

# Uklanjanje olova iz vodene otopine na različitim bisorbensima - utjecaj omjera kruto/tekuće

---

Vrdoljak, Lucija

Master's thesis / Diplomski rad

2022

*Degree Grantor / Ustanova koja je dodijelila akademski / stručni stupanj:* **University of Split, Faculty of Chemistry and Technology / Sveučilište u Splitu, Kemijsko-tehnološki fakultet**

*Permanent link / Trajna poveznica:* <https://urn.nsk.hr/urn:nbn:hr:167:746807>

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

*Download date / Datum preuzimanja:* **2025-02-20**

*Repository / Repozitorij:*

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



**SVEUČILIŠTE U SPLITU  
KEMIJSKO-TEHNOLOŠKI FAKULTET**

**UKLANJANJE OLOVA IZ VODENE OTOPINE NA  
RAZLIČITIM BIOSORBENSIMA - UTJECAJ  
OMJERA KRUTO/TEKUĆE**

**DIPLOMSKI RAD**

**LUCIJA VRDOLJAK**

**Matični broj: 27**

**Split, listopad 2022.**



**SVEUČILIŠTE U SPLITU**  
**KEMIJSKO-TEHNOLOŠKI FAKULTET**  
**DIPLOMSKI STUDIJ PREHRAMBENE TEHNOLOGIJE**

**UKLANJANJE OLOVA IZ VODENE OTOPINE NA**  
**RAZLIČITIM BIOSORBENSIMA - UTJECAJ**  
**OMJERA KRUTO/TEKUĆE**

**DIPLOMSKI RAD**

**LUCIJA VRDOLJAK**

**Matični broj: 27**

**Split, listopad 2022.**

**UNIVERSITY OF SPLIT**  
**FACULTY OF CHEMISTRY AND TECHNOLOGY**  
**GRADUATE STUDY OF FOOD TECHNOLOGY**

**REMOVAL OF LEAD FROM THE AQUEOUS SOLUTION**  
**ON DIFFERENT BIOSORBENTS - THE IMPACT OF THE**  
**SOLID/LIQUID RATIO**

**DIPLOMA THESIS**

**LUCIJA VRDOLJAK**

**Parent number: 27**

**Split, October 2022**

Sveučilište u Splitu  
Kemijsko-tehnološki fakultet u Splitu  
Diplomski studij prehrambene tehnologije

**Znanstveno područje:** Tehničke znanosti

**Znanstveno polje:** Kemijsko inženjerstvo

**Tema rada** je prihvaćen na 25. sjednici vijeća Kemijsko-tehnološkog fakulteta u Splitu od 18. ožujka 2022.

**Mentor:** Doc. dr. sc. Ivona Nuić

## UKLANJANJE OLOVA IZ VODENE OTOPINE NA RAZLIČITIM BIOSORBENSIMA - UTJECAJ OMJERA KRUTO/TEKUĆE

**Lucija Vrdoljak: 27**

**Sažetak:** Mnogi vodni sustavi su pod stresom uslijed prekomjernog iscrpljivanja, ali i onečišćenja iz antropogenih djelatnosti, posebice toksičnim teškim metalima. U svrhu zaštite i očuvanja voda u prirodi, a time i opstanka ljudi na Zemlji, potrebno je razviti učinkovitu, ali i ekološki i ekonomski prihvatljivu metodu uklanjanja teških metala iz voda. U ovome radu ispitana je učinkovitost čvrstog otpada/nusproizvoda (koštice maslina, pelet od komine maslina, ostaci hridinskog ježinca, koštice trešanja i koštice višanja) iz lokalnih pogona za preradu i proizvodnju hrane u uklanjanju teškog metala olova ( $c_0(\text{Pb}) = 2,959 \text{ mmol/L}$ , tj.  $613 \text{ mg/L}$ ) iz vodene otopine šaržnim postupkom pri različitim omjerima kruto/tekuće ( $S/L = 0,25/50 - 2,50/50$ ). Najveći kapacitet i najveću učinkovitost uklanjanja olova pokazale su koštice višanja, na kojima je pri najvećem  $S/L$  omjeru olovo uklonjeno s učinkovitošću od 90,9%. Pri tome je zaostala koncentracija olova iznosila  $55,5 \text{ mg/L}$ , što je prema pravilnicima iznad propisanih vrijednosti u obrađenim otpadnim vodama ( $0,5 \text{ mg/L}$ ) i u vodi za ljudsku potrošnju ( $10 \text{ } \mu\text{g/L}$ ). Buduća istraživanja trebala bi usmjeriti na što bolju iskoristivost biosorbenasa u višestupanjskoj obradi vode kako bi se količina opasnog čvrstog otpada svela na minimum, a koncentracija olova smanjila na dopuštene vrijednosti. Uklanjanje olova iz otpadnih voda na biosorbensima moglo bi smanjiti ukupne troškove obrade vode te pridonijeti konceptu održivog razvoja.

**Ključne riječi:** biosorbensi, sorpcija, olovo, obrada otpadnih voda

**Rad sadrži:** 44 stranice, 5 tablica, 20 slika, 58 literaturnih referenci

**Jezik izvornika:** hrvatski

**Sastav Povjerenstva za obranu:**

1. Doc. dr. sc. Marin Ugrina - predsjednik
2. Doc. dr. sc. Mario Nikola Mužek - član
3. Doc. dr. sc. Ivona Nuić - član, mentor

**Datum obrane:** 31. listopada 2022.

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

## BASIC DOCUMENTATION CARD

DIPLOMA THESIS

University of Split  
Faculty of Chemistry and Technology in Split  
Graduate Study of Food Technology

**Scientific area:** Technical Sciences

**Scientific field:** Chemical Engineering

**Thesis subject** was approved by Faculty Council of Faculty of Chemistry and Technology, session N<sub>o</sub> 25 on March 18<sup>th</sup> 2022

**Mentor:** PhD Ivona Nuić, Assistant Professor

### REMOVAL OF LEAD FROM THE AQUEOUS SOLUTION ON DIFFERENT BIOSORBENTS - THE IMPACT OF THE SOLID/LIQUID RATIO

**Lucija Vrdoljak: 27**

**Abstract:** Many water systems are under stress due to excessive depletion, but also pollution from anthropogenic activities, especially by toxic heavy metals. In order to protect and preserve water in nature, and thus the survival of people on Earth, it is necessary to develop an efficient, but also ecologically and economically acceptable method of heavy metals removal from water. In this diploma thesis, the effectiveness of solid waste/by-products (olive pits, olive pomace pellets, residues of sea urchins, cherry pits and sour cherry pits) from local plants for processing and food production for removal of lead from an aqueous solution ( $c_0(\text{Pb}) = 2.959 \text{ mmol/L}$ , i.e.  $613 \text{ mg/L}$ ) by a batch process at different solid/liquid ratios ( $S/L = 0.25/50 - 2.50/50$ ) was investigated. The highest capacity and removal efficiency were obtained at sour cherry pits, where at the highest  $S/L = 2.50/50$  the lead was removed with efficiency of 90.9%. At the same time, the residual lead concentration was  $55.5 \text{ mg/L}$ , which is above prescribed values by Croatian laws ( $0.5 \text{ mg/L}$  in the treated wastewater and  $10 \text{ }\mu\text{g/L}$  in the water for human consumption). Future research should be focused on the best possible utilization of biosorbents in multi-stage water treatment in order to reduce the quantity of the hazardous solid waste, as well as to reduce the lead concentration to permissible levels. Removal of lead from wastewaters using biosorbents could reduce the total costs of the water treatment and contribute to the concept of sustainable development.

**Keywords:** biosorbents, sorption, lead, wastewater treatment

**Thesis contains:** 44 pages, 5 tables, 20 figures, 58 references

**Original in:** Croatian

**Defence committee:**

1. PhD Marin Ugrina, Assistant Professor - Chair person
2. PhD Mario Nikola Mužek, Assistant Professor - Member
3. PhD Ivona Nuić, Assistant Professor - Member, supervisor

**Defence date:** October 31<sup>st</sup> 2022

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

Diplomski rad je izrađen u Zavodu za inženjerstvo okoliša Kemijsko-tehnološkog fakulteta u Splitu pod mentorstvom doc. dr. sc. Ivone Nuić u razdoblju od veljače 2021. do listopada 2022.



## **ZAHVALA**

*Veliku zahvalnost, u prvom redu dugujem svojoj mentorici koja mi je od prvog dana izrade ovog diplomskog rada pomagala svojim savjetima, uvijek imala strpljenja i izdvajala svoje vrijeme za mene.*

*Također zahvaljujem svim svojim prijateljicama i prijateljima koji su uvijek bili uz mene i bez kojih cijeli ovaj studij ne bi imao smisla, zahvaljujući njihovim šalama, društvu i beskrajnoj podršci i svakodnevnom bodrenju.*

*Posebnu zahvalnost iskazujem svojoj obitelji koja me je uvijek poticala, podržavala i gurala dalje bez obzira na moje padove.*

*I na kraju, najveću zaslugu za ono što sam postigla dugujem svojim roditeljima, koji su uvijek bili tu, uz mene, bez obzira da li se radilo o suzama ili osmijehu, koji su izdvajali kruh iz svojih usta da bi me školovali. Mama i tata bez Vas ovo ništa ne bi bilo moguće, neke stvari se nikad ne zaboravljaju i zato je premalo i da Vam kažem Hvala. Zato je ovaj rad najviše zbog Vas i za Vas!*

*Veliko Hvala svima od srca!*

*Lucija*

## ZADATAK DIPLOMSKOG RADA

- Oprati, osušiti i prosijati na željenu veličinu čestica (0,56 - 1,00 mm) čvrsti otpad/nusproizvode iz prerade i proizvodnje hrane (koštice maslina, pelet od komine maslina, ostatke hridinskog ježinca, koštice trešanja i koštice višanja) sakupljene u lokalnim pogonima.
- Pripraviti vodenu otopinu olova početne koncentracije  $c_o(\text{Pb}) \approx 3 \text{ mmol/L}$ , odnosno  $\approx 622 \text{ mg/L}$ , odrediti joj točnu koncentraciju, pH i električnu provodnost.
- Ispitati učinkovitost biosorbensa u uklanjanju olova iz vodene otopine šaržnim postupkom mijenjajući omjer kruto/tekuće (eng. *Solid/liquid ratio, S/L*) u rasponu od 0,25/50 do 2,5/50.
- Odrediti zaostalu koncentraciju olova u otopini nakon sorpcije, pH vrijednost i električnu provodnost.
- Izračunati kapacitet ( $q$ ) pojedinog biosorbensa prema olovu kao i učinkovitost uklanjanja ( $\alpha$ ) olova u ovisnosti o S/L omjeru te rezultate prikazati grafički.
- Izračunati taložnu pH vrijednost ( $\text{pH}_{\text{tal}}$ ) pri kojoj bi tijekom sorpcije moglo doći do taloženja olova za danu početnu koncentraciju olova.
- Dobivene rezultate usporediti te izvesti zaključke o mogućnosti primjene ostataka iz prerade i proizvodnje hrane u ekonomski i ekološki prihvatljivoj obradi voda onečišćenih olovom.

## SAŽETAK

Mnogi vodni sustavi su pod stresom uslijed prekomjernog iscrpljivanja, ali i onečišćenja iz antropogenih djelatnosti, posebice toksičnim teškim metalima. U svrhu zaštite i očuvanja voda u prirodi, a time i opstanka ljudi na Zemlji, potrebno je razviti učinkovitu, ali i ekološki i ekonomski prihvatljivu metodu uklanjanja teških metala iz voda. U ovome radu ispitana je učinkovitost čvrstog otpada/nusproizvoda (koštice maslina, pelet od komine maslina, ostaci hridinskog ježinca, koštice trešanja i koštice višanja) iz lokalnih pogona za preradu i proizvodnju hrane u uklanjanju teškog metala olova ( $c_o(\text{Pb}) = 2,959 \text{ mmol/L}$ , tj.  $613 \text{ mg/L}$ ) iz vodene otopine šaržnim postupkom pri različitim omjerima kruto/tekuće ( $S/L = 0,25/50 - 2,50/50$ ). Najveći kapacitet i najveću učinkovitost uklanjanja olova pokazale su koštice višanja, na kojima je pri najvećem  $S/L$  omjeru olovo uklonjeno s učinkovitošću od 90,9%. Pri tome je zaostala koncentracija olova iznosila  $55,5 \text{ mg/L}$ , što je prema pravilnicima iznad propisanih vrijednosti u obrađenim otpadnim vodama ( $0,5 \text{ mg/L}$ ) i u vodi za ljudsku potrošnju ( $10 \text{ } \mu\text{g/L}$ ). Buduća istraživanja trebalo bi usmjeriti na što bolju iskoristivost biosorbensa u višestupanjskoj obradi vode kako bi se količina opasnog čvrstog otpada svela na minimum, a koncentracija olova smanjila na dopuštene vrijednosti. Uklanjanje olova iz otpadnih voda na biosorbensima moglo bi smanjiti ukupne troškove obrade vode te pridonijeti konceptu održivog razvoja.

**Ključne riječi:** biosorbensi, sorpcija, olovo, obrada otpadnih voda

## SUMMARY

Many water systems are under stress due to excessive depletion, but also pollution from anthropogenic activities, especially by toxic heavy metals. In order to protect and preserve water in nature, and thus the survival of people on Earth, it is necessary to develop an efficient, but also ecologically and economically acceptable method of heavy metals removal from water. In this diploma thesis, the effectiveness of solid waste/by-products (olive pits, olive pomace pellets, residues of sea urchins, cherry pits and sour cherry pits) from local plants for processing and food production for removal of lead from an aqueous solution ( $c_0(\text{Pb}) = 2.959 \text{ mmol/L}$ , i.e.  $613 \text{ mg/L}$ ) by a batch process at different solid/liquid ratios ( $S/L = 0.25/50 - 2.50/50$ ) was investigated. The highest capacity and removal efficiency were obtained at sour cherry pits, where at the highest  $S/L = 2.50/50$  the lead was removed with efficiency of 90.9%. At the same time, the residual lead concentration was  $55.5 \text{ mg/L}$ , which is above prescribed values by Croatian laws ( $0.5 \text{ mg/L}$  in the treated wastewater and  $10 \text{ }\mu\text{g/L}$  in the water for human consumption). Future research should be focused on the best possible utilization of biosorbents in multi-stage water treatment in order to reduce the quantity of the hazardous solid waste, as well as to reduce the lead concentration to permissible levels. Removal of lead from wastewaters using biosorbents could reduce the total costs of the water treatment and contribute to the concept of sustainable development.

**Keywords:** biosorbents, sorption, lead, wastewater treatment

# SADRŽAJ

<b>UVOD</b>	1
<b>1. OPĆI DIO</b>	3
1.1. VAŽNOST VODE I UGROŽAVANJE VODNIH RESURSA	4
1.2. TEŠKI METALI	6
1.2.1. Olovo	6
1.3. METODE OBRADNE VODA	8
1.3.1. Elektrokoagulacija	8
1.3.2. Elektrotaloženje	9
1.3.3. Elektroflotacija	9
1.3.4. Kemijsko taloženje	9
1.3.5. Ionska izmjena	10
1.3.6. Adsorpcija	10
1.3.7. Membranska nanofiltracija	11
1.3.8. Fotokatalitička metoda	12
1.3.9. Nanotehnologija	12
1.4. PRIMJENA RAZLIČITIH SORBENSA U OBRADI OTPADNIH VODA	13
1.5. ODRŽIVO UPRAVLJANJE OTPADOM IZ POLJOPRIVREDNE PROIZVODNJE TE PRERADE I PROIZVODNJE HRANE	17
<b>2. EKSPERIMENTALNI DIO</b>	18
2.1. PRIPRAVA VODENE OTOPINE OLOVA I ODREĐIVANJE POČETNE KONCENTRACIJE OLOVA	19
2.2. ODREĐIVANJE POČETNE $pH_0$ VRIJEDNOSTI I ELEKTRIČNE PROVODNOSTI U VODENOJ OTOPINI OLOVA	21
2.3. PRIPREMA UZORAKA BIOSORBENSA	21
2.4. SORPCIJA OLOVA IZ VODENE OTOPINE NA BIOSORBENSIMA PRI RAZLIČITIM S/L OMJERIMA	22
<b>3. REZULTATI</b>	23
<b>4. RASPRAVA</b>	26
4.1. ANALIZA REZULTATA ZAOSTALE KONCENTRACIJE OLOVA NAKON SORPCIJE NA BIOSORBENSIMA PRI RAZLIČITIM S/L OMJERIMA	27
4.2. ANALIZA REZULTATA KAPACITETA BIOSORBENASA I UČINKOVITOSTI UKLANJANJA OLOVA PRI RAZLIČITIM S/L OMJERIMA	28
4.3. ANALIZA REZULTATA ELEKTRIČNE PROVODNOSTI I pH NAKON SORPCIJE OLOVA NA BIOSORBENSIMA	34
<b>5. ZAKLJUČAK</b>	37
<b>6. LITERATURA</b>	39

## UVOD

Voda je neophodna za gospodarski rast, život i zdravlje ljudi te okoliš. Tri četvrtine Zemlje prekriveno je vodom. Ljudsko tijelo se uglavnom sastoji od vode. Voda ima vitalnu važnost za sva živa bića. Biološko je otapalo koje osigurava transport i otapanje vitamina i minerala u tijelu. Važna je u regulaciji tjelesne temperature, olakšava rad bubrega i drugih organa, ima temeljnu ulogu u vlaženju kože, uklanjanju toksina i čišćenju tijela, podržava pretvorbu u energiju unesenih hranjivih tvari i pomaže u njihovoj apsorpciji. Glavni je sastojak ugljikohidrata, masti i proteina u ljudskom tijelu. Također je voda važna u obavljanju mnogih vitalnih aktivnosti kao što su cirkulacija, izlučivanje i reprodukcija. Čak je 80-90% naše krvi i 75% mišića sastavljeno od vode. Ona je neizostavan element života i osjećamo se loše čak i kada smo na kratko dehidrirani.

Industrijska uporaba zauzima 22% svjetske potrošnje vode. Glavna primjena vode za potrebe industrije uključuje termoelektre, proizvodne pogone, rafinerije nafte te hidroelektre. Voda u tim procesima može biti rashladni medij, transportni medij, otapalo i sirovina, a sva količina iskorištene svježe vode iz industrijskog procesa izlazi kao industrijska otpadna voda, koja ovisno o vrsti industrije može sadržavati različite onečišćujuće tvari. Iako potrošnja vode može biti znatna u nekim industrijama, ipak je mnogo niža od potrošnje u poljoprivredi.<sup>1</sup> Navodnjavanje je najveći korisnik vode na globalnoj razini. Poljoprivredno navodnjavanje sačinjava 70% od ukupnog korištenja vode u cijelom svijetu. Intenzivno crpljenje podzemne vode za navodnjavanje iscrpljuje vodonosnike što može dovesti do negativnih vanjskih utjecaja na okoliš, kao i nedostatka vode za ljudsku potrošnju. Osim toga, poljoprivreda postaje značajan izvor onečišćenja vode uslijed ispiranja ostataka umjetnih gnojiva i pesticida s poljoprivrednih zemljišta. Otpadne vode iz sektora stočarstva također doprinose onečišćenju površinskih i podzemnih voda.<sup>2</sup>

Onečišćenje prirodnih voda različitim onečišćujućim tvarima, posebice teškim metalima uzrokovano je ljudskom djelatnošću. Vode onečišćene teškim metalima mogu ozbiljno narušiti zdravlje ljudi ukoliko se koriste bez obrade. Uklanjanje teških metala iz otpadnih voda može se uspješno postići sorpcijom onečišćujućih tvari na različitim materijalima prirodnog i sintetskog podrijetla. Aktivni ugljen je jedan od najkorištenijih adsorbenasa u obradi otpadnih voda. Međutim, u posljednje vrijeme istražuju se i

razvijaju različiti ekonomski isplativiji materijali, posebice nusproizvodi i čvrsti otpad iz poljoprivredne proizvodnje te prerade i proizvodnje hrane.

Kako bi se obrada otpadnih voda učinila ekološki prihvatljivom i ekonomski isplativom, u ovome radu ispitat će se učinkovitost i čvrstog otpada/nusproizvoda iz lokalnih pogona za preradu i proizvodnju hrane u uklanjanju teškog metala olova iz vodene otopine.

## **1. OPĆI DIO**



## 1.1. VAŽNOST VODE I UGROŽAVANJE VODNIH RESURSA

Voda sačinjava 70% našega planeta zbog čega je lako pomisliti da će je uvijek biti u izobilju. Međutim, slatka voda, koju pijemo, u kojoj se kupamo, kojom navodnjavamo svoja polja i koja se koristi u industriji, nevjerovatno je rijetka. Od ukupne količine vode na Zemlji, samo 3% je slatka voda, od čega je dvije trećine skriveno u ledenjacima ili na neki drugi način čineći je nedostupnom za našu uporabu. Zbog toga oko 1,1 milijarda ljudi diljem svijeta nema pristup pitkoj vodi, a ukupno 2,7 milijardi ljudi osjeća oskudicu vode barem jedan mjesec u godini. Neadekvatni sanitarni uvjeti također su problem za 2,4 milijarde ljudi. Oni su izloženi brojnim bolestima poput kolere i tifusne groznice koje se prenose nečistom vodom, a svake godine samo zbog dijareje (proljeva) umire 2 milijuna ljudi, većinom djece.<sup>3</sup> Mnogi vodni sustavi su pod stresom uslijed prekomjernog iscrpljivanja, ali i onečišćenja vode iz antropogenih djelatnosti prilikom njenog kruženja u prirodi (slika 1.1.).



Slika 1.1. Kruženje vode u prirodi i izvori njenog onečišćenja<sup>4,5</sup>

Rijeke, jezera i vodonosnici presušuju ili postaju previše onečišćeni za korištenje. Više od polovice svjetskih močvara je nestalo. Klimatske promjene mijenjaju obrasce vremenskih prilika pa tako i zaliha vode diljem svijeta. Uzrokuju nestašicu vode i sušu u pojedinim područjima, a u drugima poplave. Uz trenutnu stopu potrošnje vode, ova situacija će se samo pogoršavati. Do 2025. godine dvije trećine svjetskog stanovništva moglo bi se suočiti s nedostatkom vode. Čak ni podzemne vode nisu sigurne od onečišćenja, jer se mnoge onečišćujuće tvari mogu ispirati iz atmosfere i tla u podzemne vodonosnike. Pojedina onečišćenja su privremena, npr. kada štetne bakterije iz komunalnih otpadnih voda onečiste vodu u prirodi i čine je neprikladnom za piće ili plivanje. Međutim, u slučaju kemijski štetnih i otrovnih tvari iz industrijskih procesa, onečišćenje se godinama nakuplja u okolišu. Takve tvari mogu ući u lanac ishrane daleko prije nego što njihovi učinci na zdravlje budu prepoznati.<sup>1</sup>

Poljoprivreda koristi 70% svjetske dostupne slatke vode, od čega se oko 60% izgubi zbog dotrajalih sustava za navodnjavanje i neučinkovitih metoda navodnjavanja, ali i uzgoja usjeva koji zahtijevaju previše vode za okoliš u kojemu se uzgajaju. Ovakva neodrživa uporaba voda isušuje rijeke, jezera i podzemne vodonosnike. Mnoge zemlje koje proizvode velike količine hrane uključujući Indiju, Kinu, Australiju, Španjolsku i Sjedinjene Američke Države, dosegle su ili su blizu dosega svojih granica vodnih resursa. Osim toga i poljoprivreda značajno onečišćuje prirodne vodne resurse uslijed uporabe umjetnih gnojiva i pesticida, čime dodatno negativno utječe na okoliš i žive organizme.<sup>3</sup>

Dok se svjetsko stanovništvo u 20. stoljeću utrostručilo, korištenje obnovljivih vodnih resursa poraslo je šest puta. U sljedećih pedeset godina svjetska će se populacija povećati za još 40 do 50%. Ovaj rast stanovništva zajedno s industrijalizacijom i urbanizacijom rezultirat će sve većom potražnjom za vodom i imati ozbiljne posljedice na okoliš. Nadalje, nove generacije također trebaju hranu, sklonište i odjeću, što rezultira dodatnim pritiskom na zalihe slatke vode kroz proizvodnju robe, energije i usluga, koja nije u skladu s održivim razvojem.<sup>4</sup> Voda neprestano kruži u prirodi (slika 1.1.) između vodenih površina, atmosfere i tla, zbog čega je njena količina konstantna. Međutim, zbog ljudskih djelatnosti, ciklus kruženja vode postaje ciklus onečišćenja, čime se smanjuje količina vode odgovarajuće kakvoće za pojedine namjene. Najveći problem predstavljaju industrijske otpadne vode u kojima se nalaze različite štetne tvari, posebice teški metali.<sup>6</sup>

## 1.2. TEŠKI METALI

Teški metali su anorganske vrlo toksične onečišćujuće tvari. Vrlo su opasni zbog sposobnosti otapanja u vodi kao i sklonosti koncentriranja i bioakumuliranja u živim organizmima kroz lanac ishrane. Iako postoji mnogo rasprava oko definiranja pojma "teški metal", ekotoksikolozi teške metale kao što su npr. olovo, živa, arsen, kadmij, krom, bakar, nikal, srebro i cink, kategoriziraju kao toksične, bez obzira na njihovu atomsku masu ili gustoću.<sup>7</sup> Zanimljivo je primijetiti da su mnogi od ovih elemenata igrali ključnu ulogu u svakodnevnom životu od prapovijesti pa sve do danas. Međutim, njihovo nekontrolirano korištenje rezultiralo je ugrožavanjem okoliša, a time i svih živih organizama. Dosta su se često provodile opsežne studije o procjeni toksičnosti teških metala na ljudsko zdravlje. Agencija za zaštitu okoliša (eng. *Environmental Protection Agency*, EPA) i Međunarodna agencija za istraživanje raka (eng. *International Agency for Research on Cancer*, IARC) svrstale su teške metale u tvari kancerogene za ljude.<sup>8</sup> Također, vrijedno je spomenuti da su, za razliku od drugih zagađivala, klasificirani kao stabilni toksini iz okoliša jer se ne mogu metabolizirati u netoksične molekule kao što su ugljikov(IV) oksid i voda, niti ih je lako ukloniti bezopasnim kemijskim ili biološkim procesima sanacije.

Niz obeshrabrujućih katastrofa trovanja teškim metalima u različitim dijelovima svijeta, posebice živom i kadmijem, pokrenule su potrebu za osnovnim razumijevanjem mehanizma toksičnosti.<sup>9</sup> Nakon unošenja u organizam mogu dovesti do smanjene mentalne i središnje živčane funkcije, problema s plućima, bubrezima, jetrom i drugim vitalnim organima. U najgorim slučajevima, kao posljedica dugotrajne izloženosti teškim metalima može doći i do neuroloških poremećaja kao što su Alzheimerova bolest, Parkinsonova bolest, multipla skleroza, mišićna distrofija, gangrena, hipertenzija, a u konačnici i smrt. Zbog svega navedenog nužno je smanjiti unos teških metala u okoliš adekvatnim zbrinjavanjem štetnog otpada te pročišćavanjem otpadnih voda.<sup>10</sup>

### 1.2.1. Olovo

Olovo je teški metal visoke toksičnosti već pri niskim koncentracijama. Modro siv je metal (slika 1.2.), na svježem prerezu vrlo sjajan, a stajanjem na zraku potamni zbog stvaranja zaštitnoga sloja oksida i karbonata. Mekan je, kovak i rastezljiv te se lako valja u tanke folije, izvlači u žice i ekstrudira u cijevi. Ima gustoću 11,35 g/cm<sup>3</sup>, niskog

je tališta (327,5 °C) te je slab vodič topline i elektriciteta. Vrlo je otporan na koroziju, kao i na klor, sumporov(IV) oksid, sumporovodik i većinu kiselina, ali s dušičnom i octenom kiselinom u prisutnosti kisika tvori topljive soli. Neke ga organske kiseline i alkalijske lužine polako nagriza. Najčešće se dobiva prženjem rude galenita (PbS) u prisustvu kisika, pri čemu se olovo(II) sulfid pretvara u olovo(II) oksid, koji potom reagira s koksom do elementarnog olova.<sup>11</sup>



Slika 1.2. Olovo<sup>12</sup>

Olovo se u tlu nalazi u prosječnoj koncentraciji od 0,1 - 20 mg/kg i to u obliku sulfata, sulfida i karbonata. Budući da je sadržaj olova iz prirodnih izvora (vulkanske erupcije, geološki depoziti i pustinjska prašina) u okolišu neznatna, jasni pokazatelj visoke koncentracije olova u ekosustavu je njegovo porijeklo iz antropogenih izvora. Najčešći antropogeni izvori olova su ispušni plinovi automobila, umjetna gnojiva i fungicidi, požari na odlagalištima otpada, izgaranje fosilnih goriva, rudnici, metalurgija i galvanizacija, kemijska industrija, bojila i pigmenti, tekstilna industrija, rafinacija nafte, otpadne vode iz kućanstva te komunalni otpad.<sup>13</sup> Prema IARC-u, olovo je moguća kancerogena tvar za ljude. Regulatorna granica olova u vodi za piće prema US EPA je svega 15 ppb, što je jasan pokazatelj njegove toksičnosti. Svjetska zdravstvena organizacija (eng. *World Health Organisation*, WHO) preporučuje sigurne granice olova od 0,01 ppm u otpadnim vodama i tlima koja se koriste za poljoprivredu.<sup>14</sup> Prema *Pravilniku o graničnim vrijednostima emisija otpadnih voda* maksimalna dopuštena koncentracija olova u otpadnim vodama pri njihovom ispustu u površinske vode i u sustav javne odvodnje iznosi 0,5 mg/L.<sup>15</sup> Prema *Pravilniku o parametrima sukladnosti, metodama analize, monitoringu i planovima sigurnosti vode za ljudsku potrošnju te*

*načinu vođenja registra pravnih osoba koje obavljaju djelatnost javne vodoopskrbe voda, olova u zdravstveno ispravnoj vodi za ljudsku potrošnju smije biti do 10 µg/L.<sup>16</sup>*

Do izloženosti olovu može doći udisanjem kontaminiranih čestica prašine i aerosola ili gutanjem kontaminirane hrane i vode.<sup>17</sup> Trovanje olovom kod ljudi oštećuje bubrege, jetru, srce, mozak, kosti i živčani sustav. Početni simptomi trovanja povezani s izlaganjem olovu mogu uključivati glavobolju, gubitak pamćenja i razdražljivost.<sup>18</sup> Trovanje olovom može uzrokovati poremećaj sinteze hemoglobina i anemiju. U djece, kronična izloženost već i niskim razinama olova može smanjiti njihovu inteligenciju. Iako se može apsorbirati preko kože, uglavnom se apsorbira preko dišnog i probavnog sustava. Slijedom navedenog nužno je poduzeti mjere u svrhu uklanjanja olova iz otpadnih voda kako bi se očuvali prirodni vodni resursi za buduće generacije.<sup>19</sup>

### **1.3. METODE OBRADE VODA**

Mnogo je dostupnih metoda za uklanjanje teških metala iz otpadnih voda. Elektrokemijska obrada (elektrokoagulacija, elektrotaloženje i elektroflotacija), fizikalno-kemijski procesi (kemijsko taloženje, ionska izmjena, adsorpcija itd.) te novije metode obrade (proces membrane filtracije, fotokataliza i nanotehnologije). Svaka od navedenih metoda ima određene prednosti i nedostatke, a vrlo često se u obradi otpadnih voda koristi kombinacija više metoda.<sup>20</sup> Glavni cilj je postići učinkovito uklanjanje ciljane onečišćujuće tvari uz što niže troškove i bez izazivanja sekundarnog onečišćenja.

#### **1.3.1. Elektrokoagulacija**

Elektrokoagulacija je vrlo jednostavna i učinkovita metoda pročišćavanja otpadnih voda. Ekološki je prihvatljiva jer koristi elektrone umjesto dodavanja kemijskih tvari u otpadnu vodu. Osnovni nedostatak je mogući loš dizajn reaktora. Prvi put je primijenjena 1909. godine u SAD-u upotrebom aluminijske i željezne elektrode. Elektrolitički reaktor je uronjen u otpadnu vodu, a nakon primjene električnog polja, suspendirani teški metali koaguliraju u vodi tvoreći mulj. Nastali mulj se uklanja filtracijom, a teški metali se mogu oporabiti, jer je stvoreni mulj manje vezan za vodu i mnogo je stabilniji nego kod drugih procesa, što je prednost ove metode. Za uklanjanje

različitih teških metala koriste se različiti materijali kao elektrode, kako bi se poboljšala učinkovitost metode, npr. aluminijska elektroda je korištena za odvajanje kobalta i mangana iz otpadne vode.<sup>21</sup>

### **1.3.2. Elektrotaloženje**

Ova metoda je vrlo učinkovita u uporabi teških metala iz otpadnih voda. Prednosti ove metode su visoka selektivnost, vođenje procesa bez kemikalija i bez stvaranja mulja. Reaktor se sastoji od elektrolitičke ćelije napravljene od katode i anode, a električno polje se primjenjuje za provođenje procesa oksidacije i redukcije istovremeno. Otopljeni ioni teških metala se reduciraju i talože na elektrodi. Učinkovitost procesa ovisi o koncentraciji teških metala u otpadnoj vodi, o temperaturi, pH vrijednosti otopine i kompleksiranim oblicima prisutnih metala.<sup>22</sup>

### **1.3.3. Elektroflotacija**

Ovaj se postupak koristi za obradu otpadnih voda koje sadrže vrlo nisku koncentraciju ( $< 50 \text{ mg/m}^3$ ) teških metala. Proces se široko primjenjuje zbog jednostavnosti dizajna i rada reaktora, niske cijene rada i jednostavne instalacije (mala veličina reaktora). Proces elektroflotacije odvija se u tri koraka. U prvom, teški metali putuju prema elektrodama, a kisik i vodik nastali tijekom elektrolize djeluju kao adsorbensi teških metala. U drugom koraku dolazi do odvajanja teških metala u obliku taložnih pahuljica. Konačno, teški metali iz taložnih pahuljica bit će oporabljivi filtracijom. Na učinkovitost ovoga procesa utječu različiti parametri kao što su veličina mjehurića tijekom elektrolize, dizajn ćelije, vrsta materijala od kojih su izrađene elektrode, gustoća struje te temperatura i pH vrijednost otopine.<sup>21</sup>

### **1.3.4. Kemijsko taloženje**

Ova metoda je najčešće korištena za pročišćavanje otpadnih voda, jer je postupak vrlo jednostavan i lako ga je bilo gdje instalirati.<sup>23</sup> Međutim, zahtijeva veliku količinu kemikalija za uklanjanje metalnih iona u obliku njihovih netopljivih soli, uslijed podizanja odgovarajuće pH vrijednosti. Nastala čvrsta faza odvaja se od vode sedimentacijom i filtracijom. Teški metali se uglavnom talože u obliku hidroksida ili

sulfida, ovisno o taložnom sredstvu koje se koristi. Najčešće se kao taložno sredstvo koristi vapno budući da je vrlo učinkovito, a ekonomski isplativo. Osnovni nedostatak ove metode je stvaranje otpadnog mulja koji se često mora kemijski stabilizirati.<sup>24</sup>

### **1.3.5. Ionska izmjena**

Metoda se definira kao reverzibilna izmjena iona između čvrste faze (ionskog izmjenjivača) i tekuće faze (otopine elektrolita). Ovisi o različitim parametrima kao što su pH, temperatura, vrste iona, koncentracija iona, selektivnost ionskog izmjenjivača itd.

Ionski izmjenjivači su kruti makromolekularni polielektroliti. Imaju kostur na kojemu su fiksirane nepokretne aktivne grupe pozitivnog ili negativnog naboja. Na njih su vezani pokretni ioni (protuioni) suprotnog naboja, koji se nalaze unutar izmjenjivača te održavaju elektroneutralnost kostura. U dodiru s otopinom elektrolita, protuioni se zamjenjuju s ionima jednakog naboja iz otopine. Ta zamjena iona odvija se u stehiometrijskom odnosu pa se ukupna koncentracija elektrolita ne mijenja ni u otopini ni u izmjenjivaču. Mijenja se samo sastav izmjenjivača. Ionska izmjena je metoda odjeljivanja koja po svojoj važnosti i uspješnosti ne zaostaje za ostalim metodama odjeljivanja u laboratorijskim i tehnološkim procesima: destilacijom, ekstrakcijom, taloženjem i drugima. Budući da je proces reverzibilan, izmjenjivač se nakon vezanja može vratiti u svoj početni oblik regeneracijom. Ionska izmjena se koristi za učinkovito uklanjanje nižih koncentracija teških metala iz otpadnih voda. Osnovne prednosti ionske izmjene su niska cijena instalacije i visoka selektivnost, a osnovni nedostatak je potreba za prethodnom obradom vode u slučaju visokih koncentracija onečišćujućih ionskih tvari. Sposobnost ionske izmjene pokazuje niz prirodnih i sintetskih anorganskih i organskih tvari. Primjena anorganskih izmjenjivača ograničena je zbog njihove kemijske nepostojanosti (osjetljivosti prema promjeni pH). Od prirodnih anorganskih izmjenjivača, široku primjenu u obradi voda imaju alumosilikatni minerali poput zeolitita.<sup>25</sup>

### **1.3.6. Adsorpcija**

Adsorpcija je nagomilavanje molekula, atoma ili iona na graničnoj površini dviju faza. Događa se na svakoj granici faza, a najčešće na granici faza tekuće-čvrsto i plinovito-čvrsto. Adsorbensi su čvrste tvari koje na svoju površinu mogu vezati molekule plina ili otopljene tvari. To je svojstvo posebice izraženo kod poroznih tvari čija je

specifična aktivna površina velika, znatno veća od geometrijske površine. Adsorpcija je uzrokovana privlačnim silama između površine adsorbensa i adsorbata, tvari koje se adsorbiraju, zbog čega je popraćena oslobađanjem topline. Ovisno o privlačnim silama razlikuju se kemisorpcija i fizikalna adsorpcija. Pri kemisorpciji se adsorbat na površini adsorbensa veže kovalentnom kemijskom vezom, uz oslobađanje topline, a ravnoteža se prilično sporo postiže. Pri fizikalnoj adsorpciji se između adsorbensa i adsorbirane tvari javljaju samo Van der Waalove privlačne sile pri čemu se ravnoteža postiže brzo i uz malo oslobođene topline. Na adsorpciju utječu brojni faktori kao što su površina i priroda adsorbensa, veličina, struktura i oblik tvari koja se adsorbira, pH vrijednost te temperatura otopine.<sup>26,27</sup> Najčešće upotrebljavani adsorbensi su: aktivni ugljen, zeoliti, silikagel i sl. Adsorpcija se primjenjuje za pročišćavanje i sušenje plinova, pročišćavanje otopina, razdvajanje smjese plinova ili para, izdvajanje hlapljivih para otapala iz plinske smjese, pročišćavanje otpadnih voda, itd. U prehrambenoj industriji se primjenjuje za pročišćavanje voćnih i biljnih sokova, rafiniranje sirovog ulja (odvajanje nekorisnih tvari-kolesterol) te pročišćavanje vina i piva.<sup>28</sup>

### **1.3.7. Membranska nanofiltracija**

Membrana se definira kao sloj porozne ili neporozne strukture koji dolazi u kontakt s dvije faze (homogene ili heterogene) kako bi se odvojile onečišćujuće tvari različitih veličina. Ova metoda ima veću učinkovitost uklanjanja i manju potrošnju energije od konvencionalnih metoda obrade. Na učinkovitost membrane utječu različiti parametri kao što su vrsta materijala od kojega je membrana izrađena (keramika, polimeri, metali i kompozitni materijali), vrste pora te njihova veličina. Materijali moraju biti odabrani tako da imaju visoku učinkovitost za ciljanu onečišćujuću tvar uz izvrsnu otpornost na kemikalije.<sup>28</sup> Membrane na bazi polimera pokazale su se atraktivnima zbog niskih troškova proizvodnje i porozne strukture, male veličine pora, izvrsnih mehaničkih svojstava te visoke kemijske i toplinske stabilnosti. Prema veličini pora, a time i propusnosti te pokretačkoj sili (tlak ili električna energija) razlikuju se mikrofiltracija, ultrafiltracija, nanofiltracija, reverzna osmoza, i elektrodijaliza. Za odvajanje teških metala iz otpadnih voda koriste se različite vrste membrana i to u slučaju niskih koncentracija teških metala, jer bi se u protivnom membrane vrlo brzo zasatile, što poskupljuje cijeli proces obrade.<sup>29</sup>



### 1.3.8. Fotokatalitička metoda

Ovo je nova metoda za pročišćavanje vode od raznih onečišćujućih tvari. Glavna prednost ovoga procesa je jednostavnost dizajna, niska cijena te visoka učinkovitost uklanjanja. Osim uklanjanja teških metala i za dezinfekciju vode, koristi se i za razgradnju organskih spojeva.<sup>30</sup>

### 1.3.9. Nanotehnologija

Nanomaterijali se, zbog svoje visoke specifične površine, intenzivno primjenjuju u obradi otpadnih voda onečišćenih teškim metalima. Međutim, tijekom ovog procesa treba uzeti u obzir učinak ispuštanja nano-adsorbenasa u okoliš. Obrada otpadnih voda pomoću nanomaterijala može se provesti *in situ* i *ex situ*. *In situ* pročišćavanje provodi se na mjestu gdje se nalazi onečišćenje teškim metalima, dok se pri *ex situ* pročišćavanju, otpadna voda premješta na druga mjesta za pročišćavanje. Za obradu teških metala prisutnih u otpadnim vodama koriste se nano-magnetski oksidi (adsorpcijski tip nanomaterijala) čija učinkovitost adsorpcije ovisi o stanju sustava i prirodi teških metala. Nanočestice *zero valent* elementarnog željeza (reaktivni tip nanomaterijala) reagiraju s teškim metalima te ih razgrađuju i/ili pretvaraju u netoksičan oblik. Hibridne magnetske čestice kombinacija su prethodna dva tipa nanomaterijala.<sup>31</sup>

Postoji mnoštvo metoda za uklanjanje teških metala iz voda, a prioritet je pronaći najučinkovitije i najekonomičnije rješenje jer količina otpadne vode neprestano raste, a zahtjevi za njenom čistoćom sve su stroži. Među svim navedenim metodama, sorpcija (adsorpcija/ ionska izmjena) korištenjem različitih sorpcijskih materijala je najčešće korištena metoda zbog jednostavne izvedbe i relativno niskih troškova. Istraživači intenzivno rade na pronalasku i razvijanju novih materijala koji bi obradu otpadnih voda primjenom sorpcije učinili optimalnom i s ekološkog i ekonomskog stajališta.<sup>32</sup>

## 1.4. PRIMJENA RAZLIČITIH SORBENASA U OBRADI OTPADNIH VODA

Različiti organski i anorganski materijali kao što su gline, aktivni ugljen, industrijski nusproizvodi, zeoliti, polimerni materijali, biougljen, poljoprivredni otpad itd. koriste se kao sorbensi u obradi voda. U svrhu postizanja ekonomski prihvatljive obrade voda, dizajniranje sorbenasa od lako dostupnih otpadnih materijala i nusproizvoda koji imaju malu ili nikakvu ekonomsku vrijednost privuklo je pozornost znanstvenika posljednjih godina. Tako se otpad od biomase biljaka ili životinja sve češće koristi za proizvodnju ekološki prihvatljivih sorbenasa. Materijali biološkog podrijetla mnogo su privlačniji od sintetičkih.<sup>33</sup> Korištenje takvih materijala kao zamjena za konvencionalne i skupe sorbense ima prednost i s ekološkog gledišta. Poljoprivredni ostaci definirani su kao nusproizvodi biomase iz poljoprivrednog sektora i uključuju stabljike, lišće, sjemenke, koštice, ljuske i slamke. Mogu se svrstati u dvije skupine. Jedna pripada ostacima na polju nakon žetve ili jesenske sezone kada lišće vene i pada. Druga skupina pripada nusproizvodima iz industrijske prerade kao što su koštice datulje, koštice masline, listovi čaja itd. Tako se na primjer od ostataka biljaka u poljoprivredi kao što su ljuske kokosa, ljuske oraha, palmine ljuske, koštice datulja, ljuske badema te iskorišteno lišće čaja dobiva aktivni ugljen. Proširenje proizvodnje voća rezultiralo je povećanjem količine takvog otpada na godišnjoj razini. U svijetu se tako svake godine odloži nekoliko milijuna tona poljoprivrednog otpada.

Nusproizvodi maslinovog ulja kao što su komina i koštice maslina stvaraju se u velikim količinama u mediteranskim zemljama (Španjolska, Grčka, Italija, Tunis i Turska). Godišnje nastane oko 450 tona koštica maslina. Maslina je lignocelulozna biomasa bogata celulozom (34,35%), hemicelulozom (27,64%) i ligninom (25,11%). Koštice maslina se koriste u industriji kao glavna kemijska sirovina za proizvodnju abrazivnih proizvoda, aktivnog ugljena, furfurala, itd.<sup>34</sup> Također se biološki vrijedni spojevi iz koštica maslina koriste u kozmetičkoj i farmaceutskoj industriji kao i za dobivanje energije.<sup>35</sup> Koštice maslina mogle bi poslužiti i kao biosorbens u obradi voda, a potom kao izvor energije spaljivanjem u kontroliranim uvjetima. S ciljem povećanja gustoće biomase, koštice se prešaju u pelete (slika 1.3.).<sup>36</sup>



Slika 1.3. Pelet od komine maslina<sup>37</sup>

Peletiranje je termoplastični proces u kojem se sirovina zbijaju, s ili bez veziva, u cilindrični oblik koji se naziva pelet. Proces se obavlja prešom za peletiranje. Sadržaj vode u sirovini koja se peletira može biti najviše 15%, kako bi se očuvala postojanost peleta i povećala energetska vrijednost. Zato se neke sirovine prije peletiranja suše, čime se povećava mogućnost njihovog dugotrajnog skladištenja. Također je poželjno sirovinu prije procesa peletiranja usitniti kako bi struktura bila što ravnomjernija.<sup>38</sup> Glavne prednosti peleta u usporedbi s rasutim (neprešanim) čvrstim gorivima su visoka nasipna i energijska gustoća, što rezultira manjim skladišnim prostorom, manjim transportnim troškovima, visokom energijskom učinkovitošću i većom strukturnom homogenošću.<sup>39</sup> Budući da će se pelet od komine maslina svakako upotrijebiti za dobivanje energije, bilo bi ga zanimljivo prethodno iskoristiti kao biosorbens, a tek potom spaliti u kontroliranim uvjetima.

Trešnje (lat. *Prunus avium*) pripadaju porodici *Rosaceae*, rodu *Prunus*. Voće su koje se uglavnom konzumira svježe, a vrlo su cijenjene od strane potrošača zbog mnogih dobrobiti za ljudsko zdravlje. Bogate su vitaminima i mineralima te sadrže različite fitokemikalije koje su usko povezane s njihovim antioksidacijskim svojstvima. Svjetska proizvodnja trešanja porasla je s 2,15 na 2,54 milijuna tona od 2009. do 2018. Turska, SAD i Uzbekistan su glavni proizvođači trešanja, odgovorni za čak 50% ukupne svjetske proizvodnje, dok su Čile, Hong Kong i SAD glavni izvoznici.<sup>40</sup> Portugal je povećao svoju proizvodnju za oko 46% u razdoblju 2009 - 2018., s više od 17 500 tona trešanja proizvedenih godišnje. Iako se trešnje uglavnom komercijaliziraju kao svježe voće, znatna količina se nakon prerade koristi kao džem, žele ili sok. Time se stvara velika količina nusproizvoda, odnosno peteljki i koštica kojima bi bilo dobro pronaći korisnu

svrhu umjesto da se zbrinjavaju odlaganjem. Koštice trešanja se primjerice stave u jastuk (slika 1.4.a) koji se potom blago ugrije u pećnici i stavlja djeci na stomak radi ublažavanja grčeva.<sup>41</sup> Od koštica trešanja priprema se ljekovito ulje koje se široko koristi u kozmetologiji. Zdrobljena zrna trešanja koriste se i u liječenju gihta. Pored toga, cjelovite i osušene sjemenke trešnje također pružaju zaštitu i jačanje imunološkog sustava. Blagodati nukleola ove biljke naširoko se koriste u narodnoj medicini. Tinktura na bazi koštica koristi se u liječenju mnogih kroničnih bolesti.<sup>42</sup>



Slika 1.4. a) Jastuk punjen košticama trešanja, b) jastuk punjen košticama višanja<sup>43</sup>

Višnje (lat. *Prunus cerasus*) pripadaju porodici *Rosaceae*, rodu *Prunus* i uzgajaju se diljem svijeta u količinama od oko 1,2 milijuna tona godišnje.<sup>44</sup> Višnje se uglavnom konzumiraju kao prerađeni proizvodi poput konzerviranih i smrznutih višanja ili soka od višanja. Tijekom njihove prerade zaostaju velike količine koštica kao otpadnog materijala koji treba adekvatno zbrinuti. To predstavlja značajan problem u prehrambenoj industriji te se nastoji pronaći korisna svrha takvom materijalu. Koštice višanja sadrže 32 - 36% ulja koje je bogato  $\gamma$ -sitosterolom,  $\beta$ -tokoferolom i nezasićenim masnim kiselinama, s visokim udjelom oleinske kiseline (50 - 53%) i linolne kiseline (35 - 38%). Koštice višanja pomažu kod uganuća i otoka (ublažava tegobe kod reumatoidnog artritisa). Jastuk od koštica višanja (slika 1.4.b) ublažava glavobolju u kratkom roku, eliminira psihofizičku napetost, pomaže kod kroničnog cistitisa, olakšava menopauzu, rješava problem s lumbalnim dijelom kralježnice itd.<sup>44</sup> Može biti od pomoći u toplom, prohladnom i hladnom obliku.

U mediteranskom se području prerađuju i velike količine morskih organizama. Bodljikaši kao što je hridinski ježinac (lat. *Paracentrotus lividus*), prikazan na slici 1.5.,

najstarija su vrsta morskih životinja. Karakteristična je vrsta ježinca u Jadranskom moru. Također naseljava područje sjevernog dijela Atlantskog oceana i Sredozemlje, gdje postiže veliku gustoću populacije na vrlo malim dubinama.<sup>45</sup> Hridinski ježinac može naseliti različite podloge, a obično se zadržava u pukotinama stijena gdje se pričvrsti uz pomoć zubića koji buše stijene. Kreće se pomoću ambulakralnog sustava. Ambulakralne nožice na vrhu imaju prijanjaljku koja mu služi za pričvršćivanje.<sup>46</sup> Boja bodlji varira, a može biti ljubičasta, tamnocrvena, tamnozeleno i smeđa. *P. lividus* je vrsta prilagodljiva različitim biološkim uvjetima temperature i hrane.<sup>47</sup> Najčešće se hrani algama i suspendiranim organskim česticama.<sup>48</sup>



Slika 1.5. Hridinski ježinac<sup>49</sup>

Ovi organizmi imaju dobro razvijen kostur koji sadrži kalcij, što je ključno za stvaranje ugljičnih sedimenata u oceanima i morima. Morski ježevi imaju najrazvijeniji kostur, koji se sastoji od ljuske i bodlji. Zajedničko obilježje takvih kostura su kristali kalcita uronjeni u dermis i prekriveni epidermisom. Osim mineralne komponente, bodlje sadrže glikoproteine koji im daju određenu mehaničku fleksibilnost. Gonade hridinskog ježinca su delikatesa, a kostur i bodlje zaostaju kao otpad kojemu bi trebalo pronaći korisnu svrhu umjesto da se samo odloži na odlagalište.<sup>50</sup>

## 1.5. ODRŽIVO UPRAVLJANJE OTPADOM IZ POLJOPRIVREDNE PROIZVODNJE TE PRERADE I PROIZVODNJE HRANE

Poljoprivredna proizvodnja se globalno utrostručila od 1960-ih što je dovelo do širenja zemljišta kako bi se zadovoljili zahtjevi brzo rastuće populacije. Uz trenutne prinose, svjetska poljoprivreda proizvodi prosječno 23,7 milijuna tona hrane dnevno. Poljoprivredna proizvodnja diljem svijeta izvršila je golemi pritisak na okoliš, uzrokujući negativne utjecaje na tlo, zrak i vodne resurse. Time je ugrožena daljnja održivost ekosustava i zdravlje ljudi.<sup>51</sup> Procjenjuje se da se godišnje proizvede oko 998 milijuna tona poljoprivrednog otpada. Štoviše, poljoprivreda je odgovorna za 21% svih emisija stakleničkih plinova. Uzimajući u obzir da će svjetska populacija prijeći 10 milijardi do 2050. godine, održivost u poljoprivredi tek treba postići.<sup>52</sup> Zbog ograničenja prirodnih resursa mora se smanjiti korištenje fosilnih goriva kao i emisija i minimiziranje čvrstog otpada. U području gospodarenja krutim otpadom aktualan je trend *zero waste*, tj. vođenje procesa bez otpada, što nije lako ostvarivo. Svakako je nužno smanjiti količinu otpada na izvoru, odnosno ponovno uporabiti nastali otpad koji se nije mogao izbjeći. Kako bi se smanjio negativan utjecaj otpada na okoliš, krajnji cilj i u poljoprivrednoj i u industrijskoj proizvodnji je koristiti ga kao resurs. Time bi se moglo pridonijeti također i klimatskoj neutralnosti. Ovakav plan teži nultom onečišćenju.<sup>53</sup>

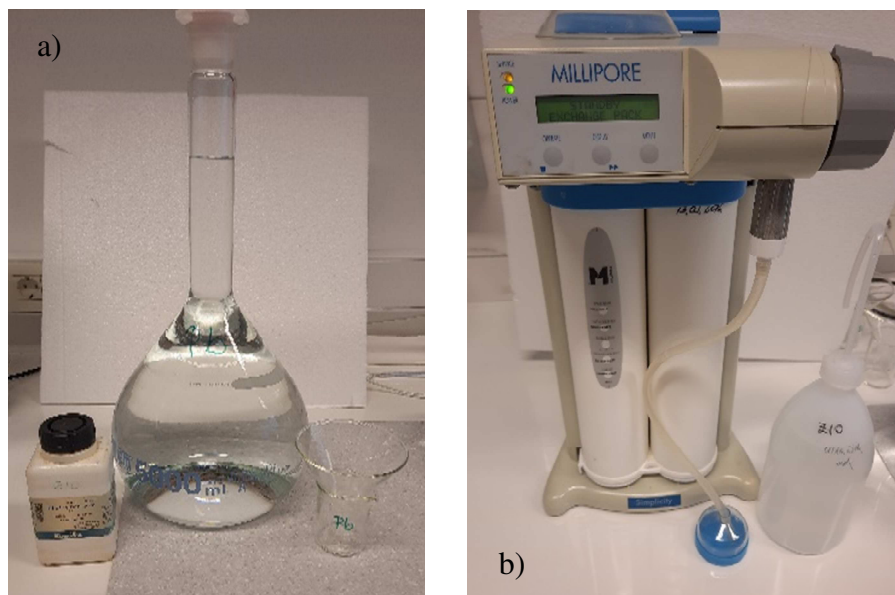
Budući da je gotovo nemoguće voditi proizvodni proces bez stvaranja otpada, moguće je barem smanjiti količinu otpada koristeći ga kao sirovinu za isti ili drugi proces. Time će se manje koristiti prirodni resursi, a i manje će otpada u konačnici završiti neiskorišteno na odlagalištu.

Zbog svega navedenog osnovna svrha ovoga diplomskog rada je ispitati mogućnost korisne primjene čvrstog otpada/nusproizvoda iz prerade i proizvodnje hrane (koštice maslina, pelet od komine maslina, ostaci hridinskog ježinca, koštice trešanja i koštice višanja) prikupljenih u lokalnim pogonima, u uklanjanju olova iz vode i time pridonijeti smanjenju ukupnih troškova obrade voda.

## **2. EKSPERIMENTALNI DIO**

## 2.1. PRIPRAVA VODENE OTOPINE OLOVA I ODREĐIVANJE POČETNE KONCENTRACIJE OLOVA

Pripravljeno je 5 L vodene otopine olova početne koncentracije  $c_0 \approx 3 \text{ mmol/L}$ , otapanjem odgovarajuće mase soli olovovog(II) nitrata heksahidrata,  $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ , (slika 2.1.a) u ultračistoj vodi, dobivenoj membranskom filtracijom na uređaju prikazanom na slici 2.1.b.



Slika 2.1. a) Pripravljena vodena otopina olova, sol  $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ,  
b) Uređaj „Millipore“ za pripravu ultračiste vode

Pripravljenoj vodenoj otopini određena je točna početna koncentracija ( $c_0$ ) olova kompleksometrijskom titracijom prema sljedećem postupku: 5 mL vodene otopine olova otpipetira se u Erlenmayerovu tikvicu te nadopuni do 100 mL s ultračistom vodom. Doda se 1 - 2 g kalijevog natrijevog tartarat tetrahidrata ( $\text{C}_2\text{H}_4\text{KNaO}_6 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ). Nakon toga se provjeri pH vrijednost koja bi trebala biti oko 6,5. Potom se doda 3 - 4 kapi indikatora methylthymol plavo te se titrira na automatskom titratoru otopinom etilendiamintetraoctene kiseline, EDTA, koncentracije  $c(\text{EDTA}) = 0,005 \text{ mol/L}$ , do promjene boje iz plave u žutu (slika 2.2).





Slika 2.2. Prijelaz boje pri kompleksometrijskom određivanju olova na automatskom titratoru „Metrohm 775 Dosimat“

Koncentracija olova izračuna se prema jednadžbi:

$$c(\text{Pb}) = \frac{V(\text{EDTA}) \cdot c(\text{EDTA}) \cdot f(\text{EDTA})}{V_o} \quad (2.1.)$$

gdje je:

$c(\text{Pb})$  - koncentracija olova u vodenoj otopini, mmol/L

$c(\text{EDTA})$  - koncentracija otopine EDTA, mol/L

$f(\text{EDTA})$  - faktor otopine EDTA

$V(\text{EDTA})$  - utrošak otopine EDTA, mL

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

Primjer izračuna početne koncentracije olova prema jednadžbi (2.1.):

$$V_1(\text{EDTA}) = 3,039 \text{ mL}$$

$$V_2(\text{EDTA}) = 3,029 \text{ mL}$$

$$c(\text{EDTA}) = 0,005 \text{ mol/L}$$

$$f(\text{EDTA}) = 0,9754$$

$$\left. \begin{array}{l} V_1(\text{EDTA}) = 3,039 \text{ mL} \\ V_2(\text{EDTA}) = 3,029 \text{ mL} \end{array} \right\} V_{\text{sr}}(\text{EDTA}) = 3,034 \text{ mL}$$

$$c_o(\text{Pb}) = \frac{3,034 \text{ mL} \cdot 0,005 \text{ mol/L} \cdot 0,9754}{5 \text{ mL}} = 0,002959 \text{ mol/L} = 2,959 \text{ mmol/L.}$$

## 2.2. ODREĐIVANJE POČETNE $pH_0$ VRIJEDNOSTI I ELEKTRIČNE PROVODNOSTI U VODENOJ OTOPINI OLOVA

Početna  $pH_0$  vrijednost u pripravljenoj vodenoj otopini olova izmjerena je pomoću pH metra i iznosila je 4,64. Početna vrijednost električne provodnosti ( $\kappa_0$ ) izmjerena je pomoću konduktometra i iznosila je 594  $\mu S/cm$ .

## 2.3. PRIPREMA UZORAKA BIOSORBENASA

Uzorci pet različitih biosorbenasa prikupljenih u lokalnim pogonima za preradu i proizvodnju hrane (koštice maslina-KM, pelet od komine maslina-PEL, ostaci hridinskog ježinca-HJ, koštice trešanja-KT i koštice višanja-KV) pripremljeni su u laboratoriju za daljnja ispitivanja. Uzorci su najprije nekoliko puta oprani u destiliranoj vodi kako bi se uklonile nečistoće, zatim su osušeni u sušioniku pri 60 °C do stalne mase, prosijani na uređaju za prosijavanje (slika 2.3.) na željenu veličinu čestica 0,56 - 1,00 mm te spremljeni u eksikator do uporabe.



Slika 2.3. Uređaj za prosijavanje „Retsch AS 200 basic“

## 2.4. SORPCIJA OLOVA IZ VODENE OTOPINE NA BIOSORBENSIMA PRI RAZLIČITIM S/L OMJERIMA

Sorpcija olova iz vodene otopine provedena je pri sobnoj temperaturi ( $23 \pm 2 \text{ }^\circ\text{C}$ ) miješanjem različitih masa (0,25; 0,50; 1,00; 1,50; 2,00 i 2,50 g) svakog biosorbensa s 50 mL pripravljene vodene otopine olova (S/L omjeri = 0,25/50; 0,50/50; 1,00/50; 1,50/50; 2,00/50 i 2,50/50) na laboratorijskoj tresilici (slika 2.4.) pri brzini vrtnje od 250 okr/min u trajanju od 24 h. Za svaki biosorbens i za svaki S/L omjer napravljena su dva paralelna eksperimenta (1 i 2).



Slika 2.4. Laboratorijska tresilica „HeidolphUnimax 1010“ s uzorcima

Nakon sorpcije suspenzije su filtrirane (slika 2.5.), a u dobivenim filtratima određena je zaostala koncentracija olova kompleksometrijskom titracijom, kako je ranije opisano te su izmjerene vrijednosti pH i električne provodnosti.



Slika 2.5. Filtriranje suspenzija nakon sorpcije

### **3. REZULTATI**

U tablicama 3.1. - 3.5. prikazani su eksperimentalni rezultati zaostale koncentracije olova te vrijednosti pH i električne provodnosti nakon sorpcije u trajanju od 24 h na biosorbensima pri različitim S/L omjerima.

Tablica 3.1. Eksperimentalni rezultati sorpcije olova na košticama maslina

S/L omjer	V(EDTA) mL			c(Pb) mmol/L	pH	$\kappa$ $\mu\text{S/cm}$
	V <sub>1</sub>	V <sub>2</sub>	V <sub>sr</sub>			
0,25/50	2,716	2,712	2,714	2,647	4,55	929
0,50/50	2,642	2,648	2,645	2,580	4,61	962
1,00/50	2,302	2,322	2,312	2,255	4,53	1031
1,50/50	2,006	1,992	1,999	1,950	4,49	1091
2,00/50	1,702	1,694	1,698	1,656	4,50	1145
2,50/50	1,356	1,392	1,374	1,340	4,54	1232

Tablica 3.2. Eksperimentalni rezultati sorpcije olova na peletu od komine maslina

S/L omjer	V(EDTA) mL			c(Pb) mmol/L	pH	$\kappa$ $\mu\text{S/cm}$
	V <sub>1</sub>	V <sub>2</sub>	V <sub>sr</sub>			
0,25/50	2,734	2,764	2,749	2,681	4,38	923
0,50/50	2,618	2,686	2,652	2,587	4,44	937
1,00/50	2,416	2,448	2,432	2,372	4,40	941
1,50/50	2,246	2,286	2,266	2,210	4,35	975
2,00/50	2,054	2,050	2,052	2,002	4,26	998
2,50/50	1,872	1,934	1,903	1,856	4,27	1038

Tablica 3.3. Eksperimentalni rezultati sorpcije olova na košticama trešanja

S/L omjer	V(EDTA) mL			c(Pb) mmol/L	pH	κ μS/cm
	V <sub>1</sub>	V <sub>2</sub>	V <sub>sr</sub>			
0,25/50	2,692	2,694	2,693	2,627	4,28	935
0,50/50	2,404	2,418	2,411	2,352	4,21	952
1,00/50	1,892	1,788	1,840	1,795	4,12	969
1,50/50	1,420	1,424	1,422	1,387	4,12	1009
2,00/50	1,336	1,330	1,333	1,300	4,15	1016
2,50/50	1,742	1,776	1,759	1,716	4,06	863

Tablica 3.4. Eksperimentalni rezultati sorpcije olova na košticama višanja

S/L omjer	V(EDTA) mL			c(Pb) mmol/L	pH	κ μS/cm
	V <sub>1</sub>	V <sub>2</sub>	V <sub>sr</sub>			
0,25/50	2,316	2,328	2,322	2,265	4,20	923
0,50/50	1,888	1,828	1,858	1,812	4,16	919
1,00/50	1,032	1,030	1,031	1,006	4,15	927
1,50/50	0,506	0,554	0,530	0,517	4,51	941
2,00/50	0,460	0,498	0,479	0,467	4,54	998
2,50/50	0,290	0,260	0,275	0,268	4,94	1147

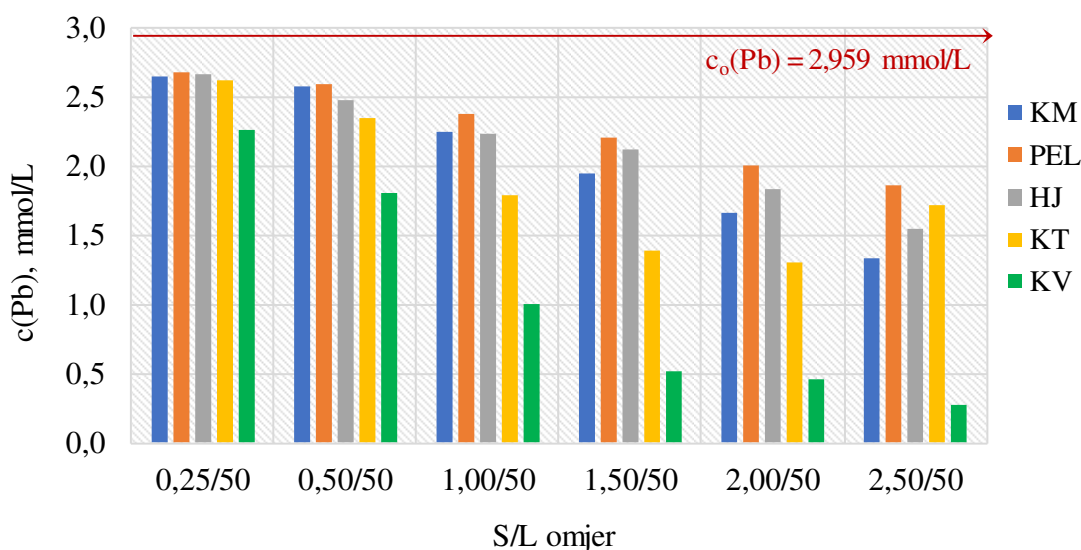
Tablica 3.5. Eksperimentalni rezultati sorpcije olova na ostacima hridinskog ježinca

S/L omjer	V(EDTA) mL			c(Pb) mmol/L	pH	κ μS/cm
	V <sub>1</sub>	V <sub>2</sub>	V <sub>sr</sub>			
0,25/50	2,752	2,708	2,730	2,663	5,38	951
0,50/50	2,558	2,532	2,545	2,482	5,42	997
1,00/50	2,296	2,296	2,296	2,240	5,49	1104
1,50/50	2,160	2,174	2,167	2,114	5,55	1190
2,00/50	1,896	1,854	1,875	1,829	5,58	1303
2,50/50	1,598	1,570	1,584	1,545	5,66	1406

## **4. RASPRAVA**

#### 4.1. ANALIZA REZULTATA ZAOSTALE KONCENTRACIJE OLOVA NAKON SORPCIJE NA BIOSORBENSIMA PRI RAZLIČITIM S/L OMJERIMA

Na slici 4.1. grafički je prikazana ovisnost zaostale koncentracije olova nakon sorpcije o S/L omjerima za sve ispitane biosorbense.



Slika 4.1. Zaostala koncentracija olova nakon sorpcije u odnosu na početnu koncentraciju olova (crvena strelica) u ovisnosti o S/L omjerima

Usporedbom zaostale koncentracije olova s početnom vrijednošću može se primijetiti da je na svim biosorbensima došlo do sorpcije olova, što ukazuje na njihov potencijal u obradi onečišćenih voda. Porastom S/L omjera zaostala koncentracija olova je manja za sve ispitane biosorbense zbog postojanja više aktivnih mjesta za sorpciju, uz manje odstupanje za koštice trešanja. Zaostala koncentracija olova nakon sorpcije bila je u rasponu kako slijedi: 1,340 - 2,647 mmol/L za koštice maslina; 1,856 - 2,681 mmol/L za pelet od komine maslina; 1,545 - 2,663 mmol/L za ostatke hridinskog ježinca; 1,716 - 2,627 mmol/L za koštice trešanja te 0,268 - 2,265 mmol/L za koštice višanja. Iz navedenog se vidi da je najmanja zaostala koncentracija olova postignuta sorpcijom na košticama višanja.



## 4.2. ANALIZA REZULTATA KAPACITETA BIOSORBENASA I UČINKOVITOSTI UKLANJANJA OLOVA PRI RAZLIČITIM S/L OMJERIMA

Iz dobivenih eksperimentalnih rezultata zaostale koncentracije olova koja je prikazana u tablicama 3.1. - 3.5. u poglavlju Rezultati izračunat je kapacitet svakog biosorbensa te učinkovitost uklanjanja olova.

Kapacitet biosorbensa predstavlja količinu olova koja će se vezati po gramu mase biosorbensa, a izračunava se prema jednadžbi:

$$q = (c_o - c) \cdot \frac{V}{m} \quad (4.1.)$$

gdje je:

q - kapacitet biosorbensa, mmol/g

$c_o$  - početna koncentracija olova u vodenoj otopini, mmol/L

c - zaostala koncentracija olova nakon sorpcije, mmol/L

V - volumen obrađene otopine olova, L

m - masa biosorbensa, g.

Učinkovitost uklanjanja olova na biosorbensima izračunata je prema sljedećoj jednadžbi:

$$\alpha = \frac{(c_o - c)}{c_o} \cdot 100 \quad (4.2.)$$

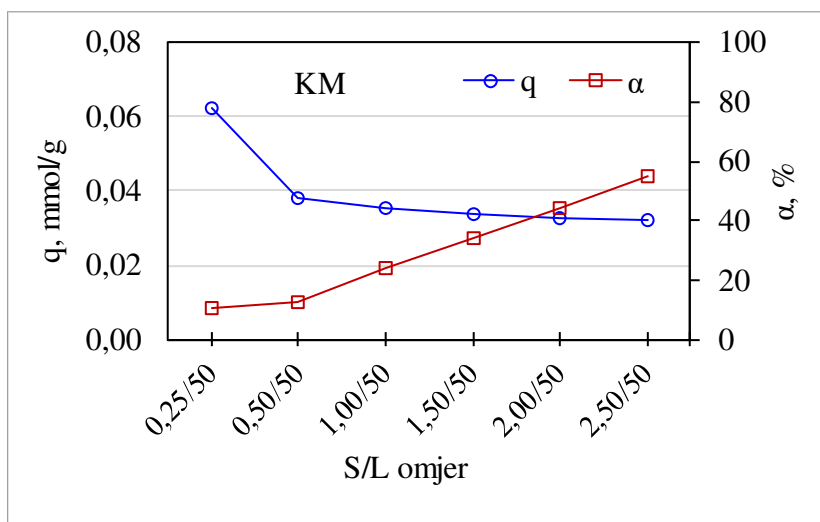
gdje je:

$\alpha$  - učinkovitost uklanjanja olova na biosorbensima, %

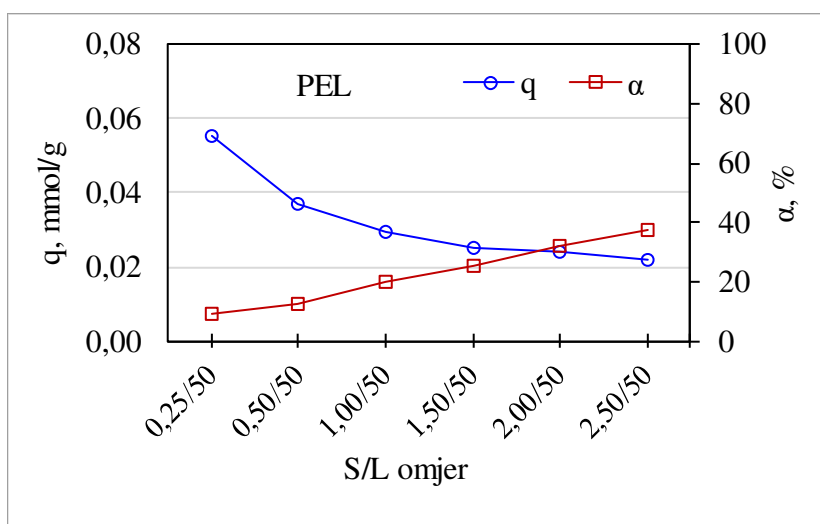
$c_o$  - početna koncentracija olova, mmol/L

c - zaostala koncentracija olova nakon sorpcije, mmol/L.

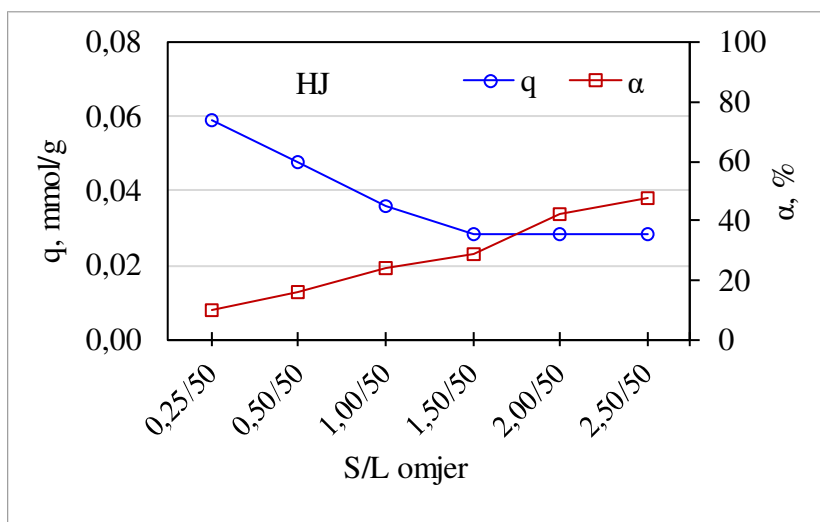
Na slikama 4.2. - 4.6. grafički je prikazana ovisnost kapaciteta (q, mmol/g) biosorbensa i učinkovitosti uklanjanja olova ( $\alpha$ , %) u ovisnosti o različitim S/L omjerima.



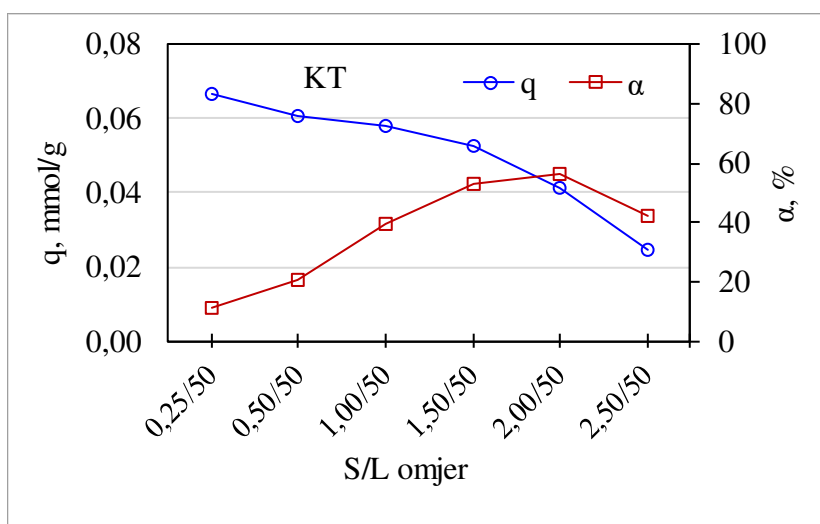
Slika 4.2. Kapacitet koštica maslina i učinkovitost uklanjanja olova pri različitim S/L omjerima



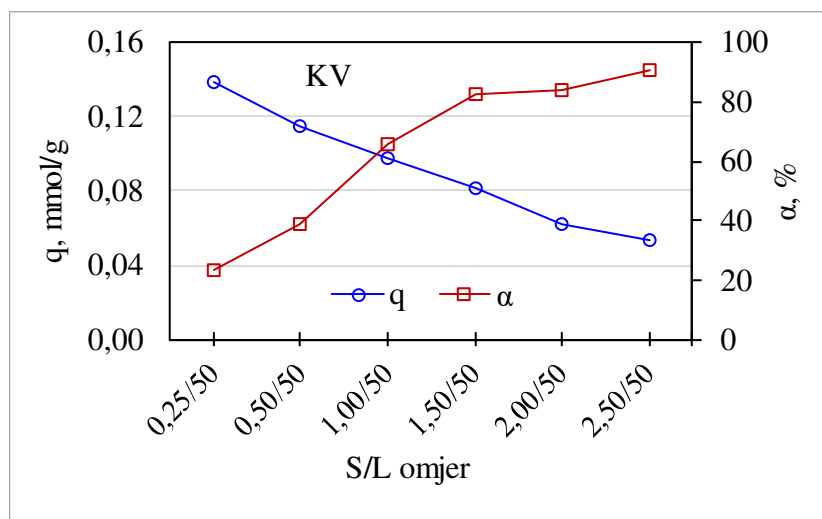
Slika 4.3. Kapacitet peleta od komine maslina i učinkovitost uklanjanja olova pri različitim S/L omjerima



Slika 4.4. Kapacitet ostataka hridinskog ježinca i učinkovitost uklanjanja olova pri različitim S/L omjerima



Slika 4.5. Kapacitet koštica trešanja i učinkovitost uklanjanja olova pri različitim S/L omjerima



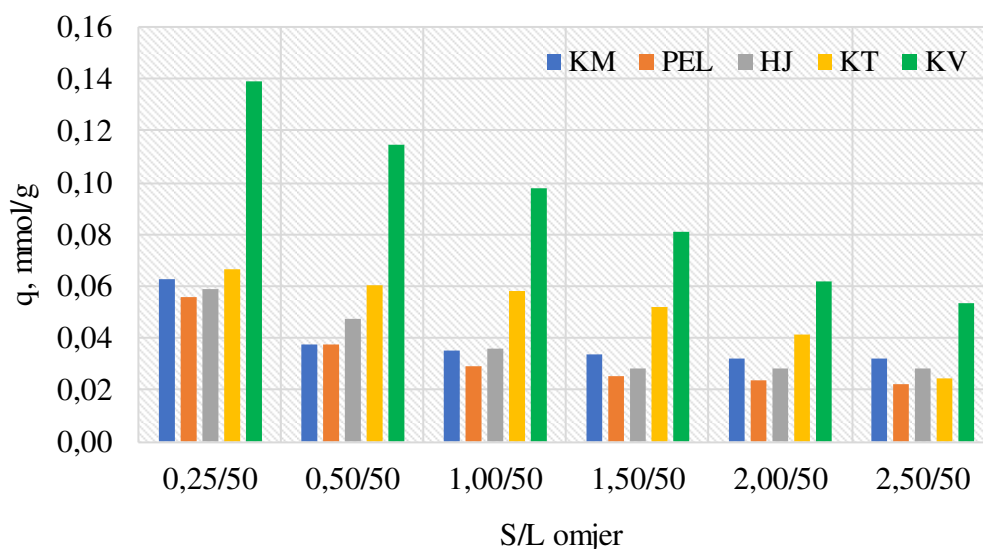
Slika 4.6. Kapacitet koštica višanja i učinkovitost uklanjanja olova pri različitim S/L omjerima

Rezultati prikazani na slikama 4.2. - 4.6. ukazuju na smanjenje kapaciteta biosorbenasa porastom mase biosorbensa, tj. S/L omjera. Naime, za istu početnu koncentraciju olova, manja količina (mmol) olova će se vezati po gramu biosorbensa kada je njegova masa veća (2,50 g vs. 0,25 g). Budući da će prije doći do zasićenja manje mase biosorbensa (0,25 g) njegov kapacitet je bolje iskorišten i time veći.

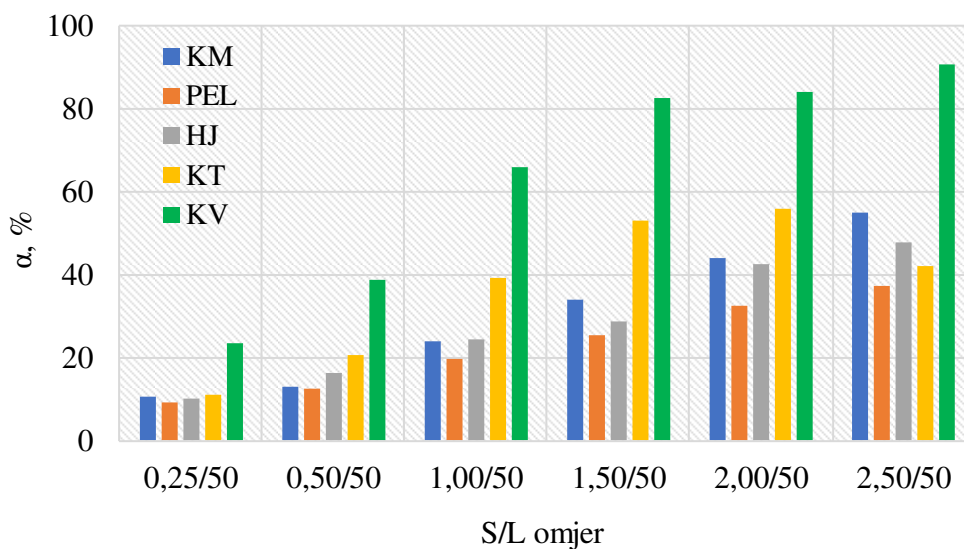
Kapaciteti biosorbenasa od najmanjeg do najvećeg S/L omjera su u rasponu kako slijedi: 0,032 - 0,062 mmol/g za koštice maslina; 0,022 - 0,056 mmol/g za pelet od komine maslina; 0,028 - 0,059 mmol/g za ostatke hridinskog ježinca; 0,025 - 0,066 mmol/g za koštice trešanja te 0,054 - 0,139 mmol/g za koštice višanja.

Suprotno kapacitetu, učinkovitost uklanjanja olova ( $\alpha$ , %) raste s porastom S/L omjera jer raste i broj aktivnih mjesta na kojima može doći do sorpcije olova. Malo odstupanje se može uočiti u slučaju koštica trešanja. Učinkovitost uklanjanja olova u ovisnosti o S/L omjeru je bila u rasponu kako slijedi: 10,5 - 54,1% za koštice maslina; 9,4 - 37,3% za pelet od komine maslina; 10,0 - 47,8% za ostatke hridinskog ježinca; 11,2 - 56,1% za koštice trešanja te 23,5 - 90,9% za koštice višanja.

Za dobivanje boljeg uvida u rezultate, na slikama 4.7. i 4.8. uspoređeni su kapaciteti svih biosorbenasa kao i učinkovitost uklanjanja olova pri različitim S/L omjerima.



Slika 4.7. Usporedba kapaciteta ispitanih biosorbenasa u ovisnosti o S/L omjerima



Slika 4.8. Usporedba učinkovitosti uklanjanja olova na ispitanim biosorbensima u ovisnosti o S/L omjerima

Prema rezultatima na slici 4.7. uočava se da je najveći kapacitet postignut za koštice višanja te opada porastom mase biosorbensa (porastom S/L omjera). Također se najveća promjena u kapacitetu s porastom S/L omjera može primijetiti za koštice višanja, dok je raspon kapaciteta ostalih ispitanih biosorbenasa s porastom S/L omjera vrlo sličan.

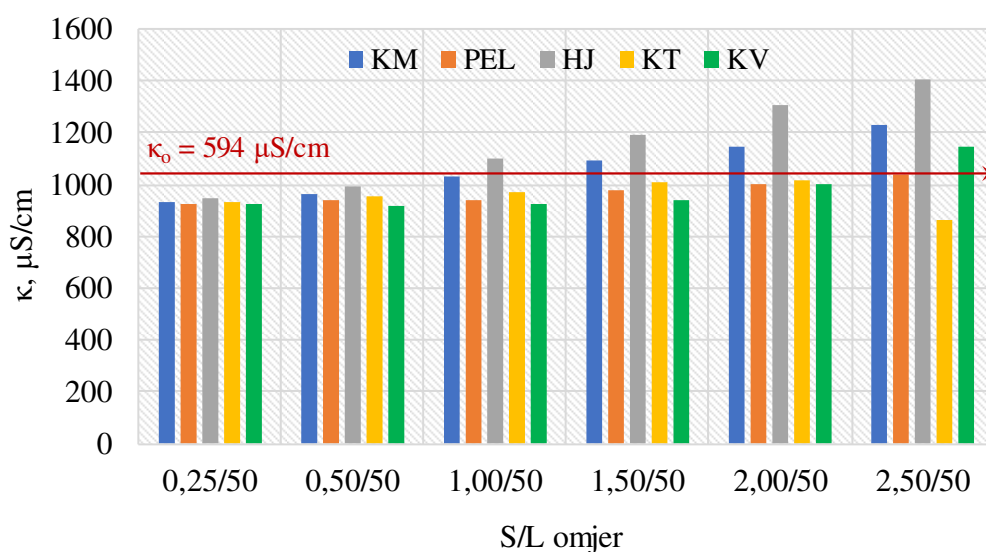
Sukladno slici 4.8., najveću učinkovitost uklanjanja olova za sve ispitane S/L omjere pokazale su koštice višanja, uz maksimalnu vrijednost od 90,9% postignutu pri najvećem S/L omjeru od 2,50/50.

Pri uklanjanju olova ( $c_0 = 2,959$  mmol/L, tj. 613 mg/L) iz otpadne vode vrlo je važno razmotriti zaostalu koncentraciju olova nakon sorpcije te je usporediti s propisanim maksimalno dopuštenim koncentracijama (MDK) olova sukladno zakonskoj regulativi.<sup>15,16</sup> Najniža zaostala koncentracija olova od 0,268 mmol/L (55,5 mg/L), postignuta sorpcijom na košticama višanja pri S/L = 2,50/50 i uz  $\alpha = 90,9\%$  je veća od graničnih vrijednosti olova u obrađenim otpadnim vodama ( $MDK_{Pb} = 0,5$  mg/L) kao i u vodi za ljudsku potrošnju ( $MDK_{Pb} = 10$  µg/L), što znači da je potrebno uložiti dodatne napore kako bi se zaostala koncentracija olova još smanjila. To je moguće postići šaržnom obradom onečišćene vode u više stupnjeva ili postupkom u koloni, koji zbog kontinuirane izvedbe omogućuje obradu veće količine vode u odnosu na šaržni postupak.

Također je potrebno razmotriti i nastali čvrsti otpad nakon obrade vode. Naime, nakon sorpcije zaostaju biosorbensi zasićeni olovom te time postaju opasan otpad koji, ukoliko se ne zbrine prema zakonskim zahtjevima, može biti uzrok sekundarnog onečišćenja okoliša. Prednost se uvijek daje ponovnoj uporabi otpada, a u nedostatku takvih mogućnosti, otpad se zbrinjava propisanim odlaganjem s ciljem zaštite okoliša i ljudskoga zdravlja. Koštice maslina, pelet od komine maslina, koštice trešanja i koštice višanja su materijali organskog podrijetla te bi se kao takvi mogli zbrinuti spaljivanjem, ali u kontroliranim uvjetima kako bi se spriječila emisija olova u atmosferu. Cilj spaljivanja je s jedne strane proizvodnja energije iz otpada, a s druge strane smanjenje ukupne mase nastalog otpada. Ostaci hridinskog ježinca su materijal anorganskog porijekla te ukoliko ga se ne uspije stabilizirati/solidificirati u neke građevne materijale trebalo bi ga zbrinuti odlaganjem.<sup>54</sup>

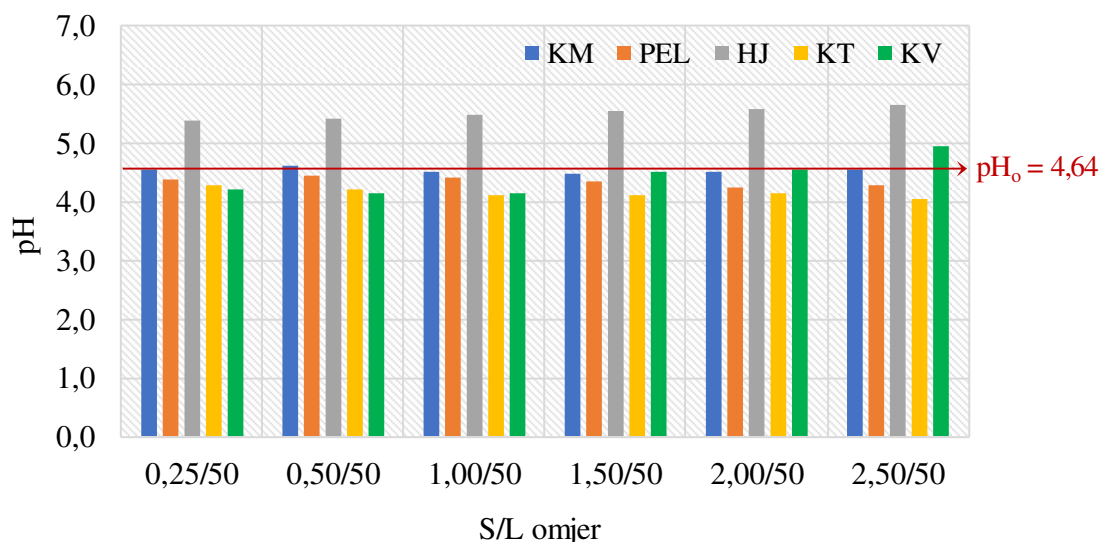
### 4.3. ANALIZA REZULTATA ELEKTRIČNE PROVODNOSTI I pH NAKON SORPCIJE OLOVA NA BIOSORBENSIMA

Osim određivanja zaostale koncentracije olova nakon sorpcije, mjerila se električna provodnost i pH. Na slikama 4.9. i 4.10. dana je usporedba izmjerenih vrijednosti električne provodnosti, odnosno pH vrijednosti, za sve biosorbense, za različite S/L omjere, u odnosu na njihove vrijednosti u početnoj otopini.



Slika 4.9. Usporedba električne provodnosti nakon sorpcije za sve biosorbense pri različitim S/L omjerima u odnosu na početnu električnu provodnost (crvena strelica)

Na slici 4.9. vidljivo je da se električna provodnost neznatno povećava porastom S/L omjera za sve biosorbense, uz malo odstupanje za koštice trešanja. Najveći porast električne provodnosti, iako ne toliko značajan, može se uočiti nakon sorpcije na ostacima hridinskog ježinca, i to pri većim S/L omjerima gdje je veća masa uzorka. Razlog tome može biti što je materijal porijeklom iz morske vode te je moglo zaostati ponešto iona unatoč višekratnom ispiranju uzorka s destiliranom vodom tijekom pripreme u laboratoriju.



Slika 4.10. Usporedba pH nakon sorpcije za sve biosorbense pri različitim S/L omjerima u odnosu na početni  $pH_0$  (crvena strelica)

Sukladno rezultatima na slici 4.10. može se vidjeti da nije došlo do značajnih promjena pH tijekom sorpcije. Sve izmjerene vrijednosti nalaze se u rasponu 4,06 - 5,66; tj. u slabo kiselom području i uglavnom su manje od početne  $pH_0$  vrijednosti otopine olova. Najviše pH vrijednosti zabilježene su nakon sorpcije olova na ostacima hridinskog ježinca, najvjerojatnije zbog njegova sastava u kojemu prevladava kalcit.<sup>55</sup>

Monitoring pH vrijednosti tijekom sorpcije je izuzetno bitan radi utvrđivanja mogućeg taloženja olova u obliku teško topljivog taloga  $Pb(OH)_2$ . U slučaju pojave taloga, smanjenje koncentracije olova se tada ne bi moglo pripisati isključivo sorpciji nego i kemijskom taloženju. U pravilu, taloženje olova u obliku olovovog hidroksida,  $Pb(OH)_2$ , započinje pri  $pH \geq 6,00$ ; međutim ovisi o koncentraciji olova.<sup>56</sup> Izračunavanjem taložnog pH ( $pH_{tal}$ ) za danu početnu koncentraciju olova od 2,959 mmol/L prema sljedećoj jednadžbi te njegovom usporedbom s izmjerenim pH vrijednostima nakon sorpcije, moguće je utvrditi je li došlo do taloženja u otopini:<sup>57</sup>

$$pH_{tal} = 14 - \log \sqrt{\frac{c_o(Pb)}{K_{pt} Pb(OH)_2}} \quad (4.3.)$$

gdje je:

$pH_{tal}$  - pH vrijednost pri kojoj počinje taloženje olova

$c_o(Pb)$  - početna koncentracija olova u otopini, mol/L

$K_{pt}$  - konstanta produkta topljivosti  $Pb(OH)_2$ ,  $K_{pt} [Pb(OH)_2] = 4 \cdot 10^{-15}$ .<sup>58</sup>



Budući da je najviša izmjerena vrijednost pH tijekom eksperimenta iznosila 5,66; a izračunata  $pH_{tal}$  prema jednadžbi (4.3.) za zadanu početnu koncentraciju olova iznosi 8,07; nije moglo doći do taloženja te je smanjenje koncentracije olova isključivo posljedica sorpcije na biosorbensima.

## **5. ZAKLJUČAK**

- Svi ispitani biosorbensi pokazali su potencijal u uklanjanju olova iz otpadne vode, a najmanja zaostala koncentracija olova postignuta je sorpcijom na košticama višanja.
- Kapaciteti biosorbenasa od najmanjeg do najvećeg S/L omjera su u rasponu kako slijedi: 0,032 - 0,062 mmol/g za koštice maslina; 0,022 - 0,056 mmol/g za pelet od komine maslina; 0,028 - 0,059 mmol/g za ostatke hridinskog ježinca; 0,025 - 0,066 mmol/g za koštice trešanja te 0,054 - 0,139 mmol/g za koštice višanja.
- Učinkovitost uklanjanja olova u ovisnosti o S/L omjerima je u rasponu kako slijedi: 10,5 - 54,1% za koštice maslina; 9,4 - 37,3% za pelet od komine maslina; 10,0 - 47,8% za ostatke hridinskog ježinca; 11,2 - 56,1% za koštice trešanja te 23,5 - 90,9% za koštice višanja.
- Najveći kapacitet i najveću učinkovitost uklanjanja olova pokazale su koštice višanja, na kojima je pri najvećem S/L omjeru od 2,50/50 olovo uklonjeno s učinkovitošću od 90,9%.
- Zaostala koncentracija olova pri najvećoj učinkovitosti uklanjanja (90,9%) na košticama višanja iznosila je 55,5 mg/L, što je iznad zakonom propisanih vrijednosti pri emisiji obrađenih otpadnih voda kao i u zdravstveno ispravnoj vodi za ljudsku potrošnju.
- Buduća istraživanja trebalo bi usmjeriti ka smanjenju koncentracije olova na granične vrijednosti, ali i na što bolju iskoristivost biosorbenasa u višestupanjskoj obradi vode.

## **6. LITERATURA**

1. URL: <https://www.oecd.org/agriculture/topics/water-and-agriculture/> (15. 9. 2022.)
2. *F. Hossain*, Sustainable Design and Build Building, Energy, Roads, Bridges, Water and Sewer Systems, 1<sup>st</sup> Edition, Elsevier, New York, 2018, str. 301-418.
3. *M. A. Barakat*, New trends in removing heavy metals from industrial wastewater. *Arabian Journal of Chemistry* **4(4)** (2011) 361-337.
4. URL: <https://majkaidijete.ba/kruzenje-vode-u-prirodi/> (01. 9. 2022.)
5. URL: <https://shop70002.radio53.com/category?name=voda%20zaga%C4%91ena> (1. 9. 2022.)
6. *S. L. Chao, L. Qin Jiang, W. J. Zhang*, A review on heavy metal contamination in the soil worldwide: Situation, impact and remediation techniques. *Environmental Skeptics and Critics* **3(2)** (2014) 24-38.
7. *V. J. Inglezakis, S. G. Pouloupoulos*, Adsorption, Ion Exchange and Catalysis Design of Operations and Environmental Applications, 1<sup>st</sup> Edition, Elsevier, Amsterdam, 2006, str. 27-30.
8. *D. Loomis, W. Huang, G. Chen*, The International Agency for Research on Cancer (IARC) evaluation of the carcinogenicity of outdoor air pollution: focus on China. *Chinese Journal of Cancer* **33(4)** (2014) 189-196.
9. *K. R. Kim, J. G. Kim, J. S. Park, M. S. Kim, G. Owens, G. H. Youn, J. S. Lee*, Immobilizer-assisted management of metal-contaminated agricultural soils for safer food production. *Journal Environmental Management* **102** (2012) 88-95.
10. *M. Šarić*, Onečišćenja u okolišu-ocjena izloženosti i zdravstveni rizici, *Medicina rada i okoliša, Medicinska naklada, Zagreb*, 2002, str. 58-62.
11. URL: <https://www.enciklopedija.hr/natuknica.aspx?ID=45075> (28. 9. 2022.)
12. URL: <https://bs.wikipedia.org/wiki/Olovo> (5. 9. 2022.)
13. *I. Nuić*, Istraživanje procesa u koloni s nepomičnim slojem u sustavu prirodni zeolit-vodena otopina olova i cinkova nitrata, Doktorski rad, Sveučilište u Splitu, Kemijsko-tehnološki fakultet, (2013).
14. *M. Balali-Mood, K. Naseri, Z. Tahergorabi, M. Reza Khazdair, M. Sadeghi*, Toxic Mechanisms of Five Heavy Metals: Mercury, Lead, Chromium, Cadmium, and Arsenic. *Frontiers in Pharmacology* (2021) 4-5.
15. Pravilnik o graničnim vrijednostima emisija otpadnih voda NN 153/09, 63/11, 130/11, 56/13, 26/2020.

16. Pravilnik o parametrima sukladnosti, metodama analize, monitoringu i planovima sigurnosti vode za ljudsku potrošnju te načinu vođenja registra pravnih osoba koje obavljaju djelatnost javne vodoopskrbe NN 56/13, 64/15, 125/17, 39/2020.
17. *E. Rossi*, Low Level Environmental Lead Exposure - A Continuing Challenge. *Clinical Biochemist Reviews* **29(2)** (2008) 63–70.
18. *L. L. Bergeson*, The proposed lead NAAQS: Is consideration of cost in the clean air act's future? *Environmental Quality Management* **18(1)** (2008) 79-84.
19. *A. L. Wani, A. Ara, J. A. Usmani*, Lead toxicity. *Interdisciplinary Toxicology* **8(2)** (2015) 55-64
20. *A. Baysal, N. Ozbek, S. Akman*, Determination of Trace Metal sin Waste Water and Their Removal Process. *F. S. García Einschlag and L. Carlos (Eds.), In Waste Water-Treatment Technologies and Recent Analytical Developments, IntechOpen, 2013, str. 146-171.*
21. *P. K. Holt, G. W. Barton, C. A. Mitchell*, The future for electrocoagulation as a localised water treatment technology. *Chemosphere* **59(3)** (2004) 355-367.
22. *F. Nasirpour, M. R. Sanaeian*, Corrosion and Protection at Nanoscale, *S. Rajendran, T. Nguyen, S. Kakooei, M. Yeganeh and Y. Li (Eds.), In Corrosion Protection at the Nanoscale, 1<sup>st</sup> Edition, Elsevier, 2020, str. 3-4.*
23. *P. Westbroek, G. Priniotakis, and P. Kiekens*, *Analytical Electrochemistry in Textiles. Woodhead, 2005.*
24. *K. Sudhakar, N. Naryana Reddy, T. Jayaramudu, J. Jayaramudu, A. Babul Reddy, B. Manjula, E. R. Sadiku*, Aerogels and Foamed Nanostructured Polymer Blends. *S. Tomas, R. Shanks and S. Chandrasekharakurup (Eds.), In Design and Applications of Nanostructured Polymer Blends and Nanocomposite Systems, Elsevier, 2016, str. 75-99.*
25. *F. C. Nachod, J. Schubert, J.A.Kitchener*, Ion exchange technology. Academic Press, New York, Ion exchange resins, 1956, str. 396.
26. *R. C. Bansal, M. Goyal, T. F. Boca*, Activated Carbon Adsorption, CRC press, New York, 2005, str. 472.
27. *W. Shaobin, P. Yuelian*, Natural zeolites as effective adsorbens in water and wastewater treatment. *Chemical Engineering Journal* **156(1)** (2010) 11-24.
28. *R. Singh, V. K. Singh*, Spatial distribution, source analysis, and health risk assessment of heavy metals contamination in house dust and surface soil from four major cities of Nepal. *Chemosphere* **218** (2020) 1100-1113.

29. *I. Koyuncu, M. E. Pasaoglu*, Removal of hormones and antibiotics by nanofiltration membranes. *Journal of Membrane Science* **309** (2008) 94-101.
30. *R. Ameta, S. C. Ameta*, Advanced Oxidation Processes for Waste Water Treatment. *Emerging Green Chemical Technology*, 1<sup>st</sup> Edition, Academic Press, London, 2018, str. 135-165.
31. *J. J. Ramsden*, Nanotechnology 1<sup>st</sup> Edition, William Andrew Publishing, Oxford, UK, 2011, str. 198-204.
32. *J. J. Ramsden*, Nanotechnology 2<sup>nd</sup> Edition, William Andrew Publishing, Oxford, UK 2016, str. 37-38.
33. *D. Mohan, C. Pittman*, Activated Carbons and Low Cost Adsorbents for Remediation of Tri- and Hexavalent Chromium from Water. *Journal of Hazardous Materials* **137(2)** (2006) 762-811.
34. *A. M. Mohamed, M. Lajili*, Combustion characteristics of raw olive pits for energy. *Energies* **11(8)** (2018) 1-5.
35. *M. Germek, V. Vuković, B. Lukić, B. Koprivnjak*, Hladna i topla ekstrakcija ulja heksanom iz pulpe i sjemenke ploda maslina sorte Leccino. *Glasnik Zaštite Bilja* **42(5)** (2019) 14-21.
36. *N. Babakhouya, S. Boughrara, F. Abad*, Kinetics and Thermodynamics of Cd(II) Ions Sorption on Mixed Sorbents. *American Journal of Environmental Sciences* **6(5)** (2010) 470-476.
37. URL: <http://energetika.ba/proizvodnja-peleta-i-briketa-od-komine/> (17. 9. 2022.)
38. *M. Dujmović, B. Šafran, M. Jug, K. Radmanović, A. Antonović*, Proces peletiranja biomase. *Drvena industrija* **73(1)** (2021) 99-106.
39. *B. Saletnik, A. Saletnik, G. Zagula, M. Bajcar, C. Puchalski*, The Use of Wood Pellets in the Production of High Quality Biocarbon Materials. *Materials* **15(4404)** (2022) 1-4.
40. *G. Michael, C. Lussier Jeffrey, D. Shull, J. Miller*, Activated carbon from cherry stones. *Carbon* **32(8)** (1994.) 1493-1498.
41. URL: <https://aura.ba/i-ukusna-i-ljekovita-od-tresnje-treba-koristiti-sve-cak-i-peteljke/> (1.9.2022.)
42. URL: <https://dijetamesecevemene.com/kostice-od-visanja/> (20. 9. 2022)
43. URL: <https://ekobreg.com/proizvodi/jastuk-od-kostica-visnje/> (23. 9. 2022.)
44. *L. Mccune, C. Kubota, N. R. Stendell-Hollis, C. A. Thomson*, Cherries and Health. *Critical Reviews in Food Science and Nutrition* **51(1)** (2011) 1-12.

45. R. Ourens, J. Freire, J. A. Vilar, and L. Fernández, Influence of habitat and population density on recruitment and spatial dynamics of the sea urchin *Paracentrotus lividus*: implications for harvest refugia. *ICES Journal of Marine Science* **71(5)** (2014), 1064-1072.
46. I. Habdija, P. Habdija, B. Radanović, I. Špoljar, M. Matoničkin Kepčija, R. Vujčić, S. Miliša, M. Ostojić, A. Sertić, M. Perić, Protista – Protozoa, Metazoa – Invertebrata, strukture i funkcije. Alfa, Zagreb, 2011, str. 214-217.
47. C. F. Boudouresque, M. Verlaque, *Paracentrotus lividus*, Developments in Aquaculture and Fisheries Science. J. M. Lawrence (Ed.), In *Sea Urchins: Biology and Ecology*, Elsevier, 2013, 297-327.
48. D. Diaz, E. Sala, C. Linares, B. Hereu, Long-term monitoring of sea urchin populations in the NW Mediterranean: integrating processes and factors acting at different spatial and temporal scales. *Climate change perspectives from the atlantic: Past, present and future*, (2014) 392-393.
- B. Hereu, C. Linares, D. Díaz, E. Sala, J. Garrabou, M. Zabala. Long-term monitoring of sea urchin populations in the NW Mediterranean: integrating processes and factors acting at different spatial and temporal scales. J. M Fernández-Palacios, L. Nascimento, J. C. Hernández, S. Clemente, A. González, J. P. Díaz-González (Eds.), In *Climate change perspectives from the atlantic: past, present and future*, Chapter: Present: responses of key sea urchin populations to climate change processes: from larvae to ecosystems, Universidad de La Laguna, 2014, str. 389-410.
49. URL: <https://jglobitelj.hr/morski-svijet> (26. 9. 2022.)
50. Turon, Palacin, Lawrence, Growth and Gonad Changes in Stony Sea Urchin, *Paracentrotus Lividus* (Lamarck, 1816) Fed Artificially Formulated Feed and Benthic Macrophyte Diet, (2001) 86-87.
51. URL: <https://ourworldindata.org/environmental-impacts-of-food> (8. 9. 2022.)
52. R. P. Schwarzenbach, K. Fenner, The Challenge of Micropollutants in Aquatic Systems. *Science* **32(6)** (2006) 831-849.
53. URL: [https://environment.ec.europa.eu/strategy/zero-pollution-action-plan\\_hr](https://environment.ec.europa.eu/strategy/zero-pollution-action-plan_hr) (11. 9. 2022.)
54. Zakon o gospodarenju otpadom NN 84/2021
55. G. Garau, P. Castaldi, S. Deiana, P. Campus, A. Mazza, P. Deiana, A. Pais, Assessment of the use potential of edible sea urchins (*Paracentrotus lividus*) processing waste within the agricultural system: Influence on soil chemical and



biological properties and bean (*Phaseolus vulgaris*) and wheat (*Triticum vulgare*) growth in an amended acidic soil, *J. Environ. Manage.* **109** (2019) 12-18.

56. *L. D. Benefield, J. F. Judkins, B. L. Weand*, Process chemistry for water and wastewater treatment, Prentice - Hall, New Jersey, 1982, str. 108-140.

57. *M. Minčeva, R. Fajgar, L. Markovska, V. Meshko*, Comparative study of Zn, Cd, and Pb removal from water solution using natural clinoptilolitic zeolite and commercial granulated activated carbon, *Equilibrium of Adsorption, Separation Science and Technology* **43(8)** (2008) 2117-2143.

58. *L. G. Sillen, A. E. Martell*, Lange's Handbook, Stability Constants of Metal – Ion Complexes Society, London, 1964.