

# Ukljanjanje cinka iz vodene otopine na različitim bisorbensima - utjecaj omjera kruto/tekuće

---

Jolić, Nina

Master's thesis / Diplomski rad

2022

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

*Permanent link / Trajna poveznica:* <https://urn.nsk.hr/urn:nbn:hr:167:039122>

*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 OMJERA**  
**KRUTO/TEKUĆE**

**DIPLOMSKI RAD**

**NINA JOLIĆ**  
**Matični broj: 26**

**Split, listopad 2022.**



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

**UKLANJANJE CINKA IZ VODENE OTOPINE NA**  
**RAZLIČITIM BIOSORBENSIMA – UTJECAJ OMJERA**  
**KRUTO/TEKUĆE**

**DIPLOMSKI RAD**

**NINA JOLIĆ**  
**Matični broj: 26**

**Split, listopad 2022.**

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

**REMOVAL OF ZINC FROM THE AQUEOUS SOLUTION  
ON DIFFERENT BIOSORBENTS – THE IMPACT OF THE  
SOLID/LIQUID RATIO**

**DIPLOMA THESIS**

**NINA JOLIĆ**

**Parent number: 26**

**Split, October 2022**

Sveučilište u Splitu

Kemijско-tehnołoški fakultet u Splitu

Diplomski studij prehrambene tehnologije

Znanstveno područje: Tehničke znanosti

Znanstveno polje: Kemijско inženjerstvo

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

Mentor: Doc. dr. sc. Ivona Nuić

## UKLANJANJE CINKA IZ VODENE OTOPINE NA RAZLIČITIM BIOSORBENSIMA – UTJECAJ OMJERA KRUTO/TEKUĆE

Nina Jolić, 26

**Sažetak:** Svakodnevna emisija teških metala u okoliš rezultat je čovjekovog djelovanja, najčešće industrije, rudarenja, neadekvatnog zbrinjavanja i spaljivanja otpada te primjene pesticida i umjetnih gnojiva. Takvi antropogeni izvori značajno onečišćuju vode u prirodi te je nužno pronaći ekološki i ekonomski prikladnu metodu uklanjanja teških metala iz voda. U ovome diplomskom radu ispitana je mogućnost korištenja čvrstog otpada/nusproizvoda (koštice maslina, pelet od komine maslina, ostaci hridinskog ježinca, koštice trešanja i koštice višanja) iz lokalnih pogona za proizvodnju i preradu hrane kao biosorbensa u obradi otpadne vode onečišćene cinkom ( $c_0 = 193,9 \text{ mg/L}$ ). Sorpcija cinka provedena je šaržnim postupkom u trajanju od 24 h, pri omjerima kruto/tekuće u rasponu  $S/L = 0,25/50 - 2,5/50$ . Svi ispitani biosorbensi pokazali su određeni potencijal za pročišćavanje voda onečišćenih cinkom. Najveća učinkovitost uklanjanja za sve biosorbense postignuta je pri najvećem  $S/L$  omjeru od  $2,5/50$ ; kako slijedi: 69,5% za koštice višanja, 46,8% za koštice maslina, 35,8% za ostatke hridinskog ježinca, 29,0% za pelet od komine maslina te 26,8% za koštice trešanja. Unatoč visokoj učinkovitosti uklanjanja od  $\approx 70\%$  na košticama višanja, zaostala koncentracija cinka od 59,1 mg/L veća je od maksimalno dopuštene koncentracije od 2 mg/L propisane pravilnikom, za ispuštavanje vode u sustav javne odvodnje i u prirodne recipijente. Buduća istraživanja trebala bi usmjeriti na smanjenje koncentracije cinka do zakonom propisanih vrijednosti. Uporabom čvrstog otpada/nusproizvoda u navedenu svrhu smanjila bi se njegova izvorna količina koja bi neiskorištena mogla završiti na odlagalištu, a spaljivanjem zasićenih biosorbensa u kontroliranim uvjetima omogućilo bi se dobivanje energije iz otpada. Takav način iskorištenja otpada smanjio bi ukupne troškove obrade voda te pridonio načelima održivog razvoja i *zero-waste*.

**Ključne riječi:** čvrsti otpad/nusproizvodi, obrada otpadnih voda, sorpcija, biosorbensi, cink

**Rad sadrži:** 52 stranice, 30 slika, 10 tablica, 54 literaturne reference

**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:** 26. listopada 2022.

**Rad je u tiskanom i elektroničkom (pdf format) obliku pohranjen u Knjižnici Kemijско-tehnołoškog Fakulteta u Splitu, Ruđera Boškovića 35.**

## BASIC DOCUMENTATION CARD

DIPLOMA THESIS

University of Split

Faculty of Chemistry and Technology in Split

Graduate Study of Food Technology

Scientific area: Technical Sciences

Scientific field: Chemical Engineering

Thesis subject was approved by Faculty Council of Faculty of Chemistry and Technology, session No. 25 on March 25<sup>th</sup> 2022

Supervisor: PhD Ivona Nuić, Assistant Professor

### REMOVAL OF ZINC FROM THE AQUEOUS SOLUTION ON DIFFERENT BIOSORBENTS – THE IMPACT OF THE SOLID/LIQUID RATIO

Nina Jolić, 26

**Abstract:** The daily emission of heavy metals into the environment is the result of human activity, most often industry, mining, inadequate disposal and waste incineration, as well as application of pesticides and artificial fertilizers. Such anthropogenic sources significantly pollute water in nature, therefore is necessary to find an ecologically and economically suitable method for heavy metals removal from water. In this diploma thesis, the possibility of using solid waste/by-products (olive pits, olive pomace pellets, remains of sea urchin, cherry pits and sour cherry pits) from local plants for food production and processing as biosorbents in the treatment of wastewater contaminated with zinc ( $c_0 = 193.9 \text{ mg/L}$ ) was investigated. Zinc sorption was carried out by a batch process during 24 h, with solid/liquid ratios in the range  $S/L = 0.25/50 - 2.5/50$ . All tested biosorbents showed a certain potential for purifying zinc-contaminated water. The highest removal efficiency for all biosorbents was achieved at the highest S/L ratio of 2.5/50, as follows: 69.5% for cherry pits, 46.8% for olive pits, 35.8% for the remains of sea urchin, 29.0% for olive pomace pellets and 26.8% for cherry pits. Despite the high removal efficiency of  $\approx 70\%$  on cherry pits, the residual zinc concentration of 59.1 mg/L is higher than the maximum permissible concentration of 2 mg/L, according to the Croatian legislation for the discharge of treated water into the public sewage system and into natural recipients. Future research should be focused on reducing zinc concentration below the prescribed value. Using solid waste/by-products for the stated purpose would reduce its original amount that could end up in a landfill, and by burning saturated biosorbents under controlled conditions, it would be possible to obtain energy from waste. Such a way of using waste would reduce the total costs of water treatment and contribute to the principles of sustainable development and *zero waste*.

**Keywords:** solid waste/by-products, wastewater treatment, sorption, biosorbents, zinc

**Thesis contains:** 52 pages, 30 figures, 10 tables, 54 references

**Original in:** Croatian

**Defence committee:**

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

**Defence date:** October 26<sup>th</sup> 2022

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

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



*Iskreno zahvaljujem mentorici doc. dr. sc. Ivoni Nuić na uloženom trudu, vremenu, iznimnom strpljenju, svim stručnim savjetima i pomoći ukazanoj prilikom izrade ovoga diplomskog rada.*

*Posebno i veliko hvala mojoj obitelji koja je vjerovala u mene i moj uspjeh tijekom svih ovih godina studiranja i uvijek bila tu za mene.*

*Zahvale idu i mom zaručniku, prijateljima i kolegama na ukazanoj potpori, razumijevanju i pomoći koju su mi pružili tijekom studiranja i koji su učinili da se uvijek s radošću i osmijehom prisjećam studentskih dana.*

*Hvala vam na svemu!*

*Bez vas ovo ne bi bilo moguće!*

*Nina*

## ZADATAK DIPLOMSKOG RADA

- prikupiti čvrsti otpad/nusproizvode (koštice maslina, pelet od komine maslina, ostaci hridinskog ježinca, koštice trešanja i koštice višanja) iz lokalnih pogona za preradu i proizvodnju hrane, isprati ih nekoliko puta destiliranom vodom, osušiti te usitniti, a potom prosijavanjem izdvojiti frakciju veličine čestica 0,56 – 1,00 mm
- pripremiti vodenu otopinu cinka (Zn) početne koncentracije,  $c_0(\text{Zn}) \approx 3 \text{ mmol/L}$  (193,9 mg/L) te odrediti točnu početnu koncentraciju cinka, početni  $\text{pH}_0$  otopine i električnu provodnost ( $\kappa$ )
- provesti sorpciju cinka na različitim biosorbensima šaržnim postupkom pri omjerima kruto/tekuće (eng. *Solid/Liquid ratio*, S/L) u rasponu od 0,25/50 – 2,50/50.
- izračunati kapacitet pojedinih biosorbenasa prema cinku te njihovu učinkovitost u uklanjanju cinka za različite S/L omjere
- izračunati taložnu pH vrijednost ( $\text{pH}_{\text{tal}}$ ) pri kojoj bi za danu početnu koncentraciju cinka moglo doći do taloženja cinka u suspenziji
- utvrditi optimalan S/L omjer za dane eksperimentalne uvjete te izvesti zaključak o mogućoj primjeni ispitanih biosorbenasa u ekonomski i ekološki prihvatljivoj obradi voda onečišćenih cinkom.

## SAŽETAK

Svakodnevna emisija teških metala u okoliš rezultat je čovjekovog djelovanja, najčešće industrije, rudarenja, neadekvatnog zbrinjavanja i spaljivanja otpada te primjene pesticida i umjetnih gnojiva. Takvi antropogeni izvori značajno onečišćuju vode u prirodi te je nužno pronaći ekološki i ekonomski prikladnu metodu uklanjanja teških metala iz voda. U ovome diplomskom radu ispitana je mogućnost korištenja čvrstog otpada/nusproizvoda (koštice maslina, pelet od komine maslina, ostaci hridinskog ježinca, koštice trešanja i koštice višanja) iz lokalnih pogona za proizvodnju i preradu hrane kao biosorbenasa u obradi otpadne vode onečišćene cinkom ( $c_0 = 193,9 \text{ mg/L}$ ). Sorpcija cinka provedena je šaržnim postupkom u trajanju od 24 h, pri omjerima kruto/tekuće u rasponu  $S/L = 0,25/50 - 2,5/50$ . Svi ispitani biosorbensi pokazali su određeni potencijal za pročišćavanje voda onečišćenih cinkom. Najveća učinkovitost uklanjanja za sve biosorbense postignuta je pri najvećem  $S/L$  omjeru od  $2,5/50$ ; kako slijedi: 69,5% za koštice višanja, 46,8% za koštice maslina, 35,8% za ostatke hridinskog ježinca, 29,0% za pelet od komine maslina te 26,8% za koštice trešanja. Unatoč visokoj učinkovitosti uklanjanja od  $\approx 70\%$  na košticama višanja, zaostala koncentracija cinka od  $59,1 \text{ mg/L}$  veća je od maksimalno dopuštene koncentracije od  $2 \text{ mg/L}$  propisane pravilnikom, za ispust obrađene vode u sustav javne odvodnje i u prirodne recipijente. Buduća istraživanja trebalo bi usmjeriti na daljnje smanjenje koncentracije cinka do zakonom propisanih vrijednosti. Uporabom čvrstog otpada/nusproizvoda u navedenu svrhu smanjila bi se njegova izvorna količina koja bi neiskorištena mogla završiti na odlagalištu, a spaljivanjem zasićenih biosorbenasa u kontroliranim uvjetima omogućilo bi se dobivanje energije iz otpada. Takav način iskorištenja otpada smanjio bi ukupne troškove obrade voda te pridonio načelima održivog razvoja i *zero-waste*.

**Ključne riječi:** čvrsti otpad/nusproizvodi, obrada otpadnih voda, biosorbensi, cink

## SUMMARY

The daily emission of heavy metals into the environment is the result of human activity, most often industry, mining, inadequate disposal and waste incineration, as well as application of pesticides and artificial fertilizers. Such anthropogenic sources significantly pollute water in nature, therefore it is necessary to find an ecologically and economically suitable method for heavy metals removal from water. In this diploma thesis, the possibility of using solid waste/by-products (olive pits, olive pomace pellets, remains of sea urchin, cherry pits and sour cherry pits) from local plants for food production and processing as biosorbents in the treatment of wastewater contaminated with zinc ( $c_0 = 193.9 \text{ mg/L}$ ) was investigated. Zinc sorption was carried out by a batch process during 24 h, with solid/liquid ratios in the range  $S/L = 0.25/50 - 2.5/50$ . All tested biosorbents showed a certain potential for purifying zinc-contaminated water. The highest removal efficiency for all biosorbents was achieved at the highest  $S/L$  ratio of  $2.5/50$ , as follows: 69.5% for cherry pits, 46.8% for olive pits, 35.8% for the remains of sea urchin, 29.0% for olive pomace pellets and 26.8% for cherry pits. Despite the high removal efficiency of  $\approx 70\%$  on cherry pits, the residual zinc concentration of  $59.1 \text{ mg/L}$  is higher than the maximum permissible concentration of  $2 \text{ mg/L}$ , according to the Croatian legislation for the discharge of treated water into the public sewage system and into natural recipients. Future research should be focused on reducing zinc concentration below the prescribed value. Using solid waste/by-products for the stated purpose would reduce its original amount that could end up in a landfill, and by burning saturated biosorbents under controlled conditions, it would be possible to obtain energy from waste. Such a way of using waste would reduce the total costs of water treatment and contribute to the principles of sustainable development and *zero waste*.

**Keywords:** solid waste/by-products, wastewater treatment, biosorbents, zinc

## SADRŽAJ

<b>UVOD</b>	1
<b>1. OPĆI DIO</b>	2
1.1. VAŽNOST VODE U EKOSUSTAVU	3
1.1.1. Uporaba vode za navodnjavanje	4
1.1.2. Uporaba vode u industriji	5
1.1.3. Uporaba vode u kućanstvima	6
1.2. PROBLEMI UZROKOVANI NEODGOVARAJUĆIM UPRAVLJANJEM VODNIM RESURSIMA	7
1.2.1. Onečišćenje vode u prirodi	7
1.2.2. Teški metali u vodi	8
1.2.3. Cink	9
1.2.4. Metode pročišćavanja otpadnih voda od teških metala	10
1.3. EKONOMSKI I EKOLOŠKI ODRŽIVO PROČIŠĆAVANJE VODA ONEČIŠĆENIH TEŠKIM METALIMA	12
1.3.1. Ekonomski prihvatljivi „ <i>low-cost</i> “ sorbensi	13
1.3.1.1. <i>Koštice maslina</i>	14
1.3.1.2. <i>Pelet od komine maslina</i>	15
1.3.1.3. <i>Ostaci hridinskog ježinca</i>	15
1.3.1.4. <i>Koštice višanja</i>	16
1.3.1.5. <i>Koštice trešanja</i>	17
<b>2. EKSPERIMENTALNI DIO</b>	19
2.1. PRIPRAVA POČETNE VODENE OTOPINE CINKA	20
2.1.1. Određivanje koncentracije cinka kompleksometrijskom metodom	20
2.1.2. Određivanje početne $pH_0$ vrijednosti i početne vrijednosti električne provodnosti u pripremljenoj vodenoj otopini cinka	23
2.2. PRIPREMA UZORAKA BIOSORBENASA	23
2.3. SORPCIJA CINKA NA RAZLIČITIM BIOSORBENSIMA	24
<b>3. REZULTATI</b>	26
3.1.1. Rezultati sorpcije cinka na različitim biosorbensima	27
<b>4. RASPRAVA</b>	30
4.1. ANALIZA REZULTATA VEZANJA CINKA NA BIOSORBENSIMA PRI RAZLIČITIM S/L OMJERIMA	31
<b>5. ZAKLJUČAK</b>	43
<b>6. LITERATURA</b>	46

## UVOD

Onečišćenje okoliša brojnim štetnim tvarima uslijed razvoja industrije, rudarenja, poljoprivrede i urbanizacije postaje globalan problem. Posebice je značajno onečišćenje okoliša teškim metalima koji se svakodnevno emitiraju u zrak, tlo i vode kao posljedica ljudskih djelatnosti. Osim direktno neobrađenim industrijskim otpadnim vodama, također i oborinama teški metali prisutni u atmosferi ili tlu vrlo lako dospijevaju u površinske, ali i u podzemne vode, koje se najčešće koriste za vodoopskrbu. Tako onečišćena voda nije prikladna za ljudsku uporabu, kao ni za potrebe industrije i navodnjavanja te ju je nužno na odgovarajući način obraditi i sniziti koncentraciju onečišćujućih tvari do vrijednosti koje su ispod maksimalno dopuštenih.<sup>1</sup>

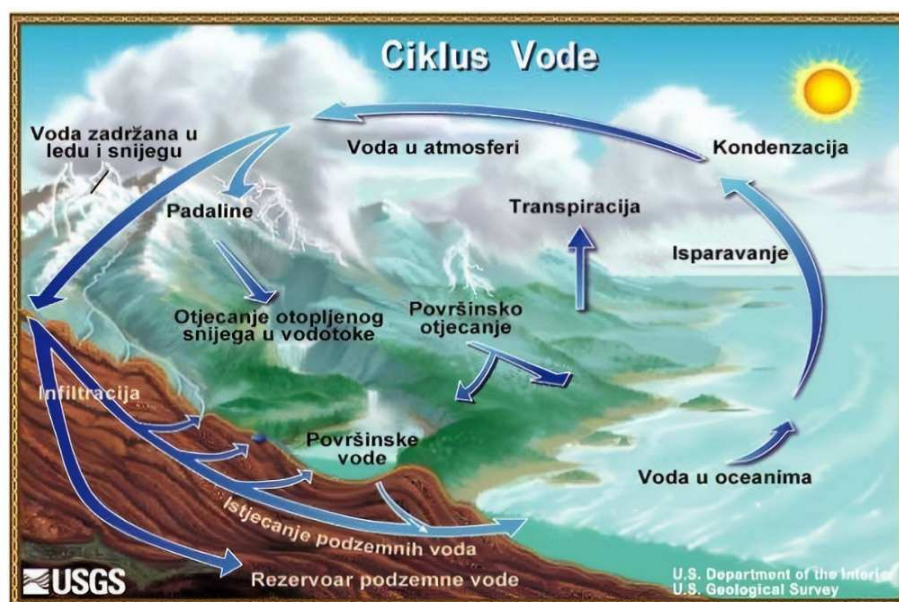
Vrlo učinkovitim metodama pročišćavanja voda od teških metala pokazale su se adsorpcija i ionska izmjena. Međutim, njihova šira primjena u obradi voda je ponekad ograničena visokom cijenom adsorbenasa i ionskih izmjenjivača. Uporaba prirodnih, a u novije vrijeme i otpadnih materijala i nusproizvoda iz industrije, u obradi onečišćenih voda, mogla bi adsorpciju i ionsku izmjenu učiniti prikladnijima s ekonomskog stajališta, zadovoljavajući također i ekološki aspekt.

U ovome diplomskom radu ispitana je učinkovitost čvrstog otpada/nusproizvoda iz prehrambene industrije (koštice maslina, pelet od komine maslina, ostaci hridinskog ježinca, koštice trešanja i koštice višanja), kao biosorbenasa za uklanjanje cinka iz otpadne vode. Njihovom uporabom mogla bi se postići ekonomski i ekološki prihvatljiva obrada otpadnih voda uz istovremeno prikladno zbrinjavanje otpada/nusproizvoda nastalog pri preradi i proizvodnji hrane.

## **1. OPĆI DIO**

## 1.1. VAŽNOST VODE U EKOSUSTAVU

Voda je jedan od osnovnih razloga postojanja različitih ekosustava, životnih oblika, ljudskog društva i njegovih aktivnosti. Veliku posebnost planeta Zemlje u Sunčevu sustavu čini upravo postojanje vode u plinovitom, tekućem i čvrstom stanju. Najvažnija uloga vode očituje se kroz proces kruženja vode o čijoj važnosti je pisano čak u svjetski poznatom književnom djelu „*Ilijada*“. Osim Homera, o hidrološkom ciklusu (Slika 1.1.) pričali su Thales i Platon, što govori da su ljudi kroz povijest bili vrlo svjesni značaja vode. Hidrološki ciklus omogućava održavanje života. Voda cijelo vrijeme kruži između atmosfere, oceana i kopna. Tijekom kruženja, voda nikada ne nestaje, ali se mijenja njena kakvoća, jer sva iskorištena svježa voda postaje otpadna.<sup>2</sup>



Slika 1.1. Hidrološki ciklus vode<sup>3</sup>

Hidrološki ciklus vode odvija se kroz procese isparavanja, transpiracije, kondenzacije, padalina, otjecanja i infiltracije.

Zemlja je bogata prirodnim resursima koji se u posljednje vrijeme porastom stanovništva sve više iskorištavaju te je vrlo izvjesno da će postati ograničavajući faktor daljnjeg razvoja ljudskog društva. Zbog porasta broja svjetskog stanovništva, glavno pitanje je hoće li se moći osigurati dovoljno hrane i vode za svih.<sup>2</sup>

Većina vode na Zemlji, oko 97%, nalazi se u oceanima i morima, stoga je od male koristi za navodnjavanje, ljudsku potrošnju ili industrijske potrebe.



Samo je 3% slatkovodne vode na Zemlji, a od toga je više od 2% zarobljeno u ledenjacima ili dubokim vodonosnicima podzemne vode pa je stoga nedostupno za ljudsku uporabu. Svega 0,36% vode smatra se obnovljivim izvorom dostupne slatke vode, iz čega je razvidno koliko su zalihe vode ograničene.<sup>3</sup> Štoviše, ta voda je uvjetno dostupna za potrošnju zbog sve većeg onečišćenja okoliša, a time i vode. Potražnja za slatkom vodom eksponencijalno raste s porastom broja stanovništva, urbanog razvoja i globalne uporabe vode. Najviše se vode koristi u poljoprivredi za navodnjavanje (oko 73% potrošene slatke vode), potom u industriji (21%) te u kućanstvu (6%).<sup>4</sup>

### 1.1.1. Uporaba vode za navodnjavanje

Voda je biljci potrebna za normalan rast i razvoj, a kada je tlo siromašno vodom potrebno ga je navodnjavati (Slika 1.2.). Navodnjavanje pripada melioracijskim mjerama te se koristi za dopunjavanje prirodnih oborina kada u tijeku vegetacije dođe do nedostatka vode.<sup>4,5</sup>



**Slika 1.2.** Korištenje vode u svrhu navodnjavanja u poljoprivredi<sup>6</sup>

Osnovna uloga navodnjavanja je kompenzacija tekućine koju biljka gubi cijeđenjem vode kroz tlo i isparavanjem.<sup>7</sup>

Sustavi navodnjavanja se razlikuju te se mogu svrstati u četiri skupine: površinsko navodnjavanje, podzemno navodnjavanje, navodnjavanje kišenjem te navodnjavanje

kapanjem.<sup>7</sup> Kao i za potrebe ljudske i industrijske potrošnje, i voda za navodnjavanje mora biti odgovarajuće kakvoće.

### 1.1.2. Uporaba vode u industriji

Ukupna potrošnja vode za potrebe industrije varira ovisno o tome radi li se o industrijski razvijenim zemljama ili zemljama u razvoju. Povećani razvoj i industrijalizacija povećavaju potražnju za vodom po glavi stanovnika. Industrijska djelatnost se ne može razvijati, niti opstati dulje vrijeme bez postojanja značajnih izvora slatke vode. Uporaba vode u industriji podrazumijeva procese kuhanja, čišćenja, klimatizacije, hlađenja, prerade, transporta i proizvodnje energije. Industrije koje zahtijevaju najviše vode za svoje procese su rafinacija nafte, prerada hrane, prerada metala, kemijska prerada te industrija celuloze i papira. Veliki problem industrijske uporabe vode je stvaranje značajnih količina otpadnih voda (Slika 1.3.) koje sadrže različite kemijski štetne tvari. Time voda postaje neprikladna za daljnju uporabu bez odgovarajuće obrade bilo za ljudsku potrošnju ili korištenje u poljoprivrednom te industrijskom sektoru.<sup>4</sup>



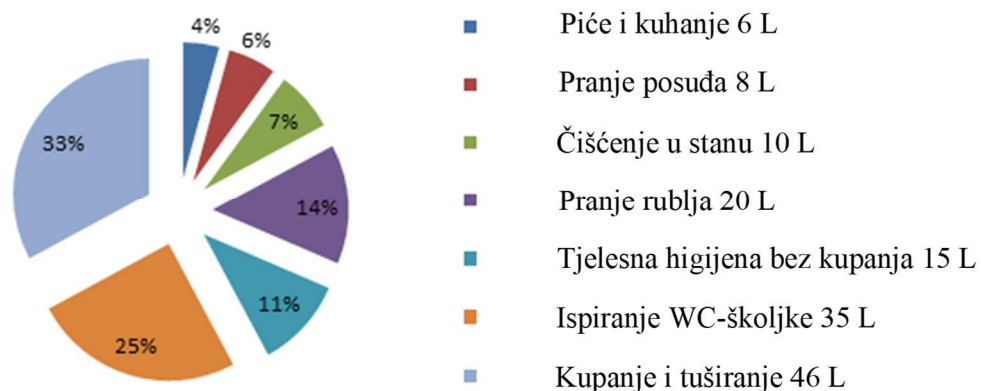
**Slika 1.3.** Primjer ispuštanja otpadne vode u okoliš<sup>8</sup>

U razvijenim industrijskim zemljama kao što su Sjedinjene Američke Države, Japan i Njemačka, vlasnici industrija potaknuti novim zakonima o zaštiti okoliša, razvijaju različite tehnologije pročišćavanja vode u svrhu njenog ponovnog korištenja ili sigurnog ispuštanja u okoliš bez ozbiljnih posljedica.<sup>4</sup>

Pročišćavanje vode nakon njene industrijske uporabe zahtijeva sofisticiranu tehnologiju koja nije dostupna u manje razvijenim zemljama, iako se industrijska proizvodnja u njima sve više razvija. Daljnji razvoj industrije na takav način ugrožava prirodne vodne resurse te otežava održavanje dobre kakvoće vode u mnogim dijelovima svijeta.<sup>4</sup>

### 1.1.3. Uporaba vode u kućanstvima

Potrošnja vode u kućanstvima je manja u usporedbi s poljoprivrednim i industrijskim sektorima, međutim nije zanemariva, posebice u razvijenim zemljama gdje kućanstva ipak troše znatne količine vode. Korištenje vode u kućanstvima u pravilu ovisi o različitim čimbenicima, a ponajviše o načinu života, tj. navikama te o dostupnosti vode. Kao što je vidljivo na slici 1.4., najviše vode se u kućanstvima u Republici Hrvatskoj troši na kupanje i tuširanje, odnosno na osobnu higijenu te na ispiranje WC-školjke, dok se najmanje vode troši za piće i kuhanje.<sup>9</sup>



**Slika 1.4.** Prosječna dnevna potrošnja pitke vode u kućanstvu u Republici Hrvatskoj po stanovniku<sup>10</sup>

Stoga je od velike važnosti štednja vode unutar kućanstva, ne samo iz ekonomskih razloga već i zbog očuvanja vodnih resursa za buduće generacije.<sup>9</sup>

## **1.2. PROBLEMI UZROKOVANI NEODGOVARAJUĆIM UPRAVLJANJEM VODNIM RESURSIMA**

Sve se veći zahtjevi postavljaju pred globalnu opskrbu vodom. Nedostatak vode već postoji u mnogim zemljama svijeta, a više od milijardu ljudi na svijetu nema pristup pitkoj vodi. Osim toga, 90% zaraznih bolesti u zemljama u razvoju prenese se putem onečišćenih voda. Kako je već spomenuto, poljoprivreda je veliki potrošač slatke vode, jer primjerice za proizvodnju jednog kilograma zrna žitarica potrebno je oko 1000 litara vode. Osim već spomenutog rasta broja stanovnika, ostali čimbenici koji utječu na probleme s vodom su izostanak ili učestalost oborina uslijed klimatskih promjena, temperatura, stopa isparavanja, kvaliteta tla, vrsta vegetacije i otjecanje voda.<sup>11</sup>

Uzrok krize vode u svijetu nije isključivo fizička nestašica vode nego onečišćenje prirodnih vodnih resursa uslijed kontinuirano lošeg upravljanja vodom. Rješenje problema uključuje korijenite promjene u društvenim, političkim, ekonomskim, ekološkim i tehnološkim aspektima ljudskog ponašanja.<sup>12</sup>

### **1.2.1. Onečišćenje vode u prirodi**

Voda prisutna na Zemlji različite je kakvoće. Oborinske vode smatrale su se čistima, međutim njihova je kakvoća prilično narušena stalnim razvojem industrije i emisijama različitih onečišćujućih plinova i čestica u zrak. Planinske i brdske rijeke i potoci su najčišći jer su daleko od antropogenih izvora onečišćenja, dok primjerice nizinske rijeke, a posebice vode stajaćice, imaju određeni stupanj onečišćenja. Podzemne vode koje se nalaze na manjim dubinama također vrlo lako mogu biti onečišćene te kao takve nisu pogodne za ljudsku potrošnju, dok su one na većim dubinama najpogodnije za ljudsku potrošnju.<sup>13</sup>

Onečišćenja se događaju zbog niza faktora, primjerice hidrometeoroloških uvjeta, sastava zemljišta te različitih bioloških i fizikalno-kemijskih procesa, međutim najznačajniju ulogu imaju ljudske djelatnosti.<sup>13</sup>

Vode u prirodi podložne su procesu samopročišćavanja, ali zbog različitog stupnja onečišćenja taj isti proces je često ograničen. Rezerve čistih voda su svakim danom sve manje te je neophodno vršiti pročišćavanje otpadnih voda prije njihova ispuštanja u prirodne vodotoke.<sup>13</sup>

Otpadnom vodom naziva se voda koja je na bilo koji način onečišćena ili zagađena. Dvije osnovne vrste otpadnih voda su industrijska otpadna voda (izvor onečišćenja je industrija) te komunalna otpadna voda (izvor onečišćenja su urbane sredine i kućanstva).<sup>14</sup> Također se u otpadne vode ubrajaju oborinske vode, procjedne vode odlagališta otpada te rashladne vode. Onečišćujuće tvari u vodama različitog su podrijetla, a najučestalije su kemijski štetne tvari posebice teški metali iz industrije te iz umjetnih gnojiva i pesticida, koje se u vode ispiru s poljoprivrednih površina. Otpadne vode onečišćene teškim metalima imaju toksična svojstva koja izazivaju promjenu boje, pH, tvrdoće, pojavu neugodnih mirisa i okusa te uzrokuju trovanje vodnih organizama. Upravo su industrijske otpadne vode glavni izvor onečišćenja prirodnih voda teškim metalima.<sup>13,15</sup>

### **1.2.2. Teški metali u vodi**

Teškim metalima općenito se smatraju oni metali čija je gustoća veća od  $5 \text{ g/cm}^3$ .<sup>16</sup> Velike količine metala kao što se arsen, kadmij, krom, olovo, cink i živa ispuštaju se svakodnevno u okoliš kao rezultat čovjekovih djelatnosti. Teški metali su najčešća onečišćivala tla i vode i vrlo su toksični. Glavni antropogeni izvori teških metala su rudarenje, neadekvatno zbrinjavanje i spaljivanje otpada, pesticidi te umjetna gnojiva kao i industrijske otpadne vode.<sup>17</sup>

Zbog visoke topljivosti u vodama, teški metali se mogu lako apsorbirati u vodene organizme, čijom konzumacijom ulaze u lanac ishrane. Na taj se način teški metali mogu akumulirati u čovjekovu organizmu te uzrokovati ozbiljne zdravstvene poremećaje - rak, smanjen rast i razvoj, oštećenje organa, oštećenje živčanog sustava, a u ekstremnim slučajevima i smrt. Stoga je od velike važnosti pročišćavati otpadne vode onečišćene teškim metalima prije ispuštanja u okoliš.<sup>16</sup>

Za razliku od organskih onečišćujućih tvari, od kojih je većina podložna biološkoj razgradnji, teški metali nisu biorazgradljivi i jednom uneseni u okoliš u njemu trajno ostaju.<sup>18</sup>

### 1.2.3. Cink

Cink je plavkasto-bijeli metal (Slika 1.5.) atomskog broja 30. Sačinjava oko 0,02% Zemljine kore i 23. je najzastupljeniji element. Ležišta rude cinka široko su rasprostranjena po cijelom svijetu zbog čega se rude cinka eksploatiraju u više od 50 zemalja. Među njima su vodeće Kina, Peru, Australija, Indija i Kanada. Više od 80% rudnika cinka je podzemno, dok 20% pripada otvorenim rudnicima. U rijetkim slučajevima iskopana ruda bude dovoljno bogata da se može izravno iskoristiti bez prethodnog koncentriranja. Cinkove rude sadrže 5 do 15% cinka te je nakon eksploatacije rudu prvo potrebno usitniti te potom samljeti kako bi se omogućilo optimalno odvajanje od ostalih minerala.<sup>19,20</sup>



**Slika 1.5.** Cink u elementarnom stanju<sup>21</sup>

U svijetu se godišnje proizvede oko 13 milijuna tona cinka, a gotovo 60% od toga koristi se za zaštitu čelika od korozije. Otprilike jedna trećina koristi se za proizvodnju legura s bakrom i aluminijem, dok se ostatak koristi za proizvodnju spojeva cinka (uglavnom oksida i sulfata) i poluproizvoda (žica, lim, prašina). Glavna područja krajnje primjene cinka su građevinarstvo, transport, roba široke potrošnje i električni uređaji.<sup>19</sup>

Jedna od najizuzetnijih kvaliteta cinka je njegova sposobnost zaštite čelika od korozije. U gotovo svakom okruženju čelik će korodirati ako se ostavi nezaštićen. Cinkovi premazi štite čelik tako što pružaju fizičku barijeru omogućujući značajno produljenje vijeka trajanja čelika. Manje korozije znači manje troškova i manje negativnog utjecaja na okoliš. Osim toga, cink se može neograničeno reciklirati što ga čini poželjnim materijalom za niz primjena u transportu, infrastrukturi, proizvodnji hrane i dr.<sup>20</sup>

Pri sobnoj temperaturi cink je krutina, ali postaje savitljiv kada se zagrije između 110 i 150 °C. Zbog svoje prirode kao prijelaznog elementa u periodnom sustavu, cink posjeduje određena kemijska svojstva koja ga čine posebno korisnim i važnim u biološkom sustavu. Mnogi biokemijski procesi ne mogu se odvijati bez cinka jer je neophodan za normalno funkcioniranje živih sustava. U stanju je stvoriti jake, ali lako izmjenjive komplekse s organskim molekulama. Uključen je u sintezu nukleinskih kiselina i specifičnih proteina poput hormona rasta i njihovih receptora pa ima vrlo važnu ulogu u staničnom razvoju i metabolizmu.<sup>22,23</sup>

Cink pozitivno utječe na produktivnost poljoprivrednih usjeva. Dodavanje cinka u tlo čini održiv pristup poljoprivrednoj proizvodnji i značajno doprinosi povećanju prinosa. Nedostatak cinka u tlu dovodi do smanjenja kvalitete usjeva i nutritivne vrijednosti samog ploda. Cink se prirodno nalazi u zraku, vodi i tlu. Mnoge namirnice sadrže određene koncentracije cinka, kao i voda. Industrijski izvori ili mjesta otrovnog otpada mogu imati značajne koncentracije cinka te uzrokovati povećanje njegove koncentracije u pitkoj vodi iznad dopuštenih vrijednosti, što kod čovjeka može rezultirati toksičnim učincima i zdravstvenim problemima. Granične vrijednosti emisija onečišćujućih tvari u otpadnim vodama definirane su pravilnicima, pa tako primjerice maksimalna dopuštena koncentracija (MDK) cinka za ispušt obradene vode u površinske vode kao i u sustav javne odvodnje iznosi 2 mg/L.<sup>1</sup> Stoga je nužno koncentraciju teških metala u vodama redovito pratiti i održavati ispod MDK odgovarajućom obradom otpadnih voda.<sup>1,19,20,22</sup>

#### **1.2.4. Metode pročišćavanja otpadnih voda od teških metala**

Otpadne vode mogu se pročistiti različitim metodama obrade. Biološka obrada temelji se na aktivnostima mikrobne flore koja tijekom svoga života koristi organske i anorganske tvari i tako pročišćava vodu. Fizikalno-kemijska obrada najčešće uključuje kemijsko taloženje uz prethodnu neutralizaciju, oksidaciju ili redukciju, zatim ionsku izmjenu i adsorpciju. Ovi procesi pokazali su se vrlo učinkoviti u pročišćavanju otpadnih voda od teških metala.<sup>14</sup>

Kemijskim taloženjem ponekad je nemoguće ukloniti teške metale iz otpadnih voda do koncentracija koje su niže od pravilnicima propisanih vrijednosti, međutim procesom sorpcije (adsorpcija i ionska izmjena) to postaje moguće.

Adsorpcija je proces prijenosa mase koji uključuje akumulaciju tvari na granici dviju faza, kao što su granica između tekućine i tekućine, plina i tekućine, plina i krutine ili tekućine i krutine. Tvar koja se adsorbira naziva se adsorbat, a adsorbirajući materijal je adsorbens.<sup>24</sup>

Ionska izmjena je specifičan kemijski proces koji se često koristi prilikom obrade voda. Neželjeni otopljeni ioni prisutni u vodi zamjenjuju se ionima iz strukture ionskog izmjenjivača. Proces izmjene odvija se između krutine (ionski izmjenjivač) i tekućine (voda).<sup>25</sup> Ionski izmjenjivači koji se koriste u obradi voda mogu biti prirodnog ili sintetskog podrijetla. Prirodni su ekonomski isplativiji, dok su sintetski često učinkovitiji u uklanjanju željenih iona.<sup>26</sup>

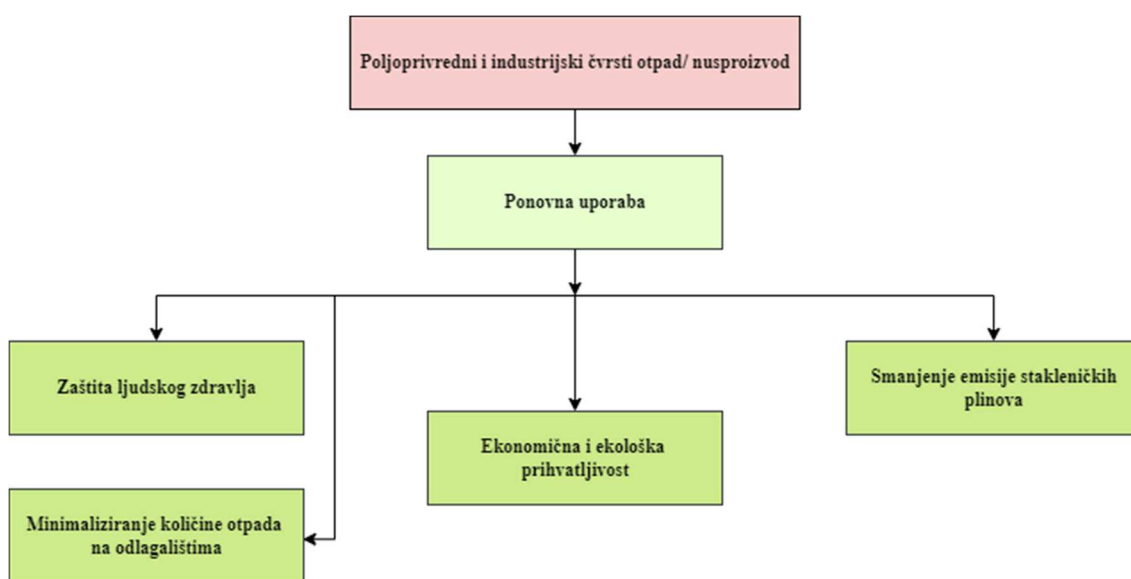
Adsorpcija i ionska izmjena mogu se izvesti šaržno (diskontinuirano) ili u koloni (kontinuirano), ovisno o količini i svojstvima kapljevite faze. Šaržni postupak izvodi se s određenom količinom sorbensa koja se nalazi u zatvorenom sustavu te se izvjesno vrijeme miješa s konstantnim volumenom tekuće faze. Postupak se vrši dok ne dođe do uspostavljanja ravnoteže, tj. dok se sorbens zasiti onečišćujućom tvari. Pri postupku u koloni, tekuća faza prolazi kroz sustav s fiksnim sorbensom. Kada se sorbens zasiti, proces se zaustavlja, a sorbens je moguće regenerirati te ponovno upotrijebiti.<sup>26</sup> Sorbensi mogu biti mineralnog, organskog ili biološkog podrijetla. Kao vrlo učinkovit sorbens u obradi voda onečišćenih različitim štetnim tvarima pokazao se aktivni ugljen, međutim vrlo je skup što često ograničava njegovu širu primjenu. Također se koriste zeoliti, različiti polimerni materijali, ali i industrijski nusproizvodi, poljoprivredni otpad i biomasa, čime se postiže učinkovita obrada vode uz niže troškove.<sup>16,18</sup>

Dizajniranje sorbenasa od otpadnih materijala privuklo je pozornost posljednjih godina. Otpad biomase od biljaka ili životinja te nusproizvodi i otpad iz industrije počeo se sve više primjenjivati za proizvodnju sorbenasa prihvatljivih za okoliš.<sup>27</sup> Time se želi postići ekonomski i ekološki održiva obrada voda, uz adekvatno upravljanje otpadom iz poljoprivredne proizvodnje te prerade i proizvodnje hrane.



### 1.3. EKONOMSKI I EKOLOŠKI ODRŽIVO PROČIŠĆAVANJE VODA ONEČIŠĆENIH TEŠKIM METALIMA

Prirodni materijali i biomasa kao čvrsti otpad/nusproizvod iz industrijskih i/ili poljoprivrednih pogona, koji su dostupni u velikim količinama mogu se koristiti kao ekonomski prihvatljivi (eng. *Low-cost*) sorbensi u obradi voda. Moguće ih je koristiti izravno ili nakon odgovarajuće prethodne obrade. Prednost primjene ovakvih materijala su visoka efikasnost uz niska ulaganja, minimizacija kemijskog i biološkog mulja te ekološka prihvatljivost (Slika 1.6.).<sup>28,29</sup>



**Slika 1.6.** Shematski prikaz prednosti primjene poljoprivrednog i industrijskog čvrstog otpada/nusproizvoda<sup>30</sup>

Korištenjem otpada približavamo se konceptu *zero waste* ili „nultog otpada“ koji ima za cilj upravljati proizvodima i procesima na način da se sustavno izbjegne rasipanje materijala kroz smanjenje otpada, ponovnu uporabu, redizajn, regeneraciju, recikliranje i spaljivanje otpada. Uporabom svih resursa iz otpadnih materijala sačuvali bi se i oporavili prirodni resursi koji su trenutno vrlo ugroženi prekomjernim iscrpljivanjem.<sup>31</sup>

Osim *zero waste* koncepta od velike važnosti je i koncept održivog razvoja (Slika 1.7.).



**Slika 1.7.** Princip koncepta održivog razvoja

Osnovni cilj održivog razvoja je uspostava ravnoteže između društvenih, ekoloških i ekonomskih faktora, čime je moguće osigurati održivo korištenje prirodnih resursa za buduće generacije, bez lošeg učinka na okoliš. Zbog svega navedenog nužno je istražiti dostupne otpadne materijale i ponovno ih upotrijebiti.<sup>32</sup>

### **1.3.1. Ekonomski prihvatljivi „*low-cost*“ sorbensi**

Mediterranski bazen simbolizira zemljopisni položaj u kojem maslinarstvo, više nego u drugim zemljama, predstavlja ne samo usjev, već prije svega značaj. Prema podacima Organizacije za hranu i poljoprivredu Ujedinjenih naroda (eng. *Food and Agriculture Organization of the United Nations*, FAOSTAT) iz 2013. godine, površina mediteranskih zemalja koja se koristi za uzgoj maslina iznosi 94% ukupne svjetske površine uzgoja maslina. Sredozemne zemlje pokrivaju 95% svjetske proizvodnje maslinovog ulja. Osim što su najveći proizvođači, zemlje Sredozemlja su i najveći potrošači maslinovog ulja s udjelom od oko 63% svjetske potrošnje. Mediteranska klima je vrlo ugodna klima s toplim i suhim ljetima te prohladnim i blagim zimama.<sup>33</sup>

Odlikuju je i velike vodene površine u blizini kopna zbog čega je također vrlo pogodna za uzgoj različitog voća, primjerice trešanja i višanja koji se prerađuju u sokove, žele, likere, slatkiše i druge proizvode.<sup>34</sup>

Svježja domaća riba i različiti morski plodovi dio su mediteranskog gurmanskog doživljaja, a među njima se mogu izdvojiti gonade hridinskog ježinca kao jedna od većih delikatesa. Prehrambena industrija stoga stvara velike količine otpada i nusproizvoda tijekom prerade i proizvodnje, a veliki dio takvog otpada se često odbacuje. Poštujući *zero waste* koncept i koncept održivog razvoja, nusproizvodima i otpadu iz prehrambene industrije trebalo bi pronaći korisnu svrhu.<sup>35</sup>

#### *1.3.1.1. Koštice maslina*

Koštice maslina nusproizvod su proizvodnje maslinovog ulja i stolnih maslina bez koštica iz ploda masline (Slika 1.8.).



**Slika 1.8.** Plod i koštice maslina<sup>36</sup>

Glavne komponente koštica maslina su hemiceluloza, celuloza i lignin, a vrlo su bogate i proteinima, mastima, fenolnim spojevima i šećerima. Koštice su svoju široku uporabu pronašle u različitim industrijama, a najčešće u kozmetičkoj i farmaceutskoj industriji. Biomasa nastala od koštica maslina, zbog svoje visoke topline sagorijevanja, primarno se koristi u proizvodnji toplinske energije, a u posljednje vrijeme koštice maslina su našle svoju primjenu i kao biosorbensi u obradi onečišćenih voda.<sup>37</sup>

### 1.3.1.2. Pelet od komine maslina

Kao nusproizvod prilikom proizvodnje maslinovog ulja uz koštice nastaje i proizvod sličan pasti, a naziva se kolač od maslina ili komina, koji sadrži ostatke pulpe i koštice ploda zbog čega je bogata organskim tvarima (oko 4% ulja). To joj daje visoki potencijal za proizvodnju energije. Jako se sporo suši što stvara poteškoće prilikom njenog odlaganja. Iz tih razloga je potrebno kominu tretirati na ispravan način, a jedan od njih je proizvodnja peleta (Slika 1.9.).<sup>38</sup>



**Slika 1.9.** Pelet proizveden od komine maslina<sup>39</sup>

Proizvodnja peleta od biomase povećava nasipnu gustoću i ogrjevnu vrijednost po jedinici mase te olakšava rukovanje i transport.<sup>38</sup> U usporedbi s fosilnim gorivima, peleti su ekološki prihvatljiviji jer ne uzrokuju efekt staklenika.<sup>40</sup> Prije samog sagorijevanja može se ispitati učinkovitost peleta od komine maslina u obradi voda, a nakon zasićenja štetnim tvarima spaljivati u kontroliranim uvjetima, bez uzrokovanja sekundarnog onečišćenja.

### 1.3.1.3. Ostaci hridinskog ježinca

Morski ježinci imaju dobro razvijen kostur koji sadrži kalcij neophodan za stvaranje ugljičnih sedimenata u oceanima i morima. Tijelo im se sastoji od školjke i bodlji. Bodlje su bogate mineralima i glikoproteinima što im daje mehaničku otpornost.<sup>33</sup> U Jadranskom moru može se pronaći 21 vrsta morskih ježinaca, a među njima je najrasprostranjeniji hridinski ježinac (*Paracentrotus lividus*) (Slika 1.10.).<sup>41</sup>



**Slika 1.10.** Hridinski ježinac (*Paracentrotus lividus*) u svom prirodnom okruženju<sup>42</sup>

On je prilično veliki ježinac jer promjer najvećih jedinki može doseći i do 7,5 cm. Unatoč popularnom nazivu „ljubičasti morski jež“, boja mu vrlo varira. Može biti crno-ljubičast, ljubičast, crveno-smeđ, tamno-smeđ, žuto-smeđ, svijetlosmeđ ili maslinasto zelen.<sup>43</sup> Živi na otprilike 10 do 20 metara dubine, iako se izolirane jedinke javljaju i na većim dubinama, čak do 80 metara. Uglavnom obitava na čvrstim, kamenim stijenama i na livadama morskih trava.<sup>41</sup> Kada se iskoriste njegove gonade, skelet i bodlje predstavljaju otpad koji je potrebno ispravno kategorizirati budući da se radi o nusproizvodu životinjskog podrijetla koji nije za prehranu ljudi, a potom i adekvatno zbrinuti.<sup>44</sup> Međutim, umjesto zbrinjavanja, moglo bi se ovoj vrsti čvrstog otpada/nusproizvoda pronaći korisna svrha.

#### *1.3.1.4. Koštice višanja*

Plod višnje ima visoku prehrambenu vrijednost, bogat je mineralima magnezija, kalcija i bakra, vitaminima A, C i K i sekundarnim metabolitima (fenoli i polifenoli). Ima i visoku antioksidacijsku aktivnost, veću nego u ostalom bobičastom voću. Plod se koristi za izradu kompota, džemova, likera, sokova, za pripremu suhog voća i za konzumaciju u svježem stanju ili smrznut.<sup>45</sup>

Košnice višanja (Slika 1.11.) koje zaostaju kao nusproizvod, imaju dobar energetski potencijal, a zbog svog oblika i veličine pogodne su za direktno korištenje u kotlovima za pelete, bez potrebe za prethodnom obradom.<sup>46</sup>



**Slika 1.11.** Koštice višanja<sup>47</sup>

Svoju uporabu koštice višanja su pronašle i u rješavanju nekih zdravstvenih tegoba. Naime, iskorištene i oprane koštice, osušene na zraku, stavljaju se u lanene, svilene ili pamučne vrećice te se na taj način oblikuje jastuk po želji. Vlakna koja se većinski nalaze u jezgri koštice zadržavaju hladnoću i toplinu, pa će tako zagrijani ljekoviti jastuk od koštica višanja smanjiti napetost u mišićima, bolove i ukočenost vrata, grčeve u trbuhu itd. Ohlađeni jastuk bit će učinkovit i u ublažavanju bolova od uganuća, zubobolje, migrene i modrica. Nezagrijani jastuk koristi se kao ortopedski jastuk jer omogućuje stabiliziranje položaja vrata i glave te se na taj način poboljšava cirkulacija u mozgu i osigurava miran san.<sup>48</sup>

#### *1.3.1.5. Koštice trešanja*

Trešnja (Slika 1.12.) se uzgaja uglavnom za konzumaciju u svježem stanju, a manjim djelom za preradu. Kada se trešnje jednom uberu one prestaju dozrijevati tako da se moraju brati tek kada dosegnu dovoljan stupanj zrelosti. Trešnja je heliofit što znači da traži mnogo topline i svjetla za svoj rast i razvoj, dok joj je potrebna neznatna količina vlage u tlu jer trešnjin korijen ima veliku apsorpcijsku moć.<sup>49</sup>



**Slika 1.12.** Plod trešnje i njene koštice<sup>50</sup>

Koštice trešanja (baš kao i višanja) čine gotovo 30% mase ploda te su vrlo cijenjene zbog sadržaja ulja i bioaktivnih sastojaka. Ulja iz sjemenki bogat su izvor mononezasićenih masnih kiselina, uglavnom oleinske kiseline, a nešto manje linolne kiseline.<sup>51</sup>

Koriste se za izradu različitog nakita, kao što su npr. drvene naušnice, ogrlice, narukvice. Osim toga, od koštica trešanja moguće je napraviti ukusni ocat. Naime, koštice je prethodno potrebno oprati i zagrijati na 100 °C, zatim dodati ocat od bijelog vina i *vinaigrettea* (francuski umak na bazi octa i ulja). Tako dobivena smjesa skladišti se i macerira tri dana u hermetički zatvorenoj staklenoj posudi nakon čega se filtrira.<sup>52</sup>

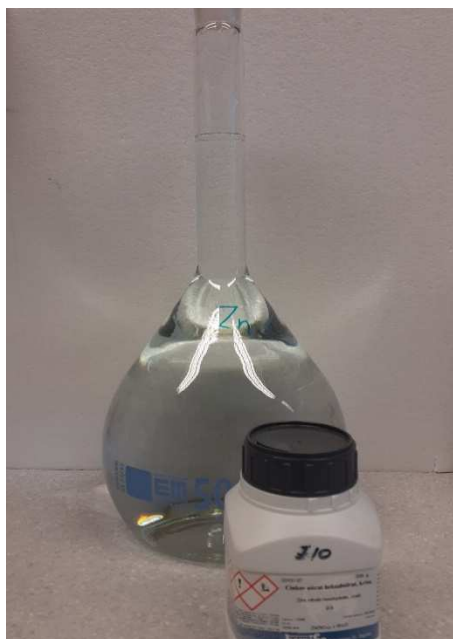
U svrhu pronalaženja korisne uporabe nastalih nusproizvoda i čvrstog otpada iz prerade i proizvodnje hrane, a poštujući načela održivog razvoja i kružnog gospodarstva, iz lokalnih pogona su za potrebe ovoga rada sakupljene koštice maslina, pelet od komine maslina, ostaci hridinskog ježinca, koštice višanja i koštice trešanja. Sakupljeni materijali su pripremljeni u laboratoriju za potrebe uklanjanja teškog metala cinka iz otpadne vode.

## **2. EKSPERIMENTALNI DIO**



## 2.1. PRIPRAVA POČETNE VODENE OTOPINE CINKA

Početna otopina cinka koncentracije  $c_0 \approx 3 \text{ mmol/L}$  pripravljena je na način da se odgovarajuća masa soli cink (II) nitrata heksahidrata,  $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  (Slika 2.1.), izvagala na analitičkoj vagi te otopila u ultračistoj vodi koja je pripravljena membranskom filtracijom pomoću uređaja na slici 2.2.



**Slika 2.1.** Sol  $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  te pripravljena otopina cinka



**Slika 2.2.** Uređaj „Millipore“ za pripremu ultračiste vode

Pripravljeno je 5 litara početne otopine cinka, izmjeren joj je početni  $\text{pH}_0$ , električna provodnost ( $\kappa_0$ ) te određena točna početna koncentracija ( $c_0$ ) cinka kompleksometrijski.

### 2.1.1. Određivanje koncentracije cinka kompleksometrijskom metodom

Koncentracija cinka u pripravljenoj vodenoj otopini određena je kompleksometrijskom titracijom na automatskom titratoru prikazanom na slici 2.3., s otopinom titranta kompleksona III (etilendiamintetraoctena kiselina, EDTA) uz indikator 3,3-dimetilnaftidin prema sljedećem postupku.

**Postupak:** Alikvot od 5 mL pripravljene vodene otopine razrijedi se destiliranom vodom u Erlenmeyerovoj tikvici do 100 mL, doda se jedna kap svježe pripremljene

1%-tne otopine kalijeva heksacijanoferata (III),  $K_3Fe(CN)_6$ , zatim tri kapi indikatora 3,3 dimetilnaftidina (otopina se oboji u ružičasto), 3 mL otopine natrijeva acetata, NaAc ( $c = 1 \text{ mol/L}$ ) te se provjeri pH koji mora biti između 5 i 6. Titrira se s EDTA,  $c(\text{EDTA}) = 0,005 \text{ mol/L}$ , do gubitka ružičaste boje (Slika 2.4.).



**Slika 2.3.** Automatski titrator „Metrohm“



**Slika 2.4.** Promjena boje pri kompleksometrijskom određivanju cinka uz indikator 3,3 dimetilnaftidin

Koncentracija cinka izračunata je prema jednadžbi:

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

gdje je:

$c_o(\text{Zn})$  – početna 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 (mL)

$V_o$  – volumen uzorka (aliquot) vodene otopine cinka (mL).

Primjer izračunavanja početne koncentracije cinka u pripremljenoj otopini prema jednadžbi 2.1:

$$V_1(\text{EDTA}) = 3,014 \text{ mL}$$

$$V_2(\text{EDTA}) = 3,066 \text{ mL}$$

$$V_{\text{sr}}(\text{EDTA}) = 3,040 \text{ mL}$$

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

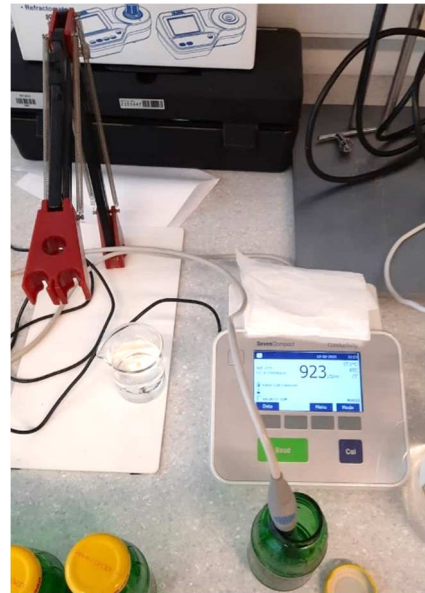
$$f(\text{EDTA}) = 0,9754$$

$$V_o = 5 \text{ mL}$$

$$c_o(\text{Zn}) = \frac{0,005 \text{ mol/L} \cdot 0,9754 \cdot 3,040 \text{ mL}}{5 \text{ mL}} = 2,965 \times 10^{-3} \text{ mol/L} = 2,965 \text{ mmol/L} \cdot$$

### 2.1.2. Određivanje početne pH<sub>0</sub> vrijednosti i početne vrijednosti električne provodnosti u pripremljenoj vodenoj otopini cinka

Početna pH<sub>0</sub> vrijednost u pripremljenoj otopini izmjerena pH metrom na slici 2.5. (lijevo), dok je električna provodnost izmjerena konduktometrom na slici 2.5. (desno).



**Slika 2.5.** pH metar „Mettler Toledo“ (lijevo) i konduktometar „Mettler Toledo“ (desno)

Početna pH<sub>0</sub> vrijednost pripravljene otopine cinka iznosila je 5,55, dok je početna vrijednost električne provodnosti bila 590  $\mu\text{S}/\text{cm}$ .

## 2.2. PRIPREMA UZORAKA BIOSORBENASA

Uzorci biosorbena (koštice maslina - KM, pelet od komine maslina - PEL, ostaci hridinskog ježinca - HJ, koštice trešanja - KT i koštice višanja - KV) prikupljeni su iz lokalnih pogona za preradu i proizvodnju hrane te su podvrgnuti pripremi u laboratoriju. Svi uzorci isprani su nekoliko puta destiliranom vodom radi uklanjanja nečistoća, osušeni u sušioniku pri 60 °C do konstantne mase, a potom usitnjeni te prosijani na uređaju za prosijavanje (Slika 2.6.) na frakcije različitih veličina čestica.



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

Za potrebe eksperimenta u ovome radu, a na temelju prethodnih istraživanja, izabrana je frakcija veličine čestica 0,56 – 1,00 mm.

### **2.3. SORPCIJA CINKA NA RAZLIČITIM BIOSORBENSIMA**

Proces uklanjanja cinka iz vodene otopine na pripremljenim biosorbensima proveden je pri sobnoj temperaturi ( $23 \pm 2 \text{ }^\circ\text{C}$ ) na laboratorijskoj tresilici (Slika 2.7.) miješanjem različitih masa biosorbenasa (0,25 g, 0,50 g, 1,0 g, 1,5 g, 2,0 g, 2,5 g) s 50 mL pripravljene vodene otopine cinka, tj. pri S/L omjerima od 0,25/50; 0,50/50; 1,00/50; 1,50/50; 2,00/50; 2,50/50. Eksperiment je proveden u trajanju od 24 h uz brzinu vrtnje od 250 okretaja/min. Za svaki S/L omjer napravljena su dva paralelna eksperimenta (1 i 2).



Slika 2.7. Laboratorijska tresilica „HeidolphUnimax 1010”

Nakon sorpcije u trajanju od 24 h suspenzije su filtrirane (Slika 2.8.), a u filtratima su određene konačne vrijednosti pH, električne provodnosti i zaostale koncentracije cinka, prema ranije opisanom postupku.



Slika 2.8. Filtriranje suspenzija nakon sorpcije u trajanju od 24 h

### **3. REZULTATI**

### 3.1. REZULTATI SORPCIJE CINKA NA RAZLIČITIM BIOSORBENSIMA

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

**Tablica 3.1.** Eksperimentalni rezultati sorpcije cinka na uzorku koštica maslina (KM)

S/L omjer	V(EDTA), mL			c(Zn), mmol/L	pH	κ, μS/cm
	V <sub>1</sub>	V <sub>2</sub>	V <sub>sr</sub>			
	<b>3,014</b>	<b>3,066</b>	<b>3,040</b>			
0,25/50	2,684	2,704	2,694	2,628	5,36	854
0,50/50	2,572	2,530	2,551	2,488	5,34	903
1,00/50	2,256	2,068	2,162	2,109	5,30	985
1,50/50	2,032	2,042	2,037	1,987	5,27	1070
2,00/50	1,828	1,858	1,843	1,798	5,24	1153
2,50/50	1,686	1,550	1,618	1,578	5,19	1242

Napomena: vrijednosti u crvenoj boji prikazuju početne uvjete

**Tablica 3.2.** Eksperimentalni rezultati sorpcije cinka na uzorku peleta od komine maslina (PEL)

S/L omjer	V(EDTA), mL			c(Zn), mmol/L	pH	κ, μS/cm
	V <sub>1</sub>	V <sub>2</sub>	V <sub>sr</sub>			
	<b>3,014</b>	<b>3,066</b>	<b>3,040</b>			
0,25/50	2,832	2,822	2,827	2,757	5,53	859
0,50/50	2,692	2,708	2,700	2,634	5,44	864
1,00/50	2,552	2,568	2,560	2,497	5,25	899
1,50/50	2,402	2,340	2,371	2,313	5,15	933
2,00/50	2,238	2,202	2,220	2,165	5,12	971
2,50/50	2,136	2,182	2,159	2,106	5,04	1003

Napomena: vrijednosti u crvenoj boji prikazuju početne uvjete



**Tablica 3.3.** Eksperimentalni rezultati sorpcije cinka na uzorku ostataka hridinskog ježinca (HJ)

S/L omjer	V(EDTA), mL			c(Zn), mmol/L	pH	κ, μS/cm
	V <sub>1</sub>	V <sub>2</sub>	V <sub>sr</sub>			
	<b>3,014</b>	<b>3,066</b>	<b>3,040</b>			
0,25/50	2,944	2,958	2,951	2,878	6,40	906
0,50/50	2,824	2,890	2,857	2,787	6,44	968
1,00/50	2,638	2,604	2,621	2,557	6,49	1137
1,50/50	2,310	2,316	2,313	2,256	6,61	1269
2,00/50	2,194	2,150	2,172	2,119	6,64	1388
2,50/50	1,994	1,912	1,953	1,905	6,70	1597

Napomena: vrijednosti u crvenoj boji prikazuju početne uvjete

**Tablica 3.4.** Eksperimentalni rezultati sorpcije cinka na uzorku koštica trešanja (KT)

S/L omjer	V(EDTA), mL			c(Zn), mmol/L	pH	κ, μS/cm
	V <sub>1</sub>	V <sub>2</sub>	V <sub>sr</sub>			
	<b>3,014</b>	<b>3,066</b>	<b>3,040</b>			
0,25/50	2,850	2,828	2,839	2,769	5,53	869
0,50/50	2,788	2,698	2,743	2,676	5,13	903
1,00/50	2,560	2,376	2,468	2,407	4,95	963
1,50/50	2,412	2,370	2,391	2,332	4,82	932
2,00/50	2,288	2,232	2,260	2,204	4,81	974
2,50/50	2,228	2,224	2,226	2,171	4,67	992

Napomena: vrijednosti u crvenoj boji prikazuju početne uvjete

**Tablica 3.5.** Eksperimentalni rezultati sorpcije cinka na uzorku koštica višanja (KV)

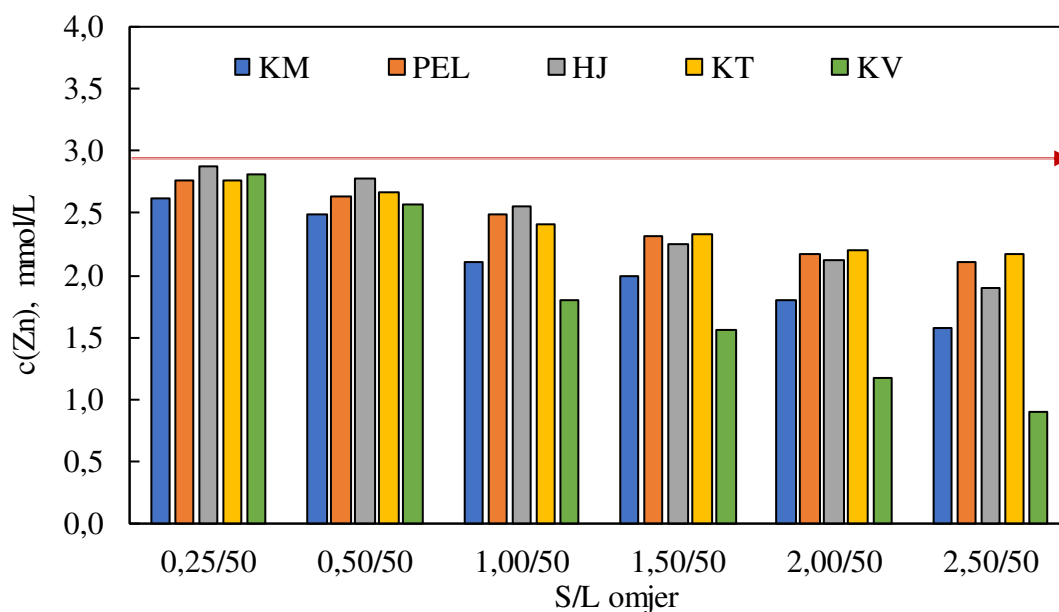
S/L omjer	V(EDTA), mL			c(Zn), mmol/L	pH	$\kappa$ , $\mu\text{S/cm}$
	V <sub>1</sub>	V <sub>2</sub>	V <sub>sr</sub>			
	<b>3,014</b>	<b>3,066</b>	<b>3,040</b>	<b>2,965</b>	<b>5,55</b>	<b>590</b>
0,25/50	2,850	2,932	2,891	2,820	5,52	864
0,50/50	2,676	2,590	2,633	2,568	5,27	913
1,00/50	1,816	1,874	1,845	1,800	4,97	972
1,50/50	1,526	1,682	1,604	1,565	5,03	1046
2,00/50	1,132	1,278	1,205	1,175	4,93	1108
2,50/50	0,992	0,860	0,926	0,903	4,89	1170

Napomena: vrijednosti u crvenoj boji prikazuju početne uvjete

## **4. RASPRAVA**

#### 4.1. ANALIZA REZULTATA VEZANJA CINKA NA BIOSORBENSIMA PRI RAZLIČITIM S/L OMJERIMA

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

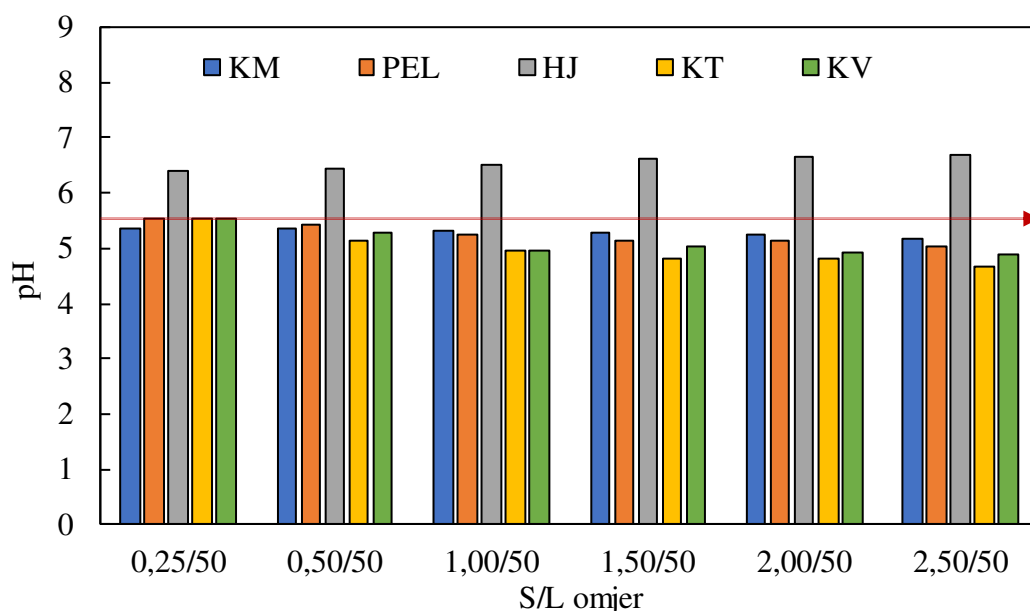


**Slika 4.1.** Zaostala koncentracija cinka nakon sorpcije na biosorbensima u ovisnosti o S/L omjerima u odnosu na početnu koncentraciju cinka od 2,965 mmol/L (crvena strelica)

Vidljivo je da se početna koncentracija cinka od 2,965 mmol/L (crvena strelica na slici 4.1.) smanjila za sve biosorbense, što znači da svaki od ispitanih biosorbenasa ima određeni potencijal za uklanjanje cinka iz onečišćenih voda. Nadalje, smanjenje koncentracije cinka izraženije je s porastom S/L omjera. Razlog tome je veća masa biosorbensa, a time i više aktivnih mjesta na koja se cink može vezati.

Zanimljivo je uočiti da je pri nižim S/L omjerima od 0,25/50 i 0,50/50, najniža koncentracija cinka zaostala nakon sorpcije na košticama maslina, dok je pri višim S/L omjerima u rasponu od 1,00/50 do 2,50/50 najniža koncentracija cinka zaostala nakon sorpcije na košticama višanja.

Osim praćenja zaostale koncentracije cinka, proces sorpcije pratio se i mjerenjem pH vrijednosti kako bi se ustanovilo je li osim sorpcijom došlo do smanjenja koncentracije cinka taloženjem u obliku  $Zn(OH)_2$ . Na slici 4.2. prikazana je usporedba  $pH_0$  (crvena strelica) s konačnim pH u ovisnosti o S/L omjerima za sve biosorbense.



**Slika 4.2.** Usporedba  $pH_0$  od 5,55 (crvena strelica) s konačnim pH u ovisnosti o S/L omjerima za sve biosorbense

Prema rezultatima na slici 4.2. može se vidjeti da nije došlo do značajnih promjena pH u usporedbi s početnom  $pH_0$  vrijednosti otopine cinka od 5,55. Sve vrijednosti pH nalaze se u rasponu od slabo kiselih do neutralnih vrijednosti (4,67 – 6,70). Najniže pH vrijednosti uglavnom su zabilježene nakon sorpcije na košticama trešanja i košticama višanja. Najviše pH vrijednosti zabilježene su nakon sorpcije na ostacima hridinskog ježinca, što je najvjerojatnije posljedica njegova sastava u kojemu prevladava kalcit.<sup>41</sup>

Tijekom sorpcije moguća je pojava taloženja cinka u otopini, što isključivo ovisi o pH vrijednosti. Da bi se pri uklanjanju cinka isključilo njegovo moguće taloženje te smanjenje koncentracije pripisalo isključivo sorpciji, potrebno je izračunati pH vrijednost ( $pH_{tal}$ ) pri kojoj bi eventualno započelo taloženje za danu početnu koncentraciju cinka. Vrijednost  $pH_{tal}$  izračunava se pomoću sljedeće jednadžbe:<sup>53</sup>

$$\text{pH}_{\text{tal}} = 14 - \log \sqrt{\frac{c_o(\text{Zn})}{K_{\text{pt}} \text{Zn}(\text{OH})_2}} \quad (4.1)$$

gdje je:

$\text{pH}_{\text{tal}}$  – pH vrijednost pri kojoj počinje taloženje cinka u suspenziji

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

$K_{\text{pt}}$  – konstanta produkta topljivosti  $\text{Zn}(\text{OH})_2$ ,  $K_{\text{pt}} [(\text{Zn}(\text{OH})_2)] = 5 \cdot 10^{-17}$ .<sup>54</sup>

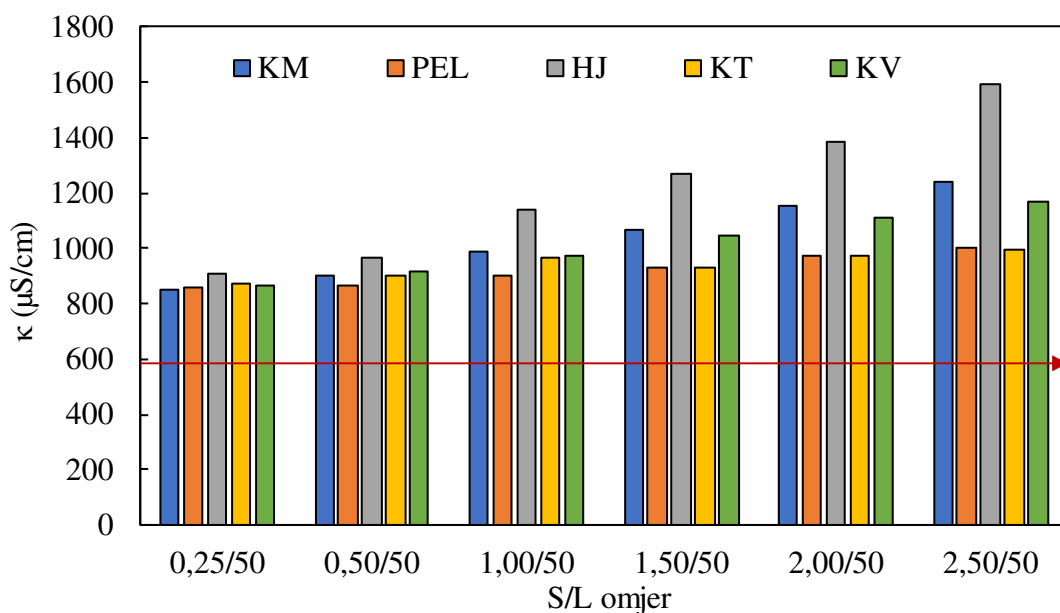
Za zadanu početnu koncentraciju cinka, prema jednadžbi 4.1. slijedi:

$$\text{pH}_{\text{tal}} = 14 - \log \sqrt{\frac{2,965 \cdot 10^{-3} \text{ mol/L}}{5 \cdot 10^{-17}}} = 7,11.$$

Budući da je najviša izmjerena pH vrijednost tijekom eksperimenta iznosila 6,70; prema izračunatoj vrijednosti  $\text{pH}_{\text{tal}}$  od 7,11 nije moglo doći do uklanjanja cinka taloženjem pri danim eksperimentalnim uvjetima. Shodno tome, uklanjanje cinka na biosorbensima u ovome slučaju pripisuje se isključivo sorpciji.

Nakon završetka procesa sorpcije u trajanju od 24 h, u filtriranim uzorcima osim pH vrijednosti izmjerena je i vrijednost električne provodnosti. Na slici 4.3. prikazane su vrijednosti električne provodnosti ( $\kappa$ ) u ovisnosti o S/L omjerima za svaki biosorbens.

Vidljivo je da se električna provodnost povećava porastom S/L omjera, iako ne u značajnijoj mjeri. Najznačajniji porast može se uočiti u slučaju ostataka hridinskog ježinca. Međutim, budući da porast električne provodnosti nije u korespondenciji sa smanjenjem zaostale koncentracije cinka na slici 4.1., može se pripisati otpuštanju nekih drugih specija iz strukture biosorbenasa, koje nisu povezane sa sorpcijom cinka i eventualnom ionskom izmjenom.



**Slika 4.3.** Vrijednosti električne provodnosti u odnosu na početnu vrijednost od 590  $\mu\text{S/cm}$  (crvena strelica) tijekom sorpcije cinka na biosorbensima za različite S/L omjere

Iz eksperimentalnih rezultata prikazanih u tablicama 3.1. – 3.5. u poglavlju Rezultati, izračunati su kapacitet ( $q$ ,  $\text{mmol/g}$ ) svakog biosorbensa prema cinku kao i učinkovitost uklanjanja ( $\alpha$ , %) nakon sorpcije u trajanju od 24 h koristeći jednadžbe 4.2 i 4.3.

Kapacitet biosorbensa predstavlja količinu iona koju je sposoban vezati po gramu svoje mase i jednak je:

$$q = (c_o - c) \cdot \frac{V}{m} \quad (4.2)$$

gdje je:

- $q$  – kapacitet biosorbensa prema cinku,  $\text{mmol/g}$
- $c_o$  – početna koncentracija cinka,  $\text{mmol/L}$
- $c$  – zaostala koncentracija cinka nakon sorpcije,  $\text{mmol/L}$
- $V$  – volumen obrađene vodene otopine cinka, L
- $m$  – masa biosorbensa, g.

Učinkovitost biosorbensa u uklanjanju cinka izračunata je prema jednadžbi:

$$\alpha = \frac{(c_0 - c)}{c_0} \cdot 100 \quad (4.3)$$

gdje je:

$\alpha$  – učinkovitost biosorbensa u uklanjanju cinka, %

$c_0$  – početna koncentracija cinka, mmol/L

$c$  – zaostala koncentracija cinka nakon sorpcije, mmol/L.

Rezultati  $q$  i  $\alpha$  za različite biosorbense i njihove S/L omjere izračunati prema jednadžbama 4.2 i 4.3 prikazani su u tablicama 4.1. – 4.5. te na slikama 4.4. – 4.8.

**Tablica 4.1.** Kapacitet ( $q$ ) i učinkovitost ( $\alpha$ ) pri sorpciji cinka na košticama maslina

S/L omjer	$q$ , mmol/g	$\alpha$ , %
0,25/50	0,067	11,4
0,50/50	0,048	16,1
1,00/50	0,043	28,9
1,50/50	0,033	33,0
2,00/50	0,029	39,4
2,50/50	0,028	46,8

**Tablica 4.2.** Kapacitet ( $q$ ) i učinkovitost ( $\alpha$ ) pri sorpciji cinka na peletu od komine maslina

S/L omjer	$q$ , mmol/g	$\alpha$ , %
0,25/50	0,042	7,0
0,50/50	0,033	11,2
1,00/50	0,023	15,8
1,50/50	0,022	22,0
2,00/50	0,020	27,0
2,50/50	0,017	29,0



**Tablica 4.3.** Kapacitet ( $q$ ) i učinkovitost ( $\alpha$ ) pri sorpciji cinka na ostacima hridinskog ježinca

S/L omjer	$q$ , mmol/g	$\alpha$ , %
0,25/50	0,017	2,9
0,50/50	0,018	6,0
1,00/50	0,020	13,8
1,50/50	0,024	23,9
2,00/50	0,021	28,6
2,50/50	0,021	35,8

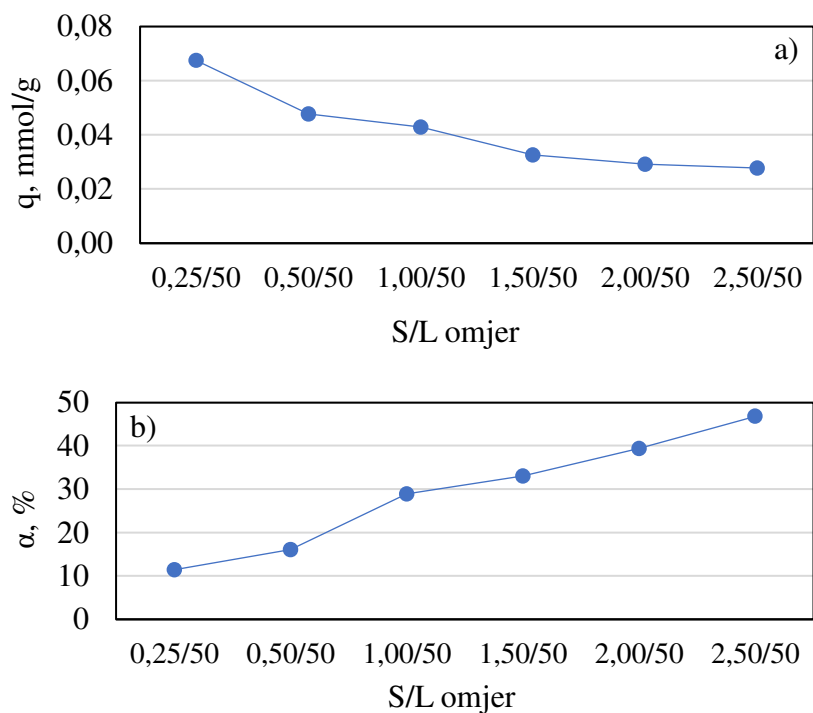
**Tablica 4.4.** Kapacitet ( $q$ ) i učinkovitost ( $\alpha$ ) pri sorpciji cinka na košticama trešanja

S/L omjer	$q$ , mmol/g	$\alpha$ , %
0,25/50	0,039	6,6
0,50/50	0,029	9,8
1,00/50	0,028	18,8
1,50/50	0,021	21,3
2,00/50	0,019	25,7
2,50/50	0,016	26,8

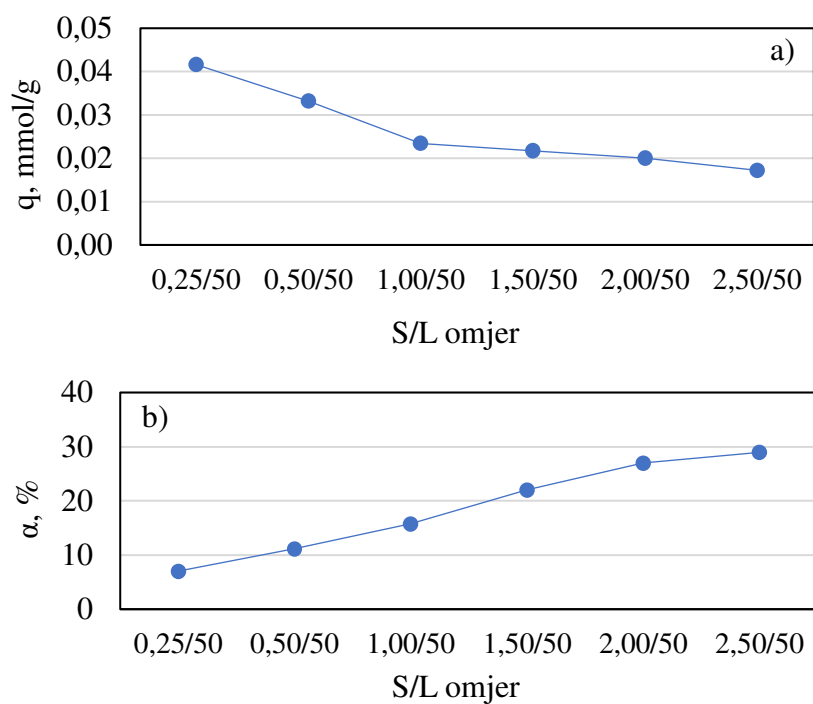
**Tablica 4.5.** Kapacitet ( $q$ ) i učinkovitost ( $\alpha$ ) pri sorpciji cinka na košticama višanja

S/L omjer	$q$ , mmol/g	$\alpha$ , %
0,25/50	0,029	4,9
0,50/50	0,040	13,4
1,00/50	0,058	39,3
1,50/50	0,047	47,2
2,00/50	0,045	60,4
2,50/50	0,041	69,5

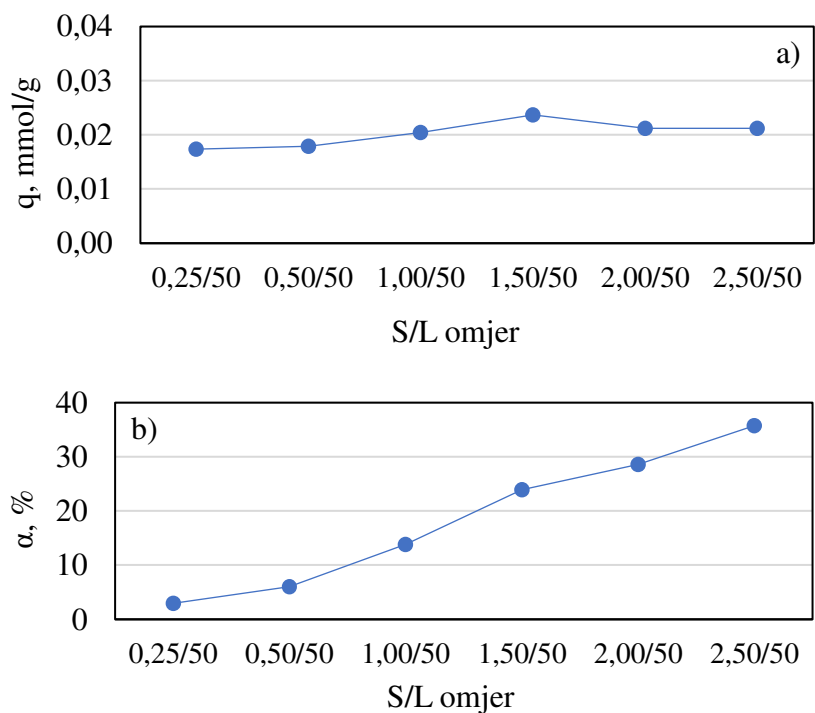
Na slikama 4.4. – 4.8. grafički su prikazani kapacitet ( $q$ , mmol/g) i učinkovitost ( $\alpha$ , %) uklanjanja cinka na svakom pojedinom biosorbensu u ovisnosti o različitim S/L omjerima.



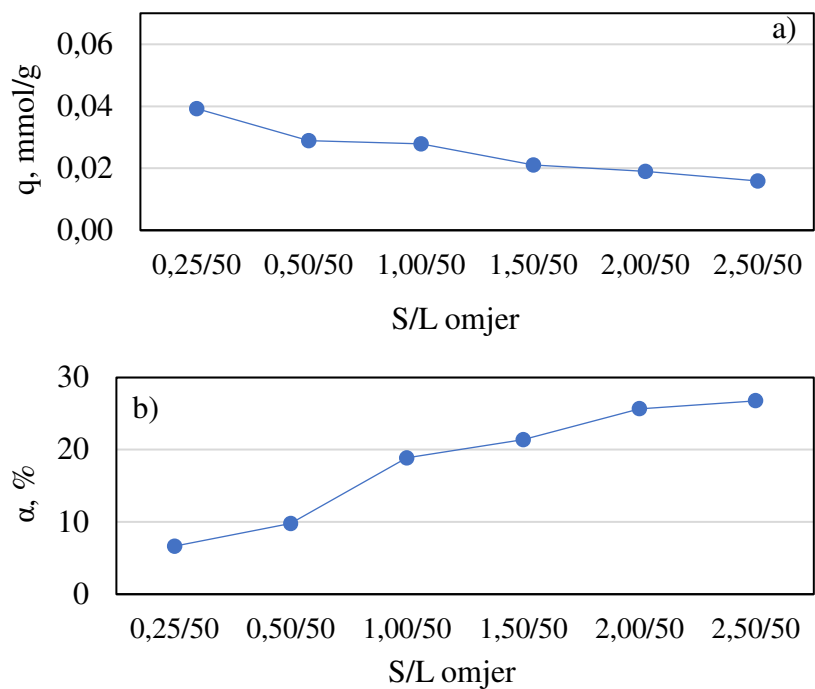
**Slika 4.4.** a) Kapacitet koštica maslina i b) učinkovitost uklanjanja cinka pri različitim S/L omjerima



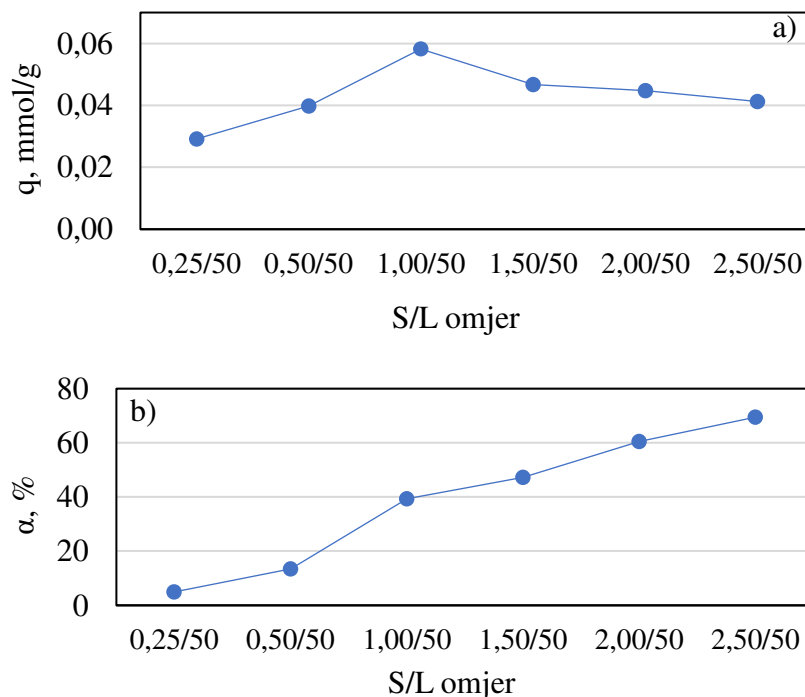
**Slika 4.5.** a) Kapacitet peleta od komine maslina i b) učinkovitost uklanjanja cinka pri različitim S/L omjerima



**Slika 4.6.** Kapacitet ostataka hrdinskog ježinca i b) učinkovitost uklanjanja cinka pri različitim S/L omjerima



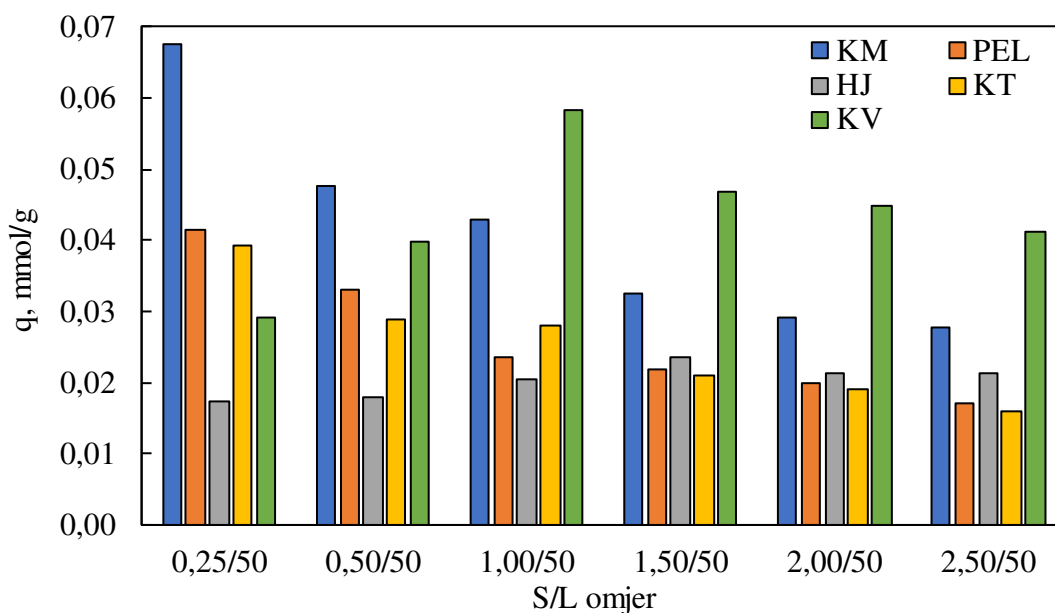
**Slika 4.7.** Kapacitet koštica trešanja i b) učinkovitost uklanjanja cinka pri različitim S/L omjerima



**Slika 4.8.** Kapacitet koštica višanja i b) učinkovitost uklanjanja cinka pri različitim S/L omjerima

Rezultati prikazani u tablicama 3.1. – 3.5. te na slikama 4.4. – 4.8. ukazuju na smanjenje kapaciteta biosorbenasa te povećanje učinkovitosti uklanjanja cinka porastom S/L omjera. Do smanjenja kapaciteta biosorbenasa dolazi isključivo zbog obrnute proporcionalnosti  $q$  i  $m$  u jednadžbi 4.2. Naime, uslijed iste početne koncentracije cinka za očekivati je da će se manja masa biosorbensa (u slučaju manjeg S/L omjera) prije i lakše zasititi cinkom, što daje veći kapacitet. Porastom mase biosorbensa (pri većim S/L omjerima), uz istu početnu koncentraciju, količina vezanog cinka po gramu mase biosorbensa opada jer ima više raspoloživih aktivnih mjesta za vezanje, od kojih pojedina vrlo vjerojatno ostaju i slobodna po završetku sorpcije. Međutim, suprotno tome, učinkovitost uklanjanja cinka raste za sve biosorbense, uz mala odstupanja za koštice višanja.

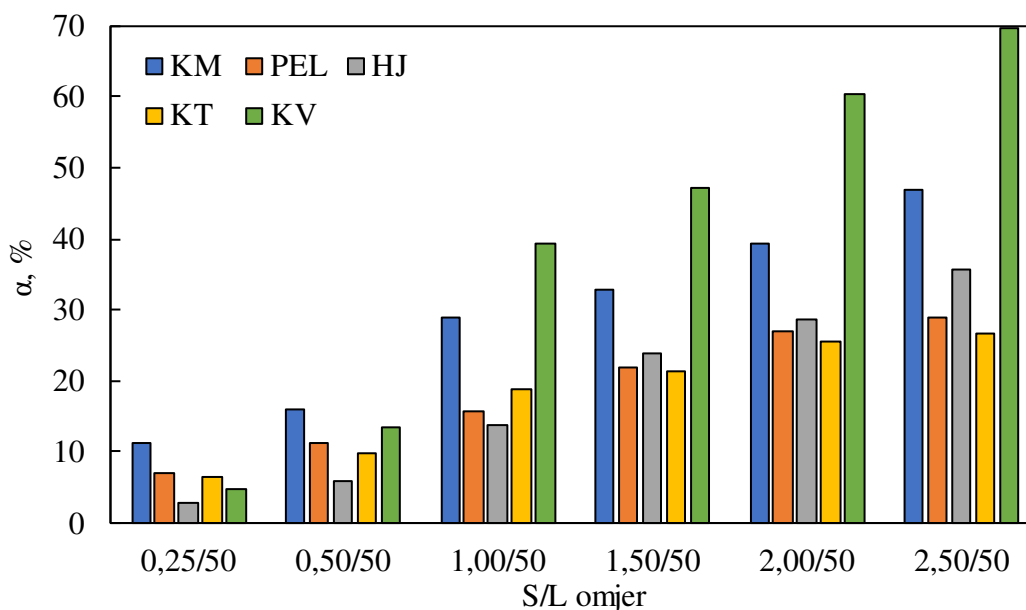
Da bi se dobio bolji uvid u rezultate, na slikama 4.9. i 4.10. uspoređeni su kapaciteti svih biosorbenasa te učinkovitost uklanjanja cinka pri različitim S/L omjerima.



**Slika 4.9.** Usporedba kapaciteta ispitanih biosorbenasa nakon sorpcije cinka u ovisnosti o različitim S/L omjerima

Prema rezultatima na slici 4.9. može se vidjeti da su koštice maslina pokazale najveći kapacitet od 0,067 mmol/g za najmanji S/L omjer od 0,25/50. Zatim ih slijede koštice višanja s kapacitetom od 0,058 mmol/g pri S/L omjeru 1,00/50. Pelet od komine maslina je najveći kapacitet (0,042 mmol/g) također pokazao pri najnižem S/L omjeru kao i koštice trešanja (0,039 mmol/g), a ostaci hridinskog ježinca su najveći kapacitet (0,024 mmol/g) pokazali pri S/L omjeru od 1,50/50. Vrlo je zanimljivo što su najveći kapaciteti postignuti pri različitim S/L omjerima, npr. za koštice maslina pri manjim S/L omjerima (0,25/50 i 0,50/50), a za koštice višanja pri većim S/L omjerima (u rasponu od 1,00/50 do 2,50/50).

Ono što se također može primijetiti je da s promjenom S/L omjera, kapacitet ostataka hridinskog ježinca najmanje varira (0,017 – 0,024 mmol/g), dok je promjena kapaciteta koštica maslina najznačajnija (0,028 – 0,067 mmol/g). Za pelet od komine maslina kapacitet je bio u rasponu od 0,017 do 0,042 mmol/g, za koštice trešanja od 0,016 do 0,039 mmol/g, a za koštice višanja od 0,029 do 0,058 mmol/g.



**Slika 4.10.** Usporedba učinkovitosti uklanjanja cinka na biosorbensima u ovisnosti o različitim S/L omjerima

Iz slike 4.10. je vidljivo da učinkovitost uklanjanja raste s porastom S/L omjera za sve ispitane biosorbense. To je bilo za očekivati jer je porastom mase biosorbensa cinku dostupno više sorpcijskih mjesta na površini, na koja se može vezati. Od svih ispitanih biosorbenasa, najveću učinkovitost uklanjanja cinka od 69,5% pokazale su koštice višanja, pri najvećem omjeru od 2,50/50. Učinkovitost uklanjanja povećanjem S/L omjera bila je u rasponu kako slijedi: za koštice maslina od 11,4 do 46,8%, za pelet od komine maslina od 7,0 do 29,0%, za ostatke hridinskog ježinca od 2,9 do 35,8%, za koštice trešanja od 6,6 do 26,8% i za koštice višanja od 4,9 do 69,5%.

Rezultati ukazuju na potencijal biosorbenasa u obradi voda onečišćenih cinkom, posebice koštica višanja s učinkovitošću do 69,5% te koštica maslina s učinkovitošću do 46,8%. Međutim, osim učinkovitosti, vrlo je važno razmotriti vrijednost zaostale koncentracije cinka te je usporediti s maksimalno dopuštenom koncentracijom (MDK) koja je propisana pravilnicima. Zaostala koncentracija cinka pri najvećoj postignutoj učinkovitosti uklanjanja na košticama višanja iznosila je 0,903 mmol/L (59,1 mg/L), što je još uvijek iznad MDK za cink od 2 mg/L sukladno *Pravilniku o graničnim vrijednostima emisija otpadnih voda*, za ispust obrađene vode u sustav javne odvodnje i u prirodne recipijente.<sup>1</sup>

Da bi se koncentracija cinka smanjila na dopuštene vrijednosti bit će nužno provesti višestupanjsku sorpciju na odabranim biosorbensima šaržnim postupkom ili provesti sorpciju postupkom u koloni na nepomičnom sloju biosorbenasa.

Osim učinkovitosti uklanjanja onečišćujuće tvari te njene zaostale koncentracije nakon pročišćavanja, vrlo je bitna i količina utrošenog biosorbensa, koji zasićenjem teškim metalima postaje opasan otpad. Primjerice, najmanje je cinka zaostalo u otopini nakon sorpcije na košticama višanja (59,1 mg/L) i na košticama maslina (103,2 mg/L), ali pri najvećem S/L omjeru od 2,50 g/50 mL. To znači da će za obradu 1 L otpadne vode onečišćene cinkom biti potrebno utrošiti 50 g koštica višanja, odnosno koštica maslina. Općenito, veća masa utrošenog sorbensa u pročišćavanju voda, može uzrokovati veće i ulazne i izlazne troškove. Međutim, budući da se ovdje radi o čvrstom otpadu/nusproizvodima iz prerade i proizvodnje hrane koji bi vrlo vjerojatno završili na odlagalištu, to ne predstavlja problem što se ulaznih troškova tiče, jer je materijal lako dostupan. Što se tiče izlaznih troškova, tj. troškova zbrinjavanja zasićenih biosorbenasa, mogli bi se smanjiti iskorištenjem takvog materijala spaljivanjem za dobivanje energije, ali u kontroliranim uvjetima kako se cink dimnim plinovima ne bi emitirao u atmosferu i tako uzrokovao sekundarno onečišćenje. Time bi se masa otpada značajno smanjila (nastaje puno manja masa pepela u odnosu na masu početnog materijala) uz istovremenu proizvodnju energije iz otpada.

Buduća istraživanja trebalo bi usmjeriti na ispitivanje desorpcije cinka iz zasićenih biosorbenasa kako bi se dobio uvid u njihovu sposobnost zadržavanja vezanog cinka, u slučaju zbrinjavanja zasićenih biosorbenasa propisnim odlaganjem.

## **5. ZAKLJUČAK**



Nakon provedene sorpcije cinka iz vodene otopine šaržnim postupkom na biosorbensima (koštice maslina - KM, pelet od komine maslina - PEL, ostaci hridinskog ježinca - HJ, koštice trešanja - KT i koštice višanja - KV) prikupljenima u lokalnim pogonima za preradu i proizvodnju hrane, može se zaključiti sljedeće:

- Početna koncentracija cinka od 2,965 mmol/L, odnosno 193,9 mg/L, smanjila se uporabom svih ispitanih biosorbensa i za sve S/L omjere, a najviše u slučaju koštica višanja (59,1 mg/L) i koštica maslina (103,2 mg/L) pri najvećem S/L omjeru od 2,50 g/50 mL. Razlog tome je veća masa biosorbensa, a time i više aktivnih mjesta na koja se cink može vezati, u usporedbi s najmanjim S/L omjerom od 0,25/50
- Porastom S/L omjera kapacitet pojedinog biosorbensa se smanjuje jer porastom mase biosorbensa, uz istu početnu koncentraciju, količina vezanog cinka po gramu biosorbensa je manja. Najveći kapaciteti ispitanih biosorbensa postignuti su za različite S/L omjere, kako slijedi: 0,067 mmol/g za koštice maslina pri S/L = 0,25/50; 0,058 mmol/g za koštice višanja pri S/L = 1,00/50; 0,042 mmol/g za pelet od komine maslina te 0,039 mmol/g za koštice trešanja pri S/L = 0,25/50 i 0,024 mmol/g za ostatke hridinskog ježinca pri S/L = 1,50/50.
- Porastom S/L omjera učinkovitost uklanjanja cinka se povećava jer je s većom masom biosorbensa cinku dostupno više sorpcijskih mjesta na koja se može vezati. Najveća učinkovitost uklanjanja cinka za sve ispitane biosorbense postignuta je pri najvećem S/L omjeru od 2,50/50, kako slijedi: 69,5% za koštice višanja, 46,8% za koštice maslina, 35,8% za ostatke hridinskog ježinca, 29,0% za pelet od komine maslina te 26,8% za koštice trešanja.
- Mjerenjem pH vrijednosti nakon sorpcije te usporedbom s izračunatom pH vrijednošću ( $pH_{tal}$ ) pri kojoj bi eventualno moglo doći do taloženja cinka za danu početnu koncentraciju, ustanovljeno je da nije došlo do taloženja cinka te se smanjenje njegove koncentracije može pripisati isključivo sorpciji.

- Unatoč visokoj učinkovitosti uklanjanja od  $\approx 70\%$  na košticama višanja, vrijednost zaostale koncentracije cinka od 59,1 mg/L veća je od propisane MDK za cink od 2 mg/L, za ispušt obrađene vode u sustav javne odvodnje i u prirodne recipijente. Za postizanje koncentracije cinka u skladu s propisanim vrijednostima, buduća istraživanja trebala bi usmjeriti na višestupanjsku sorpciju na odabranim biosorbensima šaržnim postupkom ili na provođenje sorpcije u koloni na nepomičnom sloju biosorbensa.

## **6. LITERATURA**

1. Pravilnik o graničnim vrijednostima emisija otpadnih voda (NN 153/09, 63/11, 130/11, 56/13, 26/2020).
2. *D. Gereš*, Kruženje vode u zemljinom sustavu, *Građevinar*, **56(4)** (2004) 355-365.
3. URL: <http://image.slidesharecdn.com/kruenjevodelj-140325140452-phpapp01/95/kruenje-vode-lj-3-638.jpg?cb=1395756316> (25. 03. 2022.)
4. *K. H. Butts*, The Strategic Importance of Water, *Parameters*, **1** (1997) 65-83.
5. *D. Kantoci*, Navodnjavanje, *Glasnik Zaštite Bilja*, **35(3)** (2012) 66-72.
6. URL: <https://cdn.agroklub.com/upload/images/text/thumb/bigstock-automatic-systemic-methods-of-245449495-1-880x495.jpg> (25. 03. 2022.)
7. *V. Pokos*, Navodnjavanje u povrćarstvu i cvjećarstvu, *Glasnik Zaštite Bilja*, **37(4)** (2014) 21-29.
8. URL: [https://assets.nrdc.org/sites/default/files/styles/full\\_content--retina/public/mediauploads/guide\\_waterpollution\\_66615937\\_2400.jpg?itok=l7kar9Ev](https://assets.nrdc.org/sites/default/files/styles/full_content--retina/public/mediauploads/guide_waterpollution_66615937_2400.jpg?itok=l7kar9Ev) (26. 05. 2022.)
9. *E. R. Oviedo-Ocaña, I. Dominguez, S. Wardet, M. L. Rivera-Sanchezal, J.M. Zaraza-Pena*, Financial feasibility of end-user designed rainwater harvesting and greywater reuse systems for high water use households, *Environmental Science and Pollution Research*, **(25)** (2018) 19200-19216.
10. URL: <https://www.kcvode.hr/racionalno-gospodarenje-pitkom-vodom/> (18. 05. 2022.)
11. *D. Pimentel, B. Berger, D. Filiberto, M. Newton, B. Wolfe, E. Karabinakis, S. Clark, E. Poon, E. Abbett, S. Nandagopal*, Water Resources: Agricultural and Environmental Issues, *BioScience*, **54** (2004) 909-918.

12. *B. Sivakumar*, Water crisis: From conflict to cooperation-an overview, *Hydrological Sciences Journal*, **56(4)** (2011) 531-552.
13. *D. Mitić*, Uklanjanje teških metala iz vode biosorbentom na bazi *Lagenaria vulgaris*, Doktorski rad, Sveučilište u Nišu, Prirodoslovno - matematički fakultet u Nišu, 2012.
14. *R. N. Kitanović, V. M. Šušteršić*, Tretman otpadnih voda, *Vojnotehnički glasnik*, **(3)** (2013) 122-140.
15. *F. N. Chaudhry, M. F. Malik*, Factors affecting water pollution: a review, *Journal of Ecosystem & Ecography*, (2017) 1-3.
16. *M. A. Barakat*, New trends in removing heavy metals from industrial wastewater, *Arabian Journal of Chemistry*, **(4)** (2011) 361-377.
17. *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, *Journal of Bio Innovation*, **5(4)** (2016) 480-505.
18. *H. A. Hegazi*, Removal of heavy metals from wastewater using agricultural and industrial wastes as adsorbents, *HBRC Journal*, **9(3)** (2013) 276-282.
19. URL: <https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/element/Zinc> (30. 03. 2022.)
20. URL: <https://www.lenntech.com/periodic/elements/zn.htm> (31. 03. 2022.)
21. URL: [https://puntomarinero.com/images/zinc-alloys-gost-melting-point\\_1.jpg](https://puntomarinero.com/images/zinc-alloys-gost-melting-point_1.jpg) (31.03. 2022.)
22. *K. H. Brown, S. E. Wuehler, J. M. Peerson*, The Importance of Zinc in Human Nutrition and Estimation of the Global Prevalence of Zinc Deficiency. *Food and Nutrition Bulletin*, **22(2)** (2001) 113-125.

23. A. L Wani, N. Parveen, M. O. Ansari, M. F. Ahmad, S. Jameel, G.G.H.A. Shadab, Zinc: An element of extensive medical importance, *Current Medicine Research and Practice*, **7(3)** (2017) 90-98.
24. S. D. Gisi, G. Lofrano, M. Grassi, M. Notarnicola, Characteristics and adsorption capacities of low-cost sorbents for wastewater treatment: A review, *Sustainable Materials and Technologies*, **(9)** (2016) 10-40.
25. URL: <https://www.fluencecorp.com/what-is-ion-exchange/> (25. 05. 2022.)
26. D. Dolar, Molekulske separacije, interna skripta iz kolegija Primijenjena kemija-diplomski studij, Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije Sveučilišta u Zagrebu, Zavod za fizikalnu kemiju, (2018).
27. T. Altun, Chitosan-coated sour cherry kernel shell beads: an adsorbent for removal of Cr(VI) from acidic solutions. *Journal of Analytical Science and Technology*, **10(14)** (2019).
28. H. E. Reynel-Avila, D. I. Mendoza-Castillo, V. Hernández-Montoya, A. Bonilla-Petriciolet, Multicomponent removal of heavy metals from aqueous solution using low-cost sorbents, *Water production and wastewaters treatment*. New York: Editorial Nova Science Publisher, (2011) 69-99.
29. T. D. Šoštarić, Uklanjanje teških metala iz vodenih rastvora biosorbentom na bazi koštica kajsija kao otpadne biomase, doktorska disertacija, Univerzitet u Beogradu-Poljoprivredni fakultet, 2016.
30. M. Sulyman, J. Namiesnik, A. Gierak, Low-cost Adsorbents Derived from Agricultural By-products/Wastes for Enhancing Contaminant Uptakes from Wastewater, *Polish Journal of Environmental Studies*, **26(3)** (2017) 479-510.
31. A. U. Zaman, S. Lehmann, Challenges and opportunities in transforming a city into a “zero waste city”, *Challenges*, **2(4)** (2011) 73-93.

32. URL: <https://www.hbor.hr/tema/zastita-okolisa-odrzivi-razvoj/> (02. 04. 2022.)
33. *T. Stillitano, A. I. De Luca, G. Falcone, E. Spada, G. Gulisano, A. Strano*, Economic profitability assessment of Mediterranean olive growing systems, *Bulgarian Journal of Agricultural Science*, **22(4)** (2016) 517-526.
34. URL: <https://www.climatetypesforkids.com/mediterranean-climate> (26. 05. 2022.)
35. *B. N. B. Lima, F. F. Lima, M. I. B. Tavares, A. M. M. Costa, A. P. T. R. Pierucci*, Determination of the centesimal composition and characterization of flours from fruit seeds. *Food chemistry*, **(151)** (2014) 293-299.
36. URL: <https://www.bio-powder.com/images/products/olive-pit/3E7B65B1-C65B-4A81-948A-FC93FBD1AD41.png> (04. 04. 2022.)
37. *G. Rodríguez, A. Lama, R. Rodríguez, A. Jiménez, R. Guillén., J. Fernández-Bolaños*, Olive stone an attractive source of bioactive and valuable compounds, *Bioresource technology*, **99(13)** (2008) 5261-5269.
38. *T. Brlek, N. Voća, T. Krička, Dj. Vukmirovic, R. Colovic*, Quality of Pelleted Olive Cake for Energy Generation. *Agriculturae Conspectus Scientificus*, **(77)** (2012) 31-35.
39. URL: [http://energetika.ba/wp-content/uploads/2018/02/pelet\\_biomasa2.jpg](http://energetika.ba/wp-content/uploads/2018/02/pelet_biomasa2.jpg) (05. 04. 2022.)
40. *S. Risović, I. Đukići, K. Vučković*, Energy Analysis of Pellets Made of Wood Residues, *Croatian Journal of Forest Engineering*, **29(1)** (2008) 95-108.
41. *S. Tomšić, A. Conides, I. D. Radić, B. Glamuzina*, Growth, size class frequency and reproduction of purple sea urchin, *Paracentrotus lividus* (Lamarck, 1816) in Bistrina Bay (Adriatic Sea, Croatia), *Acta Adriatica*, **51(1)** (2010) 67-77.
42. URL: <https://morski.hr/wp-content/uploads/2019/05/Je%C5%BEinac-1.jpg> (06. 04. 2022.)

43. *C. F. Boudouresque, M. Verlaque*, Ecology of *Paracentrotus lividus*, *Developments in aquaculture and fisheries science*, **(32)** (2001) 177-216.
44. Pravilnik o načinu postupanja s nusproizvodima životnjskog podrijetla koji nisu za prehranu ljudi NN87/2009.
45. *B. Milinović, T. Jelačić, D. H. Kazija, D. Čiček, P. Vujević*, Fenološka, pomološka i fizikalna svojstva 13 sorti višnje (*Prunus cerasus* L.) posađenih u D. Zelini, *Pomologia Croatica: Glasilo Hrvatskog agronomskog društva*, **(18)** (2012) 1-4.
46. *M. Petrović, M. Jovanović, Z. Štirbanović, J. Sokolović, V. Gardić*, Mogućnost korišćenja koštica višnje kao biogoriva za dobijanje toplotne energije. Zbornik Međunarodne Konferencije o Obnovljivim Izvorima Električne Energije – MKOIEE, **8(1)** (2020) 295-299.
47. URL: <https://ekobreg.com/wp-content/uploads/kostice-od-visanja.jpg> (06. 04. 2022.)
48. URL: <http://www.ljekovitapriroda.com/napravite-ljekoviti-jastuk-od-kostica-visnje/> (17. 09. 2022.)
49. URL:<https://www.agroklub.com/sortna-lista/voce/tresnja-33/> (06. 04. 2022.)
50. URL: <https://www.treets.com/16718/web/files/document/1/8/18105.jpg> (06. 04. 2022.)
51. *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, *Recycling*, **(3)** (2018) 1-19.
52. URL:<https://hr.pour-femme.org/8888620-all-the-beneficial-properties-and-uses-of-cherry-stones> (17. 09. 2022.)



- 53.** *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, Superconductor Science and Technology*, **(43)** (2007) 2117-2143.
- 54.** *L. G. Sillen, A. E. Martell*, *Lange's Handbook, Stability Constants of Metal-Ion Complexes*, The Chemical Society, London, 1964.