^0 + \text{H}_3\text{AsO}_4 \leftrightarrow \equiv \text{SH}_2\text{AsO}_4^0 + \text{H}_2\text{O}$	30,98
$\equiv \text{SOH}^0 + \text{H}_3\text{AsO}_4 \leftrightarrow \equiv \text{SHAsO}_4^- + \text{H}^+ + \text{H}_2\text{O}$	25,84
$\equiv \text{SOH}^0 + \text{H}_3\text{AsO}_4 \leftrightarrow \equiv \text{SAsO}_4^{2-} + \text{H}_2\text{O} + 2\text{H}^+$	19,5
$\equiv \text{SOH}^0 + \text{H}_3\text{AsO}_4 \leftrightarrow \equiv \text{SOHAsO}_4^{3-} + 3\text{H}^+$	11,92

5. REZULTATI

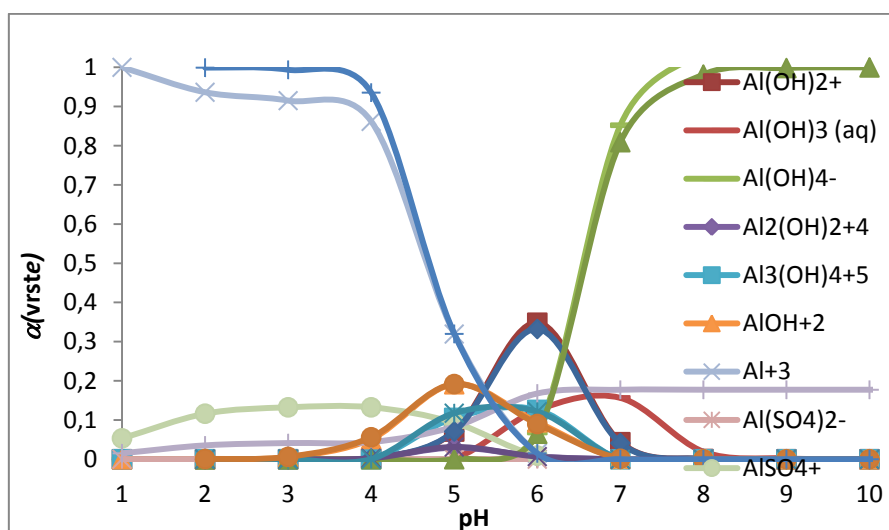
5.1 Predviđanje vrsta kompjuterskim modeliranjem za sustav Al-H₂O i Al-H₂O-sulfati

Na slici 4. prikazan je udio raspodjele vrsta Al^{3+} u vodenoj otopini u ovisnosti o vrijednosti pH.



Slika 4. Udio raspodjele vrsta Al^{3+} u vodenoj otopini u ovisnosti o vrijednosti pH, $\gamma(\text{Al}^{3+}) = 50 \mu\text{g/L}$, $I = 0,01 \text{ M}$

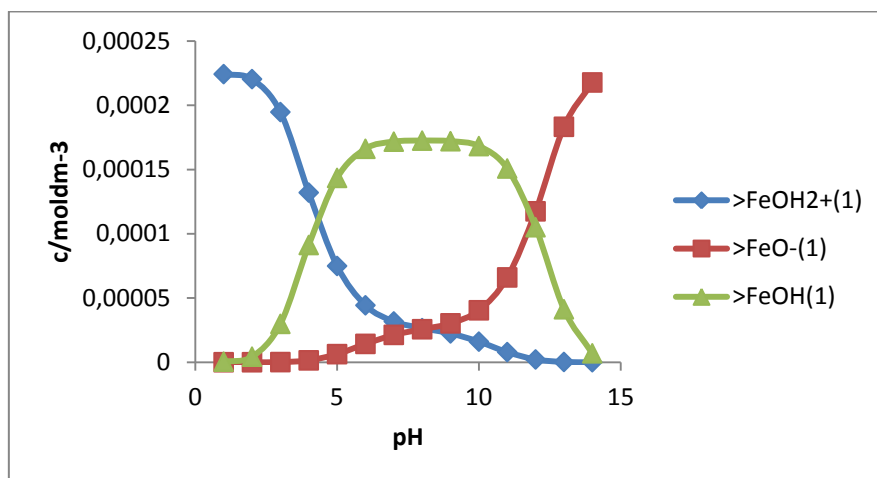
Na slici 5. Prikazan je udio raspodjele vrsta Al^{3+} u prisustvu sulfata u vodenoj otopini u ovisnosti o vrijednosti pH.



Slika 5. Udio raspodjele vrsta Al^{3+} u prisustvu sulfata u vodenoj otopini u ovisnosti o vrijednosti pH, $\gamma(\text{Al}^{3+}) = 50 \mu\text{g/L}$, $I = 0,01 \text{ M}$, $\gamma(\text{SO}_4^{2-}) = 10 \mu\text{g/L}$

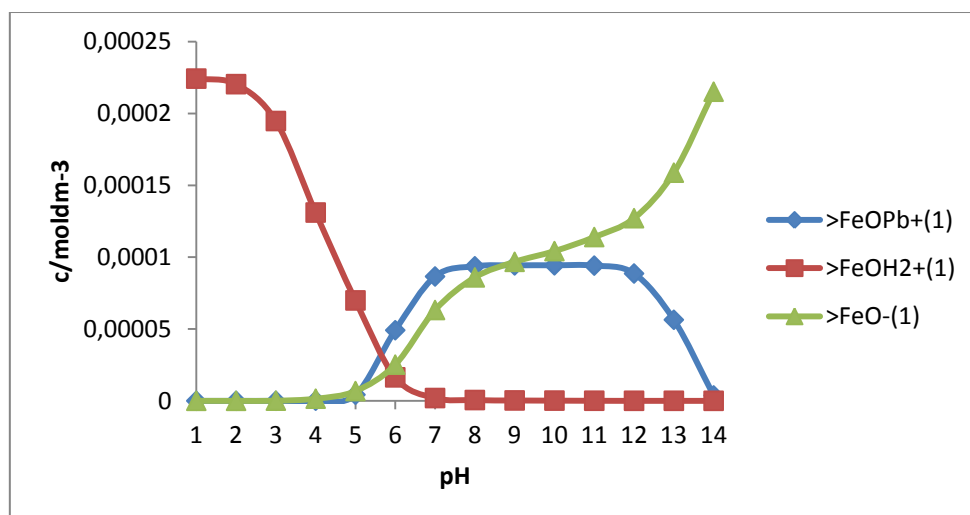
5.2 Predviđanje vrsta kompjuterskim modeliranjem za adsorpciju olova, bakra i cinka na getit

Na slici 6. prikazane su raspodjele naboja na hidratiziranom željezovom oksidu (FeOOH) u ovisnosti o pH-vrijednosti za ionsku jakost otopine $I = 0,01 \text{ M}$ za DLM model



Slika 6. Raspodjela nabijene površine na hidratiziranom željezovom oksidu (FeOOH) za ionsku jakost otopine, $I = 0,01 \text{ M}$, $m(\text{FeOOH}) = 0,1 \text{ g}$

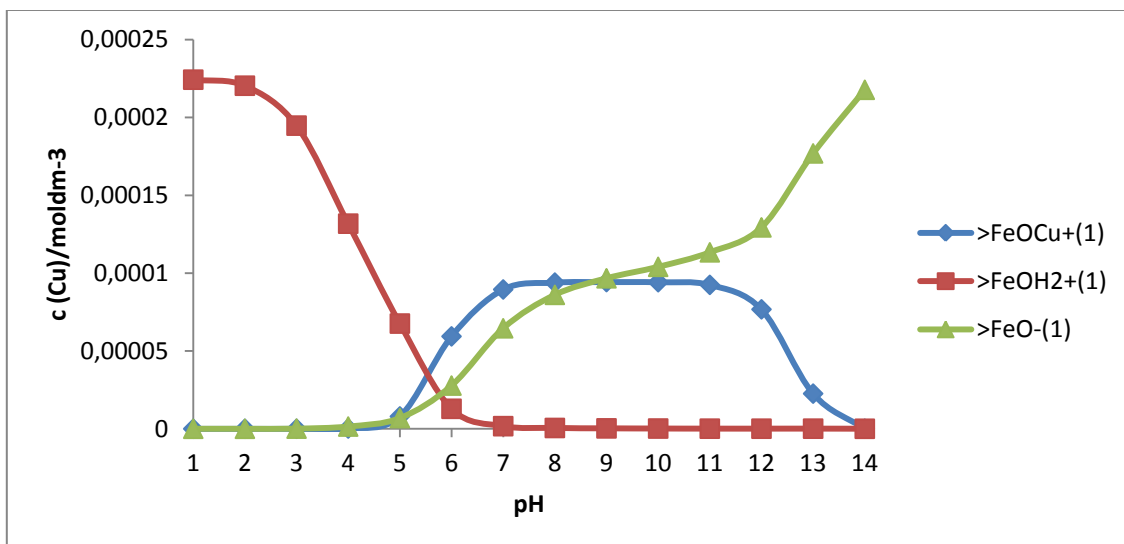
Na slici 7. prikazane su raspodjele površinskih vrsta olova za modele (DLM) u ovisnosti o pH-vrijednosti otopine.



Slika 7. Raspodjela olova na hidratiziranoj površini FeOOH prema modelu DLM,

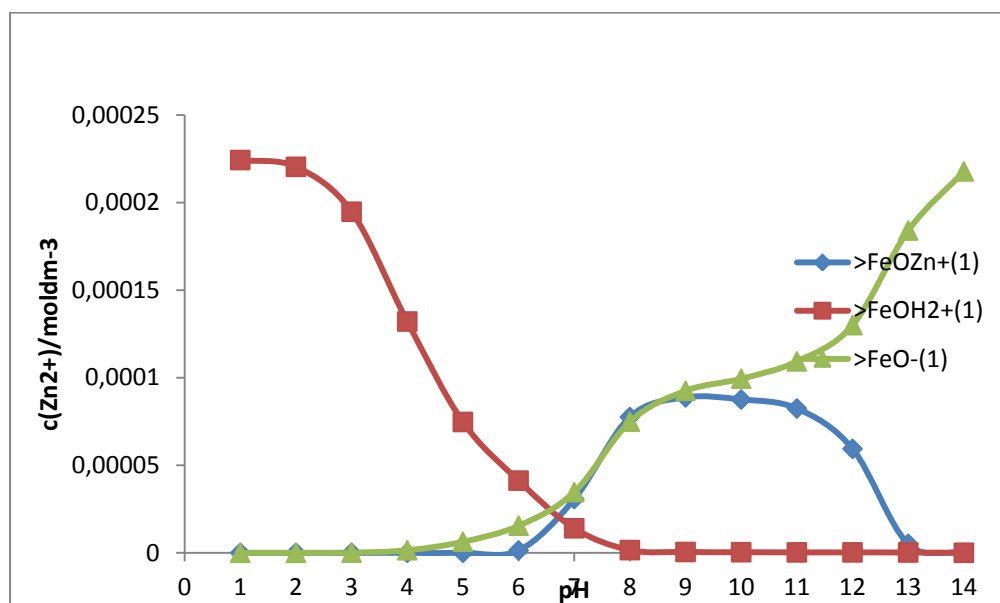
$$\gamma(\text{Pb}^{2+}) = 1 \cdot 10^{-4} \text{ mol dm}^{-3}, I = 0,01 \text{ M}, m(\text{FeOOH}) = 0,1 \text{ g}$$

Na slici 8. prikazane su raspodjela površinskih vrsta bakra za modele (DDL) u ovisnosti o pH-vrijednosti otopine.



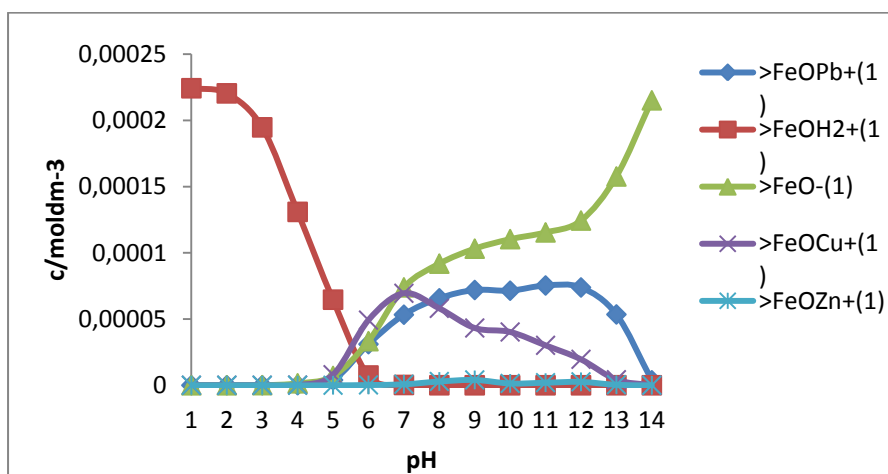
Slika 8. Raspodjela bakranahidratiziranoj površini FeOOH prema modelu DLM, $\gamma(\text{Cu}^{2+}) = 1 \cdot 10^{-4} \text{ mol dm}^{-3}$, $I = 0,01 \text{ M}$, $m(\text{FeOOH}) = 0,1 \text{ g}$

Na slici 9. prikazane su raspodjele površinskih vrsta cinka za model DLM u ovisnosti o pH-vrijednosti otopine.



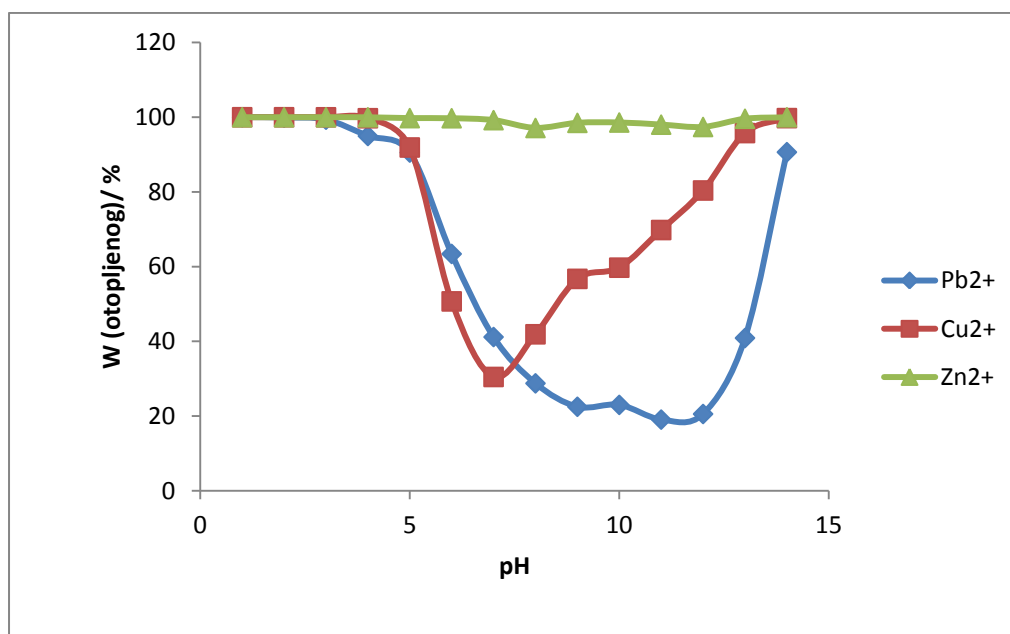
Slika 9. Raspodjela cinka hidratiziranoj površini FeOOH prema modelu DLM, $\gamma(\text{Zn}^{2+}) = 1 \cdot 10^{-4} \text{ mol dm}^{-3}$, $I = 0,01 \text{ M}$, $m(\text{FeOOH}) = 0,1 \text{ g}$ DLM

Na slici 10. prikazane su raspodjele površinskih vrsta olova, bakra i cinka za model DLM u ovisnosti o pH-vrijednosti otopineu mješovitom sustavu.



Slika 10. Raspodjela vrsta olova, bakra i cinka na hidratiziranoj površini FeOOH prema modelu DLM, $\gamma(\text{Me}^{2+}) = 1 \cdot 10^{-4} \text{ mol dm}^{-3}$, $I = 0,01 \text{ M}$, $m(\text{FeOOH}) = 0,1 \text{ g}$

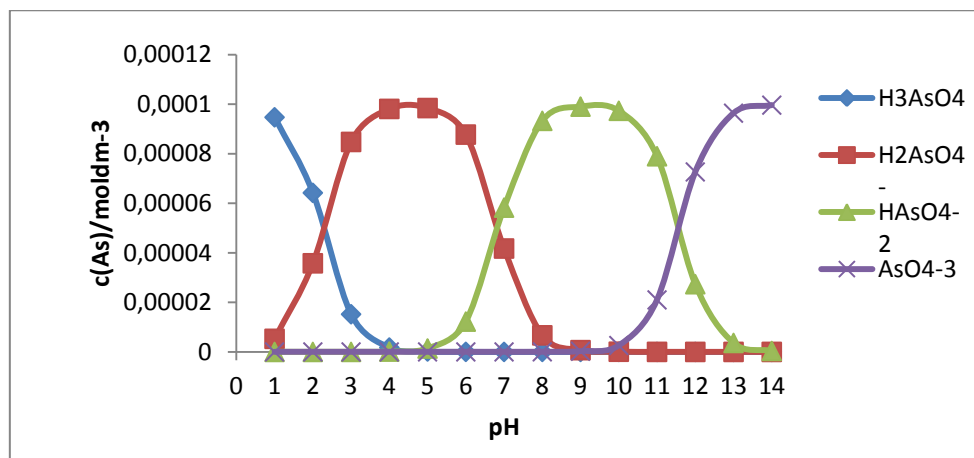
Na slici 11. Prikazan je udio otopljenih metala koji se nalaze u sustavu u kojem je prisutan i getitFeOOH te se međusobno natječu za površinski aktivna mjesta.



Slika 11. Udio otopljenog olova, bakra i cinka u prisustvu FeOOH prema modelu DLM, $\gamma(\text{Me}^{2+}) = 1 \cdot 10^{-4} \text{ mol dm}^{-3}$, $I = 0,01 \text{ M}$, $m(\text{FeOOH}) = 0,1 \text{ g}$

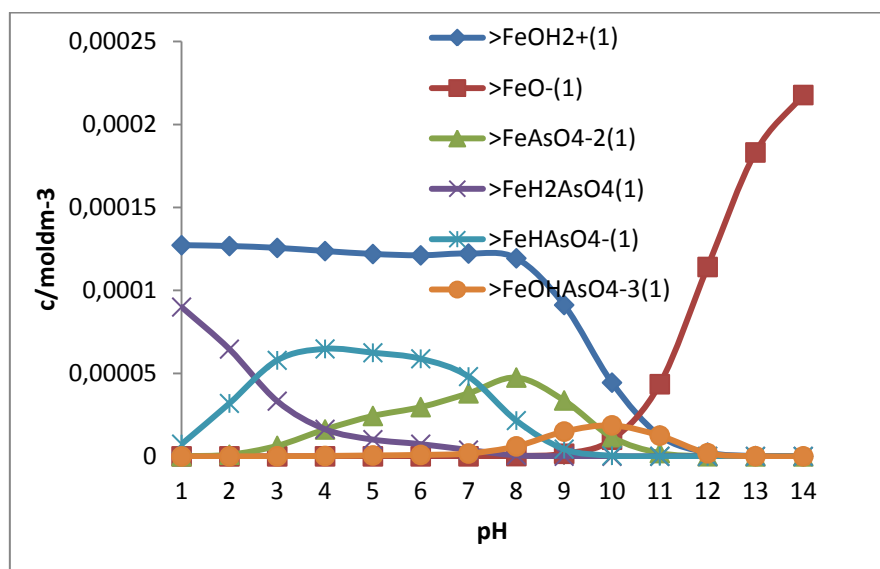
5.3 Predviđanje vrsta kompjuterskim modeliranjem za arsen na getit

Na slici 12. prikazana je raspodjela vrsta arsenata u vodenoj otopini bez prisustva čvrste površine.



Slika 12. Raspodjela vrsta arsenata za čistu vodenu otopinu za $c(\text{AsO}_4^{3-}) = 1 \cdot 10^{-4} \text{ mol dm}^{-3}$

Na slici 13. prikazana je raspodjela površinskih kompleksa arsena nastalih adsorpcijom na FeOOH za model DLM.



Slika 13. Raspodjela površinski kompleksa arsena na FeOOH, $c(\text{AsO}_4^{3-}) = 1 \cdot 10^{-4} \text{ mol dm}^{-3}$

$I = 0,01 \text{ M}$, $m(\text{FeOOH}) = 0,1 \text{ g}$ prema DLM modelu

6. RASPRAVA

Matematičko modeliranje je postupak opisivanja realnog sustava matematičkim jednadžbama s ciljem razvoja i uporabe matematičkog modela za kasnije analize, projektiranja i optimiranja sustava za koji je model izrađen. Matematički model opisuje sustav pomoću skupova varijabli i jednadžbi, koje opisuju odnose među varijablama, a u Općem dijelu ovoga rada dan je kratak teoretski pregled koji uključuje reakcije i varijable kojim se služe geokemičari u procjeni stanja okoliša na granicama faza. Predviđanje stanja u realnom sustavu modeliranjem, omogućuje brz uvid u zadani ravnotežni sustav, a temelji se na velikom broju eksperimentalnih podataka. Također, omogućuje brzu promjenu uvjeta različitim pretpostavkama pri čemu se ulazni parametri mogu mijenjati i različitim kombiniranjem tih parametara dobiju se novi rezultati modela iz kojih se može procijeniti buduće stanje zadanog okolišnog sustava. Modeliranju se pristupa tako da se nakon postavljanja problema u program unesu ulazni parametri: ukupne koncentracije, ionska jakost otopine i temperatura. Program ponudi mogućnosti izlaznih vrsta, a osobnim odabirom ili željenom selekcijom dobiju se izlazni parametri prikazani u Prilogu 1. Iz dobivenih vrijednosti na izlazu odabiru se željene vrijednosti rezultat modeliranja koji se automatski prenose u programski paket Excell i grafički se prikazuju. Princip elektroneutralnosti i bilanca protona računalno računa za svaku pojedinu vrijednost pH i može se dobiti točan uvid pregledom rezultata.

U ovom radu modeliranju se pristupilo postavljanjem jednostavnih ravnotežnih problema u vodenoj otopini te ravnoteži koja se javlja na graničnoj površini otopina metal/FeOOH.

6.1 Kompjutersko modeliranjem za sustav Al-H₂O i Al-H₂O-sulfati

U Općem dijelu (poglavlja 4.1.1 i 4.1.2) dane su jednadžbe kojima se opisuje stanje u čistoj vodenoj otopini aluminijske soli (106 – 109) i istoj toj otopini uz prisustvo sulfata (121-123). Sa slike 4. vidljiv je udio hidroksokompleksnih vrsta aluminijske soli u području vrijednosti pH od 1 do 14 koji su brojni i javljaju se kao posljedica amfoternosti aluminijske soli. U kiselom prevladava Al^{3+} koji se prema lužnatom smanjuje, a istovremeno raste $\text{Al}(\text{OH})_4^-$ koji nakon $\text{pH} = 8$ prevladava. U kiselom području kod vrijednosti $\text{pH} = 5$ prevladava AlOH^{2+} , a prema neutralnom raste $\text{Al}(\text{OH})_2^+$ i kod $\text{pH} = 6$ doseže svoju maksimalnu vrijednost te u neutralnom potpuno pada. Od prisutnih vrsta sa oko 10 % javlja se $\text{Al}_3(\text{OH})_4^{5+}$ te sa oko 5 % $\text{Al}_2(\text{OH})_2^{4+}$. Dodatkom sulfata dolazi do nastanka novih kompleksnih vrsta jer sulfati kao SO_4^{2-} stvaraju nove kompleksne vrste i ukupna bilanca masa sada se mijenja i dana je jednadžbom (127) u poglavlju 4.1.2. Sulfati stvaraju dvije kompleksne vrste aluminijem: AlSO_4^+ i $\text{Al}(\text{SO}_4)_2^-$. Sa slike 5. je vidljivo da kod vrijednosti $\text{pH} = 2$ nastaje AlSO_4^+ vrsta koja je dominantna u području vrijednosti pH od 2 do 5, a kod $\text{pH} = 6$ potpuno se gubi, a njen udio je samo 10 %. Dodatak sulfata u sustav utječe na pomicanje ravnoteže te je vidljiv smanjen udio slobodnog Al^{3+} . Udio vrste zanemarivo je mali i na grafičkom prikazu nije vidljiv. U području vrijednosti pH većoj od 6 prisutan je samo slobodni sulfatni anion. $(\text{SO}_4)^{2-}$. Također, s grafa je vidljivo da dodatak sulfata ne utječe na pomak ravnoteže ostalih hidroksokompleksa aluminijske soli u području vrijednosti pH 5 i 6. Daljnjim modeliranjem bile bi moguće promjene početnih koncentracija Al^{3+} i $(\text{SO}_4)^{2-}$ te bi se dobio uvid u promjenu ravnoteže povećanjem ili smanjenjem koncentracija.

6.2 Kompjutersko modeliranje adsorpcije olova, bakra i cinka na FeOOH

U daljem radu pristupilo se modeliranju **adsorpcije olova, bakra i cinka na getiti (FeOOH)**. **Getit je oksid** željeza i najčešći zajednički sastojak tla, a hidratizirani željezov(III) oksid (FeOOH) je najčešći predstavnik ovih oksida. FeOOH posjeduje visok kapacitet adsorpcije zbog svoje velike specifične površine te predstavlja dominantan adsorbent u okolišu te time ima ključnu ulogu u kontroli pokretljivosti vrsta. Vrlo lako i u kratkom vremenskom periodu može se sintetizirati u laboratoriju te je opsežno proučavan kao model za ostale okside minerala u tlu. U ovom radu, također, je korišten kao model koji predstavlja čvrstu površinu odnosno adsorbent jer se baze podataka koje se nalaze u programskom paketu VisualMinteqa temeljene na ravnotežnim reakcijama FeOOH.

Prije početka samog modeliranja specifične adsorpcije definirana je adsorpcijska površina i raspodjela vrsta u ovisnosti o vrijednosti pH i prikazana je na slici 6. Na temelju grafičkog prikaza može se zaključiti da je površina hidratiziranog željezovog oksida, FeOOH, većinom neutralna u području pH od 6 do 10, dok u jako kiselim i jako bazičnim uvjetima površina je nabijena i u tim područjima je moguće odvijanje procesa adsorpcije. Sa slike je vidljivo da se krivulje nabijenih površina $\equiv\text{FeO}^-$ i $\equiv\text{FeOH}^+$ uvijek sijeku u istoj točki kod vrijednosti pH od 8,1 koja je poznata kao *točka nultog naboja* (pH_{NN}). Točka nultog naboja (pH_{NN}) karakteristična je za svaki pojedini mineral te se za getit slaže sa literaturnim podacima od 8,1. Također, je vidljivo da koncentracija pozitivno nabijene površine $\equiv\text{FeOH}^+$ sa povećanjem pH pada, dok istovremeno koncentracija negativno nabijene površine raste, $\equiv\text{FeO}^-$. Zaključuje se da je površina u kiselom nabijena i na nju mogu adsorbirati anionske vrste, dok je u lužnatom negativna i adsorbiraju kationske vrste.

Olovo u oksidacijskom stanju (II) najčešći je i najreaktivniji oblik olova koji stvara mononuklearne i polinuklearne okside i hidrokside koji su u širem području pH najstabilniji oblici olovate je kao takav odabran u istraživanju adsorpcije na površinu. Na slici 7. prikazana je raspodjela vrsta za sustav $\text{Pb}^{2+}/\text{FeOOH}$ prema modelu DLM iako su istraženi i modeli CCM i TLM. Međutim, modeli CCM i TLM nisu predviđali egzaktne kompleksne vrste te se kao najpovoljniji odabrao DLM. Olovo adsorbira na površini FeOOH kao jedna vrsta $\equiv\text{FeOPb}^+$ u području vrijednosti pH od 6 do 12. Rezultat model ukazuje da bi se u blago kiselim uvjetima olovo moglo otapati što bi nepovoljno utjecalo na okoliš jer bi se procjeđivalo u podzemne vodotokove. Nepovoljna okolnost je već i sama činjenica da je pH kišnice ispod 7.

Na slici 8. prikazana je raspodjela vrsta za sustav $\text{Cu}^{2+}/\text{FeOOH}$ prema modelu DLM. Bakar, također, adsorbira kao jedna površinska vrsta jedna vrsta $\equiv\text{FeOCu}^+$. Sa slike je vidljivo da je njegovo ponašanje vrlo slično olovu. Dobro adsorbira u neutralnom i lužnatom do pH 12, a u izuzetno kiselim i baznim ($\text{pH} > 12$) je potpuno otopljen. Na slici 9. prikazana je raspodjela vrsta za sustav $\text{Zn}^{2+}/\text{FeOOH}$ prema modelu DLM i vidljivo je da se cink ponaša slično kao bakar i olovo za iste početne koncentracije, a također, adsorbira kao jedna površinska vrsta $\equiv\text{FeOZn}^+$. Prema modelu DLM svi nastali površinski kompleksi su unutarnje sferni monodentatni. Međutim, u sustavu u kojem su prisutna sva tri metala istovremeno s istom početnom koncentracijom, dolazi do kompetencije za aktivna površinska mjesta. Raspodjela površinskih vrsta dana za takav sustav prikazana je na slici 10. Sa slike je vidljivo da najveći afinitet prema površini u širem području vrijednosti pH ima Pb^{2+} , a zatim Cu^{2+} . Cink ne

pokazuje prisustvo površinskih kompleksa već je u cijelom području pH otopljen. Na slici 11. prikazan je udio otopljenog olova, bakra i cinka u ovisnosti o pH iz čega se vidi postotni udio te je vidljivo da je cink 99,9 % otopljen. Bakar je 50 % otopljen u području pH vrijednosti 6, a u neutralnom samo 20 % što je povoljno za stanje okoliša. Porastom pH vrijednosti udio otopljenog bakra raste i iznad vrijednosti 12 potpuno je otopljen. Olovo je otopljeno 40 % u kod pH = 7, a kod pH = 8 samo 20 %. U lužnatom za pH od 9 do 13 olovo je stabilno jer je 80 % adsorbirano kao površinski kompleks, a samo 20 % otopljeno.

Poznavajući vrijednosti koje su definirane kao maksimalno dopuštene koncentracije (MDK) toksičnih tvari za ljudsko zdravlje mogu se modeliranjem unijeti veće tako se brzo simulacijom okolišnih uvjeta dobije uvid u ravnotežni sustav.

6. 3 Predviđanje vrsta kompjuterskim modeliranjem za arsen na getit

Kao primjer kompjuterske simulacije za anione odabran je arsen kao arsenat koji je u vodenoj otopini prisutan kao arsenatna kiselina i disocira u tri stupnja, a reakcije i ravnotežne konstante prikazane su u poglavlju 4.3. Na slici 12. prikazan je dijagram raspodjele za arsenatnu kiselinu iskazan preko njenih ravnotežnih koncentracija za zadanu početnu koncentraciju arsenata $c(\text{AsO}_4^{3-}) = 1 \cdot 10^{-4} \text{ mol dm}^{-3}$. Arsenat u vodenoj otopini disocira na oksoanione: H_2AsO_4^- , HAsO_4^{2-} i AsO_4^{3-} . Ti oksoanioni pokazuju snažnu privlačnost prema većini metalnih oksida i hidroksida te oblikuju površinske komplekse. Općenito, oksoanioni imaju povećanu adsorpciju s opadajućim pH ili adsorpciju maksimalnu oko pKa konjugirane baze oksianiona. Specifična adsorpcije arsenata istražena je za tri različita površinska modela (DLM, CCM i TLM), ali CCM i TLM nisu dali egzaktna rješenja i kao najpovoljniji je odabran DLM. Na slici 13. prikazana je raspodjela površinskih kompleksa arsena na FeOOH prema DLM modelu. Sa slike je vidljivo da arsenat adsorbira na površinu stvarajući četiri kompleksne vrste $\equiv\text{FeAsO}_4^{2-}$, $\equiv\text{FeH}_2\text{AsO}_4$, $\equiv\text{FeHAsO}_4^-$ i $\equiv\text{FeOHAsO}_4^{3-}$ čije odgovarajuće konstante su dane u poglavlju 4.3. Sa slike 13. je vidljivo da je dominantna vrsta $\equiv\text{FeH}_2\text{AsO}_4$ u kiselom području do pH = 2 nakon čega prevladava vrsta $\equiv\text{FeHAsO}_4^-$ u širokom području pH od 3 do 8. Vrsta $\equiv\text{FeAsO}_4^{2-}$ javlja se u području pH od 4 do 9 sa maksimalnom koncentracijom u blago lužnatom kod pH 8. Vidljivo je da je zastupljenost pozitivno nabijenih površinskih mjesta $\equiv\text{FeOH}_2^+$ manja od negativne nabijene površine $\equiv\text{FeO}^-$ jer su mjesta zauzeta površinskim kompleksima. Njihovo sjecište predstavlja točku nultog naboja koja je u odnosu za čisti FeOOH ($\text{pH}_{\text{NN}} = 8,1$) pomaknuta prema lužnatom kod pH vrijednosti

11,5. Model DLM pretpostavlja da su svi nastali površinski kompleksi unutarnje sferni monodentatni. U modelu DLM prisutne su dvije ravnine u graničnom području: površinska ravnina za adsorpciju H^+ , OH^- iona i ostalih adsorbiranih vrsta te ravnina difuznog sloja koja predstavlja graničnu udaljenost zbližavanja suprotnih iona odnosno pristupa protuiona. Model može izračunati i naboj na svakoj ravnini, ali rezultati nisu prikazani jer prelaze zahtjeve ovoga rada. U DLM modelu pozadinski elektrolit ne stvara površinske kompleks.

7. ZAKLJUČCI

Kompjuterskim modeliranjem opisani su matematičkim jednadžbama uvjeti pretpostavljenog realnog sustava s ciljem predviđanja ravnotežnog stanja koje se zbiva u okolišu.

Kompjuterskim modeliranjem geokemijski ravnotežni modeli mogu u vrlo kratkom vremenu dobro predvidjeti kemijske vrste u definiranom ravnotežnom sustavu, ali ne mogu predvidjeti vremenski tijek zbivanja odnosno kinetiku kemijskih reakcija.

Kompjutersko modeliranje omogućuje brzu promjenu ulaznih parametara kako bi se dobio uvid u promjene u ravnotežnom sustavu.

Modeliranjem su pretpostavljeni:

- a) ravnotežni homogeni sustav tekuće/tekuće: $\text{Al-H}_2\text{O}$ i $\text{Al-H}_2\text{O}$ -sulfati
- b) ravnotežni heterogeni sustav tekuće/ čvrsto: $\text{Pb-Cu-Zn} / \text{FeOOH}$
- c) ravnotežni heterogeni sustav tekuće/ čvrsto: As / FeOOH

Modeliranje predviđa pomak ravnoteže homogenog sustava $\text{Al-H}_2\text{O}$ uz dodatak sulfata.

Model dvostrukog sloja (DLM) najbolje opisuje mehanizam površinskog kompleksiranja Pb^{2+} , Cu^{2+} i Zn^{2+} , te adsorpciju arsena na FeOOH .

Površinski kompleksi koji pri tome nastaju su monodentatni unutarnje sferni.

8. LITERATURA

1. Cornelis, R. i suradnici. (1999) Introduction to the EU-network on trace element speciation: preparing for the 21st century. *Fresenius' J. Anal. Chem.*, **363**, 435–438.
2. Michalke, B. and Schramel, P. (1999a) Proceedings of the 1st International Conference on trace element speciation in biomedical, nutritional and environmental sciences. *Fresenius' J. Anal. Chem.*, **363**, 605.
3. L. Furač, Karakterizacija i svojstva arsena u podzemnim vodama, Disertacija, Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije Zagreb, 2005.
4. Michalke, B. and Schramel, P. (1999a) Proceedings of the 1st International Conference on trace element speciation in biomedical, nutritional and environmental sciences. *Fresenius' J. Anal. Chem.*, **363**, 605.
5. Mattigod, S.V. and Sposito, G. (1979) *GEOCHEM: A Computer Program for the Calculation of Chemical Equilibria in Soil Solutions and Other Water Systems*. Department of Soils and Environmental Sciences, University of California, Riverside, CA.
6. Sposito, G. and Coves, J. (1988) *SOILCHEM: A Computer Program for the Calculation of Chemical Speciation in Soils*. The Kearny Foundation of Soil Science, University of California, CA.
7. Papelis, C., Hayes, K.F. and Leckie, J.O. (1988) *HYDRAQL: A Programme for the Computation of Chemical Equilibrium Composition of Aqueous Batch Systems Including Surface Complexation Modelling of Ion Adsorption at the Oxide/Solution Interface* (Technical Report 306). Department of Civil Engineering, Stanford University, CA.
8. Keizer, M.G. (1991) *ECOSAT: A Computer Program for the Calculation of Speciation in Soil–Water Systems*. Department of Soil Science and Plant Nutrition, Agricultural University, Wageningen, The Netherlands
9. Allison, J.D., Brown, D.S. and Novo-gradac, K.J. (1991) MINTEQA2/PRODEFA2, A Geochemical Assessment Model for Environmental Systems (EPA/600/3-91/021). US Environmental Protection Agency, Athens, GA.
10. Stumm, W. and Morgan, J.J. (1981) *Aquatic Chemistry*. John Wiley and Sons, New York.
11. Pankow, J.R. (1991) *Aquatic Chemistry Concepts*. Lewis Publishers, Chelsea, MI.

12. Ohman, L.-O. and Sjöberg, S. (1988) Thermodynamic calculations with special reference to the aqueous aluminium system. In *Metal Speciation: Theory, Analysis and Application* (eds Kramer, J.R. and Allen, H.E.). Lewis Publishers, Chelsea, MI, pp. 1–40.
13. Sjöberg, S. and Ohman, L.-O. (1985) Equilibrium and structural studies of silicon (IV) and aluminium (III) in aqueous solution. Part 13. A potentiometric and ²⁷Al nuclear magnetic resonance study of speciation and equilibria in the aluminium(III)–oxalic acid–hydroxide system. *J. Chem. Soc. Dalton Trans.*, **12**, 2665–2669.
14. Turner, D.R., Whitefield, M. and Dickson, A.G. (1981) The equilibrium speciation of dissolved components in fresh and seawater at 25°C and 1 atm pressure. *Geochim. Cosmochim. Acta*, **45**, 855–881.
15. Nordstrom, D.K. and May, H.M. (1989) Aqueous equilibrium data for mononuclear aluminium species. In *The Environmental Chemistry of Aluminum* (ed. Sposito, G.), Chapter 2. CRC Press, Boca Raton, FL, pp. 29–53.
16. Lindsay, W.L. (1979) *Chemical Equilibrium in Soils*. John Wiley and Sons, New York.
17. Morel, F.F.M. (1983) *Principles of Aquatic Chemistry*. John Wiley and Sons, New York.
18. W. Stumm, R. Kummert, L. Sigg, A Ligand Exchange Model for the Adsorption of Inorganic and Organic Ligands at Hydrous Oxide Interface, *Croat. Chem Acta*, **53** (1980) 291-312.
19. D. A. Dzombak, F. M. M. Morel, Surface Complexation Modelling, J. Wiley and Sons, New York, 1990
20. W. Stumm, *Chemistry of the Solid-Water Interface: Processes at the Mineral Water and Particle-Water Interface in Natural Systems*, John Wiley and Sons, New York, 1992.
21. S. Goldberg, In: P.M. Huang, N. Sassi, J. Buffle (ed.), *Structure and Surface Reactions of Soil Particles*, John Wiley and Sons, New York, 1998.
22. J. C. Westall, H. Hohl, A Comparison of Electrostatic Model for the Oxide/Solution Interface, *Advan. Colloid Interface Sci.*, **12** (1980) 265-294.
23. P. W. Schindler, P. Liechti, J. C. Westall, Adsorption of Copper, Cadmium and Lead from Aqueous Solutions to the Kaolinite-Water Interface, *Netherlands J. Agric. Sci.*, **35** (1987) 219-229.

24. J. A. Davis, R. O. James, J. O. Leicke, Surface Ionization and Complexation at the Oxide/Water Interface – I: Computation of Electrical double Layer Properties in Simple Electrolytes, *J. Colloid Interface Sci.*, **63** (1978) 480 - 499.
25. Lenoble, V., Omanović, D., Garnier, C., Mounier, S., Donlagić, N., Le Poupon, C., Pižeta, I., *Distribution and chemical speciation of arsenic and heavy metals in highly contaminated waters used for health care purposes (Srebrenica, Bosnia and Herzegovina)*. Science of The Total Environment, **443** (2013) 420-428.
26. Wu, Y., Zhou, S., Chen, D., Zhao, R., Li, H., Lin, Y., *Transformation of metals speciation in a combined landfill leachate treatment*. Science of The Total Environment, **409**(9) (2011) 1613-1620.
27. Gustafsson J. P., Dässon E., Bäckström M., *Towards a consistent geochemical model for prediction of uranium(VI) removal from groundwater by ferrihydrite*, Applied Geochemistry 24 (2009) 454–462.
28. Bonten, L.T.C., Groenenberg, J.E., Meesenburg, H., de Vries, W., *Using advanced surface complexation models for modelling soil chemistry under forests: Solling forest, Germany*. Environmental Pollution, **159**(10) (2011) 2831-2839.
29. Renforth, P., Mayes, W.M., Jarvis, A.P., Burke, I.T., Manning, D.A.C., Gruiz, K., *Contaminant mobility and carbon sequestration downstream of the Ajka (Hungary) red mud spill: The effects of gypsum dosing*. Science of The Total Environment, **421,422** (2011) 253-259.
30. Zhang H., Pin-JingHe P., Shao L.M, Li X.J., *Leaching behavior of heavy metals from municipal solid waste incineration bottom ash and its geochemical modeling*, Journal of Material Cycles and Waste Management, **10** (2008), 7-13.
31. Merdy P., Gharbi L. T., Lucas Y., *Pb, Cu and Cr interactions with soil: Sorption experiments and modelling*, Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects **347** (2009) 192–199.
32. Visual Minteq, 2002. Free Version, Version 2.11. KTH, Department of land and water resources Engineering (www.lwr.kth.se/English/OurSoftware/vminteq/, Sweden, 2002).

PRILOZI

Prilog 1. Naslovna stranica s ulaznim podacima.

The screenshot shows the Visual MINTEQ main menu. At the top is a menu bar with options: File, Parameters, Solid phases and excluded species, Adsorption, Gases, Redox, Multi-problem / Sweep, Database management, and Help. The main area has a yellow background with the 'Visual MINTEQ' logo in red. Below the logo is a landscape image of a rocky stream. To the left of the image are input fields for pH (set to 1.000) and Ionic strength (set to 0.01). To the right are fields for Concentration unit (Micromolal), Temperature (25 deg C), and Activity (Davies). Below the image is an 'Add components' section with a table for adding species. The table has columns for Component name, Total concentration, and Fixed activity. A dropdown menu shows 'Al+3' and a text box contains '50'. There are buttons for 'Add to list', 'View / edit list', 'Reset', 'Add SOM', 'Run MINTEQ', and 'View output files'.

Visual MINTEQ

pH Fixed at... 1.000

Ionic strength Fixed at... To be calculated 0.01

Concentration unit Micromolal mg/l

Temperature 25 deg C

Activity Davies

Add components

Component name	Total concentration	Fixed activity
Al+3	50 mg/l	

Show organic components

Add SOM

Add to list

View / edit list

Reset

Run MINTEQ

View output files

Prilog 2. Odabir željenih podataka na izlazu

The screenshot shows the Multi-problem menu in Visual MINTEQ. It has a yellow background. At the top, there are checkboxes for 'Sweep: one parameter is varied', 'Titration / mixing with a titrant with defined composition', 'Simulate evaporation / concentration', and 'Multi-problem generator - add several problems to the same run'. Below these is a field for 'State the number of problems' set to 1. The 'Choose sweep component' section has radio buttons for pH, Eh (mV), pe, Fixed log activity / pressure, other species, and Total concentration, any component. The 'Start value' and 'Increment between values' are both set to 1. The 'Choose components / species for sweep output' section has a table with columns for 'Add comp. / species', 'Which type?', 'Present selection', and 'New selection'. The table lists various species and their concentrations. There are buttons for 'Add', 'Delete', 'Save and Back', and 'Cancel and Back'.

Multi-problem menu - Visual MINTEQ

☒ Sweep: one parameter is varied

☐ Titration / mixing with a titrant with defined composition

☐ Simulate evaporation / concentration

☐ Multi-problem generator - add several problems to the same run

State the number of problems 1

Choose sweep component

☒ pH

☐ Eh (mV)

☐ pe

☐ Fixed log activity / pressure, other species

☐ Total concentration, any component

Start value 1

Increment between values 1

Specify each value separately

Results for the pH / sweep component and for up to thirteen additional species can be shown on a separate page

Choose components / species for sweep output

Add comp. / species	Which type?	Present selection	New selection
	Concentration	pH	Delete
	Log Concentration	Al(OH)2+	Delete
	Activity	Al(OH)3 (aq)	Delete
	Log Activity	Al(OH)4-	Delete
	Total dissolved	Al(OH)2+4	Delete
	Total sorbed	Al(OH)4+5	Delete
		Al(OH)2	Delete
		Al+3	Delete
		Al(SO4)2-	Delete
		AlSO4+	Delete
		SO4-2	Delete

Save and Back

Cancel and Back

Prilog 3. Izlazni parametri za problem 1 koji je definiran za pH = 1.

Visual MINTEQ - Output

File Options

This is a sweep output file - Select Problem no. 1 No. of iterations 3

pH 1.000 Sum of cations (eq/kg) 1.1627E-01
 Ionic strength 1.00e-02 Sum of anions (eq/kg) 2.4460E-04
 Charge difference (%) 99.580127

Concentrations and activities of aqueous inorganic species (mol / l) [Print to Excel](#)

	Concentration	Activity	Log activity
Al(OH) ₂ ⁺	3.8950E-12	3.5124E-12	-11.454
Al(OH) ₃ (aq)	1.4023E-17	1.4056E-17	-16.852
Al(OH) ₄ ⁻	7.6384E-23	6.8880E-23	-22.162
Al(SO ₄) ₂ ⁻	9.0967E-08	8.2048E-08	-7.086
Al ⁺³	1.7591E-03	6.9361E-04	-3.159
Al ₂ (OH) ₂ ⁴⁺	5.0727E-12	9.6888E-13	-12.013
Al ₃ (OH) ₄ ⁵⁺	5.6886E-19	4.2885E-20	-19.368
AlOH ²⁺	1.0544E-07	6.9720E-08	-7.157
AlSO ₄ ⁺	9.3864E-05	8.4643E-05	-4.072
H ⁺	1.1089E-01	1.0000E-01	-1.000
HSO ₄ ⁻	1.9116E-04	1.7238E-04	-3.764
OH ⁻	1.1147E-13	1.0052E-13	-12.998
SO ₄ ²⁻	2.6675E-05	1.7639E-05	-4.754

[View species distribution](#) [Display saturation indices](#) [Equilibrated mass distribution](#) [Selected sweep results](#)

Execution time (s): 1.25 [Back to input menu](#)

Prilog 4. Indeksi zasićenja za minerale definiranog sustava

Saturation indices for minerals - Visual MINTEQ

Problem no. 1

Mineral	log IAP	Sat. Index (=log IAP - log Ks)	Stoichiometry and mineral components									
Al(OH) ₃ (am)	-0.161	-10.961	1	Al ⁺³	3	H ₂ O	-3	H ⁺				
Al(OH) ₃ (Soil)	-0.161	-8.451	1	Al ⁺³	3	H ₂ O	-3	H ⁺				
Al ₂ O ₃ (s)	-0.320	-19.972	2	Al ⁺³	3	H ₂ O	-6	H ⁺				
Al ₄ (OH) ₁₀ SO ₄ (s)	-7.397	-30.097	-10	H ⁺	4	Al ⁺³	1	SO ₄ ²⁻	10	H ₂ O		
AlOH ₂ SO ₄ (s)	-6.913	-3.683	-1	H ⁺	1	Al ⁺³	1	SO ₄ ²⁻	1	H ₂ O		
Boehmite	-0.160	-8.738	-3	H ⁺	1	Al ⁺³	2	H ₂ O				
Diaspore	-0.160	-7.033	-3	H ⁺	1	Al ⁺³	2	H ₂ O				
Gibbsite (C)	-0.161	-7.901	1	Al ⁺³	3	H ₂ O	-3	H ⁺				

Red text - oversaturation Blue text - undersaturation
 Green - apparent equilibrium

[Back to main output menu](#) [Print to Excel](#)

Prilog 5. Izlazni podaci raspodjele vrsta za pH od 1 do 14.

Visual MINTEQ - Selected sweep results

Problem no.	pH	Al(OH) ₂ ⁺ Concentration	Al(OH) ₃ (aq) Concentration	Al(OH) ₄ ⁻ Concentration	Al ₂ (OH) ₂ ²⁺ Concentration
1	1.000	3.8950E-12	1.4023E-17	7.6384E-23	5.0727E-12
2	2.000	3.6474E-10	1.3132E-14	7.1528E-19	4.4482E-10
3	3.000	3.5642E-08	1.2832E-11	6.9896E-15	4.2476E-08
4	4.000	3.3578E-06	1.2089E-08	6.5847E-11	3.7698E-06
5	5.000	1.2445E-04	4.4804E-06	2.4404E-07	5.1781E-05
6	6.000	6.1275E-04	2.2061E-04	1.2016E-04	1.2554E-05
7	7.000	7.6452E-05	2.7525E-04	1.4993E-03	1.9543E-09
8	8.000	9.2746E-07	3.3391E-05	1.8188E-03	2.8761E-15
9	9.000	9.4322E-09	3.3959E-06	1.8497E-03	2.9747E-21
10	10.000	9.4479E-11	3.4015E-07	1.8528E-03	2.9846E-27
11	11.000	9.4494E-13	3.4021E-08	1.8531E-03	2.9856E-33
12	12.000	9.4496E-15	3.4021E-09	1.8531E-03	2.9857E-39
13	13.000	9.4496E-17	3.4021E-10	1.8531E-03	2.9857E-45
14	14.000	9.4496E-19	3.4021E-11	1.8531E-03	2.9857E-51

☐ Include last column when printing to Excel

Main output menu Print to Excel

ŽIVOTOPIS

Rođena sam 2. 11. 1992. godine u Rijeci. Završila sam osnovnu školu Antuna Gustava Matoša u Novalji te potom nastavila školovanje u općoj gimnaziji Bartula Kašića u Pagu. Srednju školu završila sam 2011. godine. Iste godine upisala sam sveučilišni preddiplomski studij Ekoinženjerstva na Fakultetu kemijskog inženjerstva i tehnologije. Završni rad izradila sam na Zavodu za opću i anorgansku kemiju pod vodstvom dr .sc. Lidije Furač.