

# Uklanjanje olova iz vodene otopine na različitim biosorbensima - utjecaj veličine čestica

---

Šapit, Mia

Undergraduate thesis / Završni rad

2021

*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:167:889591>

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

*Download date / Datum preuzimanja:* **2024-07-16**

*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 VELIČINE ČESTICA**

**ZAVRŠNI RAD**

**MIA ŠAPIT  
Matični broj: 93**

**Split, rujan 2021.**



**SVEUČILIŠTE U SPLITU  
KEMIJSKO-TEHNOLOŠKI FAKULTET  
PREDDIPLOMSKI STRUČNI STUDIJ  
ZAŠTITA I OPORABA MATERIJALA**

**UKLANJANJE OLOVA IZ VODENE OTOPINE NA RAZLIČITIM  
BIOSORBENSIMA – UTJECAJ VELIČINE ČESTICA**

**ZAVRŠNI RAD**

**MIA ŠAPIT  
Matični broj: 93**

**Split, rujan 2021.**

**UNIVERSITY OF SPLIT**  
**FACULTY OF CHEMISTRY AND TECHNOLOGY**  
**UNDERGRADUATE PROFESSIONAL STUDY**  
**MATERIALS PROTECTION AND RECYCLING**

**REMOVAL OF LEAD FROM AN AQUEOUS SOLUTION ON DIFFERENT**  
**BIOSORBENTS - INFLUENCE OF PARTICLE SIZE**

**BACHELOR THESIS**

**MIA ŠAPIT**  
**Parent number: 93**

**Split, September 2021**

Sveučilište u Splitu

Kemijsko-tehnološki fakultet u Splitu

Preddiplomski stručni studij kemijske tehnologije: Zaštita i uporaba materijala

Znanstveno područje: Tehničke znanosti

Znanstveno polje: Kemijsko inženjerstvo

Tema rada je prihvaćena na 6. sjednici Fakultetskog vijeća Kemijsko-tehnološkog fakulteta od 15. prosinca 2020.

Mentor: Doc. dr. sc. Ivona Nuić

**UKLANJANJE OLOVA IZ VODENE OTOPINE NA RAZLIČITIM BIOSORBENSIMA – UTJECAJ VELIČINE ČESTICA**

Mia Šapit  
Matični broj: 93

**Sažetak:** Globalnim razvojem i povećanjem broja stanovnika dolazi do onečišćenja voda različitim štetnim tvarima, posebice teškim metalima. Takve vode su neuporabljive za ljudsku potrošnju jer mogu uzrokovati brojne ekološke i zdravstvene probleme. Postoje različite metode obrade voda onečišćenih teškim metalima, a njihov glavni nedostatak je visoka cijena. Iz toga su razloga istraživanja usmjerena na pronalaženje prirodnih, lako dostupnih materijala koji imaju mogućnost vezivanja teških metala, a ekonomski su i ekološki prihvatljivi. U ovom završnom radu provedeno je uklanjanje olova iz vodene otopine šaržnim postupkom na biosorbensima (koštice maslina, pelet komine maslina, ostaci hridinskog ježinca, koštice višnje i koštice trešnje) različitih veličina čestica (0,56-1,00 mm; 0,09-0,56 mm i 0,045-0,09 mm) prikupljenima u lokalnim pogonima za proizvodnju i preradu hrane. Za sve ispitane biosorbense učinkovitost uklanjanja olova povećava se smanjenjem veličine čestica zbog veće aktivne površine, ukazujući na adsorpciju kao glavni mehanizam vezivanja olova. Najbolju učinkovitost od 62,8% pokazale su koštice višnje, zatim 44,4% koštice trešnje, 29,6% ostaci hridinskog ježinca te 27,5% koštice maslina, dok je za pelet komine maslina dobivena najmanja učinkovitost od 16,8%. Zbog visoke početne koncentracije olova od 2,705 mmol/L ( $\approx$  560 mg/L) teško je bilo za očekivati postizanje konačne koncentracije ispod maksimalno dopuštene vrijednosti od 0,5 mg/L. Nižu ostatnu koncentraciju olova možda bi bilo moguće postići višestupanjskim šaržnim postupkom s novim obrocima biosorbenasa, za što su potrebna dodatna ispitivanja. Unatoč tome, čvrsti otpad i nusproizvodi iz poljoprivredno-prehrambenog sektora mogu biti korisni materijali za uklanjanje teških metala iz onečišćenih voda. Osim što bi pridonijeli smanjenju troškova obrade voda, smanjila bi se i količina otpada koji se neiskorišten nekontrolirano odlaže u okoliš.

**Ključne riječi:** biosorbensi, teški metali, olovo, veličina čestica, obrada voda

**Rad sadrži:** 38 stranica, 22 slike, 6 tablica, 36 referenci

**Jezik izvornika:** hrvatski

**Sastav povjerenstva za obranu:**

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

**Datum obrane:** 29. rujna 2021.

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

## BASIC DOCUMENTATION CARD

BACHELOR THESIS

**University of Split**

**Faculty of Chemistry and Technology in Split**

**Undergraduate professional study of Chemical Technology: Materials Protection and Recycling**

**Scientific area:** Technical Sciences

**Scientific field:** Chemical Engineering

**Thesis subject** was approved by Faculty Council of Faculty of Chemistry and Technology, session No. 6 on December 15<sup>th</sup> 2020

**Mentor:** Ph. D. Ivona Nuić, Assistant Professor

### REMOVAL OF LEAD FROM AN AQUEOUS SOLUTION ON DIFFERENT BIOSORBENTS – INFLUENCE OF PARTICLE SIZE

Mia Šapit

Parent number: 93

**Abstract:** Global development and population growth lead to increasing water pollution by various harmful substances, especially by heavy metals. Such waters are unusable for human consumption and can cause numerous environmental and health problems. There are different methods for treatment of waters contaminated with heavy metals, and their main disadvantage is the high cost. For this reason, researches are focused on finding natural, easy available economically and environmentally friendly materials with ability of binding different heavy metals. In this final thesis, the removal of lead from an aqueous solution on biosorbents (olive pits, olive pomace pellets, remains of the sea urchin, sour cherry pits and cherry pits) of different particle sizes (0.56-1.00 mm; 0.09-0.56 mm and 0.045-0.09 mm) by batch method was performed. The biosorbents were collected in local food production and processing plants. For all tested biosorbents, the efficiency of lead removal increases by decreasing the particle size due to the higher surface area, pointing on the adsorption as the main removal mechanism. The best efficiency of 62.8% was achieved by sour cherry pits, then 44.4% for cherry pits, 29.6% for the remains of the sea urchin and 27.5% for the olive pits, while for the olive pomace pellet the lowest efficiency of 16.8% was achieved. Due to the high initial lead concentration of 2.705 mmol/L ( $\approx$  560 mg/L), it was difficult to expect the final lead concentration below the maximum permissible value of 0.5 mg/L. Lower remaining lead concentration might be possible to achieve by multi-stage batch process with fresh biosorbents, but this requires further experiments. Nevertheless, solid waste and by-products from food production and processing can be useful materials for removal of heavy metals from polluted waters. Except the contribution in reduction of water treatment costs, the amount of uncontrolled disposal of unused waste into the environment could also be reduced.

**Keywords:** biosorbents, heavy metals, lead, particle size, water treatment

**Thesis contains:** 38 pages, 22 figures, 6 tables, 36 references

**Original in:** Croatian

**Defence committee:**

1. Ph. D. Mario Nikola Mužek, Assistant Professor – Chair person
2. Ph. D. Marin Ugrina, Assistant Professor – Member
3. Ph. D. Ivona Nuić, Assistant Professor – Member, supervisor

**Defence date:** September 29<sup>th</sup> 2021

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

Završni rad je izrađen u Zavodu za inženjerstvo okoliša Kemijsko-tehnološkog fakulteta u Splitu pod mentorstvom doc. dr. sc. Ivone Nuić, u razdoblju od lipnja do rujna 2021.



Zahvaljujem mentorici doc. dr. sc. Ivoni Nuić na velikoj pomoći, savjetima i trudu te razumijevanju prilikom izrade ovog završnog rada.

Također, zahvaljujem višoj laborantici Renati Dumanić, ing. na iznimnoj pomoći pri izradi eksperimentalnog dijela rada.

I veliko hvala mojoj obitelji i prijateljima na podršci tijekom studiranja.

Mia Šapit

## ZADATAK ZAVRŠNOG RADA

- Prikupiti čvrsti otpad i nusproizvode (koštice maslina, pelet komine maslina, ostatke hridinskog ježinca, koštice višnje i koštice trešnje) iz lokalnih pogona za proizvodnju i preradu hrane
- Prikupljeni čvrsti otpad i nusproizvode oprati, osušiti, usitniti i prosijati na frakcije različitih veličina čestica (0,56-1,00 mm; 0,09-0,56 mm i 0,045-0,09 mm)
- Pripraviti vodenu otopinu olova koncentracije  $\approx 3$  mmol/L otapanjem soli  $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$  u ultračistoj vodi
- Ispitati pripremljeni čvrsti otpad i nusproizvode kao biosorbense za uklanjanje olova iz vodene otopine šaržnim postupkom
- Odrediti kapacitet i učinkovitost različitih veličina čestica pripremljenih biosorbenasa u uklanjanju olova iz vodene otopine
- Na temelju dobivenih rezultata izvesti zaključke o utjecaju različitih veličina čestica na uklanjanje olova iz vodene otopine, kao i o mogućnosti uporabe čvrstog otpada i nusproizvoda iz poljoprivredno-prehrambenog sektora u obradi voda onečišćenih teškim metalima.

## SAŽETAK

Globalnim razvojem i povećanjem broja stanovnika dolazi do onečišćenja voda različitim štetnim tvarima, posebice teškim metalima. Takve vode su neuporabljive za ljudsku potrošnju jer mogu uzrokovati brojne ekološke i zdravstvene probleme. Postoje različite metode obrade voda onečišćenih teškim metalima, a njihov glavni nedostatak je visoka cijena. Iz toga su razloga istraživanja usmjerena na pronalaženje prirodnih, lako dostupnih materijala koji imaju mogućnost vezivanja teških metala, a ekonomski su i ekološki prihvatljivi. U ovom završnom radu provedeno je uklanjanje olova iz vodene otopine šaržnim postupkom na biosorbensima (koštice maslina, pelet komine maslina, ostaci hridinskog ježinca, koštice višnje i koštice trešnje) različitih veličina čestica (0,56-1,00 mm; 0,09-0,56 mm i 0,045-0,09 mm) prikupljenima u lokalnim pogonima za proizvodnju i preradu hrane. Za sve ispitane biosorbense učinkovitost uklanjanja olova povećava se smanjenjem veličine čestica zbog veće aktivne površine, ukazujući na adsorpciju kao glavni mehanizam vezivanja olova. Najbolju učinkovitost od 62,8% pokazale su koštice višnje, zatim 44,4% koštice trešnje, 29,6% ostaci hridinskog ježinca te 27,5% koštice maslina, dok je za pelet komine maslina dobivena najmanja učinkovitost od 16,8%. Zbog visoke početne koncentracije olova od 2,705 mmol/L ( $\approx 560$  mg/L) teško je bilo za očekivati postizanje konačne koncentracije ispod maksimalno dopuštene vrijednosti od 0,5 mg/L. Nižu ostatnu koncentraciju olova možda bi bilo moguće postići višestupanjskim šaržnim postupkom s novim obrocima biosorbenasa, za što su potrebna dodatna ispitivanja. Unatoč tome, čvrsti otpad i nusproizvodi iz poljoprivredno-prehrambenog sektora mogu biti korisni materijali za uklanjanje teških metala iz onečišćenih voda. Osim što bi pridonijeli smanjenju troškova obrade voda, smanjila bi se i količina otpada koji se neiskorišten nekontrolirano odlaže u okoliš.

**Ključne riječi:** biosorbensi, teški metali, olovo, veličina čestica, obrada voda

## SUMMARY

Global development and population growth lead to increasing water pollution by various harmful substances, especially by heavy metals. Such waters are unusable for human consumption and can cause numerous environmental and health problems. There are different methods for treatment of waters contaminated with heavy metals, and their main disadvantage is the high cost. For this reason, researches are focused on finding natural, easy available economically and environmentally friendly materials with ability of binding different heavy metals. In this final thesis, the removal of lead from an aqueous solution on biosorbents (olive pits, olive pomace pellets, remains of the sea urchin, sour cherry pits and cherry pits) of different particle sizes (0.56-1.00 mm; 0.09-0.56 mm and 0.045-0.09 mm) by batch method was performed. The biosorbents were collected in local food production and processing plants. For all tested biosorbents, the efficiency of lead removal increases by decreasing the particle size due to the higher surface area, pointing on the adsorption as the main removal mechanism. The best efficiency of 62.8% was achieved by sour cherry pits, then 44.4% for cherry pits, 29.6% for the remains of the sea urchin and 27.5% for the olive pits, while for the olive pomace pellet the lowest efficiency of 16.8% was achieved. Due to the high initial lead concentration of 2.705 mmol/L ( $\approx 560$  mg/L), it was difficult to expect the final lead concentration below the maximum permissible value of 0.5 mg/L. Lower remaining lead concentration might be possible to achieve by multi-stage batch process with fresh biosorbents, but this requires further experiments. Nevertheless, solid waste and by-products from food production and processing can be useful materials for removal of heavy metals from polluted waters. Except the contribution in reduction of water treatment costs, the amount of uncontrolled disposal of unused waste into the environment could also be reduced.

**Keywords:** biosorbents, heavy metals, lead, particle size, water treatment

## **SADRŽAJ**

|  |    |
|--|----|
| <b>UVOD</b>  | 1  |
| <b>1. OPĆI DIO</b>   | 2  |
| 1.1. TEŠKI METALI U OKOLIŠU I UTJECAJ NA ZDRAVLJE LJUDI  | 3  |
| 1.2. UKLANJANJE TEŠKIH METALA IZ ONEČIŠĆENIH VODA  | 4  |
| 1.3. OTPAD I NUSPROIZVODI U POLJOPRIVREDNO-PREHRAMBENOM SEKTORU                                    | 6  |
| 1.3.1. Lokalni pogoni za preradu i proizvodnju hrane   | 6  |
| <b>2. EKSPERIMENTALNI DIO</b>  | 11 |
| 2.1. PRIPRAVA VODENE OTOPINE OLOVA   | 12 |
| 2.2. ODREĐIVANJE POČETNE KONCENTRACIJE OLOVA, pH VRIJEDNOSTI I ELEKTRIČNE PROVODNOSTI              | 12 |
| 2.3. PRIPREMA UZORAKA BIOSORBENASA   | 15 |
| 2.4. UKLANJANJE OLOVA IZ VODENE OTOPINE URAVNOTEŽENJEM S BIOSORBENSIMA RAZLIČITIH VELIČINA ČESTICA | 16 |
| <b>3. REZULTATI</b>  | 18 |
| 3.1. REZULTATI VEZIVANJA OLOVA NA BIOSORBENSIMA RAZLIČITIH VELIČINA ČESTICA                        | 19 |
| 3.1.1. Rezultati vezivanja olova na koštice maslina različitih veličina čestica                    | 19 |
| 3.1.2. Rezultati vezivanja olova na pelet komine maslina različitih veličina čestica               | 19 |
| 3.1.3. Rezultati vezivanja olova na ostatke hridinskog ježinca različitih veličina čestica         | 20 |
| 3.1.4. Rezultati vezivanja olova na koštice višnje različitih veličina čestica                     | 20 |
| 3.1.5. Rezultati vezivanja olova na koštice trešnje različitih veličina čestica                    | 21 |
| <b>4. RASPRAVA</b>   | 22 |
| 4.1. ANALIZA REZULTATA VEZIVANJA OLOVA NA BIOSORBENSIMA RAZLIČITIH VELIČINA ČESTICA                | 23 |
| <b>5. ZAKLJUČAK</b>  | 32 |
| <b>6. LITERATURA</b>   | 34 |

## UVOD

Globalni razvoj i povećanje broja stanovnika uzrokuje sve veće onečišćenje voda. Iz industrije i poljoprivrede u vode dospijevaju različite štetne tvari, posebice teški metali. Takve su vode neuporabljive za ljudsku potrošnju, navodnjavanje i potrebe industrije te mogu uzrokovati brojne ekološke i zdravstvene probleme. Teški metali su izrazito toksični posebice zbog bioakumulacije u živim organizmima. Stoga je otpadne vode nužno pročistiti od teških metala prije ispuštanja u okoliš. Postoji niz metoda uklanjanja teških metala iz otpadnih voda, kao što su koagulacija/flokulacija, kemijsko taloženje, flotacija, elektrokemijske metode te vrlo učinkovite membranske tehnike, adsorpcija i ionska izmjena. Međutim svaka od ovih metoda ima određene prednosti i nedostatke, a ograničavajući faktor njihove primjene najčešće je visoka cijena.<sup>1</sup> Iz toga se razloga istraživanja usmjeravaju na pronalaženje prirodnih i lako dostupnih materijala koji imaju mogućnost vezivanja teških metala, a ekonomski su i ekološki prihvatljivi. U posljednje se vrijeme ispituje i mogućnost korištenja u pročišćavanju otpadnih voda različitog čvrstog otpada i nusproizvoda, posebice iz proizvodnje i prerade hrane. Povećanjem broja stanovnika potrebe za proizvodnjom i preradom hrane postaju sve veće i dolazi do stvaranja velikih količina čvrstog otpada i nusproizvoda organskog podrijetla. Propisno zbrinjavanje takvog otpada zahtijeva dodatne financijske izdatke zbog čega se otpad često nekontrolirano odlaze u okoliš.

U ovom završnom radu provedeno je uklanjanje teškog metala olova iz vodene otopine šaržnim postupkom na biosorbensima različitih veličina čestica, prikupljenima u lokalnim pogonima za proizvodnju i preradu hrane. Uporaba otpada kao biosorbensa mogla bi omogućiti ekonomski prihvatljivu obradu voda onečišćenih teškim metalima te zbrinjavanje otpada u kontroliranim uvjetima.

## **1. OPĆI DIO**

## 1.1. TEŠKI METALI U OKOLIŠU I UTJECAJ NA ZDRAVLJE LJUDI

Teški metali u okoliš dospijevaju iz prirodnih i antropogenih izvora.<sup>2</sup> Prirodne izvore predstavljaju vulkanske aktivnosti, požari, urbano otjecanje voda, erozija tla i čestice aerosola.<sup>1</sup> Glavni antropogeni izvori onečišćenja teškim metalima su odlaganje rudarskog otpada, gnojiva, pesticidi, emisije iz kućanstva i prometa, industrijske aktivnosti itd.<sup>3</sup> Teški metali mogu se naći u zraku, tlu i vodi, a kruže u okolišu u različitim kemijskim i oksidacijskim oblicima.<sup>2</sup> Ne mogu se razgraditi te jednom uneseni u okoliš, u njemu ostaju trajno. Onečišćenje okoliša teškim metalima predstavlja prijetnju ljudskom zdravlju jer se akumuliraju u namirnice biljnog i životinjskog podrijetla odakle ulaze u hranidbeni lanac.<sup>3</sup> Pri nižim koncentracijama u ljudskom organizmu mogu dovesti do raznih oboljenja i poremećaja, a pri višim koncentracijama čak i do smrti.<sup>4</sup>

Olovo, plavo-sivi teški metal (slika 1.1) uvršten je na popis prioritetnih tvari u području vodnog gospodarstva prema Odluci br. 2455/2001/EC Europskog parlamenta.<sup>5</sup> Element je 14. skupine periodnog sustava te ga odlikuje velika gustoća od 11,35 g/cm<sup>3</sup>. Temperatura tališta mu je niska (327,46 °C) te slabo provodi električnu energiju. Izložen zraku brzo potamni zbog stvaranja sloja oksida na površini, koji ga štiti od daljnje korozije.



Slika 1.1 Teški metal olovo.<sup>6</sup>

Uz cink i kadmij, olovo je najčešće prisutni teški metal u industrijskim otpadnim vodama. Koristi se kao zaštita od radioaktivnog zračenja jer ne propušta ionizirajuće zračenje (rendgenske zrake, alfa-, beta- i gama-zrake).<sup>4,7</sup> Uporabljuje se za izradu baterija, motornog goriva, različitih metalnih proizvoda, streljiva i kao primjesa bojama.<sup>2</sup> Glavni izvori onečišćenja olovom su izgaranje fosilnih goriva, uporaba pesticida i gnojiva, emisije pri vađenju i taljenju rude te odlaganje otpadnih materijala u čijem se sastavu



nalazi. Nakon što dospije u tlo, u njemu se može zadržati i do 5000 godina, a oko 150 godina nakon taloženja još može biti prisutan u vrlo visokim koncentracijama.<sup>3</sup> Na topljivost spojeva olova u vodi utječe kiselost vode, njena tvrdoća, slanost i prisutnost humusnih tvari. Olovo je u okolišu prisutno u organskom (tri alkil olovo i tetra alkil olovo) i anorganskom (olovljev fosfat, olovljev karbonat) obliku. U ljudski organizam može dospjeti putem zraka, onečišćenog tla te konzumiranjem onečišćene hrane i vode.<sup>2</sup> Može oštetiti bubrege, jetru i reproduktivni sustav, kao i osnovne stanične procese i funkciju mozga. Postoje razni simptomi koji upućuju na trovanje olovom, a neki od njih su anemija, nesanica, glavobolja, vrtoglavica, razdražljivost, slabost mišića i halucinacije.<sup>3</sup> Također, olovo se veže za enzime koji se nalaze u organizmu i na taj način ometa metabolizam.

Voda onečišćena olovom ili drugim teškim metalima nije pogodna za ljudsku potrošnju kao ni za potrebe industrije i navodnjavanja. Stoga je nužno primijeniti odgovarajuće metode obrade u svrhu njihova uklanjanja iz onečišćenih voda.

## **1.2. UKLANJANJE TEŠKIH METALA IZ ONEČIŠĆENIH VODA**

Gospodarski razvoj i urbanizacija dovode do velike potrošnje vode, a time i stvaranja velike količine otpadnih voda. Nekontrolirano ispuštanje otpadnih voda (slika 1.2) bez prethodne obrade može ugroziti vode u prirodi.<sup>2</sup> Voda je jedinstven i nezamjenjiv prirodni resurs ograničenih količina te njeno onečišćenje teškim metalima može dovesti do toga da postane ograničavajući čimbenik razvoja. Da bi voda bila odgovarajuće kakvoće za ljudsku potrošnju, navodnjavanje ili potrebe industrije, potrebno ju je obraditi.<sup>8</sup>



Slika 1.2 Nekontrolirani ispušt nepročišćene otpadne vode u prirodne vodotoke.<sup>9</sup>

Razvijene su različite metode pročišćavanja otpadnih voda onečišćenih teškim metalima u svrhu dobivanja vode odgovarajuće kakvoće. Neke od konvencionalnih metoda obrade su kemijsko taloženje, flotacija i koagulacija/flokulacija. Međutim, velika pozornost usmjerena je na fizikalno-kemijske procese uklanjanja kao što su membranska filtracija, ionska izmjena te adsorpcija na novim adsorbensima, zatim elektrokemijski postupci i fotokataliza. U posljednje vrijeme za obradu anorganskih otpadnih voda sve više se koristi membransko razdvajanje zbog visoke učinkovitosti. Postoje različite vrste membranske filtracije koje uključuju mikrofiltraciju, ultrafiltraciju, nanofiltraciju i reverznu osmozu. Elektrokemijski postupci poput elektrodijalize, elektrokoagulacije i elektroflokulacije uvelike su pridonijeli zaštiti okoliša, iako su manje istraživani zbog visokih operativnih troškova uzrokovanih potrošnjom energije. Svaki od postupaka ima svoje prednosti i nedostatke bilo da je riječ o konvencionalnim ili inovativnim metodama. Glavni nedostaci konvencionalnih metoda obrade su dugo vrijeme provedbe, nepotpuno taloženje, mala učinkovitost uklanjanja, visoki operativni troškovi, velika potrošnja kemikalija i visoka potreba za energijom.<sup>2</sup> Glavni cilj obrade voda je zadovoljiti maksimalno dopuštenu razinu onečišćenja koja je određena pravilnicima, uz što jednostavniju izvedbu i manje troškove.<sup>10</sup>

Stoga se sve više proučava razvoj učinkovitijih i ekonomski isplativijih metoda pročišćavanja otpadnih voda. Adsorpcija je jedna od često primjenjivanih metoda obrade kojom se tvari iz tekuće faze vežu na čvrstu površinu, fizikalnim i/ili kemijskim međudjelovanjem. Adsorpcijom dolazi do povećanja koncentracije adsorbata na površini čvrste faze, tj. adsorbensa. Adsorbens je čvrsta tvar koja ima sposobnost vezivanja tvari iz otopine na svojoj površini. Prednost adsorpcije u obradi voda je mogućnost uklanjanja niskih koncentracija teških metala i relativno jednostavna izvedba procesa. Međutim, glavni nedostatak je zbrinjavanje adsorbensa nakon uporabe i visoka cijena najčešće korištenih adsorbensa (npr. aktivni ugljen i ugljične nanočestice). Stoga je posljednjih godina povećana potražnja za isplativijim adsorbensima. Adsorbensi mogu biti mineralnog, organskog ili biološkog podrijetla kao polimerni materijali, zeoliti, poljoprivredni otpad, biomasa i industrijski nusproizvodi.<sup>2</sup> Zbog povećanja broja stanovnika i povećane osobne potrošnje stvara se sve veća količina otpada, što rezultira sve većim onečišćenjem okoliša. U novije se vrijeme stoga istražuju mogućnosti uporabe otpadnih materijala i nusproizvoda iz industrije, posebice iz prerade i proizvodnje hrane, kao adsorbensa u obradi otpadnih voda.<sup>3,10</sup> Uporabom otpada umjesto njegova

nekontroliranog odlaganja, doprinosi se održivom razvoju i smanjenju negativnog utjecaja na okoliš.

### **1.3. OTPAD I NUSPROIZVODI U POLJOPRIVREDNO-PREHRAMBENOM SEKTORU**

Nusproizvodi iz proizvodnje i prerade hrane predstavljaju produkte koji zaostaju tijekom prerade sirovina biljnog i životinjskog podrijetla. Takvi materijali su iznimno iskoristivi iako im se ranije nije davalo na važnosti. Osnovni zadatak prehrambene industrije je proizvodnja dovoljne količine hrane nužne za život ljudi. S obzirom da broj stanovnika na Zemlji raste, povećava se i potreba za proizvodnjom hrane, što za posljedicu ima povećanje količine nusproizvoda i otpada. Njihovo skladištenje, prerada ili zbrinjavanje predstavljaju značajan i ekonomski i ekološki problem. Otpad koji nastaje može predstavljati koristan nusproizvod ili sirovinu u nekom drugom procesu. Većina nusproizvoda koji nastaju odlažu se na odlagališta. Dio otpada se ipak iskorištava kao hrana za stoku jer predstavlja vrijednu nutritivnu sirovinu. Time se smanjuje količina otpada, ali i daljnje onečišćenje okoliša. Prehrambena industrija, kao i svaka druga, zbog toga nastoji prilikom proizvodnje i prerade stvarati što manje otpada. U posljednje vrijeme počela se istraživati mogućnost primjene takvog čvrstog otpada kao ekološki prihvatljivog materijala u obradi voda.<sup>11</sup>

#### **1.3.1. Lokalni pogoni za preradu i proizvodnju hrane**

Zahvaljujući mediteranskoj klimi, maslinarstvo predstavlja jednu od najperspektivnijih lokalnih poljoprivrednih proizvodnji u Dalmaciji, a masline (slika 1.3) jednu od rijetkih voćnih kultura koja bilježi rast proizvodnje. Na području Republike Hrvatske maslinarstvo ima tisućljetnu tradiciju i na našem priobalju kultura masline stara je preko 2000 godina.<sup>12</sup> Maslina se prvenstveno uzgaja zbog proizvodnje ulja, ali i zbog proizvodnje stolnih maslina i kozmetičkih pripravaka.<sup>13</sup> Tijekom prerade maslina u maslinovo ulje i druge proizvode, zaostaju velike količine otpadnih tvari u obliku komine, koštica i biljne vode. Procjenjuje se da prerada 1 tone maslina dovodi do opterećenja okoliša organskom tvari ekvivalentnoj dnevnoj aktivnosti 650 ljudi. Otpadna voda koja nastaje tijekom prerade maslina sadrži 4-16% organskih tvari te 1-2% mineralnih tvari. Koštice masline koriste se u petrokemiji i rafinerijama kao sirovina za proizvodnju

aktivnog ugljena, ali i kao biogorivo jer su bogate celulozom, hemicelulozom i ligninom, a siromašne sumporom, dušikom i pepelom.<sup>14</sup> Također se koriste i u kozmetičkoj industriji zbog prisutnosti fenolnih spojeva zbog njihovih snažnih antioksidacijskih svojstava.<sup>15</sup> Sjemenka koštice maslina čini 2-4% ukupne mase cijelog ploda te sadrži ulje bogato mononezasićenim masnim kiselinama. Za dobivanje jestivog ulja iz sjemenki koštica najčešće se koriste topla i hladna ekstrakcija.<sup>16</sup> Komina masline sadrži kožicu ploda, pulpu i dijelove koštice. Njeni glavni kemijski sastojci su celuloza, bjelančevine, voda, polifenoli i ulje. Komina koja zaostaje nakon izdvajanja ulja može se kompostirati, ali i iskoristiti kao hrana za stoku ili kao gnojivo na poljoprivrednim zemljištima, pod uvjetom da ne sadrži nikakve štetne tvari. Također, zbog visokog udjela organskih tvari (često i > 95%) iz komine je moguće dobiti energiju.<sup>17</sup> Komina masline je visoko vrijedni energent jer je njena energetska vrijednost od 20,7 MJ/kg približno jednaka energetske vrijednosti drveta (17 MJ/kg) i ugljena (23 MJ/kg).<sup>18</sup>



Slika 1.3 Plod masline.<sup>19</sup>

Energija iz komine maslina može se dobiti biokemijski anaerobnom fermentacijom uz proizvodnju bioplina i termokemijski sagorijevanjem u pećima za biomasu. Osušena komina masline se uz dodatak aktivnih tvari koristi u proizvodnji peleta. Peletiranje je termoplastični proces kojim se sirovina zajedno s vezivom formira u pelet (slika 1.4a), pomoću uređaja peletirka (slika 1.4b).<sup>18</sup>



Slika 1.4 a) Pelet i b) peletirka.<sup>18</sup>

Da bi se sačuvala postojanost peleta i povećala njegova energetska vrijednost, udio vlage sirovine koja se peletira ne smije biti veći od 15%, zbog čega neke sirovine podliježu sušenju prije procesa peletiranja. Najveća prednost peleta je njegova velika gustoća i ogrjevna volumetrijska vrijednost što doprinosi smanjenju troškova transporta i skladištenja. Također, zbog svoje kompaktnosti jednostavan je za rukovanje. Iako se pelet prvenstveno koristi kao energent, mogao bi se prethodno uporabiti za pročišćavanje otpadnih voda, a potom ga se može spaljivati u kontroliranim uvjetima.

Od velike važnosti za naše priobalno područje je i ribarstvo te proizvodnja i prerada ribe i ribljih proizvoda. RIBE i drugi morski organizmi imaju veliki značaj u prehrani čovječanstva osiguravajući 16% životinjskih bjelančevina. Zbog povećanja populacije povećava se uzgoj i svjetska proizvodnja ribe. Jadransko more se ubraja u bogatija mora po broju vrsta riba, dok po gustoći njihovih populacija i mogućnosti iskorištavanja u razmjerno siromašnija (oligotrofna) mora.<sup>20</sup> Riba na tržište dolazi u svježem stanju odnosno živa ili svježe uginula, prerađena u obliku smrznute ribe, kao suha riba ili u steriliziranim konzervama. Postoji veliki broj načina prerade ribe, a to su sušenje, dimljenje, soljenje, mariniranje ribe i prerada riblje ikre. Također, zrele gonade hridinskog ježinca (slika 1.5), bodljikaša nastanjenog u Jadranskom moru, vrlo su ukusne za jelo, što ga čini važnim lokalnim ribarstvenim resursom, posebice za hrvatski turistički sektor.



Slika 1.5 Hridinski ježinac (*lat. Paracentrotus Lividus*).<sup>21</sup>

Otpad od ribe i drugih morskih organizama nastoji se zbrinjavati na način da se smanji negativan utjecaj na okoliš uz proizvodnju novih vrijednih proizvoda. Glava ribe, kosti i ostali dijelovi predstavljaju otpad i koriste se za proizvodnju gumenih bombona, hrane za životinje i želatine, kožnoj i modnoj industriji te u proizvodnji bioplina. Također, otpad se koristi u proizvodnji Omega 3 i Omega 6 kapsula koje kao dodatak prehrani predstavljaju izvor esencijalnih masnih kiselina. U modernom kulinarstvu za proizvodnju tjestenine i peciva u crnoj boji koristi se crnilo sipe, dok u kozmetičkoj industriji neki ruževi za usne sadrže riblje ljuske.<sup>22</sup> Bodlje i vanjska ljuštura hridinskog ježinca nakon izdvajanja gonada predstavljaju otpad koji se može iskoristiti u proizvodnji bioplina ili komposta. Međutim, mogao bi naći i primjenu u obradi voda onečišćenih teškim metalima, zbog njegova sastava.<sup>23</sup>

Prerodom voća, gdje se ističu trešnja i višnja (slika 1.6 a i b) proizvode se sokovi, džemovi, koncentрати, alkoholna pića, sušeno, smrznuto ili konzervirano voće, marmelade, žele i slatkiši.<sup>24</sup> Za preradu voća iskorištavaju se plodovi raznih sorti koji su manje vrijedni, nezreli ili djelomično oštećeni.<sup>25</sup>



Slika 1.6 a) Plodovi trešnje<sup>26</sup>, b) plodovi višnje.<sup>27</sup>

Trešnja predstavlja prvenstveno stolno voće, dok je višnja više namijenjena za industrijsku proizvodnju. Višnje imaju puno veće količine procijanidina, flavanola i flavonol glikozida nego trešnje.<sup>24</sup> Koštica višnje sačinjava 7-15% ukupne mase ploda, a sastoji se od jezgre koja čini 75-80% i sjemenke koja čini 20-25%. Jezgra se upotrebljava kao gorivo, a iz sjemenki se dobiva ulje. To je uglavnom gorko ulje koje se nakon rafiniranja može koristiti u farmaceutskoj industriji ili kao stolno, jestivo ulje.<sup>28</sup> Koštica sadrži ugljikohidrate, proteine, vlagu i pepeo, razne vitamine kao što su B1, B3, B5 i B6 te glavne minerale, kalij i kalcij.<sup>24</sup> Jezgra sadrži značajne količine kalija, fosfora, magnezija i kalcija te željeza, bakra i cinka.<sup>29</sup> Koštica trešanja sačinjavaju oko 30% ukupne mase ploda.<sup>30</sup> Imaju visoki sadržaj esencijalnih masnih kiselina, od kojih su najzastupljenije linolna i oleinska, a sadrže i karotenoide, fitosterole i skvalen, endogeni antioksidansi te su bogate uljem i bioaktivnim spojevima.<sup>11,31</sup> Svaki od spojeva ima svoju iskoristivost u kozmetičkoj i farmaceutskoj industriji, a koštice plodova glavni su izvor biomase u prehrambenoj industriji.<sup>11,32</sup> Nažalost, velike količine koštica se odbacuju u pogonima za preradu čime se troši potencijalno vrijedan resurs, ali i pogoršava problem odlaganja otpada.<sup>29</sup>

U posljednje vrijeme čvrsti otpad i nusproizvodi iz poljoprivredno-prehrambenog sektora koriste se kao lako dostupni materijali (biosorbensi) u obradi onečišćenih voda te za proizvodnju aktivnog ugljena.

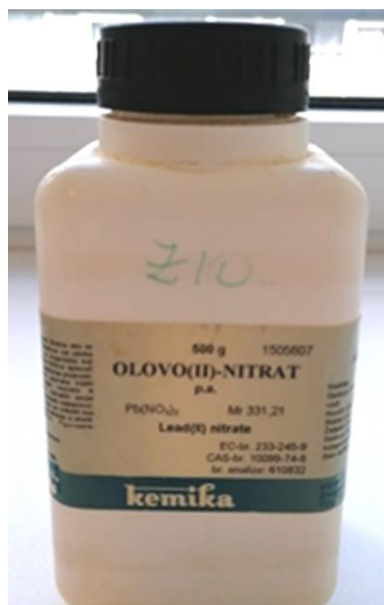
Cilj ovoga rada je ispitati učinkovitost različitih biosorbenasa (koštica maslina, peleta komine maslina, ostataka hridinskog ježinca, koštica višnje i koštica trešnje) u pročišćavanju vode onečišćene olovom.

## **2. EKSPERIMENTALNI DIO**



## 2.1. PRIPRAVA VODENE OTOPINE OLOVA

Vodena otopina olova početne koncentracije  $c_0 \approx 3 \text{ mmol/L}$  pripravljena je otapanjem u ultračistoj vodi precizno odvagane mase soli olovovog(II) nitrata,  $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ , (slika 2.1) na analitičkoj vagi.



Slika 2.1 Sol olovovog(II) nitrata,  $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ .

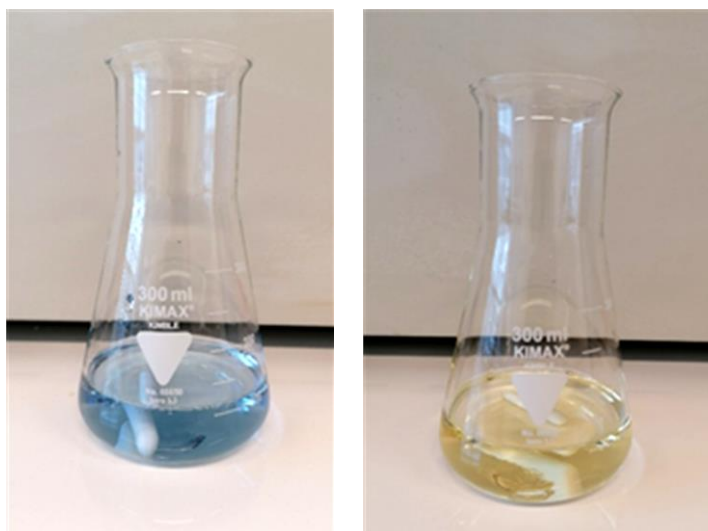
Vodenoj otopini olova određena je početna koncentracija kompleksometrijskom titracijom te početna  $\text{pH}_0$  vrijednost i električna provodnost ( $\kappa_0$ ).

## 2.2. ODREĐIVANJE POČETNE KONCENTRACIJE OLOVA, pH VRIJEDNOSTI I ELEKTRIČNE PROVODNOSTI

Početna koncentracija vodene otopine olova određena je kompleksometrijskom titracijom pomoću automatskog titratora (slika 2.2) na način da se uzorku vodene otopine olova volumena 5 mL ( $V_0$ ) dodalo 100 mL ultračiste vode, zatim 1-2 g kalij-natrij-tartarat tetrahidrata ( $\text{C}_4\text{H}_4\text{KNaO}_6 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ) te se provjerila pH vrijednost koja mora biti približno 6,5. Nakon toga dodalo se približno 0,1 g indikatora methylthymol plavo te se titriralo otopinom EDTA koncentracije  $c(\text{EDTA}) = 0,005 \text{ mol/L}$  do prijelaza boje iz plave u žutu (slika 2.3).



Slika 2.2 Automatski titrator „Metrohm 775 Dosimat“.



Slika 2.3 Prijelaz boje iz plave u žutu pri kompleksometrijskom određivanju olova.

Koncentracija olova se izračuna prema sljedećoj jednačbi:

$$c(Pb) = \frac{c(EDTA) \cdot f(EDTA) \cdot V(EDTA)}{V_0} \cdot 1000 \quad (2-1)$$

gdje je:

$c(Pb)$  – 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 za titraciju vodene otopine olova, mL

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

Kompleksometrijsko određivanje koncentracije olova napravljeno je dva puta te je za izračunavanje početne koncentracije olova u pripremljenoj vodenoj otopini uzeta srednja vrijednost. Podaci potrebni za izračunavanje početne koncentracije olova prikazani su u tablici 2.1.

Tablica 2.1. Rezultati kompleksometrijske titracije za izračunavanje početne koncentracije olova

|  |        |
|--|--------|
| $V_1(\text{EDTA}), \text{ mL}$           | 2,962  |
| $V_2(\text{EDTA}), \text{ mL}$           | 2,966  |
| $V_{\text{sr}}(\text{EDTA}), \text{ mL}$ | 2,964  |
| $c(\text{EDTA}), \text{ mol/L}$          | 0,005  |
| $f(\text{EDTA})$                         | 0,9127 |

Primjer izračunavanja početne koncentracije olova:

$$c_o(\text{Pb}) = \frac{0,005 \text{ mol/L} \cdot 0,9127 \cdot 2,964 \text{ mL}}{5 \text{ mL}} \cdot 1000$$

$$c_o(\text{Pb}) = 2,705 \text{ mmol/L.}$$

Početna  $\text{pH}_o$  vrijednost otopine olova od 4,87 izmjerena je pomoću pH metra (slika 2.4), dok je početna vrijednost električne provodnosti od 794  $\mu\text{S/cm}$  određena pomoću konduktometra (slika 2.5).



Slika 2.4 pH-metar  
„MettlerToledo“.



Slika 2.5 Konduktometar  
„SHOTT“.

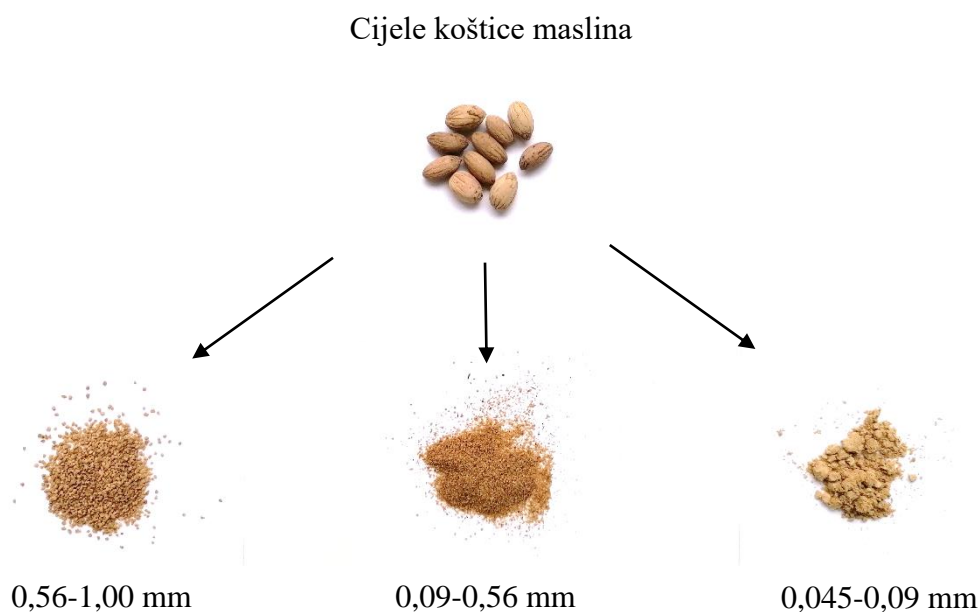
### 2.3. PRIPREMA UZORAKA BIOSORBENASA

Različiti nusproizvodi i čvrsti otpad (koštice maslina, pelet komine maslina, ostaci hridinskog ježinca, koštice višnje i koštice trešnje) prikupljeni su iz lokalnih pogona za proizvodnju i preradu hrane. Svi uzorci su oprani u ultračistoj vodi, osušeni u sušioniku pri 40 °C, usitnjeni, a zatim prosijani na uređaju za prosijavanje (slika 2.6) na željene frakcije različitih veličina čestica od 0,56-1,00 mm; 0,09-0,56 mm i 0,045-0,09 mm.



Slika 2.6 Uređaj za prosijavanje „Retsch AS 200 basic“.

Na slici 2.7 prikazane su dobivene frakcije različitih veličina čestica na primjeru koštica maslina.



Slika 2.7 Dobivene frakcije različitih veličina čestica usitnjenih i prosijanih koštica maslina.

#### **2.4. UKLANJANJE OLOVA IZ VODENE OTOPINE URAVNOTEŽENJEM S BIOSORBENSIMA RAZLIČITIH VELIČINA ČESTICA**

Uklanjanje olova iz vodene otopine na biosorbensima (koštice maslina, pelet komine maslina, ostaci hridinskog ježinca, koštice višnje i koštice trešnje) različitih veličina čestica (0,56-1,00 mm; 0,09-0,56 mm i 0,045-0,09 mm) provedeno je na laboratorijskoj tresilici (slika 2.8) šaržnim postupkom. Miješano je po 0,5 g biosorbensa s 50 mL otopine olova koncentracije 2,705 mmol/L (omjer kruto/tekuće, *eng.* Solid/Liquid ratio, S/L = 1/100) tijekom 24 sata pri temperaturi od  $23 \pm 2$  °C i brzini vrtnje od 250 okr/min. Za svaki pojedini biosorbens i za svaku veličinu čestica napravljena su dva paralelna eksperimenta (a i b).



Slika 2.8 Laboratorijska tresilica „Heidolph Unimax 1010“ s uzorcima.

Nakon 24 sata uzorci su filtrirani, a u filtratima je određena ostatna koncentracija olova ( $c_e$ ) kompleksometrijskom titracijom te  $pH_e$  vrijednost i električna provodnost ( $\kappa_e$ ) prema ranije opisanim postupcima.

### **3. REZULTATI**

### 3.1. REZULTATI VEZIVANJA OLOVA NA BIOSORBENSIMA RAZLIČITIH VELIČINA ČESTICA

Postupak vezivanja olova na biosorbensima različitih veličina čestica praćen je određivanjem ostatne koncentracije olova  $c_e$ ,  $pH_e$  vrijednosti i električne provodnosti nakon uravnoteženja u trajanju od 24 h.

#### 3.1.1. Rezultati vezivanja olova na koštice maslina različitih veličina čestica

Rezultati vezivanja olova na koštice maslina različitih veličina čestica prikazani su u tablici 3.1.

Tablica 3.1. Ostatna koncentracija olova,  $pH_e$  vrijednost i električna provodnost nakon uravnoteženja vodene otopine olova i koštica maslina različitih veličina čestica

| Veličina čestica,<br>mm | V(EDTA), mL |       |          | $c_e(\text{Pb})$ , mmol/L | $pH_e$ | $\kappa_e$ , $\mu\text{S}/\text{cm}$ |
|-------------------------|-------------|-------|----------|---------------------------|--------|--------------------------------------|
|                         | Uzorak      |       |          |                           |        |                                      |
|                         | $V_a$       | $V_b$ | $V_{sr}$ |                           |        |                                      |
| 0,56-1,00               | 2,526       | 2,564 | 2,545    | 2,323                     | 4,21   | 940                                  |
| 0,09-0,56               | 2,252       | 2,244 | 2,248    | 2,052                     | 3,88   | 994                                  |
| 0,045-0,09              | 2,158       | 2,138 | 2,148    | 1,960                     | 3,93   | 990                                  |

#### 3.1.2. Rezultati vezivanja olova na pelet komine maslina različitih veličina čestica

Rezultati vezivanja olova na pelet komine maslina različitih veličina čestica prikazani su u tablici 3.2.



Tablica 3.2. Ostatna koncentracija olova,  $pH_e$  vrijednost i električna provodnost nakon uravnoteženja vodene otopine olova i peleta komine maslina različitih veličina čestica

| Veličina čestica,<br>mm | V(EDTA), mL |       |          | $c_e(\text{Pb})$ , mmol/L | $pH_e$ | $\kappa_e$ , $\mu\text{S}/\text{cm}$ |
|-------------------------|-------------|-------|----------|---------------------------|--------|--------------------------------------|
|                         | Uzorak      |       |          |                           |        |                                      |
|                         | $V_a$       | $V_b$ | $V_{sr}$ |                           |        |                                      |
| 0,56-1,00               | 2,632       | 2,678 | 2,655    | 2,423                     | 4,10   | 904                                  |
| 0,09-0,56               | 2,542       | 2,548 | 2,545    | 2,323                     | 3,95   | 919                                  |
| 0,045-0,09              | 2,464       | 2,468 | 2,466    | 2,251                     | 4,05   | 913                                  |

### 3.1.3. Rezultati vezivanja olova na ostatke hridinskog ježinca različitih veličina čestica

Rezultati vezivanja olova na ostatke hridinskog ježinca različitih veličina čestica prikazani su u tablici 3.3.

Tablica 3.3. Ostatna koncentracija olova,  $pH_e$  vrijednost i električna provodnost nakon uravnoteženja vodene otopine olova i ostataka hridinskog ježinca različitih veličina čestica

| Veličina čestica,<br>mm | V(EDTA), mL |       |          | $c_e(\text{Pb})$ , mmol/L | $pH_e$ | $\kappa_e$ , $\mu\text{S}/\text{cm}$ |
|-------------------------|-------------|-------|----------|---------------------------|--------|--------------------------------------|
|                         | Uzorak      |       |          |                           |        |                                      |
|                         | $V_a$       | $V_b$ | $V_{sr}$ |                           |        |                                      |
| 0,56-1,00               | 2,570       | 2,596 | 2,583    | 2,358                     | 5,36   | 979                                  |
| 0,09-0,56               | 2,436       | 2,410 | 2,423    | 2,211                     | 5,25   | 1010                                 |
| 0,045-0,09              | 2,090       | 2,086 | 2,088    | 1,906                     | 5,47   | 1059                                 |

### 3.1.4. Rezultati vezivanja olova na koštice višnje različitih veličina čestica

Rezultati vezivanja olova na koštice višnje različitih veličina čestica prikazani su u tablici 3.4.

Tablica 3.4. Ostatna koncentracija olova,  $pH_e$  vrijednost i električna provodnost nakon uravnoteženja vodene otopine olova i koštica višnje različitih veličina čestica

| Veličina čestica,<br>mm | V(EDTA), mL |       |          | $c_e(\text{Pb})$ , mmol/L | $pH_e$ | $\kappa_e$ , $\mu\text{S}/\text{cm}$ |
|-------------------------|-------------|-------|----------|---------------------------|--------|--------------------------------------|
|                         | Uzorak      |       |          |                           |        |                                      |
|                         | $V_a$       | $V_b$ | $V_{sr}$ |                           |        |                                      |
| 0,56-1,00               | 1,978       | 1,922 | 1,950    | 1,780                     | 3,70   | 894                                  |
| 0,09-0,56               | 1,076       | 1,130 | 1,103    | 1,007                     | 3,72   | 876                                  |
| 0,045-0,09              | 1,154       | 1,178 | 1,166    | 1,064                     | 3,68   | 910                                  |

### 3.1.5. Rezultati vezivanja olova na koštice trešnje različitih veličina čestica

Rezultati vezivanja olova na koštice trešnje različitih veličina čestica prikazani su u tablici 3.5.

Tablica 3.5. Ostatna koncentracija olova,  $pH_e$  vrijednost i električna provodnost nakon uravnoteženja vodene otopine olova i koštica trešnje različitih veličina čestica

| Veličina čestica,<br>mm | V(EDTA), mL |       |          | $c_e(\text{Pb})$ , mmol/L | $pH_e$ | $\kappa_e$ , $\mu\text{S}/\text{cm}$ |
|-------------------------|-------------|-------|----------|---------------------------|--------|--------------------------------------|
|                         | Uzorak      |       |          |                           |        |                                      |
|                         | $V_a$       | $V_b$ | $V_{sr}$ |                           |        |                                      |
| 0,56-1,00               | 2,664       | 2,652 | 2,658    | 2,426                     | 3,96   | 911                                  |
| 0,09-0,56               | 2,090       | 2,054 | 2,072    | 1,891                     | 3,87   | 905                                  |
| 0,045-0,09              | 1,686       | 1,610 | 1,648    | 1,504                     | 3,91   | 903                                  |

## **4. RASPRAVA**

#### 4.1. ANALIZA REZULTATA VEZIVANJA OLOVA NA BIOSORBENSIMA RAZLIČITIH VELIČINA ČESTICA

Iz dobivenih eksperimentalnih rezultata vezivanja olova na biosorbensima različitim veličina čestica izračunati su kapacitet vezivanja i učinkovitost. Kapacitet vezivanja svakog biosorbensa izračunat je prema jednadžbi:

$$q_e = (c_o - c_e) \cdot \frac{V}{m} \quad (4-1)$$

gdje je:

$q_e$  – kapacitet vezivanja biosorbensa u ravnoteži, mmol/g

$c_o$  – početna koncentracija olova, mmol/L

$c_e$  – ostatna koncentracija olova, mmol/L

$V$  – volumen otopine olova, L

$m$  – masa biosorbensa, g.

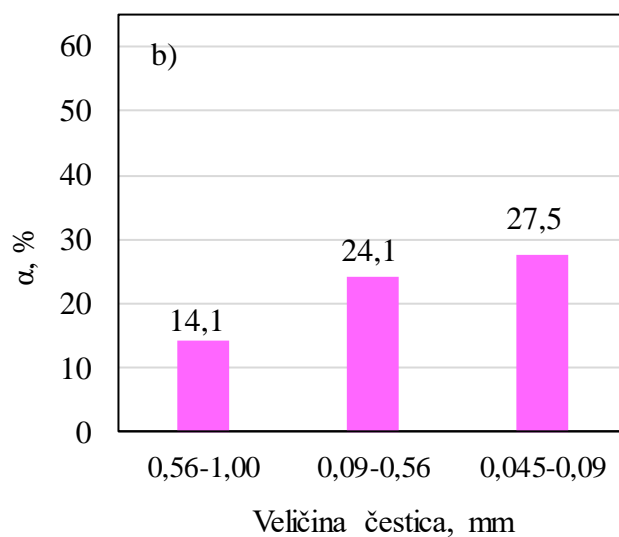
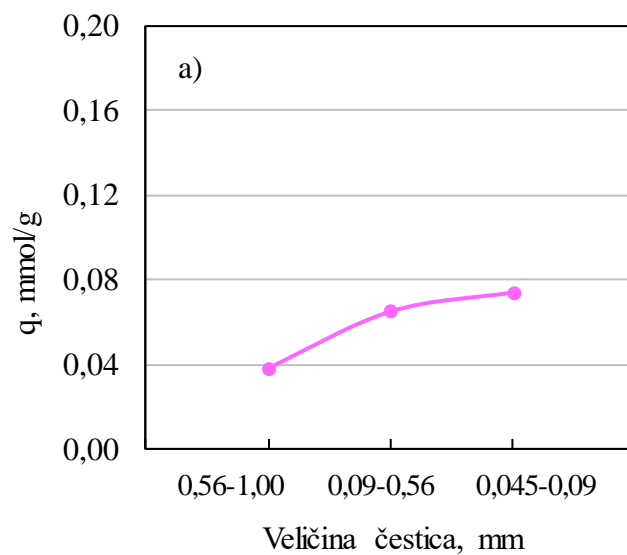
Učinkovitost vezivanja olova na biosorbensima izračunata je prema sljedećoj jednadžbi:

$$\alpha = \frac{(c_o - c_e)}{c_o} \cdot 100 \quad (4-2)$$

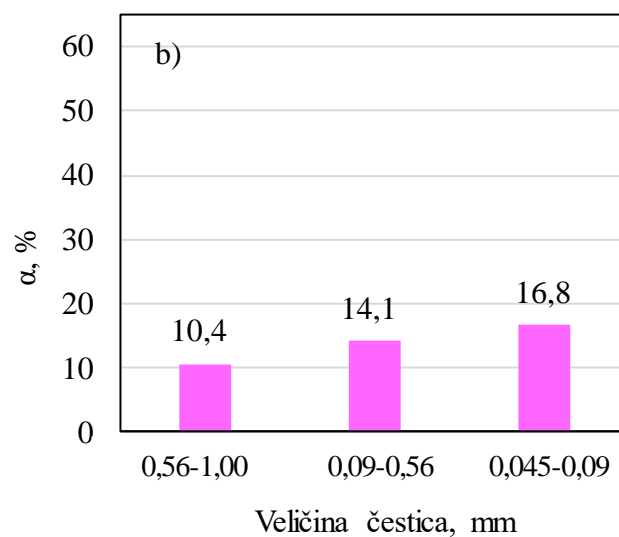
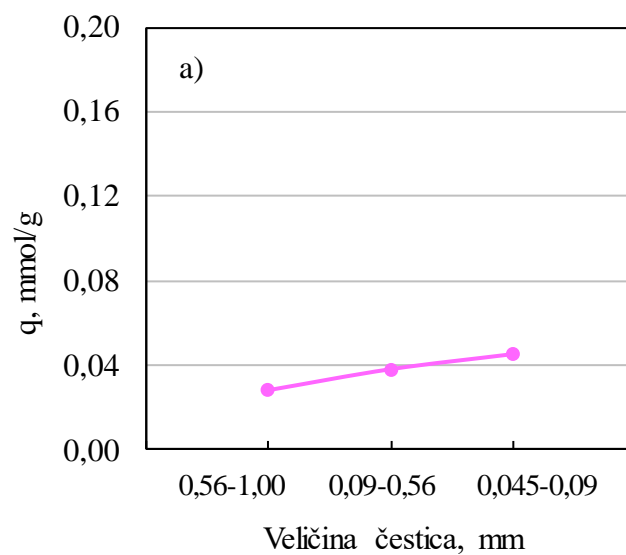
gdje je :

$\alpha$  – učinkovitost vezivanja olova na biosorbensima, %.

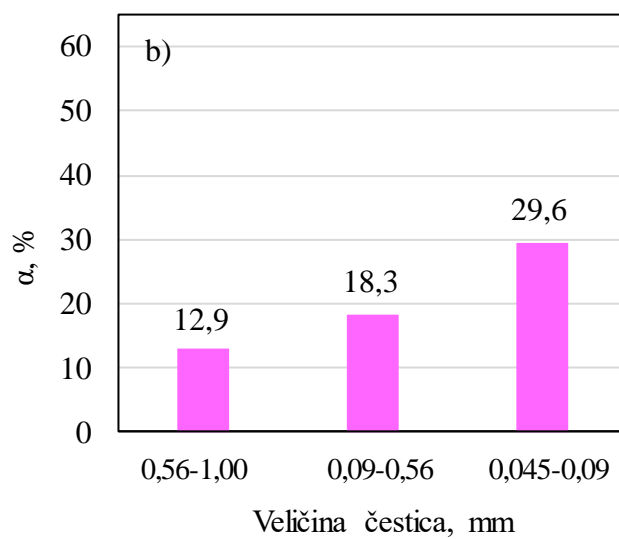
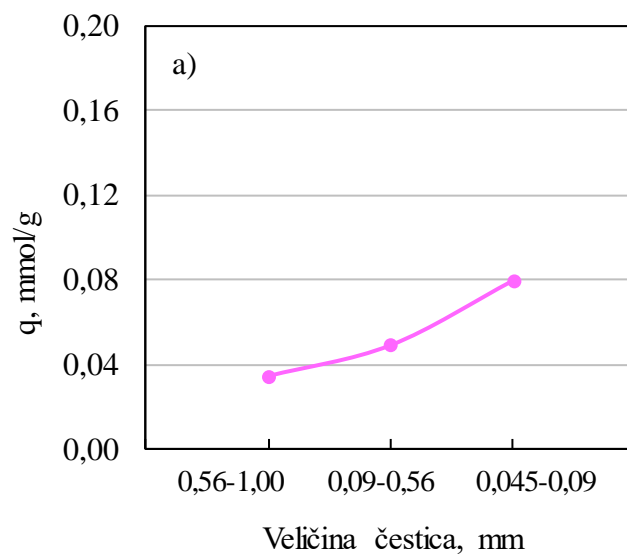
Izračunati kapacitet biosorbenasa i učinkovitost vezivanja olova prikazani su na slikama 4.1 - 4.5 za različite veličine čestica svakog biosorbensa.



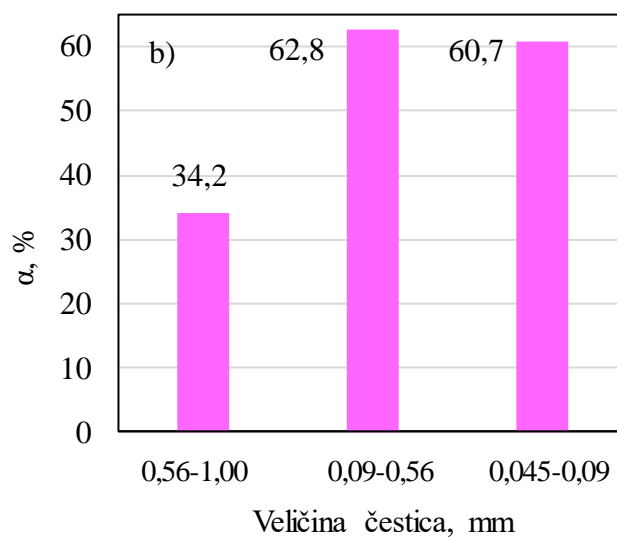
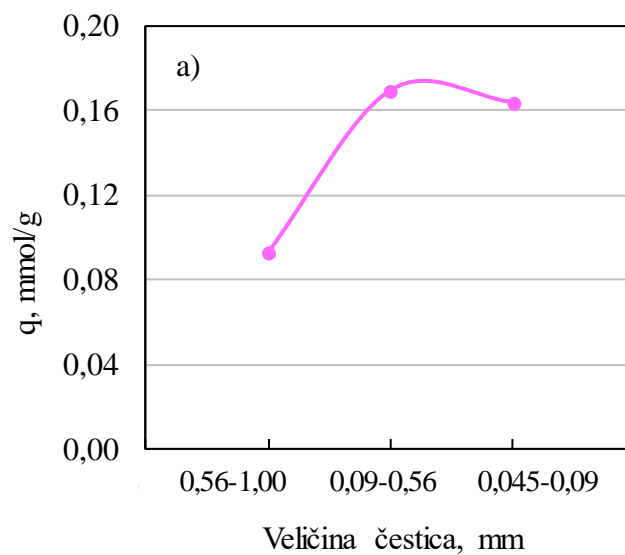
Slika 4.1 a) Kapacitet i b) učinkovitost vezivanja olova iz vodene otopine na košticama maslina za različite veličine čestica.



Slika 4.2 a) Kapacitet i b) učinkovitost vezivanja olova iz vodene otopine na peletu komine maslina za različite veličine čestica.

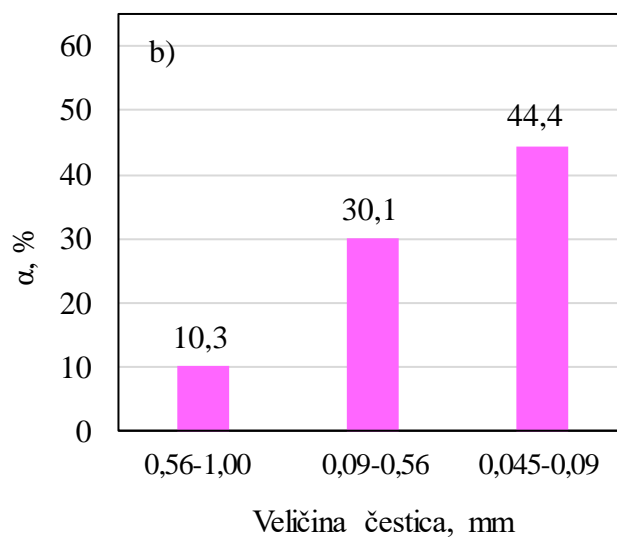
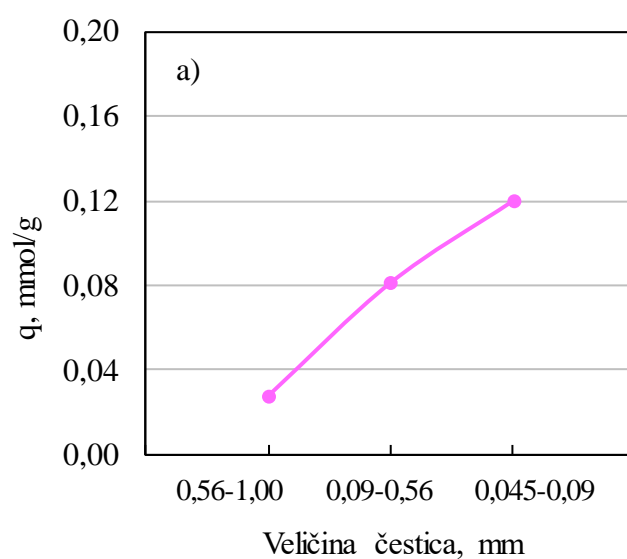


Slika 4.3 a) Kapacitet i b) učinkovitost vezivanja olova iz vodene otopine na ostatke hridinskog ježinca za različite veličine čestica.



Slika 4.4 a) Kapacitet i b) učinkovitost vezivanja olova iz vodene otopine na košticama višnje za različite veličine čestica.

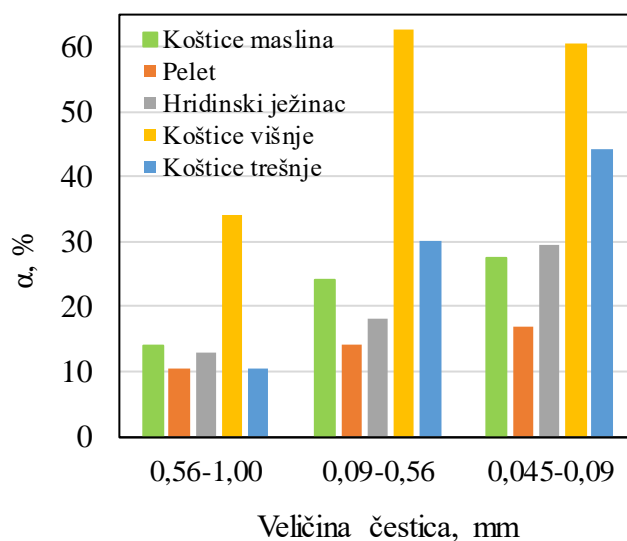




Slika 4.5 a) Kapacitet i b) učinkovitost vezivanja olova iz vodene otopine na košticama trešnje za različite veličine čestica.

Prema rezultatima na slikama 4.1 - 4.5a može se vidjeti da je kapacitet koštica maslina u rasponu 0,038-0,074 mmol/g, peleta komine maslina 0,028-0,045 mmol/g, ostataka hridinskog ježinca 0,035-0,080 mmol/g, koštica višnje 0,093-0,164 mmol/g i koštica trešnje 0,028-0,120 mmol/g. Učinkovitost različitih veličina čestica ispitanih biosorbenasa je u rasponu od 10,3-62,8% i to 14,1-27,5% za koštice maslina, 10,4-16,8% za pelet komine maslina, 12,9-29,6% za ostatke hridinskog ježinca, 34,2-62,8% za koštice

višnje i 10,3-44,4% za koštice trešnje. Usporedba učinkovitosti različitih veličina čestica svih ispitanih biosorbenasa u uklanjanju olova iz vodene otopine prikazana je na slici 4.6.

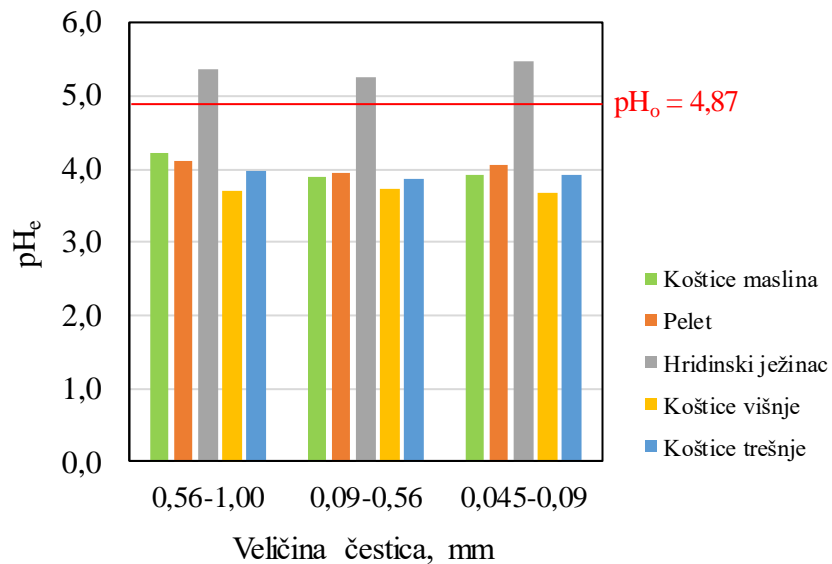


Slika 4.6 Usporedba učinkovitosti različitih veličina čestica svih biosorbenasa u uklanjanju olova iz vodene otopine.

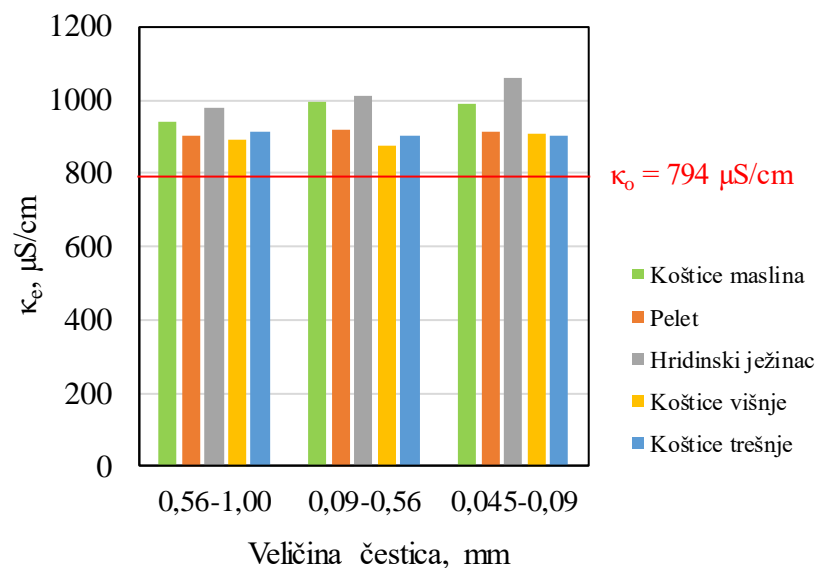
Prema slici 4.6 za sve ispitane biosorbense učinkovitost uklanjanja olova iz vodene otopine povećava se smanjenjem veličine čestica, iako se za koštice višnje može uočiti neznatno odstupanje. Razlog tome je veća aktivna površina, što ukazuje da je adsorpcija glavni mehanizam vezivanja olova na biosorbense. Najbolju učinkovitost od 62,8% pokazale su koštice višnje i to za veličinu čestica 0,09-0,56 mm, koja je neznatno viša u usporedbi s najmanjom veličinom čestica (60,7%). Razlika u učinkovitosti u odnosu na najmanju veličinu čestica iznosi svega 2,1%, stoga za koštice višnje nema potrebe za usitnjavanjem na veličinu čestica 0,045-0,09 mm, jer će se time bespotrebno trošiti energija, a neće se postići znatno bolja učinkovitost. Najveća učinkovitost vezivanja olova za koštice trešnje je 44,4%, za ostatke hridinskog ježinca 29,6% te za koštice maslina 27,5%, dok je za pelet komine maslina svega 16,8%. Prema Pravilniku o graničnim vrijednostima emisija otpadnih voda<sup>33</sup>, granična vrijednost emisije olova u površinske vode kao i u sustav javne odvodnje iznosi 0,5 mg/L odnosno 0,002 mmol/L. Najniža koncentracija olova od 1,007 mmol/L postignuta je uporabom koštica višnje (tablica 3.4. u poglavlju Rezultati). Iako je početna koncentracija olova snižena za čak  $\approx 2,7\times$ , i dalje je iznad dopuštenih vrijednosti. Zbog visoke početne koncentracije olova teško je bilo za očekivati postizanje konačne koncentracije ispod maksimalno dopuštene

vrijednosti. Ostvarivanje toga cilja bilo bi vjerojatno moguće višestupanjskom sorpcijom s novim obrocima biosorbenasa, za što su potrebna daljnja ispitivanja.

Rezultati pH vrijednosti i električne provodnosti tijekom vezivanja olova prikazani su na slikama 4.7 i 4.8.



Slika 4.7 Vrijednosti pH<sub>e</sub> nakon 24 h vezivanja olova na biosorbensima različitim veličina čestica.



Slika 4.8 Vrijednosti električne provodnosti nakon 24 h vezivanja olova na biosorbensima različitim veličina čestica.

Promatrajući promjenu  $pH_e$  vrijednosti tijekom eksperimenta za različite veličine čestica svakog biosorbensa na slici 4.7, može se uočiti da se sve  $pH_e$  vrijednosti nalaze u blago kiselom području. Smanjenje  $pH_o$  vrijednosti zabilježeno je za sve biosorbense osim za ostatke hridinskog ježinca. Najniže  $pH_e$  vrijednosti zabilježene su za koštice višnje, dok su najviše  $pH_e$  vrijednosti, veće od  $pH_o = 4,87$  postignute jedino u slučaju ostataka hridinskog ježinca. Razlog tome najvjerojatnije je njegov sastav u kojem prevladavaju ukupni karbonati ( $> 90\%$ ).<sup>23</sup> Proces vezivanja olova na biosorbensima pratio se mjerenjem  $pH_e$  vrijednosti jer pH može utjecati na selektivnost biosorbenasa, a time i na njihovu učinkovitost budući da mijenja površinska svojstva uslijed stvaranja različitih hidroksi specija.<sup>34</sup>

Taloženje olova u obliku hidroksida  $Pb(OH)_2$  započinje pri  $pH \geq 6,00$ .<sup>35</sup> Je li došlo do taloženja na površini biosorbensa ili u otopini moguće je ustanoviti izračunavanjem pH vrijednosti ( $pH_{tal}$ ) za danu početnu koncentraciju olova:<sup>34</sup>

$$pH = 14 - \log \sqrt{\frac{c_o(Pb)}{K_{pt}}} \quad (4-3)$$

gdje je:

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

$c_o(Pb)$  – početna koncentracija olova, mol/L

$K_{pt}$  – konstanta produkta topljivosti  $Pb(OH)_2$ ,  $K_{pt} = 4 \cdot 10^{-15}$ .<sup>36</sup>

Budući da je tijekom eksperimenta izmjerena najviša  $pH_e$  vrijednost od 5,47, a  $pH_{tal}$  za ispitivanu početnu koncentraciju olova iznosi 8,08, nije moglo doći do taloženja olova pri ispitanim eksperimentalnim uvjetima.

Na slici 4.8 uočava se neznatan porast električne provodnosti u usporedbi s početnom ( $794 \mu S/cm$ ) za sve ispitane biosorbense i različite veličine čestica, a može se pripisati otpuštanju ionskih vrsta iz strukture biosorbenasa.

## **5. ZAKLJUČAK**

Na temelju dobivenih rezultata vezivanja olova na biosorbensima (koštica maslina, peleta komine maslina, ostataka hridinskog ježinca, koštica višnje i koštica trešnje) različitih veličina čestica može se zaključiti sljedeće:

- Najveća učinkovitost vezivanja olova iz vodene otopine postignuta je za najmanju veličinu čestica (0,045-0,09 mm) za svaki ispitani biosorbens, što ukazuje da je glavni mehanizam vezivanja olova adsorpcija.
- Budući da je najveća izmjerena  $pH_e$  vrijednost od 5,47 daleko manja od  $pH$  vrijednosti taloženja ( $pH_{tal} = 8,08$ ), pri zadanoj početnoj koncentraciji olova nije moglo doći do taloženja, ni na površini biosorbensa ni u otopini.
- Najbolju učinkovitost od 62,8% pokazale su koštice višnje, zatim 44,4% koštice trešnje, 29,6% ostaci hridinskog ježinca, 27,5% koštice masline te 16,8% pelet komine maslina.
- Iako je uporabom koštica višnje smanjena koncentracija olova za čak  $\approx 2,7\times$ , ostatna koncentracija olova od 208,7 mg/L daleko je iznad maksimalno dopuštene koncentracije (0,5 mg/L). Razlog tome je vrlo visoka početna koncentracija olova od  $\approx 560$  mg/L. Unatoč tome, čvrsti otpad i nusproizvodi iz poljoprivredno-prehrambenog sektora mogu biti ekonomski i ekološki pogodni materijali za uklanjanje teških metala iz onečišćenih voda. Osim što bi pridonijeli smanjenju troškova obrade voda, smanjila bi se i količina otpada koji je neiskorišten i vrlo često se nekontrolirano odlaze u okoliš.
- Za smanjenje koncentracije olova ispod dopuštenih graničnih vrijednosti trebalo bi primijeniti višestupanjsku obradu ili ispitati učinkovitost biosorbensa u uklanjanju olova nižih početnih koncentracija.

## **6. LITERATURA**

1. *M. Marić*, Teški metali u vodi, Završni rad, Metalurški fakultet, Sveučilište u Zagrebu, 2020.
2. *K. Andlar*, Metode uklanjanja teških metala iz otpadnih voda, Diplomski rad, Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije, Sveučilište u Zagrebu, 2016.
3. *S. A. Mansour, R. I. Mohamed, A. R. Ali*, Removal of heavy metals from aqueous solutions by means of agricultural wastes: Assessments based on biological assay and chemical analysis, *J. Bio. Innov* **5** (4) (2016) 480-505.
4. *D. Glavašević Arbutina*, Teški metali u organizmu, Završni rad, Odjel za kemiju, Sveučilište Josipa Jurja Strossmayera u Osijeku, 2020.
5. DECISION No 2455/2001/EC OF THE EUROPEAN PARLIAMENT AND OF THE COUNCIL of 20 November 2001 establishing the list of priority substances in the field of water policy and amending Directive 2000/60/EC, Official Journal of the European Communities, L331/1, URL: <https://eur-lex.europa.eu/LexUriServ/LexUriServ.do?uri=OJ:L:2001:331:0001:0005:EN:PDF> (22. 06. 2021.)
6. URL:<https://bs.wikipedia.org/wiki/Olovo#/media/Datoteka:Lead-288819.jpg> (26. 06. 2021.)
7. *Dragana-Linda D. Mitić*, Uklanjanje teških metala iz vode biosorbentom na bazi *Lagenaria vulgaris*, Doktorska disertacija, Prirodno-matematički fakultet, Univerzitet u Nišu, 2012.
8. *Hrvatske vode*, Strategija upravljanja vodama, Zagreb, (2009), URL: [https://www.voda.hr/sites/default/files/dokumenti/strategija\\_upravljanja\\_vodama.pdf](https://www.voda.hr/sites/default/files/dokumenti/strategija_upravljanja_vodama.pdf) (01.07.2021.)
9. URL:<https://www.akta.ba/vijesti/skupstina-ks-nalozila-hitno-rjesavanje-ispustanja-otpadnih-voda-u-zeljeznicu/118023> (03. 07. 2021.)



10. *M. A. Barakat*, New trends in removing heavy metals from industrial wastewater, Arab. J. Chem. **4** (2011) 361-377.
11. *J. Ervačić*, Primjena različitih tehnika ekstrakcije u obradi nusproizvoda prehrambene industrije, Diplomski rad, Prehrambeno-tehnološki fakultet, Sveučilište Josipa Jurja Strossmayera u Osijeku, 2017.
12. *E. Perica, M. Cerjak, O. Mikuš*, Mogućnosti i potencijalne prijetnje hrvatskom maslinarstvu u Europskoj uniji, Pomol. Croat.: Glasilo Hrvatskog agronomskog društva, **16** (3-4) 2010.
13. *F. Strikić, J. Karoglan Kontić, R. Ozimec, E. Maletić, Z. Matotan*, Tradicijske sorte i pasmine Dalmacije, Program Ujedinjenih naroda za razvoj, ISBN 978-953-7429-51-5, 2013, 88-96.
14. *M. A. Mami, M. Lajili, H. J. Gerhmann, D. Stapf*, Combustion Characteristic of Raw Olive Pits for Energy Recovery in a counter-current Fixed Bed Reactor, IAPE '19, Oxford, United Kingdom (2019).
15. *M. Elbir, N. E. Es-Safi, A. Amhoud, M. Mbarki*, Characterization of Phenolic Compounds In Olive Stones Of Three Moroccan Varieties, Maderas, Cienc. tecnol. **17** (3), (2015) 479-492.
16. *V. Majetić, Germek, B. Vuković, B. Lukić, O. Koprivnjak*, Hladna i topla ekstrakcija ulja heksanom iz pulpe i sjemenki ploda masline sorte Leccino, Glasnik zaštite bilja **5** (2019) 14-21.
17. *Đ. Ačkar, D. Šubarić, J. Babić, B. Miličević, A. Jozinović, T. Tarnai*, Dobra higijenska praksa u proizvodnji maslinovog ulja, Pregledni rad, Glasnik zaštite bilja **4** (2015) 14-18.
18. *T. Brlek Savić, N. Voća, T. Krička, V. Jurišić*, Komina masline kao izvor energije, Glasnik zaštite bilja **3** (2009) 13-18.

19. URL: <https://www.radiodalmacija.hr/manifestacija-maslina-2018-splitu/> (05. 07. 2021.)
20. URL: <https://enciklopedija.hr/natuknica.aspx?id=52714> (05. 07. 2021)
21. URL: <https://www.pinterest.com/pin/681591724836049378/> (06. 07. 2021.)
22. URL: <https://www.ribahrvatske.hr/otpad-od-ribe-ne-mora-biti-otpad/> (12. 07. 2021.)
23. *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.
24. *F. M. Yilmaz, A. Görgüç, M. Karaaslan, H. Vardin, S. E. Bilek, Ö. Uygun and C. Bircan*, Sour Cherry By-products: Compositions, Functional Properties and Recovery Potentials, A Review, *Crit. Rev. Food. Sci. Nutr.* **59** (2019) 3549-3563.
25. URL: <https://www.tehnologijahrane.com/knjiga/prerada-voca-2> (16. 08. 2021.)
26. URL: <https://www.vecernji.hr/lifestyle/10-razloga-zasto-trebamo-jesti-tresnje-1250720> (13. 08. 2021.)
27. URL: <https://ezadar.net.hr/lifestyle/2704285/visnja-posebno-voce-za-ljubitelje-slatko-kiselog-okusa/> (13. 08. 2021.)
28. URL: <https://www.tehnologijahrane.com/knjiga/tresnja-i-visnja> (16. 08. 2021.)
29. *V. M. Poppa, C. Misca, D. Bordean, D. Raba, D. Stef, D. Dumbrava*, Characterization of sour cherries (*Prunus cerasus*) kernel oil cultivars from Banat, *J. Agroaliment. Processes Technol.* **17** (2011) 398-401.

30. *S. A. Ordoudi, C. Bakirtzi and M. Z. Tsimidou*, The Potential of Tree Fruit Stone and Seed Wastes in Greece as Sources of Bioactive Ingredients, A Review, *Recycle*. **3** (2018) 1-19.
31. *L. Garcia-Aguilar, A. Rojas-Molina, C. Ibarra-Alvarado, J. I. Rojas-Molina, P. A. Vazquez-Landaverde, F. J. Luna-Vazquez, M. A. Zavala-Sanchez*, Nutritional Value and Volatile Compounds of Black Cherry (*Prunus serotina*) Seeds, *Molecules* **20** (2015) 3479-3495.
32. *T. Altun*, Chitosan-coated sour cherry kernel shell beads: an adsorbent for removal of Cr (VI) from acidic solutions, *J. Anal. Sci. Technol.* **10**, 14 (2019).
33. Pravilnik o graničnim vrijednostima emisija otpadnih voda (NN 153/09, 63/11, 130/11, 56/13, 26/2020).
34. *M. Minčeva, R. Fajgar, L. Markovska, V. Meshko*, Comparative study of Zn<sup>2+</sup>, Cd<sup>2+</sup>, and Pb<sup>2+</sup> removal from water solution using natural clinoptilolitic zeolite and commercial granulated activated carbon, *Equilibrium of Adsorption, Sep Sci Technol.* **43** (2008) 2117-2143.
35. *L. D. Benefield, J. F. Judkins, B. L. Weand*, *Process chemistry for water and wastewater treatment*, Prentice-Hall, 1982, 108-140.
36. *L. G. Sillen, A. E. Martell*, *Lange's Handbook, Stability Constants of Metal-Ion Complexes*, The Chemical Society, London, 1964.