

Uklanjanje cinka iz vodene otopine na različitim bisorbensima - utjecaj veličine čestica

Penić, Matea

Undergraduate thesis / Završni 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:167:303149>

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 CINKA IZ VODENE OTOPINE NA RAZLIČITIM
BIOSORBENSIMA – UTJECAJ VELIČINE ČESTICA

ZAVRŠNI RAD

MATEA PENIĆ

Matični broj: 92

Split, lipanj 2022.

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

UKLANJANJE CINKA IZ VODENE OTOPINE NA RAZLIČITIM
BIOSORBENSIMA – UTJECAJ VELIČINE ČESTICA

ZAVRŠNI RAD

MATEA PENIĆ
Matični broj: 92

Split, lipanj 2022.

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

**ZINC REMOVAL FROM AN AQUEOUS SOLUTION ON
DIFFERENT BIOSORBENTS – INFLUENCE OF PARTICLE SIZE**

BACHELOR THESIS

**MATEA PENIĆ
Parent number: 92**

Split, June 2022

Sveučilište u Splitu

Kemijско-tehnološki fakultet u Splitu

Preddiplomski stručni studij: Zaštita i uporaba materijala

Znanstveno područje: Tehničke znanosti

Znanstveno polje: Kemijско inženjerstvo

Tema rada je prihvaćena na 25. sjednici Fakultetskog vijeća Kemijско-tehnološkog fakulteta od 25. ožujka 2022.

Mentor: Doc. dr. sc. Ivona Nuić

UKLANJANJE CINKA IZ VODENE OTOPINE NA RAZLIČITIM BIOSORBENSIMA –
UTJECAJ VELIČINE ČESTICA

Matea Penić, 92

Sažetak: Porastom ljudske populacije potrošnja vode raste, a time se smanjuje njena raspoloživost po stanovniku. Također, zbog industrijskog razvoja voda postaje sve više onečišćena, posebice teškim metalima. Tako onečišćene vode predstavljaju opasnost za okoliš i za ljudsko zdravlje. Stoga je potrebno prirodne vode zaštititi od onečišćenja odgovarajućom obradom otpadnih voda prije ispuštanja u prirodne recipiente ili u sustav javne odvodnje. Budući da je obrada voda prilično skupa zbog iznimno velikih količina onečišćene vode, ali i zbog sve strožih propisa, nastoje se pronaći ekonomski prihvatljivija rješenja. Kako bi se smanjio trošak obrade, u ovome radu ispitana je mogućnost primjene nusproizvoda i otpada iz lokalnih pogona za preradu i proizvodnju hrane kao biosorbenasa za uklanjanje teških metala iz voda. Koštice maslina, pelet komine maslina, ostaci hridinskog ježinca, koštice višanja i koštice trešanja različitih veličina čestica (0,56-1,00 mm; 0,09-0,56 mm i 0,045-0,09 mm) korišteni su kao biosorbensi za uklanjanje cinka iz vodene otopine šaržnim postupkom. Učinkovitost uklanjanja bila je u rasponu od 5,4 do 35,3%, a najučinkovitije su bile koštice višanja (35,3%). Slijede ih koštice trešanja (34,4%), ostaci hridinskog ježinca (26,1%), koštice maslina (25,8%), a najmanje učinkovit bio je pelet komine maslina (19,2%). Učinkovitost uklanjanja porasla je smanjenjem veličine čestica, zbog veće aktivne površine, iako u slučaju koštica višanja nije dobivena značajna razlika u učinkovitosti uklanjanja za veličine čestica 0,09-0,56 mm i 0,045-0,09 mm. Učinkovitost korištenih biosorbenasa nije dovoljna za smanjenje koncentracije cinka ispod maksimalno dopuštenih koncentracija, međutim obrada na biosorbensima može se provesti u više stupnjeva ili može biti prvi stupanj obrade prije primjene skupljih, a učinkovitijih sorbenasa. Korištenjem ostataka i nusproizvoda iz lokalnih pogona za preradu i proizvodnju hrane, osim što će se smanjiti količina otpada koji završi neiskorišten na odlagalištu, pridonijet će se ekonomski i ekološki održivoj obradi voda.

Ključne riječi: biosorbensi, teški metali, cink, veličina čestica, obrada voda

Rad sadrži: 33 stranice, 20 slika, 5 tablica, 29 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: 3. lipnja 2022.

Rad je u tiskanom i elektroničnom (pdf format) obliku pohranjen u Knjižnici Kemijско-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: 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. 25 on March 25th 2022

Supervisor: Ph. D. Ivona Nuić, Assistant Professor

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

Matea Penić, 92

Abstract: As the human population grows, water consumption increases, and so does its availability per capita. Also, due to industrial development, water is becoming increasingly polluted, especially with heavy metals. Such polluted waters pose a danger to the environment and to human health. Therefore, it is necessary to protect natural waters from pollution by appropriate wastewater treatment before discharge into natural recipients or into the public sewerage system. Since water treatment is quite expensive due to extremely large amounts of polluted water, but also due to increasingly strict regulations, efforts are being made to find economically acceptable solutions. In order to reduce water treatment costs, in this thesis, the possibility of using by-products and waste from local facilities for food processing and production as biosorbents for the removal of heavy metals from water was investigated. Olive stones, olive pomace pellets, residues of the sea urchin, cherry pits and sour cherry pits of different particle sizes (0.56-1.00 mm, 0.09-0.56 mm and 0.045-0.09 mm) were used as biosorbents for removal of zinc from aqueous solution by batch process. Removal efficiency ranged from 5.4 to 35.3%, with sour cherry pits being the most effective (35.3%). They are followed by cherry pits (34.4%), residues of the sea urchin (26.1%), olive stones (25.8%), and the least effective was the olive pomace pellet (19.2%). Removal efficiency increased with decreasing particle size, due to larger active surface area, although in the case of sour cherry pits no significant difference in removal efficiency was obtained for particle sizes 0.09-0.56 mm and 0.045-0.09 mm. The efficiency of the biosorbents used is not sufficient to reduce the zinc concentration below the maximum allowable concentrations, however the treatment on biosorbents can be carried out in several stages or can be the first stage of treatment before using more expensive and more efficient sorbents. The use of residues and by-products from local food processing and production facilities, in addition to reducing the amount of waste that ends up unused in landfills, will contribute to economically and environmentally sustainable water treatment.

Keywords: biosorbents, heavy metals, zinc, particle size, water treatment

Thesis contains: 33 pages, 20 figures, 5 tables, 29 references

Original in: Croatian

Defence committee:

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

Defence date: June 3rd 2022

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 izrađen je u Zavodu za inženjerstvo okoliša Kemijsko-tehnološkog fakulteta u Splitu pod mentorstvom doc. dr. sc. Ivone Nuić, u razdoblju od lipnja 2021. do lipnja 2022. godine.

Zahvaljujem se mentorici doc. dr. sc. Ivoni Nuić i višoj laborantici Renati Dumanić, ing. na nesebičnom dijeljenju svog znanja i pružanju velike pomoći i podrške pri izradi ovog rada. Također, zahvaljujem svojoj obitelji na podršci i razumijevanju tijekom studiranja.

Matea

SAŽETAK

Porastom ljudske populacije potrošnja vode raste, a time se smanjuje njena raspoloživost po stanovniku. Također, zbog industrijskog razvoja voda postaje sve više onečišćena, posebice teškim metalima. Tako onečišćene vode predstavljaju opasnost za okoliš i za ljudsko zdravlje. Stoga je potrebno prirodne vode zaštititi od onečišćenja odgovarajućom obradom otpadnih voda prije ispuštanja u prirodne recipijente ili u sustav javne odvodnje. Budući da je obrada voda prilično skupa zbog iznimno velikih količina onečišćene vode, ali i zbog sve strožih propisa, nastoje se pronaći ekonomski prihvatljivija rješenja. Kako bi se smanjio trošak obrade, u ovome radu ispitana je mogućnost primjene nusproizvoda i otpada iz lokalnih pogona za preradu i proizvodnju hrane kao biosorbenasa za uklanjanje teških metala iz voda. Koštice maslina, pelet komine maslina, ostaci hridinskog ježinca, koštice višanja i koštice trešanja različitih veličina čestica (0,56-1,00 mm; 0,09-0,56 mm i 0,045-0,09 mm) korišteni su kao biosorbensi za uklanjanje cinka iz vodene otopine šaržnim postupkom. Učinkovitost uklanjanja bila je u rasponu od 5,4 do 35,3%, a najučinkovitije su bile koštice višanja (35,3%). Slijede ih koštice trešanja (34,4%), ostaci hridinskog ježinca (26,1%), koštice maslina (25,8%), a najmanje učinkovit bio je pelet komine maslina (19,2%). Učinkovitost uklanjanja porasla je smanjenjem veličine čestica, zbog veće aktivne površine, iako u slučaju koštica višanja nije dobivena značajna razlika u učinkovitosti uklanjanja za veličine čestica 0,09-0,56 mm i 0,045-0,09 mm. Učinkovitost korištenih biosorbenasa nije dovoljna za smanjenje koncentracije cinka ispod maksimalno dopuštenih koncentracija, međutim obrada na biosorbensima može se provesti u više stupnjeva ili može biti prvi stupanj obrade prije primjene skupljih, a učinkovitijih sorbenasa. Korištenjem ostataka i nusproizvoda iz lokalnih pogona za preradu i proizvodnju hrane, osim što će se smanjiti količina otpada koji završi neiskorišten na odlagalištu, pridonijet će se ekonomski i ekološki održivoj obradi voda.

Ključne riječi: biosorbensi, teški metali, cink, veličina čestica, obrada voda

SUMMARY

As the human population grows, water consumption increases, and so does its availability per capita. Also, due to industrial development, water is becoming increasingly polluted, especially with heavy metals. Such polluted waters pose a danger to the environment and to human health. Therefore, it is necessary to protect natural waters from pollution by appropriate wastewater treatment before discharge into natural recipients or into the public sewerage system. Since water treatment is quite expensive due to extremely large amounts of polluted water, but also due to increasingly strict regulations, efforts are being made to find economically acceptable solutions. In order to reduce water treatment costs, in this thesis, the possibility of using by-products and waste from local facilities for food processing and production as biosorbents for the removal of heavy metals from water was investigated. Olive stones, olive pomace pellets, residues of the sea urchin, cherry pits and sour cherry pits of different particle sizes (0.56-1.00 mm, 0.09-0.56 mm and 0.045-0.09 mm) were used as biosorbents for removal of zinc from aqueous solution by batch process. Removal efficiency ranged from 5.4 to 35.3%, with sour cherry pits being the most effective (35.3%). They are followed by cherry pits (34.4%), residues of the sea urchin (26.1%), olive stones (25.8%), and the least effective was the olive pomace pellet (19.2%). Removal efficiency increased with decreasing particle size, due to larger active surface area, although in the case of sour cherry pits no significant difference in removal efficiency was obtained for particle sizes 0.09-0.56 mm and 0.045-0.09 mm. The efficiency of the biosorbents used is not sufficient to reduce the zinc concentration below the maximum allowable concentrations, however the treatment on biosorbents can be carried out in several stages or can be the first stage of treatment before using more expensive and more efficient sorbents. The use of residues and by-products from local food processing and production facilities, in addition to reducing the amount of waste that ends up unused in landfills, will contribute to economically and environmentally sustainable water treatment.

Keywords: biosorbents, heavy metals, zinc, particle size, water treatment

ZADATAK ZAVRŠNOG RADA

- ◆ Prikupiti čvrsti otpad i nusproizvode (koštice maslina, pelet komine maslina, ostatke hridinskog ježinca, koštice višanja i koštice trešanja) iz lokalnih pogona za preradu i proizvodnju hrane.
- ◆ Prikupljeni čvrsti otpad oprati destiliranom vodom, 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 cinka početne koncentracije, $c_0 \approx 3 \text{ mmol/L}$.
- ◆ Ispitati mogućnost uporabe biosorbenasa za pročišćavanje voda onečišćenim cinkom s ciljem pronalaska isplative i učinkovite metode obrade voda.
- ◆ Usporediti učinkovitost sorpcije različitih veličina čestica biosorbenasa.
- ◆ Na temelju dobivenih rezultata izvesti zaključak o utjecaju veličine čestica biosorbenasa na učinkovitost sorpcije cinka.

SADRŽAJ

UVOD	1
1. OPĆI DIO	3
1.1. ONEČIŠĆENJE VODE	4
1.2. TEŠKI METALI U OKOLIŠU	5
1.2.1. Cink	6
1.3. UKLANJANJE TEŠKIH METALA IZ VODA	7
1.4. PRIRODNI BIOSORBENSI	7
1.4.1. Koštice maslina	8
1.4.2. Pelet komine maslina	8
1.4.3. Ostaci hridinskog ježinca	9
1.4.4. Koštice višanja i trešanja	10
2. EKSPERIMENTALNI DIO	12
2.1. PRIPREMA UZORAKA BIOSORBENASA	13
2.2. PRIPRAVA POČETNE VODENE OTOPINE CINKA	14
2.2.1. Određivanje koncentracije cinka u vodenoj otopini	14
2.2.2. Određivanje električne provodnosti u vodenoj otopini cinka	16
2.2.3. Određivanje pH vrijednosti u vodenoj otopini cinka	17
2.3. UKLANJANJE CINKA SORPCIJOM ŠARŽNIM POSTUPKOM NA RAZLIČITIM VELIČINAMA ČESTICA BIOSORBENASA	18
3. REZULTATI	19
3.1. REZULTATI UKLANJANJA CINKA SORPCIJOM NA RAZLIČITIM VELIČINAMA ČESTICA BIOSORBENASA	20
4. RASPRAVA	22
4.1. ANALIZA REZULTATA UKLANJANJA CINKA SORPCIJOM NA RAZLIČITIM VELIČINAMA ČESTICA BIOSORBENASA	23
5. ZAKLJUČAK	28
6. LITERATURA	30

UVOD

Voda je temeljni uvjet za život svih ljudi, životinja i biljaka. Količina vode na Zemlji je konstantna, a obnavlja se kroz globalni hidrološki ciklus. Koristi se svakodnevno za ljudsku potrošnju (piće, priprema hrane, održavanje higijene, za navodnjavanje u poljoprivrednim djelatnostima, kao i za potrebe industrije). Porastom broja ljudi na Zemlji, proporcionalno raste i potrošnja vode, što znači da se njena raspoloživost po stanovniku smanjuje. Također se svakodnevno narušava kakvoća vode zbog onečišćenja raznim anorganskim i organskim tvarima iz antropogenih izvora [1]. Vrlo često onečišćujuće tvari u vodenom okolišu su teški metali koji dolaze iz raznih industrija, primjerice iz industrije za proizvodnju baterija, umjetnog gnojiva, stakla, goriva, boja, keramike, papira itd. Tako su u industrijskim otpadnim vodama najčešće prisutni živa (Hg), cink (Zn), arsen (As), olovo (Pb), nikal (Ni), bakar (Cu), krom (Cr) i kadmij (Cd). Teški metali su posebice opasni jer se akumuliraju u živim bićima budući da se ne mogu razgraditi. Većina teških metala je kancerogena i toksična već pri niskim koncentracijama, što uvelike može ugroziti ljudsko zdravlje i kvalitetu života. Osim u otpadnim vodama, teški metali su prisutni u atmosferi, u oborinskim vodama i u tlu, odakle mogu dospjeti u površinske i u podzemne vode. Budući da se površinske i podzemne vode koriste za vodoopskrbu i za potrebe industrije, nužno je otpadne vode prije ispuštanja pročititi tako da koncentracija teških metala i ostalih štetnih tvari bude zadovoljavajuća, odnosno u granicama ispod maksimalno dopuštenih [2]. Postupci koji se najčešće koriste za pročišćavanje voda onečišćenih teškim metalima su kemijsko taloženje, adsorpcija, ionska izmjena i membranski postupci. Kemijskim taloženjem se iz vode uklanjaju veće koncentracije teških metala, dok se adsorpcijom, ionskom izmjenom i membranskim tehnikama mogu ukloniti niže koncentracije teških metala do koncentracija koje su ispod maksimalno dopuštenih. Od navedenih postupaka često se u obradi otpadnih voda primjenjuju adsorpcija i ionska izmjena zbog visoke učinkovitosti i lakoće izvedbe. Kako bi ovi postupci bili isplativiji, sve više se istražuju alternativni prirodni sorbensi koji bi mogli biti zamjena za aktivni ugljen ili sintetske ionske izmjenjivače, čija visoka cijena često ograničava širu primjenu ovih metoda obrade.

Za potrebe ovoga završnog rada prikupljeni su ostaci i nusproizvodi iz lokalnih pogona za preradu i proizvodnju hrane. Korištenje čvrstog otpada i nusproizvoda kao prirodnih biosorbenasa moglo bi smanjiti cijenu pročišćavanja otpadnih voda, koja raste

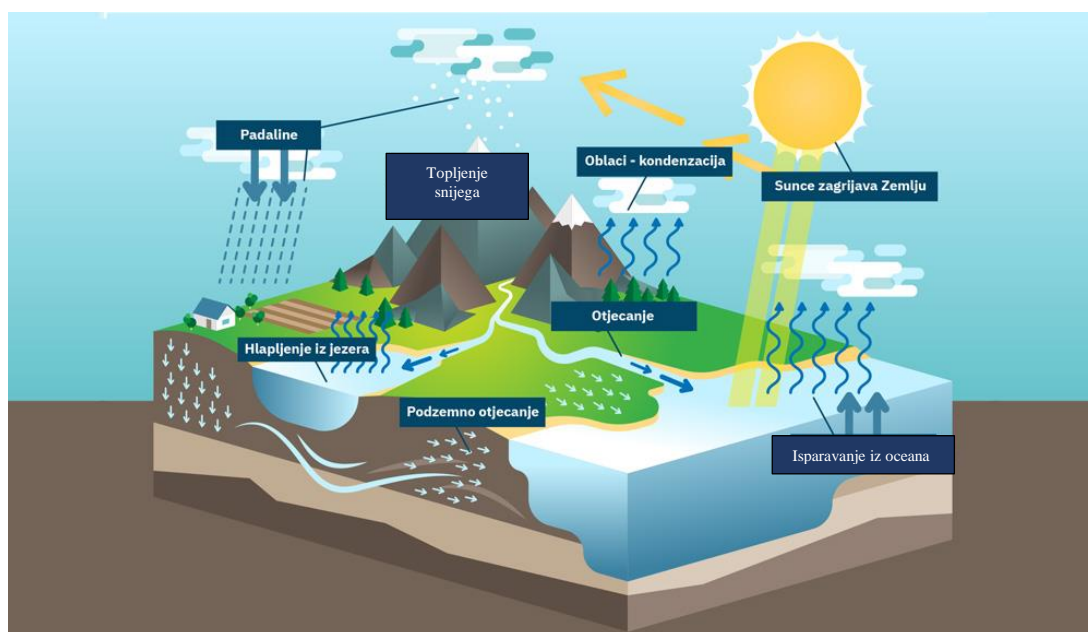
s porastom količine otpadne vode, ali i koncentracijom onečišćenja, a samim time bi se smanjila i količina otpada koja se neiskorištena odlaže na odlagališta otpada ili nekontrolirano u okoliš.

1. OPĆI DIO

1.1. ONEČIŠĆENJE VODE

Danas gotovo i ne postoji ljudska aktivnost koja ne podrazumijeva upotrebu vode. Međutim, glavni problem današnjice je onečišćenje voda u prirodi. Kako ljudska populacija raste, tako, osim potrebe za čistom vodom, raste i količina otpadnih i onečišćujućih tvari u prirodnim vodama. Zbog toga osim količine vode i njena kakvoća postaje ograničavajući čimbenik razvoja [3].

Otpadne vode dijele se na oborinske, komunalne, industrijske, rashladne i procjedne vode odlagališta otpada. Oborinske vode su se u prošlosti smatrale čistima, ali uzevši u obzir da voda konstantno kruži u hidrološkom ciklusu (slika 1.1.), zbog onečišćenja okoliša, one se više ne smatraju takvima.



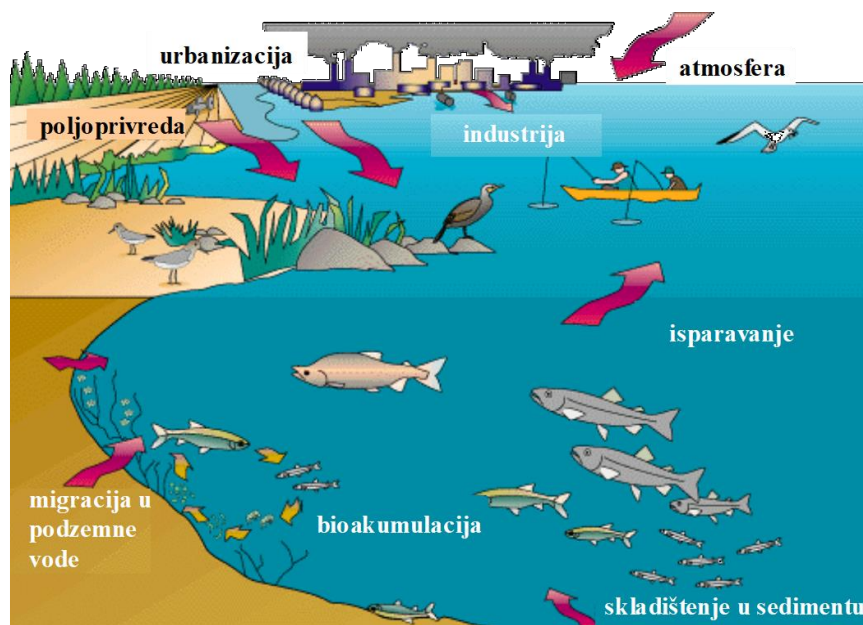
Slika 1.1. Kruženje vode u prirodi [4]

Komunalne otpadne vode nastaju u kućanstvima, a njihovo glavno svojstvo je biološka razgradivost. Za okoliš su posebno opasne industrijske otpadne vode. Njihov sastav se razlikuje ovisno o vrsti tehnološkog procesa. Primjerice, industrijske otpadne vode prehrambene industrije biološki su razgradljive zbog čega se mogu miješati s komunalnim otpadnim vodama i zajedno s njima obrađivati na uređajima za obradu otpadnih voda. Većina industrijskih otpadnih voda sadrži štetne biološki nerazgradive tvari, primjerice teške metale, radioaktivne tvari, kiseline, lužine i dr., zbog čega se ne mogu miješati s komunalnim otpadnim vodama. Takve vode se zasebno obrađuju prije

ispuštanja u prirodne recipijente ili u sustav javne odvodnje. Rashladne vode koriste se za odvođenje viška toplinske energije u termoelektranama, kemijskim industrijama i dr. Ispust neohlađene rashladne vode može biti izuzetno štetan za vodu prijemnika te uzrokovati toplinsko onečišćenje [5]. Veliki problem predstavljaju i neuređena odlagališta otpada, na kojima otpadne vode nastaju prilikom ispiranja odloženog otpada oborinskim vodama. Na svom putu, voda otapa razne organske i anorganske štetne tvari i kao takva se procjeđuje u podzemne vode i trajno ih onečišćuje [6].

1.2. TEŠKI METALI U OKOLIŠU

Teški metali su vrlo štetne i za zdravlje opasne anorganske onečišćujuće tvari. U tu se skupinu ubrajaju svi metali čija je gustoća veća od 5 g/cm^3 , npr. živa, cink, nikal, krom, olovo, bakar, itd. Metali dospjeli u okoliš u višim koncentracijama uglavnom potječu iz antropogenih izvora, dok njihova emisija u okoliš iz prirodnih izvora rezultira puno nižim koncentracijama. Prirodni izvori teških metala su erozija tla, urbano otjecanje vode, čestice aerosola te vulkanske aktivnosti. Teški metali iz antropogenih izvora (slika 1.2.) emitiraju se u atmosferu u obliku sitnih čestica izgaranjem fosilnih goriva, uporabom poljoprivrednih sredstava kao što su pesticidi i mineralna gnojiva, iz postupaka obrade metala, iz rudarskih djelatnosti i tekstilne industrije [7].



Slika 1.2. Izvori teških metala u okolišu [8]

Eksploatacija metala, posebice cinka široko je rasprostranjena po cijelom svijetu. Rude cinka eksploatiraju se u više od 50 zemalja, najviše u Kini, Australiji, Peruu, Europi i Kanadi [9]. Cink se u prirodi pojavljuje kao prateći metal bakru, zlatu i srebru. Od najviše korištenih metala na svijetu, cink je na četvrtom mjestu nakon aluminija, bakra i željeza. Stoga je cink prisutan u svim segmentima okoliša: zraku, tlu i vodi.

1.2.1. Cink

Cink (slika 1.3.), latinskog naziva *Zincum*, pripada prijelaznim metalima. Plavobijele je boje, metalnog sjaja i ima svojstvo dobre električne vodljivosti. Temperatura tališta cinka iznosi 419,53 °C, a gustoće je 7,14 g/cm³ [10]. Koristi se za izradu legura jer ne korodira na zraku, budući da na površini stvara sloj oksida. Cink se otapa u kiselinama i lužinama, dok u vodenim otopinama oksidira.



Slika 1.3. Elementarni cink [11]

Cink je esencijalni metal, mineral koji je u malim koncentracijama prisutan u svim tkivima i organima. Važan je za neurološku funkciju, imunološki sustav te rast i razvoj. Bez cinka nema formiranja kostiju, noktiju, kože, diobe stanice, a važan je i za održavanje imuniteta, za zacjeljivanje rana itd. [12]. Manjak cinka u organizmu čest je u nerazvijenim zemljama zbog slabije i neraznovrsne prehrane. Također manjak cinka u tlu ima za posljedicu mali sadržaj cinka u žitaricama, što se nastoji riješiti dodatkom umjetnog gnojiva na bazi cinka. Iako je cink važan za zdravlje ljudi, u količinama većima od maksimalno dozvoljenih može biti toksičan. Ljudski organizam sadrži oko 2 g cinka, međutim porast koncentracije cinka u tijelu dovodi do grčenja mišića trbuha, anemije,

mučnine i drugih tegoba [12]. Zbog svega navedenog nužno je držati pod kontrolom koncentraciju cinka u okolišu, posebice u vodama.

1.3. UKLANJANJE TEŠKIH METALA IZ VODA

Uklanjanje teških metala iz voda može se provesti na različite načine, a najčešće kemijskim taloženjem, ionskom izmjenom, adsorpcijom te membranskim postupcima. Od navedenih metoda najčešće se za uklanjanje teških metala iz voda primjenjuju adsorpcija i ionska izmjena. Ove dvije metode su vrlo učinkovite te lako izvedive. Ionska izmjena je proces u kojem ionski izmjenjivač (čvrsta tvar netopljiva u vodi) izmjenjuje ione iz svoje strukture s ionima iz otpadne vode reverzibilno i u stehiometrijskom odnosu. Prednost ionske izmjene je brzina samog procesa, a nedostatak je brzo zasićenje izmjenjivača. Adsorpcija je jedna od najčešće primjenjivanih i najprikladnijih metoda uklanjanja teških metala. Najučinkovitiji adsorbens je aktivni ugljen, međutim zbog visoke cijene nije isplativ za obradu velikih količina voda. Zbog toga se sve češće razmatra mogućnost korištenja drugih lako dostupnih prirodnih materijala, dok se u novije vrijeme istražuje i primjena različitih biosorbensa u obradi voda [13].

Čvrsti otpad i nusproizvodi nastali u nekom procesu pri preradi i proizvodnji hrane predstavljaju problem zbog potrebe za njihovim propisnim odlaganjem. Ukoliko se iskoriste u nekom drugom procesu kao sirovina ili eventualno biosorbensi u obradi voda, korist postaje višestruka.

1.4. PRIRODNI BIOSORBENSI

Čvrsti otpadni materijali i nusproizvodi iz poljoprivredne proizvodnje i prehrambene industrije mogli bi predstavljati ekonomski isplativa rješenja u obradi otpadnih voda onečišćenih teškim metalima. Prednost je tim veća ukoliko se takvi materijali mogu nabaviti u lokalnim pogonima. Na području Dalmacije to su pogoni koji se bave preradom maslina, višanja i trešanja kao i morskih plodova.

1.4.1. Koštice maslina

Maslinarstvo predstavlja veliki gospodarski potencijal u poljoprivrednoj industriji mediteranske regije, gdje je maslina (slika 1.4.) najraširenija kultura. Najveći uzgajivač maslina je Španjolska, a slijedi je Italija [14].



Slika 1.4. Plod masline [15]

Međutim, uz veliku proizvodnju maslinovog ulja i preradu maslina, nastaju i velike količine otpada u obliku otpadne vode, komine i koštica. U Hrvatskoj godišnje nastane oko 12 000 tona komine masline. Komina masline je visoko vrijedni energent, međutim različitim kemijskim i fizikalnim postupcima, komina se može modificirati i koristiti za uklanjanje teških metala iz vode. Također kao otpad pri preradi maslina uslijed otkoštavanja zaostaje velika količina koštica. Koštice maslina bogate su ligninom, celulozom i hemicelulozom, a udio bjelančevina u koštici maslina veći je nego u ostatku ploda. Nalaze korisnu primjenu u kozmetičkoj industriji jer sadrže spojeve koji su antioksidansi [16]. Međutim, koštice maslina mogle bi naći svoju primjenu i u obradi voda onečišćenih teškim metalima.

1.4.2. Pelet komine maslina

Zbog velike količine komine maslina koja kao otpad zaostaje nakon proizvodnje maslinovog ulja iz ploda masline, sve više se istražuje njena korisna upotreba. Procesom peletiranja komine maslina dobiva se pelet (slika 1.5.) koji izgaranjem oslobađa veliku količinu energije te se kao takav može koristiti za grijanje.



Slika 1.5. Pelet komine maslina [17]

Osim što se time otpad upotrijebio u korisnu svrhu, korištenjem peleta kao izvora energije, manje se koriste fosilna goriva, što ima pozitivan učinak na klimu, uslijed smanjene emisije stakleničkih plinova.

1.4.3. Ostaci hridinskog ježinca

Hridinski ježinac (slika 1.6.) je jedan od najčešćih bodljikaša u plitkom priobalnom području Jadranskog mora. Tijelo ježinca najčešće je okruglo, a usta im se nalaze na donjoj strani. Boje bodlji mogu biti smeđe, tamnozelenene, ljubičaste ili tamnocrvene.



Slika 1.6. Hridinski ježinac [18]

Hridinski ježinac, tj. njegove gonade smatraju se delikatesom [19], stoga preostali nejestivi dio ježinca (skelet i bodlje) predstavlja otpad. Taj otpad nakon prerade može se koristiti u farmaceutskoj industriji, za proizvodnju goriva, hrane za životinje, komposta

itd. Budući da je sastav skeleta hridinskog ježinca pretežito kalcijev karbonat (ukupni karbonati > 90%) mogao bi pronaći korisnu uporabu u obradi voda [20].

1.4.4. Koštice višanja i trešanja

Višnja je stablo iz porodice ruža. Plod (slika 1.7.) je okrugla koštunica tamnocrvene boje [21]. Cijenjena je vrsta koja ima veliku ulogu u proizvodnji sokova i ostalih prerađevina. U Hrvatskoj se najviše uzgaja u Dalmaciji i u sjevernijem dijelu kontinentalne Hrvatske. U Dalmaciji se uzgaja sorta pod nazivom Maraska. Od sorte Maraska se za preradu može koristiti plod, koštica i list, dok se od drugih vrsta višnje koristi samo plod.



Slika 1.7. Plod višnje [22]

Trešnja (slika 1.8.) ima slične osobine kao višnja, osim što trešnja ima veći plod i može biti tamnije boje.



Slika 1.8. Plod trešnje [23]

I višnja i trešnja sadrže koštice unutar ploda. Koštice se smatraju otpadom ukoliko im se ne nađe neka druga svrha. Koštica višnje sačinjava do 15% ukupne mase ploda, dok koštica trešnje do 30% ukupne mase ploda. Koštice višanja i trešanja bogate su vitaminom E, kalijem, oleinskom kiselinom i željezom [24]. Zbog toga su pogodne za proizvodnju gnojiva, komposta ili goriva. Međutim, mogle bi imati i korisnu primjenu u obradi voda kao biosorbensi u uklanjanju teških metala [25,26].

Stoga je svrha ovoga rada ispitati mogućnost primjene čvrstih nusproizvoda i otpada (koštice maslina, peleta komine maslina, ostataka hridinskog ježinca, koštica trešanja i koštica višanja) prikupljenih u lokalnim pogonima za proizvodnju i preradu hrane u uklanjanju cinka iz otpadne vode. Primjena biosorbenasa mogla bi omogućiti učinkovitu i ekonomski isplativu obradu otpadnih voda onečišćenih teškim metalima.

2. EKSPERIMENTALNI DIO

2.1. PRIPREMA UZORAKA BIOSORBENASA

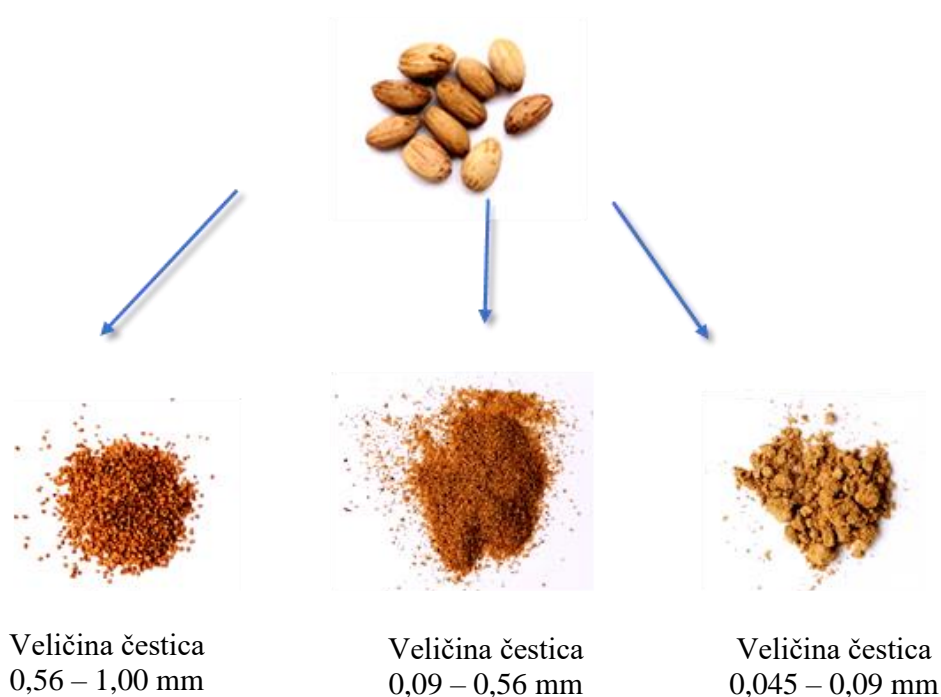
U lokalnim pogonima za preradu i proizvodnju hrane prikupljene su koštice maslina (KM), pelet komine maslina (P), ostaci hridinskog ježinca (HJ) te koštice trešanja (KT) i koštice višanja (KV). Svi uzorci biosorbenasa prvo su temeljito isprani destiliranom vodom, a potom osušeni u sušioniku pri 40 °C do konstantne mase. Nakon sušenja uzorci su usitnjeni te prosijani u uređaju za prosijavanje (slika 2.1.) na frakcije različitih veličina čestica (0,56-1,00 mm; 0,09-0,56 mm i 0,045-0,09 mm).



Slika 2.1. Laboratorijski uređaj za prosijavanje *Retsch AS200 basic*'

Na slici 2.2. prikazane su različite granulacije na primjeru koštica maslina nakon pranja, sušenja, usitnjavanja i prosijavanja.

Isprane i osušene koštice maslina



Slika 2.2. Koštice maslina različitih veličina čestica

2.2. PRIPRAVA POČETNE VODENE OTOPINE CINKA

Vodena otopina cinka koncentracije, $c_0 \approx 3$ mmol/L pripravljena je otapanjem odgovarajuće mase soli $Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ u ultračistoj vodi.

2.2.1. Određivanje koncentracije cinka u vodenoj otopini

Početna koncentracija cinka u vodenoj otopini određena je kompleksometrijskom titracijom s EDTA prema sljedećem postupku: otpipetira se 5 mL pripravljene vodene otopine cinka, ulije u Erlenmeyerovu tikvicu i doda se ultračiste vode do ukupnog volumena od 100 mL. Zatim se doda jedna kap 1 %-tne otopine $K_3Fe(CN)_6$, tri kapi indikatora 3,3-dimetilnaftidina i 3 mL otopine NaAc. Dodatkom indikatora otopina se oboji ružičasto. Tada se provjeri pH koji mora biti između 5 i 6, a ukoliko pH nije u zadanim granicama, podesi se dodavanjem HCl ili NaOH, $c = 0,1$ mol/L. Potom se uzorak titrira s EDTA korištenjem automatskog titratora (slika 2.3.) do gubitka ružičaste boje (slika 2.4.).



Slika 2.3. Automatski titrator *Methrom*



Slika 2.4. Promjena boje prilikom određivanja cinka kompleksometrijskom titracijom

Koncentracija cinka u vodenoj otopini izračunava se pomoću jednadžbe:

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

gdje je:

$c(\text{Zn})$ – koncentracija cinka, mol/L

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

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

$V(\text{EDTA})$ – utrošak otopine EDTA za titraciju uzorka vode, mL

V – volumen uzorka vode, mL.

Primjer izračuna početne koncentracije cinka u vodenoj otopini:

$$V_1(\text{EDTA}) = 2,928 \text{ mL}$$

$$V_2(\text{EDTA}) = 2,924 \text{ mL}$$

$$V_{\text{sr}}(\text{EDTA}) = 2,926 \text{ mL}$$

$$V_{\text{uzorka}} = 5 \text{ mL}$$

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

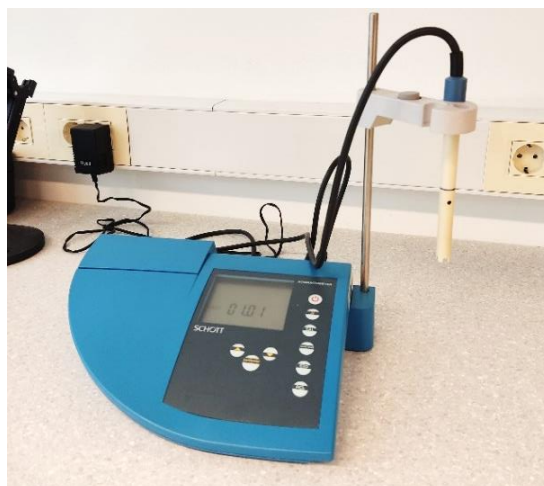
$$f(\text{EDTA}) = 0,9127$$

$$c_o(\text{Zn}) = \frac{2,926 \text{ mL} \cdot 0,005 \frac{\text{mol}}{\text{L}} \cdot 0,9127}{5 \text{ mL}} \cdot 1000$$

$$c_o(\text{Zn}) = 2,670 \text{ mmol/L.}$$

2.2.2. Određivanje električne provodnosti u vodenoj otopini cinka

Električna provodnost određuje se konduktometrom (slika 2.5.) tako da se elektroda nakon ispiranja u destiliranoj vodi dobro posuši, uroni u vodenu otopinu i očita vrijednost na uređaju. Potom se elektroda opet ispere destiliranom vodom i osuši za sljedeće mjerenje. Početna vrijednost električne provodnosti otopine cinka koncentracije 2,670 mmol/L iznosila je 595 $\mu\text{S/cm}$.



Slika 2.5. Konduktometar *Schott*

2.2.3. Određivanje pH vrijednosti u vodenoj otopini cinka

Vrijednost pH određuje se pomoću pH-metra (slika 2.6.). Elektroda, koja ne smije biti na suhom, najprije se dobro ispere destiliranom vodom, osuši te uroni u vodenu otopinu i očita se dobivena vrijednost. Elektroda se potom dobro ispere i uroni u čašu s destiliranom vodom do sljedećeg mjerenja. Početna pH vrijednost otopine cinka koncentracije 2,670 mmol/L iznosila je 5,56.



Slika 2.6. pH-metar *Mettler Toledo*

2.3. UKLANJANJE CINKA SORPCIJOM ŠARŽNIM POSTUPKOM NA RAZLIČITIM VELIČINAMA ČESTICA BIOSORBENASA

Sorpcija cinka iz vodene otopine provodila se miješanjem 0,5 g svakog biosorbensa triju veličina čestica (0,56-1,00 mm; 0,09-0,56 mm i 0,045-0,09 mm) s 50 mL vodene otopine cinka (omjer kruto tekuće 1/100) na laboratorijskoj tresilici (slika 2.7.) u trajanju od 24 sata pri brzini vrtnje od 250 okr./min. Za svaki biosorbens i veličinu čestica napravljena su dva paralelna eksperimenta (uzorak 1 i uzorak 2).



Slika 2.7. Laboratorijska tresilica *Heidolph Unimax 1010* s uzorcima

Nakon 24 sata, suspenzije su filtrirane, a u supernatantima je određena ostatna koncentracija cinka kompleksometrijskom titracijom prema ranije opisanom postupku.

3. REZULTATI

3.1. REZULTATI UKLANJANJA CINKA SORPCIJOM NA RAZLIČITIM VELIČINAMA ČESTICA BIOSORBENASA

Eksperimentalni rezultati uklanjanja cinka sorpcijom na različitim biosorbensima triju veličina čestica prikazani su u tablicama 3.1. do 3.5.

Tablica 3.1. Rezultati uklanjanja cinka sorpcijom na košticama maslina (KM) različitih veličina čestica

Veličina čestica, mm	V(EDTA), mL			$c_e(\text{Zn})$, mmol/L	pH _e	κ_e , $\mu\text{S/cm}$
	Uzorak 1	Uzorak 2	Srednja vrijednost			
	V ₁	V ₂	V _{sr}			
0,56 – 1,00	2,574	2,584	2,579	2,354	6,70	883
0,09 – 0,56	2,338	2,328	2,333	2,129	6,20	936
0,045 – 0,09	2,176	2,168	2,172	1,982	6,84	932

Tablica 3.2. Rezultati uklanjanja cinka sorpcijom na peletu (P) komine maslina različitih veličina čestica

Veličina čestica, mm	V(EDTA), mL			$c_e(\text{Zn})$, mmol/L	pH _e	κ_e , $\mu\text{S/cm}$
	Uzorak 1	Uzorak 2	Srednja vrijednost			
	V ₁	V ₂	V _{sr}			
0,56 – 1,00	2,762	2,774	2,768	2,526	6,19	824
0,09 – 0,56	2,614	2,600	2,379	2,379	6,24	831
0,045 – 0,09	2,324	2,402	2,157	2,157	6,35	849

Tablica 3.3. Rezultati uklanjanja cinka sorpcijom na ostacima hridinskog ježinca (HJ) različitih veličina čestica

Veličina čestica, mm	V(EDTA), mL			$c_e(\text{Zn})$, mmol/L	pH_e	κ_e , $\mu\text{S/cm}$
	Uzorak 1	Uzorak 2	Srednja vrijednost			
	V_1	V_2	V_{sr}			
0,56 – 1,00	2,640	2,654	2,647	2,416	6,69	971
0,09 – 0,56	2,444	2,484	2,464	2,249	6,79	978
0,045 – 0,09	2,164	2,158	2,161	2,197	6,93	1149

Tablica 3.4. Rezultati uklanjanja cinka sorpcijom na košticama trešanja (KT) različitih veličina čestica

Veličina čestica, mm	V(EDTA), mL			$c_e(\text{Zn})$, mmol/L	pH_e	κ_e , $\mu\text{S/cm}$
	Uzorak 1	Uzorak 2	Srednja vrijednost			
	V_1	V_2	V_{sr}			
0,56 – 1,00	2,668	2,672	2,670	2,437	4,61	818
0,09 – 0,56	2,130	2,194	2,162	1,973	4,71	862
0,045 – 0,09	1,900	1,936	1,918	1,751	4,89	916

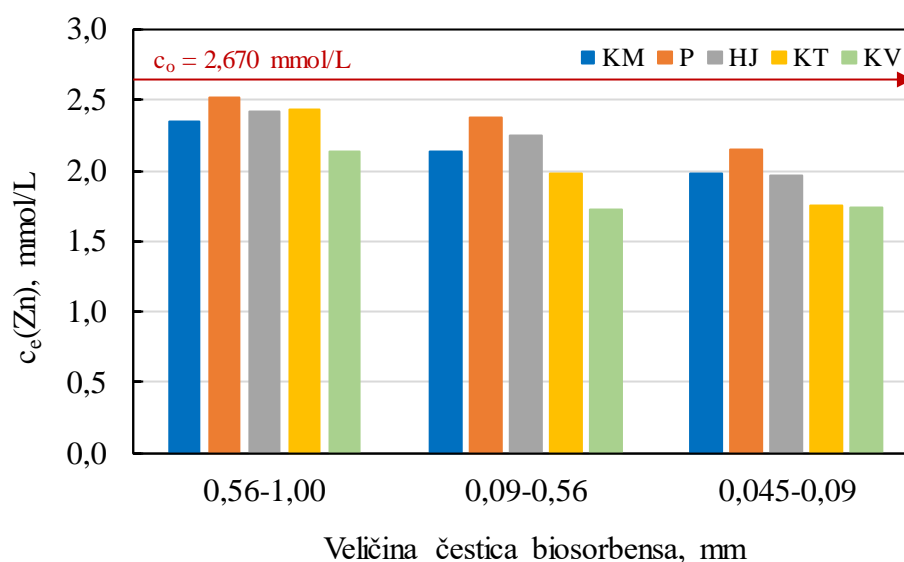
3.5. Rezultati uklanjanja cinka sorpcijom na košticama višanja (KV) različitih veličina čestica

Veličina čestica, mm	V(EDTA), mL			$c_e(\text{Zn})$, mmol/L	pH_e	κ_e , $\mu\text{S/cm}$
	Uzorak 1	Uzorak 2	Srednja vrijednost			
	V_1	V_2	V_{sr}			
0,56 – 1,00	2,353	2,339	2,346	2,141	5,98	846
0,09 – 0,56	1,882	1,902	1,892	1,727	4,47	897
0,045 – 0,09	1,913	1,899	1,906	1,740	4,69	922

4. RASPRAVA

4.1. ANALIZA REZULTATA UKLANJANJA CINKA SORPCIJOM NA RAZLIČITIM VELIČINAMA ČESTICA BIOSORBENASA

Na slici 4.1. prikazana je ostatna koncentracija cinka nakon sorpcije na biosorbensima u ovisnosti o veličini čestica.



Slika 4.1. Ostatna koncentracija cinka (c_e) nakon sorpcije na biosorbensima različitih veličina čestica u odnosu na početnu koncentraciju cinka ($c_o = 2,670$ mmol/L)

Iz rezultata na slici 4.1. uočava se da je nakon sorpcije u trajanju od 24 h najmanje cinka ostalo u otopini za sve sorbense najmanje veličine čestica. Razlog tome je veća specifična površina. Zanimariva odstupanja mogu se uočiti za koštice višanja (KV). Dobiveni rezultati ukazuju da je adsorpcija glavni mehanizam vezanja cinka na biosorbense.

Uz poznate ostatne koncentracije cinka u otopini nakon 24 h moguće je izračunati kapacitet svakog biosorbensa prema jednadžbi:

$$q_e = (c_o - c_e) \cdot \frac{V}{m} \quad (4.1)$$

gdje je:

q_e – kapacitet biosorbensa prema cinku nakon 24 h, mmol/g

c_o – početna koncentracija cinka u vodenoj otopini, mmol/L

c_e – ostatna koncentracija cinka u otopini nakon 24 h sorpcije, mmol/L

V – volumen obrađene vodene otopine cinka, L

m – masa biosorbensa, g.

Učinkovitost uklanjanja cinka na svakom biosorbensu može se izračunati pomoću jednadžbe:

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

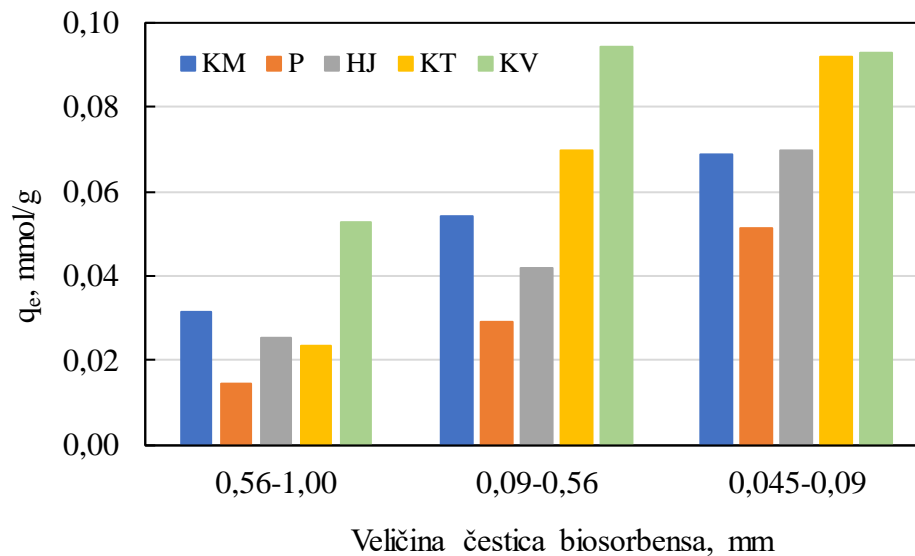
gdje je:

α – učinkovitost uklanjanja cinka na biosorbensu, %

c_o – početna koncentracija cinka u vodenoj otopini, mmol/L

c_e – ostatna koncentracija cinka u otopini nakon 24 h sorpcije, mmol/L.

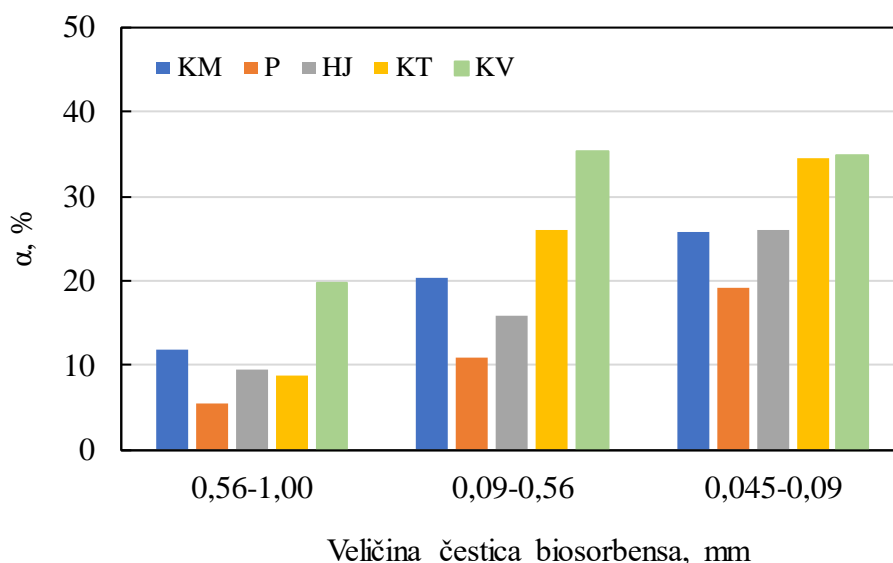
Na slici 4.2. prikazan je utjecaj veličine čestica na kapacitet biosorbensa pri vezivanju cinka, dok je na slici 4.3. prikazana učinkovitost uklanjanja cinka na biosorbensima u ovisnosti o veličini čestica.



Slika 4.2. Kapacitet biosorbensa u ovisnosti o veličini čestica

Prema rezultatima sa slike 4.2. vidljivo je da kapacitet biosorbensa raste smanjenjem veličine čestica. Kapacitet biosorbensa za veličinu čestica 0,56-1,00 mm je u rasponu 0,014-0,053 mmol/g, za veličinu čestica 0,09-0,56 mm u rasponu 0,029-0,094 mmol/g, dok je za najmanju veličinu čestica kapacitet biosorbensa u rasponu 0,051-

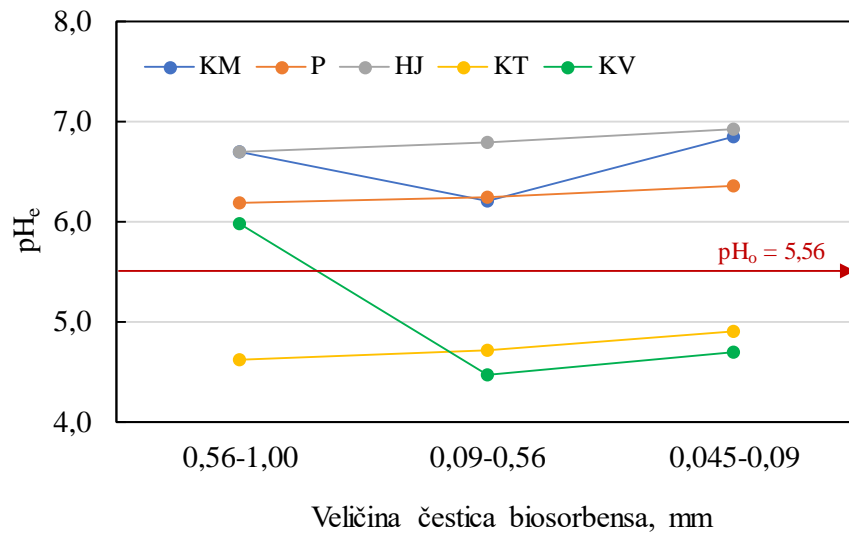
0,093 mmol/g. Najveći kapacitet prema cinku pokazale su koštice višanja i to za srednju veličinu čestica.



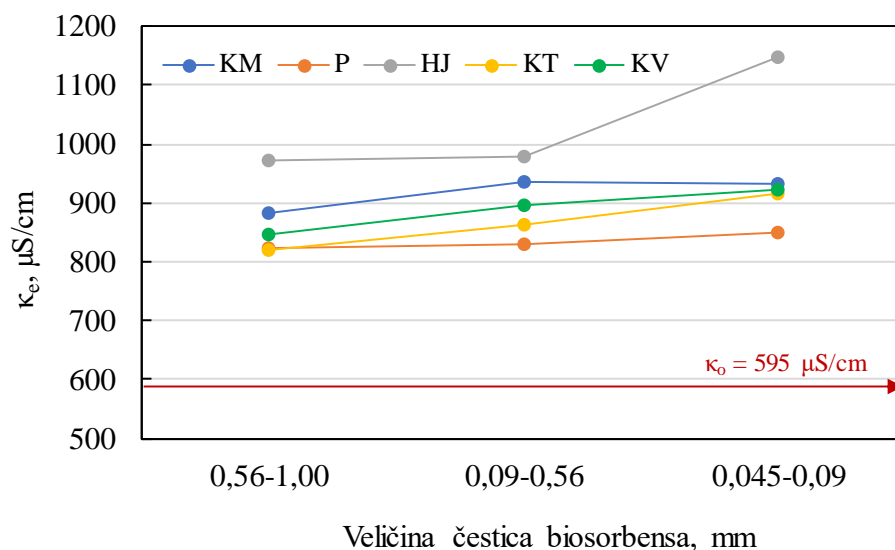
Slika 4.3. Učinkovitosti uklanjanja cinka u ovisnosti o veličini čestica

Učinkovitost uklanjanja (slika 4.3.) je u rasponu od 5,4 do 35,3% i povećava se smanjenjem veličine čestica za sve ispitane biosorbense, osim za koštice višanja (KV) kod kojih je učinkovitost za dvije manje veličine čestica gotovo jednaka. Stoga je za koštice višanja dovoljno koristiti veličinu čestica 0,09-0,56 mm i time izbjeći troškove energije za dodatno usitnjavanje. Usporedbom učinkovitosti uklanjanja svih biosorbenasa vidljivo je da najbolju učinkovitost uklanjanja cinka za dane eksperimentalne uvjete imaju koštice višanja (19,8-35,3%) za sve veličine čestica. Zatim slijede koštice trešanja (8,7-34,4%), ostaci hridinskog ježinca (9,5-26,1%), koštice maslina (11,8-25,8%), a najmanju učinkovitost ima pelet komine maslina (5,4-19,2%).

Budući da pri sorpciji može doći do taloženja cinka na površini biosorbensa ili u otopini u obliku hidroksida $Zn(OH)_2$, pri $\approx pH \geq 6,00$ [27], zbog toga je nužno provoditi monitoring pH vrijednosti. Osim mjerenja pH, u supernatantima se mjerila i električna provodnost. Na slikama 4.4. i 4.5. prikazani su rezultati pH i električne provodnosti nakon sorpcije u trajanju od 24 h.



Slika 4.4. pH vrijednosti u supernatantima nakon sorpcije u trajanju od 24 h



Slika 4.5. Električna provodnost u supernatantima nakon sorpcije u trajanju od 24 h

pH vrijednosti su u rasponu od slabo kiselih do neutralnih vrijednosti (4,47-6,93) i ne mijenjaju se značajno za različite veličine čestica biosorbenasa. Najniže vrijednosti pH su zabilježene za KT i KV. Je li zaista došlo do taloženja cinka tijekom sorpcije, može se ustanoviti izračunavanjem pH vrijednost (pH_{tal}) pri kojoj će doći do taloženja za danu početnu koncentraciju. Vrijednost pH_{tal} izračunava se pomoću jednadžbe [28]:

$$pH_{tal} = 14 - \log \sqrt{\frac{c_0(Zn)}{K_{pt}}} \quad (4.3)$$

gdje je:

pH_{tal} – pH vrijednost pri kojoj počinje taloženje cinka

$c_0(\text{Zn})$ – početna koncentracija cinka u otopini, mol/L

K_{pt} – konstanta produkta topljivosti $\text{Zn}(\text{OH})_2$, $K_{\text{pt}}[(\text{Zn}(\text{OH})_2)] = 5 \cdot 10^{-17}$ [29].

S obzirom da je tijekom eksperimenta izmjerena najviša pH_e vrijednost od 6,93, a pH_{tal} za početnu koncentraciju cinka od 2,670 mmol/L iznosi 7,14, nije moglo doći do taloženja cinka pri danim eksperimentalnim uvjetima te se uklanjanje cinka na biosorbensima može pripisati isključivo adsorpciji.

Električna provodnost tijekom sorpcije na različitim veličinama čestica biosorbenasa u neznatnom je porastu smanjenjem veličine čestica. Porast električne provodnosti, posebice u odnosu na početnu vrijednost, može se pripisati otpuštanju ionskih vrsta s biosorbenasa pri vezanju cinka.

5. ZAKLJUČAK

Nakon provedenog eksperimenta uklanjanja cinka iz vodene otopine sorpcijom na 5 različitih biosorbenasa (koštice maslina, pelet komine maslina, ostaci hridinskog ježinca, koštice višanja i koštice trešanja) različitih veličina čestica (0,56-1,00 mm; 0,09-0,56 mm i 0,045-0,09 mm), može se zaključiti:

- Na različitim biosorbensima postignuta je zadovoljavajuća učinkovitost uklanjanja cinka u rasponu 5,4%-35,3%, u ovisnosti o veličini čestica kako slijedi: koštice višanja (19,8-35,3%), koštice trešanja (8,7-34,4%), ostaci hridinskog ježinca (9,5-26,1%), koštice maslina (11,8-25,8%) te pelet komine maslina (5,4-19,2%).
- Najučinkovitijima su se u uklanjanju cinka pokazale koštice višanja, dok je najmanje učinkovit bio pelet komine maslina.
- Smanjenjem veličine čestica učinkovitost uklanjanja cinka raste, zbog veće specifične površine. Porast učinkovitosti na manjim veličinama čestica ukazuje da je pri vezanju cinka glavni mehanizam adsorpcija.
- Na temelju eksperimentalnih rezultata ovoga rada, pri zadanim eksperimentalnim uvjetima može se zaključiti da čvrsti otpad i nusproizvodi iz prerade i proizvodnje hrane imaju potencijala kao biosorbensi u obradi voda onečišćenih teškim metalima. Iako je primjenom biosorbenasa u samo jednom stupnju obrade nemoguće postići koncentraciju cinka ispod propisane maksimalno dopuštene koncentracije, biosorbensi bi mogli biti učinkovitiji u višestupanjskoj obradi voda. U krajnjem slučaju mogu se koristiti u prvom stupnju obrade prije primjene učinkovitijih, ali skupljih materijala i time učiniti obradu otpadnih voda ekonomski, ali i ekološki održivijom.

6. LITERATURA

1. R. Grujić, F. Andrejaš, Održive tehnologije u prehrambenoj industriji, u R. Grujić i M. Jašić (ur.), Održive tehnologije u prehrambenoj industriji, Knjiga 2, Tehnološki fakultet Novi Sad, Novi Sad, Srbija, 2013, str. 5-46.
2. Pravilnik o graničnim vrijednostima emisija otpadnih voda (NN 153/09, 63/11, 130/11, 56/13, 26/2020).
3. URL: <https://www.eea.europa.eu/hr/signals/signali-2020/articles/osiguravanje-cistih-voda-za-ljude> (28. 11. 2021.)
4. URL: <https://hr.izzi.digital/DOS/580/1953.html> (28. 11. 2021.)
5. URL: http://ekospark.com/info/08_voda/zagadjenje_otpadne_vode/zagadjenje_otpadne_vode.html. (29. 11. 2021.)
6. D. Barčić, V. Ivančić, Utjecaj odlagališta otpada Prudinec/Jakuševac na onečišćenje okoliša, Šumarski list **7-8** (2010) 347-359.
7. T. Sofilić, Ekotoksikologija, Metalurški fakultet, Sveučilište u Zagrebu, Sisak, 2014.
8. URL: <https://matrixworldhr.files.wordpress.com/2013/04/zagac491enje.jpg> (30. 11. 2021.)
9. Zinc Environmental profile- 2015 Update. Life Cycle Assessment, Rev. April 2016, doi: <https://sustainability.zinc.org/life-cycle-assessment/>.
10. I. Filipović, S. Lipanović, Opća i anorganska kemija I i II, Školska knjiga, Zagreb, 1995, 618-1146.
11. URL: <https://vitamini.hr/blog/vitaminoteka/cink-svestrani-mineral-13029/> (05. 12. 2021.)

12. 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** (2016) 480-505.
13. F. Fenglian, Q. Wang, Removal of heavy metal ions from wastewater, *J. Environ. Manage.* **92** (2011) 407-418.
14. URL: <https://www.agroklub.com/sortna-lista/voce/maslina-18/> (14. 12. 2021.)
15. URL: <https://www.agroklub.com/sortna-lista/voce/maslina-18/> (14. 12. 2021.)
16. V. Očelić Bulatović, M. Gavran, K. Miškić, A. Škunca, Utjecaj komine masline na okoliš, *Kem. Ind.* **69** (3-4) (2020) 153-162.
17. URL: <http://www.energetika-net.com/vijesti/obnovljivi-izvori-energije/proizvodnja-peleta-i-briketa-od-komine-25534> (14. 12. 2021.)
18. URL: <http://zbirka.trema.hr/2020/10/18/hridinski-jezinac/> (15. 12. 2021.)
19. V. Gogić, Ekološki odnosi hridinskog (*Paracentrotus lividus* Lamarck, 1816) i crnog ježinca (*Arbacia lixula* Linnaeus, 1758) u infralitoralnoj zoni Nacionalnog parka Mljet, Diplomski rad, Prirodoslovno-matematički fakultet, Sveučilište u Zagrebu, 2018.
20. 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.
21. URL: <https://www.plantea.com.hr/visnja/> (18. 12. 2021.)
22. URL: <https://www.agroklub.com/sortna-lista/voce/visnja-34/> (18. 12. 2021.)

23. URL: <https://www.hou.hr/tresnja-kalorije/> (18. 12. 2021.)
24. S. A. Ordoudi, C. Bakirtzi, M. Z. Tsimidou, The Potential of Tree Fruit Stone and Seed Wastes in Greece as Sources of Bioactive Ingredients, A Review, *Recycling* **3** (2018) 1-19.
25. 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) 1-10.
26. F. M. Yilmaz, A. Görgüç, M. Karaaslan, K. 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.
27. T. Albrecht, J. Addai-Mensah, D. Fornasiero, Effect of pH, concentration and temperature on copper and zinc hydroxide formation/precipitation in solution, Ian Wark Research Institute, University of South Australia, Australia, (2011) 1-10.
28. M. Minčeva, R. Fajgar, L. Markovska, V. Meshko, Comparative study of Zn²⁺, Cd²⁺, and Pb²⁺ removal from water solution using natural clinoptilolitic zeolite and commercial granulated activated carbon, *Equilibrium of Adsorption, Sep. Sci. Technol.* **43** (2008) 2117-2143.
29. L. G. Sillen, A. E. Martell, *Lange's Handbook, Stability Constants of Metal-Ion Complexes*, The Chemical Society, London, 1964.