Vremensko praćenje sorpcije olova i cinka iz vodenih otopina na različitim biosorbentima

Raguž, Ivana

Master's thesis / Diplomski rad

2020

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:167:197797

Rights / Prava: In copyright / Zaštićeno autorskim pravom.

Download date / Datum preuzimanja: **2024-03-29**

Repository / Repozitorij:

Repository of the Faculty of chemistry and technology - University of Split

zir.nsk.hr

UNIVERSITY OF SPLIT

dabar

DIGITALNI AKADEMSKI ARHIVI I REPOZITORIJI

SVEUČILIŠTE U SPLITU
KEMIJSKO-TEHNOLOŠKI FAKULTET

VREMENSKO PRAĆENJE SORPCIJE OLOVA I CINKA IZ VODENIH OTOPINA NA RAZLIČITIM BIOSORBENTIMA

DIPLOMSKI RAD

IVANA RAGUŽ
Matični broj: 246

Split, listopad 2020.

SVEUČILIŠTE U SPLITU
KEMIJSKO-TEHNOLOŠKI FAKULTET
DIPLOMSKI STUDIJ KEMIJSKE TEHNOLOGIJE
MATERIJALI

VREMENSKO PRAĆENJE SORPCIJE OLOVA I CINKA IZ VODENIH OTOPINA NA RAZLIČITIM BIOSORBENTIMA

DIPLOMSKI RAD

IVANA RAGUŽ
Matični broj: 246

Split, listopad 2020.

UNIVERSITY OF SPLIT
FACULTY OF CHEMISTRY AND TECHNOLOGY
GRADUATE STUDY OF CHEMICAL TECHNOLOGY
MATERIALS

TIME MONITORING OF LEAD AND ZINC SORPTION FROM AQUEOUS SOLUTIONS ONTO DIFFERENT BIOSORBENTS

DIPLOMA THESIS

IVANA RAGUŽ
Parent number: 246

Split, October 2020

TEMELJNA DOKUMENTACIJSKA KARTICA

DIPLOMSKI RAD

Sveučilište u Splitu
Kemijsko-tehnološki fakultet u Splitu
Diplomski studij Kemijske tehnologije: Materijali
Znanstveno područje: Tehničke znanosti
Znanstveno polje: Kemijsko inženjerstvo
Tema rada je prihvaćena na 28. sjednici Fakultetskog vijeća Kemijsko - tehnološkog fakulteta od 25. rujna 2019.

Mentor: Doc. dr. sc. Ivona Nuić

VREMENSKO PRAĆENJE SORPCIJE OLOVA I CINKA IZ VODENIH OTOPINA NA RAZLIČITIM BIOSORBENTIMA

Ivana Raguž, 246

Sažetak: Onečišćenja iz poljoprivredne proizvodnje, rudarenja te kemijske industrije dovode do povećanja koncentracije toksičnih i kancerogenih teških metala u prirodnim vodama. Stoga se nastoje razviti isplative ekološki prihvatljive metode njihova uklanjanja, poput adsorpcije i ionske izmjene na *low-cost* sorbentima. U ovome radu ispitana je mogućnost primjene otpada i ostataka iz lokalnih pogona za proizvodnju i preradu hrane - koštica maslina, peleta komine masline te ostataka hridinskog ježinca, kao biosorbenata za uklanjanje olova i cinka iz vodenih otopina. Također su ispitana sorpcijska svojstva koštica maslina nakon izdvajanja ulja hladnom ekstrakcijom s n-heksanom i etanolom. Svi ispitani biosorbenti tijekom vremena pokazuju veći kapacitet sorpcije prema cinku nego prema olovu. Količine sorbiranog olova i cinka osciliraju tijekom vremena najvjerojatnije uslijed simultanih procesa sorpcije/desorpcije, koji su posljedica strukture i sastava pojedinih biosorbenata kao i afiniteta olova i cinka prema biosorbentima. Efekt sorpcije/desorpcije izraženiji je za cink. Olovo je najbolje sorbirano na košticama masline KM-H (24,3%) nakon 24 h kontakta, a najlošije na peletu komine masline s maksimalnom učinkovitošću od svega 13,3%. Cink je najbolje sorbiran na ostacima hridinskog ježinca s učinkovitošću 42,4 - 51,5%, koja je najveća nakon 7 h kontakta, a na ostalim biosorbentima s učinkovitošću $\geq$ 30% i to u prva 4 h kontakta. Saznanje da je kod nekih biosorbenata bolja učinkovitost sorpcije postignuta pri kraćem vremenu kontakta može pridonijeti određivanju optimalnijeg vremena kontakta, s ciljem postizanja najboljeg uklanjanja olova i cinka te brže i isplativije obrade vode. Ekstrakcija ulja iz koštica maslina hladnim postupkom imala je neznatan utjecaj na sorpcijska svojstva te bi se koštice i nakon izdvajanja ulja mogle koristiti za sorpciju olova i cinka. Temeljem dobivenih rezultata, primjena otpada i ostataka iz proizvodnje i prerade hrane kao biosorbenata mogla bi osigurati ekološki i ekonomski prihvatljivu obradu voda onečišćenih teškim metalima. Osim toga, uporabom otpada u navedenu svrhu smanjila bi se njegova izvorna količina koja bi mogla neiskorištena završiti na odlagalištu.

Ključne riječi: kinetika, sorpcija, otpad, biosorbenti, otpadne vode onečišćene olovom i cinkom

Rad sadrži: 47 stranica, 22 slike, 13 tablica, 45 literaturnih referenci

Jezik izvornika: Hrvatski

Sastav Povjerenstva za obranu:

1. Doc. dr. sc. Marin Ugrina - predsjednik
2. Izv. prof. dr. sc. Ivana Smoljko - član
3. Doc. dr. sc. Ivona Nuić - član, mentor

Datum obrane: 21. listopada 2020.

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

BASIC DOCUMENTATION CARD

DIPLOMA THESIS

University of Split
Faculty of Chemistry and Technology in Split
Graduate study of Chemical Technology: Materials
Scientific area: Technical sciences
Scientific field: Chemical engineering
Thesis subject was approved by Faculty Council of Faculty of Chemistry and Technology, session No. 28 on September 25th 2019

Supervisor: Ph. D. Ivona Nuić, Assistant professor

TIME MONITORING OF LEAD AND ZINC SORPTION FROM AQUEOUS SOLUTIONS ONTO DIFFERENT BIOSORBENTS

Ivana Raguž, 246

Abstract: The pollution from agricultural production, mining and chemical industry, leads to increased quantity of toxic and carcinogenic heavy metals in natural waters. Therefore, efforts are being made for development of cost-effective environmentally friendly methods of their removal, such as adsorption and ion exchange using low-cost sorbents. In this paper, the possibility of using waste and residues from local plants for food production and processing - olive pits, olive pomace pellets and residues of sea urchin, as biosorbents for the removal of lead and zinc from aqueous solutions was investigated. The sorption properties of olive pits after oil recovery by cold extraction with n-hexane and ethanol were also investigated. All tested biosorbents show a higher sorption capacity towards zinc than lead over time. The amounts of sorbed lead and zinc oscillate over time, most likely due to simultaneous sorption/desorption processes, which are a consequence of the structure and composition of each biosorbent as well as the affinity of lead and zinc for biosorbents. The sorption/desorption effect is more pronounced for zinc. Lead is best sorbed on KM-H olive pits (24.3%) after 24 h of contact and worst on olive pomace pellets with a maximum efficiency of only 13.3%. Zinc is best sorbed on the residues of the sea urchin with an efficiency of 42.4 - 51.5%, which was the highest after 7 h of contact. On other biosorbents zinc was sorbed with an efficiency of $\geq$ 30%, achieved in the first 4 h of contact. The knowledge that some biosorbents have better sorption efficiency in a shorter contact time can contribute to determining the most optimal contact time, with the aim of achieving the best lead and zinc removal and thus faster and more cost-effective water treatment. Extraction of oil from olive pits by the cold process had a negligible effect on the sorption properties, and the pits could be used for sorption of lead and zinc even after the oil recovery. Based on the obtained results, the use of waste and residues from food production and processing as biosorbents could ensure environmentally and economically acceptable treatment of waters contaminated with heavy metals. In addition, the use of waste for this purpose would reduce its original quantity, which could end up unused in a landfill.

Keywords: kinetics, sorption, waste, biosorbents, wastewaters polluted with lead and zinc

Thesis contains: 47 pages, 22 figures, 13 tables, 45 references

Original in: Croatian

Defence committee:

1. Ph. D. Marin Ugrina, Assistant professor - Chair person
2. Ph. D. Ivana Smoljko, Associate professor - Member
3. Ph. D. Ivona Nuić, Assistant professor - Member, Supervisor

Defence date: October 21st 2020

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

Diplomski rad izrađen je u Zavodu za inženjerstvo okoliša Kemijsko-tehnološkog fakulteta u Splitu pod mentorstvom doc. dr. sc. Ivone Nuić, u razdoblju od ožujka do listopada 2020. godine.

Zahvaljujem mentorici doc. dr. sc. Ivoni Nuić na velikom trudu i zalaganju, stručnoj pomoći i prenesenom znanju tijekom izrade ovog diplomskog rada.
Veliko hvala i mojoj obitelji na podršci, razumijevanju i strpljenju koje su mi pružili tijekom studiranja.

Ivana

„Nije važno koliko radiš, već je važno koliko ljubavi unosiš u ono što radiš.“

(Majka Tereza)

ZADATAK DIPLOMSKOG RADA

1. Čvrsti otpad i ostatke (koštice maslina, peleti komine masline i ostaci hridinskog ježinca), sakupljene iz lokalnih pogona za proizvodnju i preradu hrane,[1] oprati radi uklanjanja eventualnih nečistoća, osušiti, usitniti te prosijati na željenu veličinu čestica.

2. Dobivene uzorke usitnjenih koštica maslina tretirati postupkom hladne ekstrakcije n-heksanom i etanolom te osušiti.

3. Pripraviti vodene otopine olova i cinka koncentracija $c_o \approx 3$ mmol/L.

4. Ispitati kapacitet sorpcije pripremljenih biosorbenata prema olovu i cinku šaržnim postupkom u odabranim vremenskim intervalima tijekom 24 h kontakta biosorbent - vodena otopina olova i biosorbent - vodena otopina cinka.

5. Dobivene rezultate usporediti te izvesti zaključke o mogućnosti uporabe biosorbenata u obradi voda onečišćenih teškim metalima.

SAŽETAK

Onečišćenja iz poljoprivredne proizvodnje, rudarenja te kemijske industrije dovode do povećanja koncentracije toksičnih i kancerogenih teških metala u prirodnim vodama. Stoga se nastoje razviti isplative ekološki prihvatljive metode njihova uklanjanja, poput adsorpcije i ionske izmjene na *low-cost* sorbentima. U ovome radu ispitana je mogućnost primjene otpada i ostataka iz lokalnih pogona za proizvodnju i preradu hrane - koštica maslina, peleta komine masline te ostataka hridinskog ježinca, kao biosorbenata za uklanjanje olova i cinka iz vodenih otopina. Također su ispitana sorpcijska svojstva koštica maslina nakon izdvajanja ulja hladnom ekstrakcijom s n-heksanom i etanolom. Svi ispitani biosorbenti tijekom vremena pokazuju veći kapacitet sorpcije prema cinku nego prema olovu. Količine sorbiranog olova i cinka osciliraju tijekom vremena najvjerojatnije uslijed simultanih procesa sorpcije/desorpcije, koji su posljedica strukture i sastava pojedinih biosorbenata kao i afiniteta olova i cinka prema biosorbentima. Efekt sorpcije/desorpcije izraženiji je za cink. Olovo je najbolje sorbirano na košticama masline KM-H (24,3%) nakon 24 h kontakta, a najlošije na peletu komine masline s maksimalnom učinkovitošću od svega 13,3%. Cink je najbolje sorbiran na ostacima hridinskog ježinca s učinkovitošću 42,4 - 51,5%, koja je najveća nakon 7 h kontakta, a na ostalim biosorbentima s učinkovitošću ≥ 30% i to u prva 4 h kontakta. Saznanje da je kod nekih biosorbenata bolja učinkovitost sorpcije postignuta pri kraćem vremenu kontakta može pridonijeti određivanju optimalnijeg vremena kontakta, s ciljem postizanja najboljeg uklanjanja olova i cinka te brže i isplativije obrade vode. Ekstrakcija ulja iz koštica maslina hladnim postupkom imala je neznatan utjecaj na sorpcijska svojstva te bi se koštice i nakon izdvajanja ulja mogle koristiti za sorpciju olova i cinka. Temeljem dobivenih rezultata, primjena otpada i ostataka iz proizvodnje i prerade hrane kao biosorbenata mogla bi osigurati ekološki i ekonomski prihvatljivu obradu voda onečišćenih teškim metalima. Osim toga, uporabom otpada u navedenu svrhu smanjila bi se njegova izvorna količina koja bi mogla neiskorištena završiti na odlagalištu.

Ključne riječi: kinetika, sorpcija, otpad, biosorbenti, otpadne vode onečišćene olovom i cinkom

SUMMARY

The pollution from agricultural production, mining and chemical industry, leads to increased quantity of toxic and carcinogenic heavy metals in natural waters. Therefore, efforts are being made for development of cost-effective environmentally friendly methods of their removal, such as adsorption and ion exchange using low-cost sorbents. In this paper, the possibility of using waste and residues from local plants for food production and processing - olive pits, olive pomace pellets and residues of sea urchin, as biosorbents for the removal of lead and zinc from aqueous solutions was investigated. The sorption properties of olive pits after oil recovery by cold extraction with n-hexane and ethanol were also investigated. All tested biosorbents show a higher sorption capacity towards zinc than lead over time. The amounts of sorbed lead and zinc oscillate over time, most likely due to simultaneous sorption/desorption processes, which are a consequence of the structure and composition of each biosorbent as well as the affinity of lead and zinc for biosorbents. The sorption/desorption effect is more pronounced for zinc. Lead is best sorbed on KM-H olive pits (24.3%) after 24 h of contact and worst on olive pomace pellets with a maximum efficiency of only 13.3%. Zinc is best sorbed on the residues of the sea urchin with an efficiency of 42.4 - 51.5%, which was the highest after 7 h of contact. On other biosorbents zinc was sorbed with an efficiency of ≥ 30%, achieved in the first 4 h of contact. The knowledge that some biosorbents have better sorption efficiency in a shorter contact time can contribute to determining the most optimal contact time, with the aim of achieving the best lead and zinc removal and thus faster and more cost-effective water treatment. Extraction of oil from olive pits by the cold process had a negligible effect on the sorption properties, and the pits could be used for sorption of lead and zinc even after the oil recovery. Based on the obtained results, the use of waste and residues from food production and processing as biosorbents could ensure environmentally and economically acceptable treatment of waters contaminated with heavy metals. In addition, the use of waste for this purpose would reduce its original quantity, which could end up unused in a landfill.

Keywords: kinetics, sorption, waste, biosorbents, wastewaters contaminated with lead and zinc

SADRŽAJ

UVOD 1

1. OPĆI DIO 2

1.1. ONEČIŠĆENJE VODA U PRIRODI 3

1.2. TEŠKI METALI I NJIHOVI IZVORI U OKOLIŠU 4

1.2.1. Olovo 5

1.2.2. Cink 6

1.3. METODE PROČIŠĆAVANJA VODA ONEČIŠĆENIH TEŠKIM METALIMA 7

1.4. PRIMJENA RAZLIČITIH SORBENATA U OBRADI OTPADNIH VODA 10

2. EKSPERIMENTALNI DIO 14

2.1. PRIPRAVA POČETNIH VODENIH OTOPINA OLOVA I CINKA 15

2.1.1. Određivanje početne koncentracije olova u vodenoj otopini 15

2.1.2. Određivanje početne koncentracije cinka u vodenoj otopini 16

2.1.3. Određivanje početnih pH_o vrijednosti u pripravljenim vodenim otopinama olova i cinka 18

2.2. PRIPREMA UZORAKA BIOSORBENATA 18

2.2.1. Hladna ekstrakcija ulja iz koštica maslina 20

2.3. KINETIKA SORPCIJE OLOVA I CINKA NA RAZLIČITIM BIOSORBENTIMA 21

3. REZULTATI 22

3.1. REZULTATI KINETIKE SORPCIJE OLOVA I CINKA NA RAZLIČITIM BIOSORBENTIMA 23

3.1.1. Rezultati kinetike sorpcije olova na različitim biosorbentima 23

3.1.2. Rezultati kinetike sorpcije cinka na različitim biosorbentima 26

4. RASPRAVA 29

4.1. ANALIZA REZULTATA KINETIKE SORPCIJE OLOVA I CINKA NA RAZLIČITIM BIOSORBENTIMA 30

5. ZAKLJUČAK 40

6. LITERATURA 43

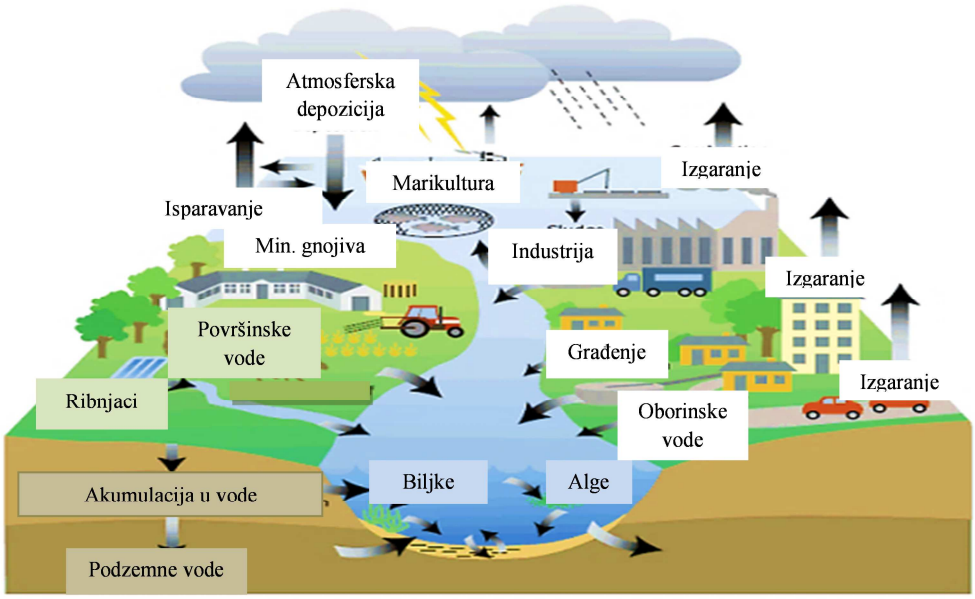
UVOD

Voda je prirodno bogatstvo te ima vrlo važnu ulogu u pravilnom funkcioniranju ekosustava. Nezamjenjiva je u osobnoj higijeni, u preradi i proizvodnji hrane, u poljoprivredi i industriji. Međutim, ako je onečišćena, vodom se mogu prenijeti razne zarazne bolesti kao i kemijski opasne, kancerogene i radioaktivne tvari, zbog čega je nužno osigurati zalihe kvalitetne pitke vode. Čista pitka voda nije dostupna u svim dijelovima svijeta. Također, kakvoća vodnih resursa eksponencijalno opada zbog onečišćenja uslijed porasta svjetskog stanovništva, moderne industrijalizacije, kemijske i prehrambene industrije, poljoprivredne proizvodnje koja koristi različite agrotehničke mjere, ali i zbog sve izraženijih klimatskih promjena. Više od 700 različitih organskih i anorganskih onečišćivača pronađeno je u vodi, među kojima se posebice ističu teški metali koji su kancerogeni, visoko toksični, nisu biorazgradljivi te time dugotrajno ostaju prisutni u okolišu.[2] Razvojem znanosti i tehnologije razvijene su razne metode pročišćavanja otpadnih voda, od kojih se najčešće za uklanjanje većih koncentracija teških metala primjenjuje kemijsko taloženje. Adsorpcija, ionska izmjena te membranske tehnike koriste se u svrhu uklanjanja teških metala iz otpadnih voda do vrlo niskih koncentracija. Da bi adsorpcija i ionska izmjena bile isplative za obradu velikih količina vode, novija istraživanja se usmjeravaju k pronalaženju lako dostupnih i ekološki prihvatljivih sorbenata. Osim prirodnih zeolita i minerala gline, sve se češće ispituje i primjena različitih biosorbenata. U ovome radu ispitana je mogućnost primjene nekoliko različitih otpadnih materijala iz lokalnih pogona za proizvodnju i preradu hrane kao biosorbenata za uklanjanje olova i cinka iz vodenih otopina. Korištenje otpada u pročišćavanju otpadnih voda ne samo da bi uvelike moglo smanjiti cijenu obrade voda nego i količinu otpada koji bi u konačnici mogao neiskorišten završiti na odlagalištu i imati negativan utjecaj na okoliš.

1. OPĆI DIO

1.1. ONEČIŠĆENJE VODA U PRIRODI

Voda je izvor života i neophodna je za živi svijet. Poznato je da 2/3 Zemlje čine vodene površine, a tek 1/3 čini kopno. Ipak veliki vodeni kapaciteti nisu izravno raspoloživi za upotrebu - ljudsku potrošnju, navodnjavanje ili industrijsku primjenu. Koliko je voda važna za čovjeka ukazuje činjenica da naše tijelo sadrži 70% vode. Voda je medij putem kojega se tijelo opskrbljuje hranjivim tvarima i mineralima, regulira tjelesnu temperaturu te izlučuje toksične tvari. Veliki broj ljudi na Zemlji suočava se s nestašicom pitke vode. Porastom svjetskog stanovništva raste potreba za pitkom vodom, međutim vode koje su bile korištene u određenu svrhu postaju onečišćene otpadne vode. S obzirom da voda trajno kruži planetom u hidrološkom ciklusu (slika 1.1), na sastav vode utječe veliki broj čimbenika, a najviše ljudske aktivnosti.[3]



Slika 1.1. Kruženje vode u prirodi i izvori njenog onečišćenja[3]

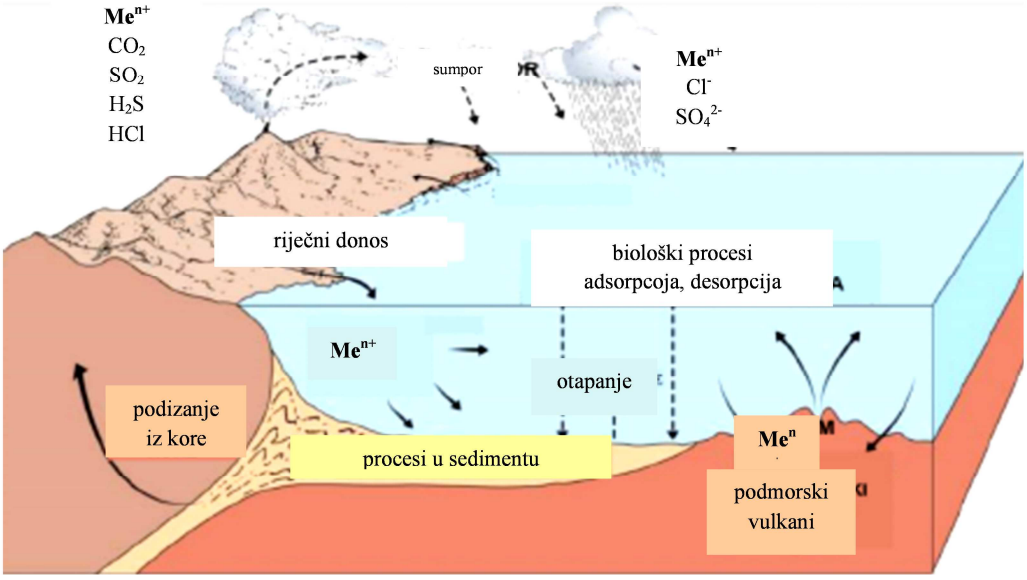
U prirodnim vodotocima se stoga nalaze različite onečišćujuće tvari poput mineralnih gnojiva, ostataka pesticida, teških metala, hormonskih i farmaceutskih pripravaka itd., koje dolaze iz nepročišćenih otpadnih voda kućanstava i industrije, iz procesa proizvodnje energije, iz rudnika kao i s poljoprivrednih zemljišta i cesta.

Također se često čvrsti otpad nekontrolirano odlaže uz vodene površine pa većinu lokalnih onečišćenja vode uzrokuje upravo takvo odlaganje. Onečišćenje vode dovodi u opasnost zdravlje ljudi, ali uzrokuje i velike probleme u gospodarstvu. Zbog

toga je iznimno važno da voda koju pijemo bude zdravstveno ispravna, bez mikroorganizama i štetnih tvari sukladno zakonskoj regulativi.[4-6] Posebice su za okoliš opasne industrijske otpadne vode nastale u različitim tehnološkim procesima, zbog sadržaja štetnih organskih i anorganskih tvari. Takve vode mogu biti biološki razgradljive (mogu se miješati s komunalnim otpadnim vodama) i najčešće dolaze iz prehrambene industrije, i biološki nerazgradljive, koje su najčešće porijeklom iz kemijske industrije (prije miješanja s komunalnim otpadnim vodama moraju se prethodno pročistiti u svrhu uklanjanja toksičnih tvari, primjerice teških metala).

1.2. TEŠKI METALI I NJIHOVI IZVORI U OKOLIŠU

Teški metali su elementi s relativnom gustoćom većom od 5 g/cm^3, a uključuju prijelazne metale, neke metaloide, lantanide i aktinide. Najčešći teški metali u okolišu su olovo, nikal, krom, kadmij, arsen, živa, cink i bakar. Pronalaze se u obliku hidroksida, oksida, sulfida, sulfata, fosfata, silikata i organskih spojeva. Izvori teških metala u okolišu (slika 1.2) mogu biti prirodni i antropogeni.



Slika 1.2. Izvori teških metala u okolišu[7]

Prirodni izvori uključuju eroziju tla, vulkanske aktivnosti i čestice aerosola. Vulkanskom erupcijom se još osim teških metala u okoliš emitiraju i štetni plinovi te

organski spojevi. Antropogeni izvori teških metala su obrada metala i galvanizacija, rudarstvo, tekstilna industrija i proizvodnja nuklearne energije. Onečišćenje vode teškim metalima iz antropogenih izvora nastaje kao rezultat nekontroliranog ispuštanja prethodno nedovoljno pročišćenih, otpadnih voda različitog porijekla. Tijekom elektrokemijskih procesa pri završnoj obradi metala može doći do ispuštanja toksičnih metala u okoliš. Rudarske aktivnosti i topljenje metala smatraju se glavnim izvorima teških metala u okolišu. Nadalje, procesom bojenja u tekstilnoj industriji također se ispušta velika količina teških metala u vodu. Nuklearne elektrane koje koriste velike količine vode za rad, još su jedan izvor teških metala.[8] Osim toga, u antropogene izvore uključuje se i taloženje iz atmosfere. Veliki dio onečišćenja teškim metalima dolazi iz otpadnih voda tijekom proizvodnje pesticida, organskih kemikalija, gume i plastike.[9] Široka uporaba teških metala u industrijskoj proizvodnji i primjeni razvojna je potreba, međutim rezultira toksičnim utjecajem na biljni i životinjski svijet, kao i na čovjeka. Budući da su teški metali nerazgradljivi, dugo se zadržavaju u okolišu te kroz hranidbeni lanac dospijevaju i u ljudski organizam. Narušavaju zdravstveno stanje već u niskim koncentracijama, zbog izrazite toksičnosti i kancerogenosti.

1.2.1. Olovo

Olovo (*lat*. plumbum) je težak i mekan metal svijetloplave boje (slika 1.3) gustoće 11,34 g/cm^3. Ima nisku točku tališta od 327,46 °C i slabo provodi struju.[10] U prirodi dolazi u dva valentna stanja, kao Pb^{2+} i Pb^{4+}.



Slika 1.3. Olovo u elementarnom stanju[11]

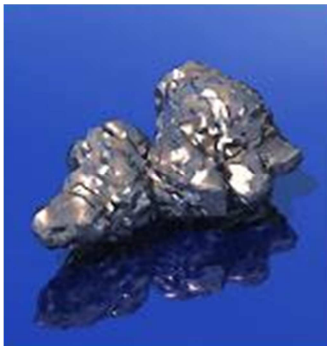
Sklon je koroziji pa se prevlači slojem karbonata ili oksida, zbog čega na zraku brzo potamni. U okoliš se ispušta najčešće kao anorgansko olovo, iako postoji i u

organskom obliku, koji je mnogo toksičniji. Najveći dio olova se kompleksira ili taloži s organskim ili anorganskim ligandima što ovisi o sastavu vode. Kao neesencijalan metal nema biološku ulogu u živom organizmu te je vrlo štetan već u niskim koncentracijama.[12] Odlukom br. 2455/ 2001/ EC, europskog parlamenta, olovo je uvršteno na popis prioritetnih tvari u području politike gospodarenja vodama.[13]

U ljudski organizam najčešće se unosi konzumacijom onečišćene hrane i vode te zrakom. Prvenstveno se akumulira u koštano tkivo, nakon čega se postupno otpušta u krvotok.[14] Negativan utjecaj olova odražava se na središnji živčani sustav. Koncentracija olova iznad 40 µg/dL kod djece uzrokuje anemiju. Poznato je da olovo oštećuje i bubrege. Kronično izlaganje visokoj razini olova u konačnici rezultira smanjenim radom bubrega ili čak njihovim zatajenjem.[15] Trovanje olovom izaziva nesanicu, glavobolju, vrtoglavicu, razdražljivost, slabost mišića i dr. Najrašireniji izvori onečišćenja olovom u okolišu su izgaranje fosilnih goriva, upotreba pesticida, rudarenje, proces proizvodnje baterija, pigmenata, goriva, fotografskog materijala, streljiva i eksploziva, automobilska i avionska industrija te industrija željeza i čelika.[16]

1.2.2. Cink

Cink (*lat.* zincum) je sjajan metal plavobijele boje (slika 1.4), koji dobro provodi električnu struju. Gustoće je 7,14 g/cm^3 te temperature tališta 419,53 °C.[10] U prirodi se pojavljuje u obliku stabilnih izotopa kao ^{64}Zn, ^{66}Zn, ^{67}Zn, ^{68}Zn i ^{70}Zn.



Slika 1.4. Cink u elementarnom stanju[17]

Na zraku ne korodira zbog sloja oksida ili karbonata koji nastaju na njegovoj površini, zbog čega se koristi u izradi legura. Ima negativan redukcijski potencijal pa se oksidira u vodenim otopinama, a otapa se u kiselinama i lužinama. Za razliku od olova,

cink je esencijalan metal te je u tragovima bitan za zdravlje ljudi. Prisutan je u svim organima, tkivima i tjelesnim tekućinama. Ljudsko tijelo sadrži 2 do 3 g cinka, ponajviše u skeletnim mišićima i kostima, stoga je neophodan u procesu rasta i razvoja, imunološkom sustavu, neurološkoj funkciji i reprodukciji.[18] Zbog nedostatka cinka javlja se patuljasti rast, sniženi stupanj zgrušavanja krvi i zacjeljivanja rana, kožni poremećaji, problemi s probavom i poremećaji u neurološkom razvoju dojenčadi i adolescenata. Ima važnu ulogu u reguliranju biokemijskih procesa. Ipak u većim koncentracijama postaje toksičan i uzrokuje zdravstvene tegobe kao npr. mučnine, povraćanje, grčeve u stomaku i anemiju.[19] Cink ulazi u sastav većine enzima pa djeluje kao katalizator u enzimskim reakcijama. U prirodu dospijeva taloženjem iz atmosfere, putem gnojiva te iz kanalizacijskog mulja. Ipak, najveći antropogeni izvori onečišćenja cinkom su metalurški procesi, galvanizacija te proizvodnja pigmenata, legura i baterija.[20] U industrijskim otpadnim vodama je vrlo često prisutan uz olovo i kadmij.

1.3. METODE PROČIŠĆAVANJA VODA ONEČIŠĆENIH TEŠKIM METALIMA

Teški metali se smatraju najvećim onečišćivalima vodnog ekosustava, što predstavlja ozbiljan ekološki problem u globalnom društvu. Svijet je suočen s nedostatkom pitke vode zadovoljavajuće kakvoće te se rješenje problema nalazi u primjeni modernih tehnologija obrade kako prirodnih tako i otpadnih voda.

Cilj pročišćavanja vode jest poboljšati njenu kakvoću. Ne postoji jedinstven sustav obrade budući da svaka otpadna voda ima specifične karakteristike. Izbor postupaka pročišćavanja otpadne vode ovisi o njenoj količini i sastavu. Za uklanjanje teških metala iz vode najčešće se koriste metode neutralizacije i kemijskog taloženja, adsorpcija, ionska izmjena i membranske tehnike. Od navedenih metoda u praksi se najviše koristi proces kemijskog taloženja, koji je vrlo učinkovit pri uklanjanju visokih koncentracija teških metala. Temelji se na prevođenju otopljenih metala u čvrsto stanje te njihovu taloženju. Teški metali se talože najčešće u obliku hidroksida ili sulfida dodatkom kemijskih sredstava i podešavanjem pH vrijednosti, no najprije je potrebno odrediti uvjete pri kojima se postiže najmanja topljivost soli pojedinog metala. Istaloženi metalni hidroksidi podvrgnu se zatim procesu filtracije ili centrifugiranja.

Nedostatak metode je zbrinjavanje nastalog taloga kao i nemogućnost uklanjanja nižih koncentracija teških metala. Također često u otopini zaostanu koloidne čestice koje se ne mogu spontano istaložiti zbog čega se primjenjuje metoda koagulacije/flokulacije. Ta se metoda temelji na dodavanju koagulanta/flokulanta koji ima suprotan naboj od koloidne čestice, što dovodi do destabilizacije koloidnih čestica i njihovog vezivanja u nakupine, tzv. flokule, koje su dovoljno teške da se spontano istalože. Potom se primjenjuje fizikalni proces filtracije kojim se dobiva efluent minimalne mutnoće. Međutim, u slučajevima kada je nužan visoki stupanj pročišćavanja s ciljem snižavanja koncentracije teških metala do ispod propisanih graničnih vrijednosti,[4-6] primjenjuju se tercijarne metode obrade vode poput adsorpcije, ionske izmjene i membranskih postupaka.

Adsorpcija se definira kao porast koncentracije pojedine komponente na površini ili sučelju dviju faza. Spoj koji prione uz čvrstu fazu naziva se adsorbatom, a čvrsta tvar poznata je kao adsorbent. Prisutnost suspendiranih čestica, ulja i masti smanjuje učinkovitost procesa, zbog čega je nužna predfiltracija. Kada se čvrsta tvar izmiješa s onečišćenom vodom, onečišćivala se vežu za površinu čvrste tvari i uspostavlja se ravnoteža. To je spontan proces te upućuje na adsorpciju komponenata, čijim se prisustvom smanjuje specifična površinska energija sustava na granici faza. Gledano na vrstu adsorpcijske veze koja se procesom ostvaruje, razlikuje se fizička adsorpcija ili fizisorpcija te kemijska adsorpcija ili kemisorpcija. Rezultat postojanja Van der Waalsovih sila između adsorbenta i adsorbata posljedica je fizičke adsorpcije. To je reverzibilan proces koji se javlja pri nižim temperaturama. Van der Waalsove sile su slabe pa je oslobođena energija tijekom fizičke adsorpcije vrlo mala. Čestice koje se fizički adsorbiraju zadržavaju početnu kemijsku strukturu jer je promjena entalpije pri fizičkoj adsorpciji mala te nedovoljna za kidanje kemijske veze.[21] Vezanje komponenata iz otopine na površinu adsorbenta kemijskim vezama opisano je kao kemijska adsorpcija. Ona ima veliku energiju aktivacije i odvija se pri visokim temperaturama. Čestice koje se kemijski adsorbiraju gube početnu kemijsku strukturu te nemaju mogućnost vraćanja u otopinu desorpcijom. Kemisorpcija može biti molekulska i disocijacijska. Molekulska kemisorpcija javlja se kod molekula zastupljenih s višestrukim vezama ili slobodnim elektronskim parovima. Disocijacijska kemisorpcija zastupljena je kod molekula s jednostrukim vezama. Prisutne nejasnoće oko vrste uspostavljene veze kao i oko mehanizma interakcije dovode do sve većeg korištenja

pojma sorpcije. Sorpcija se u širem smislu odnosi na promjenu koncentracije nekih komponenti na sučelju faza heterogenog sustava, a podrazumijeva adsorpciju i ionsku izmjenu.

Ionska izmjena je postupak izmjene iona između krutine (ionskog izmjenjivača) i tekućine (otopine elektrolita). Reakcija ionske izmjene može se općenito prikazati jednadžbom:[22]

$$n\ I^{m+}\text{–}Iz_{(s)} + m\ Me^{n+}_{(aq)} \leftrightarrow m\ Me^{n+}\text{–}Iz_{(s)} + n\ I^{m+}_{(aq)} \qquad (1.1)$$

gdje je:

Iz - matrica ionskog izmjenjivača

I^{m+} - izmjenjivi kation naboja m

Me^{n+} - kation metala u vodenoj otopini naboja n.

Ioni se vežu na kruti ionski izmjenjivač koji otpušta stehiometrijski ekvivalentnu količinu iona istovrsnog naboja.[23] Prvi ionski izmjenjivači bili su anorganski spojevi na bazi natrij-silikata, dobiveni umjetnim putem ili preradom minerala zeolita. Daljnjim istraživanjem utvrđeno je da se i organske tvari mogu koristiti kao ionski izmjenjivači. Organski izmjenjivači na bazi ugljena zbog slabog kapaciteta ionske izmjene obrađuju se sumpornom kiselinom, čime se uvode nove disocirane sulfo skupine pa se povećava kapacitet ionske izmjene.[24] Ionski izmjenjivač izgrađen je od kostura s fiksiranim nepokretnim ionima pozitivnog ili negativnog naboja. Izmjena iona između izmjenjivača i otopine elektrolita može nastupiti samo između iona istih naboja i vrši se reverzibilno pa se prilikom ionske izmjene anioni izmjenjuju anionima, a kationi kationima. Kationski ionski izmjenjivači kiselog karaktera fiksiraju organske i anorganske katione te ih zamjenjuju s H^+, dok anionski izmjenjivači bazičnog karaktera fiksiraju organske i anorganske katione izmjenjive s OH^-. Postupak ionske izmjene najčešće se koristi pri pročišćavanju industrijskih otpadnih voda kao i pri pripremi vode za potrebe industrije (demineralizacija) i za ljudsku potrošnju.[24]

Membranski postupci su metode pročišćavanja vode polupropusnom membranom koja je propusna za vodu i neke topljive tvari te istodobno nepropusna za tvari koje se žele ukloniti iz vode. Uključuju postupke mikrofiltracije (za uklanjanje

suspendiranih tvari), ultrafiltracije (za uklanjanje koloidnih čestica) te nanofiltracije (za uklanjanje topljivih tvari i iona). Membranski postupci posebice su prikladni za obradu industrijske otpadne vode kada se pročišćena voda kao sekundarna sirovina može ponovno iskoristiti.

Posljednjih godina adsorpcija i ionska izmjena postale su sve poželjenije metode smanjenja koncentracije teških metala iz otpadnih voda zbog primjene različitih *low-cost* sorbenata koji ih čine prihvatljivima i u velikom mjerilu. Uklanjanje iona metala iz vodenih otopina na različitim sorbentima moguće je provesti šaržnim postupkom i postupkom u koloni. Šaržni postupak učinkovit je pri uklanjanju viših koncentracija iona metala. Izvodi se u zatvorenom reaktoru miješanjem sorbenta s otopinom iona metala do uspostave ravnoteže, zbog čega je prikladan za obradu manje količine otpadnih voda. Odvajanje sorbenta od tekuće faze provodi se filtracijom ili centrifugiranjem, ovisno o veličini čestica sorbenta.[16]

Za razliku od šaržnog postupka koji je diskontinuiran, postupak u koloni je kontinuiran i namjenjen je za obradu većih količina otpadne vode. Ne zahtjeva velika investicijska ulaganja pa je ekonomski prihvatljiviji u usporedbi sa šaržnim. Prikladan je za uklanjanje nižih koncentracija iona metala, a zbog specifičnosti izvedbe omogućava uporabu istog sloja sorbenta u više uzastopnih radnih ciklusa zbog mogućnosti njegove regeneracije.

1.4. PRIMJENA RAZLIČITIH SORBENATA U OBRADI OTPADNIH VODA

Najveći doprinos u obradi otpadnih voda ima adsorpcija na čvrstim sorbentima, prilikom čega se najčešće koristi aktivni ugljen zbog njegove visoke učinkovitosti. Međutim, visoka cijena aktivnog ugljena rezultirala je porastom istraživačkog interesa za ekonomski prihvatljivijim sorbentima kao što su primjerice prirodni zeoliti.[2] Široko su rasprostranjeni, lako dostupni, jeftini, učinkoviti, imaju izvrsna fizikalno - kemijska svojstva i velik kapacitet izmjene, zbog čega su interesantni za komercijalnu primjenu.[25] To su alumosilikatni minerali sposobni izmijeniti ione iz vlastite strukture (Na, K, Ca, Mg) s toksičnim ionima iz otpadnih voda.

U svrhu povećanja adsorpcijskih i ionoizmjenjivačkih svojstava zeolita te proširenja mogućnosti njihove primjene, novija istraživanja usmjerena su na aktivaciju površine čestica zeolita fizikalnom ili kemijskom modifikacijom.

Kemijska modifikacija anorganskim solima (NaCl, $CaCl_2$, $FeCl_3$) poboljšava svojstva i učinkovitost zeolita u obradi vode. Za uspješnu modifikaciju značajna je visoka koncentracija otopine anorganske soli na površini zeolita. Nakon kontakta zeolita s otopinom anorganske soli poput NaCl dolazi do izmjene H^+ i Na^+ iz otopine s K^+, Mg^{2+} i Ca^{2+} iz strukture zeolita. Da bi se iz vode uklonili štetni anioni, zeolit se mora modificirati otopinom anorganske soli, čija adsorpcija na površini zeolita dovodi do nastajanja oksi - hidroksida, koji stvaraju stabilne komplekse s anionima u otopini. Ova modifikacija u manjoj ili većoj mjeri stvara adsorpcijski sloj na površini zeolita kao i promjenu površinskog naboja. Za razliku od prirodnih zeolita koji imaju afinitet isključivo prema kationima, modificirani zeoliti pokazuju sklonost vezivanja i kationa i aniona.[22]

Osim zeolita u novije se vrijeme pronalaze alternativni sorbenti posebice nusproizvodi i otpad iz poljoprivredne proizvodnje i prehrambene industrije. Time se doprinosi smanjenju količine otpada koji bi neiskorišten mogao završiti na odlagalištu, kao i nižoj cijeni pročišćavanja voda. Sve se više spominju biosorbenti koji imaju mogućnost selektivnog koncentriranja molekula, atoma, iona i čestica na vlastitu površinu. Osnovne prednosti korištenja biosorbenata u obradi otpadne vode su korištenje otpadnog materijala, što je u duhu održivog razvoja, zatim dostupnost biomase te ekološka i ekonomska isplativost. Lako dostupnim i jeftinim biomasama pripadaju sorbenti poput dijelova biljaka (osobito oni koji sadrže celulozu), morskih plodova (alge) i pojedinih mikroorganizama (bakterije).[2] Zahvaljujući strukturi kao i funkcionalnim skupinama mogu vezati teške metale iz vode primjerice ionskom izmjenom i adsorpcijom fizičkim silama.

U Mediteranskim zemljama u kojima se naveliko uzgajaju masline, zbrinjavanje koštica ploda masline, nakon konzumacije ili proizvodnje maslinovog ulja, namaza i drugih proizvoda, u velikoj mjeri opterećuje proizvođača. Također, preradom maslina nastaje velika količina čvrstog otpada u obliku komine masline. U takvom otpadu su najčešće zastupljeni organski spojevi, fenoli, lipidi, patogeni mikroorganizmi kao i organske kiseline fitotoksičnog djelovanja. Da bi se smanjio daljni negativni utjecaj takvog otpada na okoliš važno je otpad što bolje iskoristiti, čime se rješava problem njegova zbrinjavanja odlaganjem.[26] Komina masline vrijedna je biomasa iz koje se proizvodi pelet koji se potom može koristiti u visoko temperaturnim pećima kao

dodatak gorivu. U Hrvatskoj se proizvodi oko 30 000 tona maslina godišnje, pri čemu nastaje oko 12 000 tona svježe komine.[27] U ovome slučaju otpad postaje korisna sirovina. Energija iz komine masline može se dobiti biokemijski, tj. anaerobnom fermentacijom uz proizvodnju bioplina te termokemijski, odnosno sagorijevanjem u pećima za biomasu. Energetska vrijednost komine masline (20,7 MJ/kg) je približno jednaka onoj drveta (17 MJ/kg) i ugljena (23 MJ/kg), što nam ukazuje na kominu kao visoko vrijedni energent. To je posebice važno za smanjenje onečišćenja okoliša stakleničkim plinovima koji se oslobađaju izgaranjem fosilnih goriva.[27] Također, modifikacijom komine različitim fizikalnim i kemijskim metodama postižu se bolja adsorpcijska svojstva te kao takva modificirana komina masline koristi se u uklanjanju teških metala iz otpadnih voda.[28]

Koštice masline bogate su hemicelulozom, celulozom i ligninom zbog čega se sve češće koriste za proizvodnju biogoriva, kao obnovljivog izvora energije. Također sadrže masti, ulja, bjelančevine i vlakna u značajnim količinama. Primjerice, u košticama je razina bjelančevina viša nego u ostatku ploda masline, a upravo sadržaj bjelančevina doprinosi hranjivoj vrijednosti. Ulje sjemenki bogato je ukupnim višestruko nezasićenim kiselinama zbog visokog sadržaja linolne kiseline.[29] Tako se u prehrambenoj industriji često iz koštica masline dobiva jestivo ulje postupkom hladne i tople ekstrakcije. Obje ekstrakcije su podjednako učinkovite pri izdvajanju ulja iz maslinova tijesta, međutim topla ekstrakcija učinkovitija je pri izdvajanju ulja iz sjemenki.

Nadalje, životom uz more dostupni su morski plodovi koji se svakodnevno konzumiraju i prerađuju. Tako npr. hridinski ježinac (*lat. Paracentrotus Lividus*) na slici 1.5 je vrsta koja nastanjuje hridinasta i šljunkovita dna dubine do 30 metara obrasla algama i morskim cvjetnicama. Rasprostranjen je u svim morima svijeta pa ga se tako može naći i u Jadranskom moru. Obično se zadržava u pukotinama stijena gdje se pričvrsti uz pomoć zubića koji buše stijene.[30] Ova vrsta ježinca prilagodljiva je na različite uvjete temperature i hrane, iako se uglavnom hrani algama i suspendiranim česticama. Hridinski ježinac najčešće se koristi u gastronomiji na području Mediterana zbog njegovih ukusnih gonada, međutim nakon toga zaostaje velika količina ostataka (skelet i bodlje) koji predstavljaju otpad kojega je potrebno zbrinuti. Budući da i bodljikaši kao i ribe sadrže bjelančevine, njihovi ostaci se prerađuju i služe kao hrana domaćim životinjama, a samljeveni suhi skelet upotrebljava se za gnojivo.[31] Osim

navedenog, otpad nastao preradom morskih plodova koristi se i za proizvodnju bioplina, komposta, u farmaceutskoj industriji i dr.



Slika 1.5. Hridrinski ježinac (*lat*. *Paracentrotus Lividus*)[32]

U prehrambenoj industriji biljni nusproizvodi i otpadni materijali predstavljaju prirodne izvore za oporabu bioaktivnih spojeva kao funkcionalne hrane zbog blagotvornih učinaka njihovih komponenata na zdravlje ljudi. Tako su primjerice koštice višnje dobar izvor ulja, proteina i dijetalnih vlakana.[33]

Stoga je za potrebe ovoga rada sakupljen otpad i ostaci iz lokalnih pogona za preradu i proizvodnju hrane - koštice maslina, peleti komine masline te ostaci hridinskog ježinca[1] radi ispitivanja njihova sorpcijskog kapaciteta u uklanjanju teških metala iz onečišćenih voda. Također je napravljena hladna ekstrakcija ulja iz koštica maslina kako bi se procijenio utjecaj takve ekstrakcije na promjenu sorpcijskog kapaciteta koštica. Općenito, primjena otpada kao biosorbenta mogla bi osigurati obradu velikih količina otpadnih voda po prihvatljivoj cijeni. Također bi se ponovnom uporabom otpada smanjila izvorna količina otpada koja bi se inače zbrinula odlaganjem na odlagalište. U konačnici bi se time smanjio daljnji negativan utjecaj na okoliš, što je imperativ održivog razvoja.

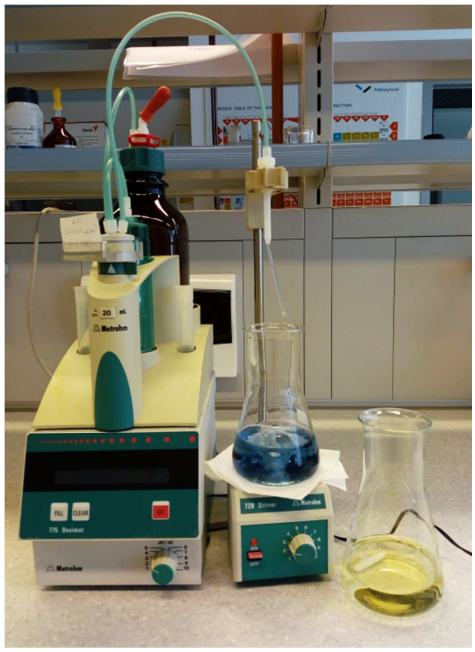
2. EKSPERIMENTALNI DIO

2.1. PRIPRAVA POČETNIH VODENIH OTOPINA OLOVA I CINKA

Pripravljeno je 5 L vodene otopine olova i 5 L vodene otopine cinka početnih koncentracija $c_o \approx 3$ mmol/L, otapanjem odgovarajuće mase soli $Pb(NO_3)_2$, odnosno $Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ u ultračistoj vodi.

2.1.1. Određivanje početne koncentracije olova u vodenoj otopini

Koncentracija olova u pripravljenoj vodenoj otopini određena je metodom kompleksometrijske titracije prema sljedećem postupku: 5 mL vodene otopine olova otpipetira se u Erlenmayerovu tikvicu te nadopuni do 100 mL s ultračistom vodom. Doda se 1 - 2 g kalijevog - natrijevog tartarat tetrahidrata ($C_2H_4KNaO_6 \cdot 4H_2O$). Nakon toga se provjeri pH vrijednost koja bi trebala biti oko 6,5. Potom se doda 3 - 4 kapi indikatora methylthymol plavo te se titrira na automatskom titratoru (slika 2.1) otopinom EDTA, koncentracije c(EDTA) = 0,005 mol/L, do promjene boje iz plave u žutu.



Slika 2.1. Promjena boje pri kompleksometrijskom određivanju olova

Koncentracija olova izračuna se prema jednadžbi:

$$c_o(\text{Pb}) = \frac{V(\text{EDTA}) \cdot c(\text{EDTA}) \cdot f(\text{EDTA})}{V_o} \cdot 1000 \qquad (2.1)$$

gdje je:

c_o(Pb) - početna koncentracija olova u vodenoj otopini, mmol/L

V(EDTA) - utrošak EDTA za titraciju uzorka vodene otopine olova, mL

c(EDTA) - koncentracija otopine EDTA, mol/L

f(EDTA) - faktor otopine EDTA

V_o - volumen uzorka vodene otopine olova, mL.

Primjer izračuna za olovo:

V_1(EDTA) = 3,056 mL

V_2(EDTA) = 3,056 mL

V_{sr}(EDTA) = 3,056 mL

c(EDTA) = 0,005 mol/L

f(EDTA)= 0,9448

V_o = 5 mL

$$c_o(\text{Pb}) = \frac{3,056\,\text{mL} \cdot 0,005\,\text{mol/L} \cdot 0,9448}{5\,\text{mL}} \cdot 1000$$

= 2,887 mmol/L.

2.1.2. Određivanje početne koncentracije cinka u vodenoj otopini

Koncentracija cinka u vodenoj otopini određena je kompleksometrijskom titracijom s EDTA prema sljedećem postupku: 1 mL vodene otopine cinka otpipetira se u Erlenmayerovu tikvicu te nadopuni do 100 mL s ultračistom vodom. Zatim se doda jedna kap svježe pripremljenog 1% $K_3Fe(CN)_6$, tri kapi indikatora 3,3 dimetilnaftidina, a potom 3 mL otopine NaAc. Provjeri se pH, koji mora biti od 5 do 6., a prema potrebi

se može korigirati dodatkom HCl, *c*(HCl) = 1 mol/L ili NaOH, *c*(NaOH) = 0,1 mol/L. Titrira se otopinom EDTA koncentracije *c*(EDTA) = 0,005 mol/L do gubitka ružičaste boje (slika 2.2).



Slika 2.2. Promjena boje pri kompleksometrijskom određivanju cinka

Koncentracija cinka izračunata je prema jednadžbi 2.1.

Primjer izračuna za cink:

V_1(EDTA) = 0,572 mL

V_2(EDTA) = 0,520 mL

V_{sr}(EDTA) = 0,546 mL

c(EDTA) = 0,005 mol/L

f(EDTA) = 0,9754

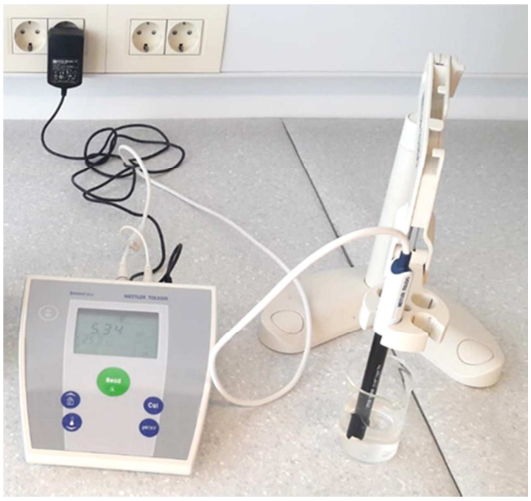
V_o = 1 mL

$$c_o(\mathrm{Zn}) = \frac{0,546\,\mathrm{mL} \cdot 0,005\,\mathrm{mol/L} \cdot 0,9754}{1\,\mathrm{mL}} \cdot 1000$$

= 2,663 mmol/L.

2.1.3. Određivanje početnih pH_o vrijednosti u pripravljenim vodenim otopinama olova i cinka

Osim određivanja početne koncentracije olova i cinka, u pripravljenim vodenim otopinama mjerena je i početna pH_o vrijednost pH - metrom prikazanim na slici 2.3.



Slika 2.3. pH - metar "Mettler Toledo"

2.2. PRIPREMA UZORAKA BIOSORBENATA

Uzorci koštica maslina, peleta komine masline te ostataka hridinskog ježinca (slika 2.4. a, b i c) prikupljeni su u lokalnim pogonima za proizvodnju i preradu hrane.[1]

a) b) c)



Slika 2.4. Uzorci biosorbenata prikupljeni u lokalnim pogonima za proizvodnju i preradu hrane: a) koštice maslina, b) peleti komine masline, c) ostaci hridinskog ježinca.[34]

Iako su peleti komine masline dobiveni aglomeriranjem, tj. peletiranjem komine i imaju primarnu ulogu kao biogorivo,[27] željeli smo ispitati i njihova sorpcijska svojstva prema olovu i cinku budući da su nam bili dostupni pri sakupljanju uzoraka.

Svi su uzorci u laboratoriju najprije nekoliko puta isprani u destiliranoj vodi radi uklanjanja nečistoća, a potom osušeni u sušioniku pri 40 °C do konstantne mase. Zatim su usitnjeni u kugličnom mlinu (slika 2.5) te prosijani na uređaju za prosijavanje (slika 2.6).



Slika 2.5. Kuglični mlin "Retsch RM 2000"



Slika 2.6. Uređaj za prosijavanje "Retsch AS200 basic"

Za daljnje je istraživanje od dobivenih frakcija odabrana veličina čestica 0,56 - 1,00 mm (slika 2.7. a, b i c).

a) b) c)



Slika 2.7. Usitnjeni uzorci biosorbenata veličine čestica 0,56 - 1,00 mm: a) koštice masline, b) pelet komine masline i c) ostaci hridinskog ježinca.[34]

2.2.1. Hladna ekstrakcija ulja iz koštica maslina

Iz otpadnih biljnih materijala pri proizvodnji i preradi hrane posljednjih se godina sve češće nastoje izdvojiti bioaktivne komponente. Tako se iz koštica maslina hladnom ili toplom (Soxhlet) ekstrakcijom izdvajaju ulja zbog sadržaja fenolnih spojeva i njihove biološke aktivnosti.[35] Posebice su zanimljiva njihova antioksidacijska svojstva, kako u prehrambenoj tako i u farmaceutskoj te kozmetičkoj industriji. U ovome je radu stoga napravljena hladna ekstrakcija ulja iz usitnjenih koštica maslina konvencionalnom metodom uz primjenu organskih otapala n-heksana i etanola, u svrhu ispitivanja utjecaja ekstrakcije na eventualne promjene sorpcijskog kapaciteta koštica. Heksan se inače široko koristi za ekstrakciju ulja zbog izvrsne sposobnosti otapanja, uskog područja vrelišta (63 - 69 °C) i dobre iskoristivosti ulja. Međutim, zbog štetnog djelovanja heksana na okoliš i zdravlje ljudi, razvijaju se ekološki prihvatljivije metode ekstrakcije kao i primjena tzv. zelenih otapala, primjerice etanola i terpena (d-limonen, p-cimen i α-pinen) koji se dobivaju iz biljnih ostataka u poljoprivrednoj proizvodnji.[36] Zato je u ovome radu za ekstrakciju ulja osim n-heksana korišten i etanol kao održiva alternativa za ekstrakciju ulja iz koštica.

Hladna ekstrakcija izvedena je miješanjem 20 g koštica sa 60 mL n-heksana, odnosno etanola, na magnetskoj miješalici u trajanju od 2 h pri sobnoj temperaturi (slika 2.8).



Slika 2.8. Izvedba ekstrakcije ulja iz usitnjenih koštica masline n-heksanom i etanolom

Nakon provedene prve faze ekstrakcije, otapalo se od koštica odvojilo vakuum filtracijom te se postupak ekstrakcije ponovio s novim obrokom n-heksana, odnosno etanola u još dva navrata, najprije u trajanju od 2 h, a potom još 1 h. U konačnici je višak oba otapala isparen u sušioniku, a suhe koštice su se pohranile u eksikator.

2.3. KINETIKA SORPCIJE OLOVA I CINKA NA RAZLIČITIM BIOSORBENTIMA

Kinetika sorpcije olova i cinka iz vodenih otopina provedena je na 5 različitih biosorbenata: košticama masline (KM), košticama masline nakon ekstrakcije ulja n-heksanom (KM-H), košticama masline nakon ekstrakcije ulja etanolom (KM-E), peletu komine masline te na ostacima hridinskog ježinca. Eksperimenti su provedeni pri sobnoj temperaturi miješanjem po 0,5 g svakog biosorbenta s 50 mL pripravljene vodene otopine olova ili vodene otopine cinka na laboratorijskoj tresilici (slika 2.9) pri brzini vrtnje od 250 o/min.



Slika 2.9. Laboratorijska tresilica ”HeidolphUnimax 1010”

U točno određenim vremenskim intervalima (t = 1 h, 2 h, 3 h, 4 h, 5 h, 7 h, 22 h i 24 h) sorpcija je prekinuta te je izmjerena pH_t vrijednost suspenzija pomoću pH - metra prikazanog na slici 2.3. Suspenzije su potom filtrirane, a u dobivenim filtratima određena je zaostala koncentracija (c_t) olova, odnosno cinka kompleksometrijskom titracijom prema ranije opisanim postupcima.

3. REZULTATI

3.1. REZULTATI KINETIKE SORPCIJE OLOVA I CINKA NA RAZLIČITIM BISORBENTIMA

Kinetika sorpcije olova i cinka na različitim biosorbentima praćena je određivanjem pH_t vrijednosti u suspenzijama te koncentracija olova i cinka (c_t) u dobivenim filtratima u točno definiranim vremenskim intervalima tijekom 24 h. Rezultati kinetike sorpcije olova iz vodenih otopina na različitim biosorbentima prikazani su u tablicama 3.1 - 3.5, a rezultati kinetike sorpcije cinka u tablicama 3.6 - 3.10.

3.1.1. Rezultati kinetike sorpcije olova na različitim biosorbentima

U tablicama 3.1 do 3.5 prikazani su eksperimentalni rezultati određivanja koncentracije olova u filtratima i pH_t vrijednosti u suspenzijama tijekom sorpcije.

Tablica 3.1. Eksperimentalni rezultati sorpcije olova na uzorku koštica maslina (KM) u vremenskim intervalima tijekom 24 h

t, h	*V*(EDTA), mL			c_t(Pb), mmol/L	pH_t
	V_1	V_2	V_{sr}		
0	3,056	3,056	3,056	2,887	4,98
1	2,572	2,598	2,585	2,442	4,08
2	2,518	2,516	2,517	2,378	4,08
3	2,510	2,484	2,497	2,359	4,10
4	2,476	2,452	2,464	2,328	4,15
5	2,462	2,438	2,450	2,315	4,23
7	2,424	2,412	2,418	2,284	4,36
22	2,406	2,420	2,413	2,280	4,08
24	2,402	2,412	2,407	2,274	4,00

Tablica 3.2. Eksperimentalni rezultati sorpcije olova na uzorku koštica masline KM-H u vremenskim intervalima tijekom 24 h

t, h	V(EDTA), mL			c_t(Pb), mmol/L	pH_t
	V_1	V_2	V_{sr}		
0	3,056	3,056	3,056	2,887	4,98
1	2,618	2,728	2,673	2,525	4,41
2	2,700	2,612	2,656	2,509	4,42
3	2,610	2,628	2,619	2,474	4,34
4	2,546	2,580	2,563	2,421	4,34
5	2,546	2,524	2,535	2,395	4,36
7	2,480	2,432	2,456	2,320	4,26
22	2,320	2,348	2,334	2,205	4,18
24	2,300	2,328	2,314	2,186	4,13

Tablica 3.3. Eksperimentalni rezultati sorpcije olova na uzorku koštica masline KM-E u vremenskim intervalima tijekom 24 h

t, h	V(EDTA), mL			c_t(Pb), mmol/L	pH_t
	V_1	V_2	V_{sr}		
0	3,056	3,056	3,056	2,887	4,98
1	2,692	2,670	2,681	2,533	4,42
2	2,644	2,644	2,644	2,498	4,50
3	2,642	2,572	2,607	2,463	4,38
4	2,516	2,564	2,540	2,398	4,30
5	2,514	2,524	2,519	2,380	4,37
7	2,484	2,472	2,478	2,341	4,36
22	2,398	2,410	2,404	2,271	4,19
24	2,320	2,424	2,372	2,241	4,17

Tablica 3.4. Eksperimentalni rezultati sorpcije olova na uzorku peleta komine masline u vremenskim intervalima tijekom 24 h

t, h	*V*(EDTA), mL			c_t(Pb), mmol/L	pH_t
	V_1	V_2	V_{sr}		
0	3,056	3,056	3,056	2,887	4,93
1	2,686	2,682	2,684	2,618	4,55
2	2,666	2,736	2,701	2,635	4,56
3	2,680	2,710	2,695	2,629	4,61
4	2,666	2,684	2,675	2,609	4,55
5	2,716	2,684	2,700	2,634	4,62
7	2,580	2,552	2,566	2,503	4,45
22	2,576	2,554	2,565	2,502	4,300
24	2,614	2,600	2,607	2,543	4,26

Tablica 3.5. Eksperimentalni rezultati sorpcije olova na ostacima hridinskog ježinca u vremenskim intervalima tijekom 24 h

t, h	*V*(EDTA), mL			c_t(Pb), mmol/L	pH_t
	V_1	V_2	V_{sr}		
0	3,056	3,056	3,056	2,887	4,93
1	2,544	2,578	2,561	2,498	5,03
2	2,348	2,372	2,360	2,302	4,86
3	2,390	2,432	2,411	2,352	4,89
4	2,404	2,446	2,425	2,365	4,71
5	2,492	2,406	2,449	2,389	4,71
7	2,430	2,430	2,430	2,370	4,84
22	2,400	2,464	2,432	2,372	4,77
24	2,440	2,482	2,461	2,400	4,78

3.1.2. Rezultati kinetike sorpcije cinka na različitim biosorbentima

U tablicama 3.6 do 3.10 prikazani su eksperimentalni rezultati određivanja koncentracije cinka u filtratima i pH_t vrijednosti u suspenzijama tijekom sorpcije.

Tablica 3.6. Eksperimentalni rezultati sorpcije cinka na uzorku koštica masline KM u vremenskim intervalima tijekom 24 h

t, h	*V*(EDTA), mL			c_t(Zn), mmol/L	pH_t
	V_1	V_2	V_{sr}		
0	0,572	0,520	0,546	2,663	5,56
1	0,404	0,426	0,415	2,024	4,95
2	0,388	0,382	0,385	1,878	4,95
3	0,414	0,334	0,374	1,824	4,94
4	0,322	0,394	0,358	1,746	5,04
5	0,372	0,414	0,393	1,917	4,92
7	0,372	0,438	0,405	1,975	4,92
22	0,432	0,404	0,418	2,039	4,83
24	0,414	0,414	0,414	2,019	4,82

Tablica 3.7. Eksperimentalni rezultati sorpcije cinka na uzorku koštica masline KM-H u vremenskim intervalima tijekom 24 h

t, h	*V*(EDTA), mL			c_t(Zn), mmol/L	pH_t
	V_1	V_2	V_{sr}		
0	0,572	0,520	0,546	2,663	5,56
1	0,450	0,406	0,428	2,087	4,84
2	0,398	0,424	0,411	2,004	4,89
3	0,416	0,380	0,398	1,941	4,92
4	0,402	0,356	0,379	1,848	4,90
5	0,416	0,418	0,417	2,034	4,84
7	0,420	0,426	0,423	2,063	4,75
22	0,402	0,372	0,387	1,887	4,82
24	0,412	0,384	0,398	1,941	4,78

Tablica 3.8. Eksperimentalni rezultati sorpcije cinka na uzorku koštica masline KM-E u vremenskim intervalima tijekom 24 h

t, h	*V*(EDTA), mL			c_t(Zn), mmol/L	pH_t
	V_1	V_2	V_{sr}		
0	0,572	0,520	0,546	2,663	5,56
1	0,380	0,360	0,370	1,804	5,03
2	0,386	0,352	0,369	1,800	4,97
3	0,410	0,330	0,370	1,804	4,95
4	0,394	0,378	0,386	1,883	4,94
5	0,410	0,394	0,402	1,961	4,91
7	0,400	0,378	0,389	1,897	4,88
22	0,404	0,386	0,395	1,926	4,84
24	0,386	0,392	0,389	1,897	4,82

Tablica 3.9. Eksperimentalni rezultati sorpcije cinka na uzorku peleta komine masline u vremenskim intervalima tijekom 24 h

t, h	*V*(EDTA), mL			c_t(Zn), mmol/L	pH_t
	V_1	V_2	V_{sr}		
0	0,572	0,520	0,546	2,663	5,56
1	0,546	0,534	0,540	2,634	5,28
2	0,468	0,520	0,494	2,409	5,18
3	0,460	0,432	0,446	2,175	5,12
4	0,420	0,418	0,419	2,043	5,02
5	0,450	0,450	0,450	2,195	5,00
7	0,472	0,434	0,453	2,209	5,07
22	0,476	0,406	0,441	2,151	4,97
24	0,410	0,466	0,438	2,136	4,94

Tablica 3.10. Eksperimentalni rezultati sorpcije cinka na ostacima hridinskog ježinca u vremenskim intervalima tijekom 24 h

t, h	V(EDTA), mL			c_t(Zn), mmol/L	pH_t
	V_1	V_2	V_{sr}		
0	0,572	0,520	0,546	2,663	5,85
1	0,358	0,354	0,356	1,736	5,93
2	0,366	0,332	0,349	1,702	5,97
3	0,350	0,361	0,355	1,734	5,99
4	0,336	0,336	0,336	1,639	6,03
5	0,332	0,294	0,313	1,527	6,01
7	0,286	0,314	0,300	1,463	6,01
22	0,340	0,300	0,320	1,561	5,99
24	0,334	0,328	0,331	1,614	5,88

4. RASPRAVA

4.1. ANALIZA REZULTATA KINETIKE SORPCIJE OLOVA I CINKA NA RAZLIČITIM BIOSORBENTIMA

Količina vezanog olova i količina vezanog cinka po jedinici mase svakog biosorbenta te učinkovitost sorpcije, izračunate su prema sljedećim jednadžbama:[22]

$$q_t = (c_o - c_t) \cdot \frac{V}{m} \tag{4.1}$$

$$\alpha_t = \frac{(c_o - c_t)}{c_o} \cdot 100 \tag{4.2}$$

gdje je:

q_t - količina olova, odnosno cinka vezana na biosorbentu u vremenu t, mmol/g

c_o - početna koncentracija olova, odnosno cinka, mmol/L

c_t - koncentracija olova, odnosno cinka u vremenu t, mmol/L

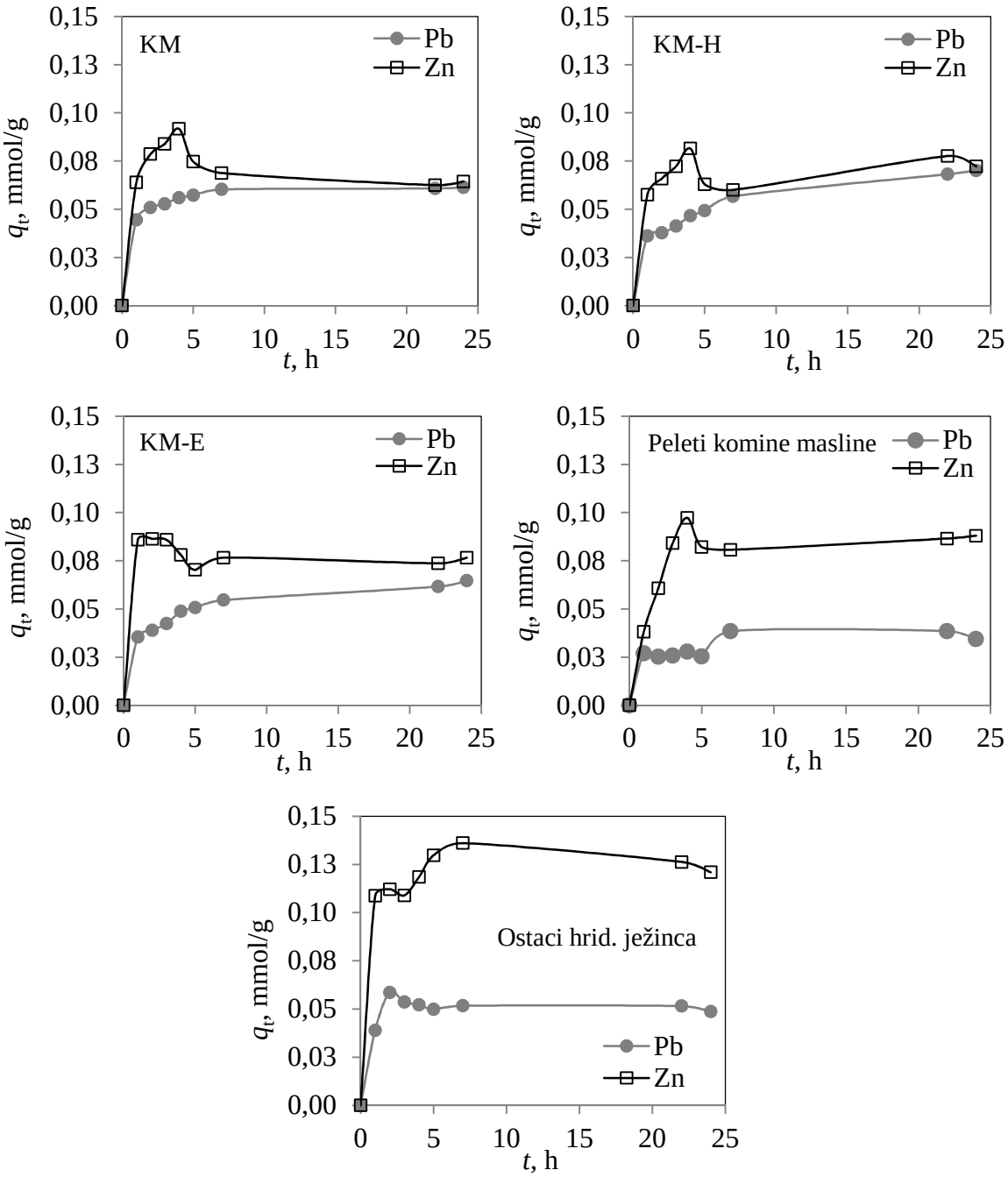
V - volumen otopine, L

m - masa biosorbenta, g

a_t - učinkovitost sorpcije, %.

Izračunate vrijednosti količine olova i cinka vezanih po jedinici mase biosorbenta q_t, kao i učinkovitost sorpcije α_t, dani su u tablicama 4.1 i 4.2 te na slikama 4.1 - 4.5. Na slici 4.1 prikazana je vremenska ovisnost količine sorbiranog olova i cinka na 5 različitih biosorbenata. Svi ispitani biosorbenti tijekom vremena pokazuju veći kapacitet sorpcije prema cinku nego prema olovu, iako se kod pojedinih biosorbenata, primjerice kod KM, KM-H i KM-E kapacitet prema oba iona gotovo izjednačava nakon 22 - 24 h kontakta biosorbent-vodena otopina. Također, može se uočiti porast vrijednosti količine sorbiranog olova i cinka s porastom vremena kontakta, iako postoje određena odstupanja kod pojedinih biosorbenata. Primjerice, pri sorpciji olova na košticama masline KM, KM-H i KM-E, količina sorbiranog olova kontinuirano raste i najveća je nakon 24 h kontakta, dok su u slučaju sorpcije na peletu komine masline i na ostacima hridinskog ježinca prisutne oscilacije u količini sorbiranog olova tijekom vremena. Količina sorbiranog cinka oscilira tijekom vremena za sve ispitane biosorbente. Takve oscilacije najvjerojatnije su posljedica simultanih procesa

sorpcije/desorpcije olova i cinka, što se može pripisati strukturi i sastavu pojedinih biosorbenata. Efekt sorpcije/desorpcije izraženiji je za cink nego za olovo. Bolje razumijevanje ovakvih promjena dala bi analiza morfologije površine čestica biosorbenata prije i nakon sorpcije kao i elementarni sastav na površini, što se provodi pretražnom elektronskom mikroskopijom te energijsko-disperzivnom spektrometrijom.



Slika 4.1. Vremenska ovisnost količine sorbiranog olova i cinka na različitim biosorbentima

Tablica 4.1. Rezultati količine vezanog olova po jedinici mase biosorbenata, q_t te učinkovitost vezivanja, α_t, u vremenskim intervalima tijekom 24 h

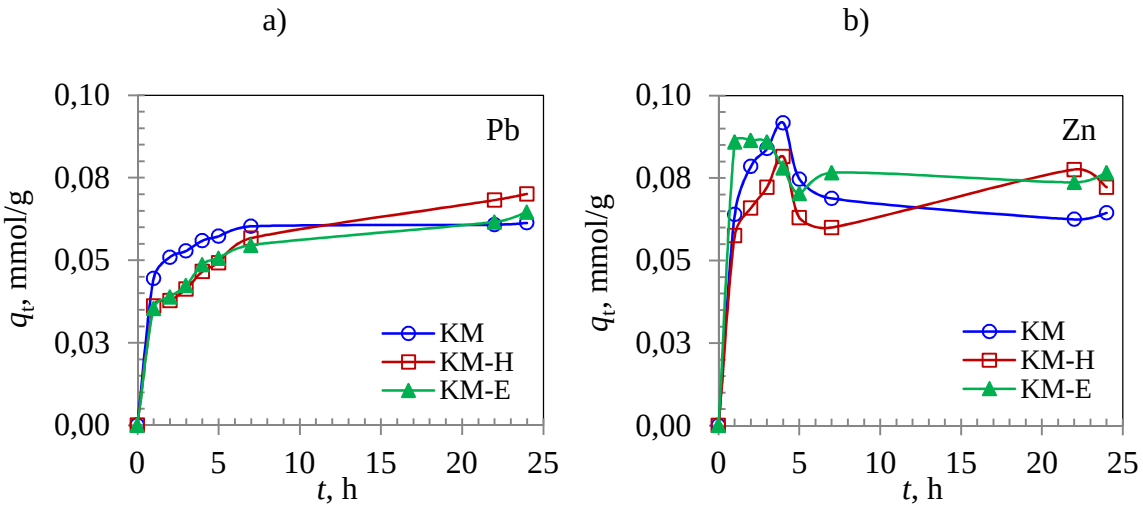
	Vrsta biosorbenta									
	KM		KM-H		KM-E		Pelet komine masline		Ostaci hridinskog ježinca	
t, h	q_t mmol/g	α_t %	q_t mmol/g	α_t %	q_t mmol/g	α_t %	q_t mmol/g	α_t %	q_t mmol/g	α_t %
1	0,044	15,4	0,036	12,5	0,035	12,3	0,027	9,3	0,039	13,5
2	0,051	17,6	0,038	13,1	0,039	13,5	0,025	8,7	0,059	20,3
3	0,053	18,3	0,041	14,3	0,042	14,7	0,026	8,9	0,054	18,5
4	0,056	19,4	0,047	16,1	0,049	16,9	0,028	9,6	0,052	18,1
5	0,057	19,8	0,049	17,0	0,051	17,6	0,025	8,8	0,050	17,3
7	0,060	20,9	0,057	19,6	0,055	18,9	0,038	13,3	0,052	17,9
22	0,061	21,0	0,068	23,6	0,062	21,4	0,039	13,3	0,051	17,8
24	0,061	21,2	0,070	24,3	0,065	22,4	0,034	11,9	0,049	16,9

Tablica 4.2. Rezultati količine vezanog cinka po jedinici mase biosorbenata, q_t te učinkovitost vezivanja, α_t, u vremenskim intervalima tijekom 24 h

	Vrsta biosorbenta									
	KM		KM-H		KM-E		Pelet komine masline		Ostaci hridinskog ježinca	
t, h	q_t mmol/g	α_t %	q_t mmol/g	α_t %	q_t mmol/g	α_t %	q_t mmol/g	α_t %	q_t mmol/g	α_t %
1	0,064	24,0	0,058	21,6	0,086	32,2	0,038	12,7	0,109	42,4
2	0,079	29,5	0,066	24,7	0,086	32,4	0,061	20,0	0,112	43,6
3	0,084	31,5	0,072	27,1	0,086	32,2	0,084	27,9	0,109	42,5
4	0,092	34,4	0,081	30,6	0,078	29,3	0,097	32,2	0,118	45,7
5	0,075	28,0	0,063	23,6	0,070	26,4	0,082	27,2	0,130	49,4
7	0,069	25,8	0,060	22,5	0,077	28,8	0,081	26,7	0,136	51,5
22	0,062	23,4	0,078	29,1	0,074	27,7	0,087	28,7	0,126	48,3
24	0,064	24,2	0,072	27,1	0,077	28,8	0,088	29,2	0,121	46,5

Nadalje, iz prikazanih krivulja na slici 4.1 nakon otprilike 7 h kontakta biosorbent-vodena otopina olova, odnosno cinka gotovo da nema promjene u količini sorbiranog olova i cinka te je postignuta ravnoteža. Također se mogu uočiti dva stupnja kinetike sorpcije. Početni, brži stupanj je prisutan u prvih ≈ 5 h kontakta biosorbent-vodena otopina, s naglim porastom količine sorbiranog olova i cinka. To se može pripisati postojanju većeg broja slobodnih dostupnih aktivnih mjesta na površini biosorbenata zbog čega je proces sorpcije brz. Drugi sporiji stupanj sorpcije javlja se s postupnim zasićivanjem aktivnih mjesta, zbog čega se količina sorbiranog olova i cinka gotovo ne mijenja.

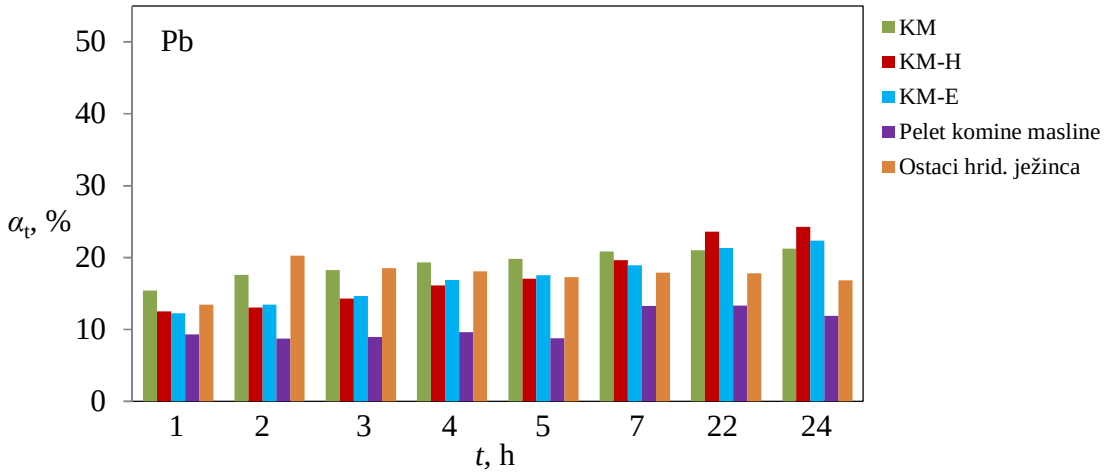
Na slici 4.2 prikazan je utjecaj hladne ekstrakcije ulja iz koštica masline na sorpcijska svojstva koštica prema olovu (slika 4.2 a) i cinku (slika 4.2 b).



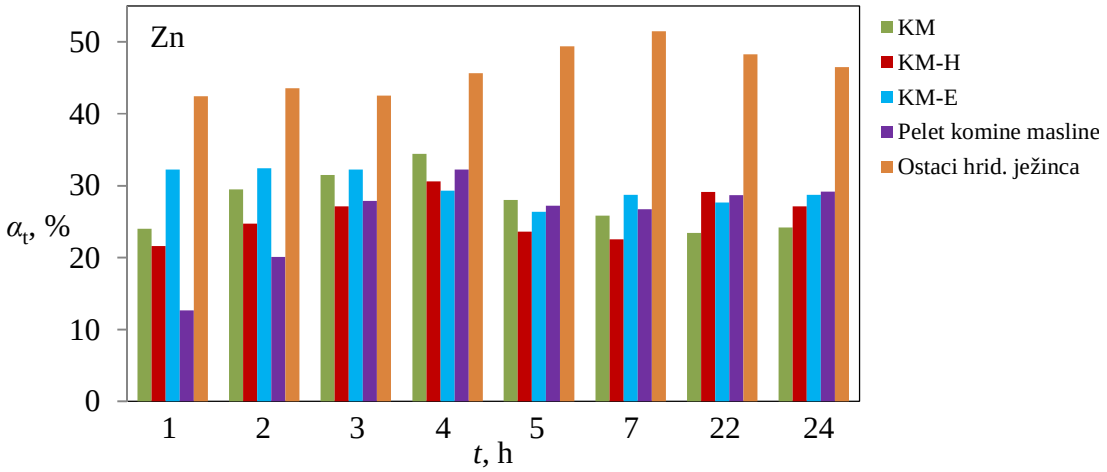
Slika 4.2. Utjecaj postupka hladne ekstrakcije ulja iz koštica maslina na sorpcijska svojstva prema a) olovu i b) cinku

Dobiveni rezultati na slici 4.2 ukazuju da je ekstrakcija ulja hladnim postupkom imala neznatan utjecaj na sorpcijska svojstva koštica. To znači da se otpadne koštice nakon izdvajanja ulja hladnom ekstrakcijom mogu koristiti kao biosorbent u pročišćavanju voda onečišćenih olovom i cinkom. Koštice masline su pokazale bolja sorpcijska svojstva prema cinku nego prema olovu, iako je pri sorpciji olova ravnoteža postignuta nakon otprilike 7 h za sva tri biosorbenta (slika 4.2 a), dok je pri uklanjanju cinka, zbog izraženije sorpcije/desorpcije, ravnoteža uspostavljena tek nakon ≈ 20 h (slika 4.2 b).

Ako promotrimo rezultate sorpcije olova i cinka u vremenskim intervalima tijekom 24 h (tablice 4.1 i 4.2 te slike 4.3 i 4.4), može se primijetiti da se kod nekih biosorbenata bolja učinkovitost sorpcije postiže pri kraćem vremenu kontakta.



Slika 4.3. Učinkovitost sorpcije olova na različitim biosorbentima u ovisnosti o vremenu



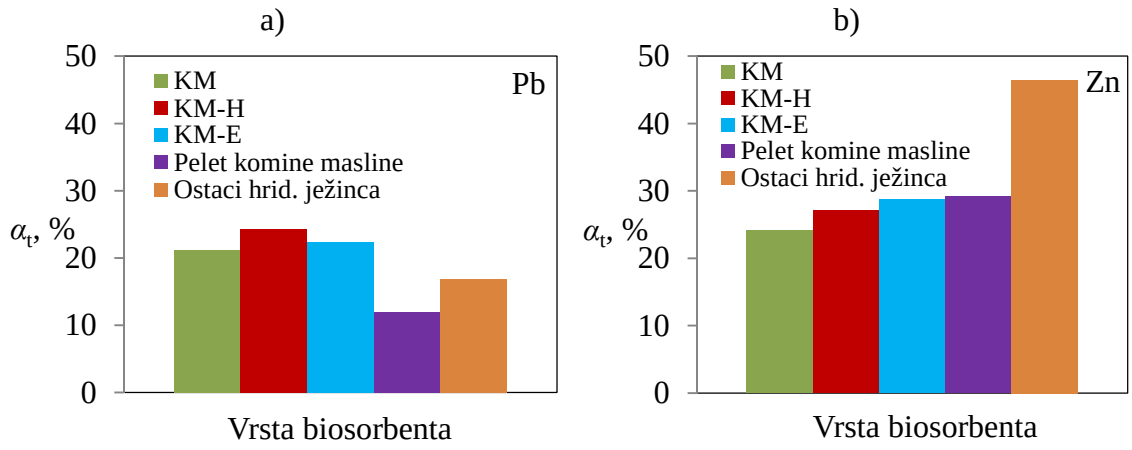
Slika 4.4. Učinkovitost sorpcije cinka na različitim biosorbentima u ovisnosti o vremenu

Tako je primjerice olovo na peletu komine masline (slika 4.3) sorbirano s učinkovitošću 8,7 - 13,3%, s tim da je najveća učinkovitost postignuta nakon 7 h kontakta biosorbent-vodena otopina olova. Na ostacima hridinskog ježinca učinkovitost

sorpcije olova je u rasponu 13,5 - 20,3%, a najveća je postignuta nakon 2 h kontakta. Na KM, KM-E i KM-H učinkovitost sorpcije olova je kontinuirano rasla do 24 h kontakta kada je iznosila oko 20%.

Što se tiče sorpcije cinka (slika 4.4) učinkovitost je bila u rasponu 23,4 - 34,4% za KM, 22,5 - 30,6% za KM-H i 12,7 - 32,2% za pelet komine masline, s najvećom vrijednošću nakon 4 h kontakta. Za KM-E je bila u rasponu 26,4 - 32,4%, s najvećom vrijednošću već nakon 1 - 2 h, dok je na ostacima hridinskog ježinca cink sorbiran čak 42,4 - 51,5%, s najboljoj učinkovitošću nakon 7 h kontakta. Razlog povećanja i smanjenja učinkovitosti tijekom vremena, koja je izraženija za cink nego za olovo, uz već spomenutu sorpciju/desorpciju cinka kao posljedicu strukture i sastava materijala, također je i afinitet cinka prema biosorbentima.

Učinkovitost sorpcije olova i cinka kao i kapacitet sorpcije nakon 24 h kontakta biosorbent-vodena otopina olova, odnosno cinka prikazani su na slici 4.5 a i b te u tablici 4.3.



Slika 4.5. Usporedba učinkovitosti sorpcije različitih biosorbenata za: a) olovo i b) cink nakon 24 h kontakta biosorbent-vodena otopina olova, odnosno cinka

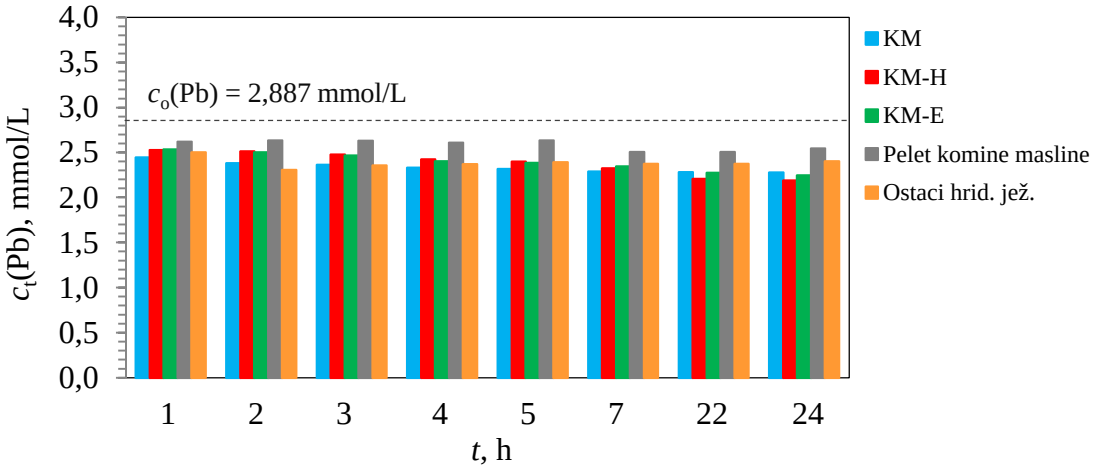
Prema slici 4.5 a i b, nakon 24 h kontakta vodene otopine olova, odnosno cinka s ispitanim biosorbentima, olovo najučinkovitije (24,3%) sorbiraju koštice masline nakon ekstrakcije ulja s n-heksanom (KM-H), dok su ostaci hridinskog ježinca najučinkovitiji biosorbent za sorpciju cinka (46,5%). Također se iz prikazanih rezultata na slici 4.5 a i b te u tablici 4.3 može uočiti da nakon 24 h kontakta svi biosorbenti učinkovitije sorbiraju cink nego olovo.

Tablica 4.3. Vrijednosti kapaciteta sorpcije različitih biosorbenata za t = 24 h kontakta biosorbent-vodena otopina olova, odnosno cinka

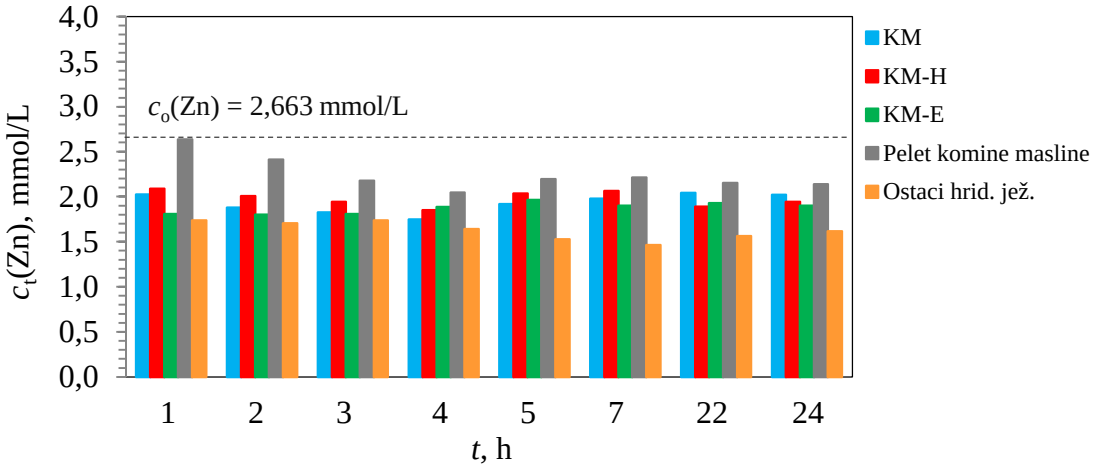
Vrsta biosorbenta	q_t mmol/g	
	Olovo	Cink
KM	0,061	0,064
KM-H	0,070	0,072
KM-E	0,065	0,077
Pelet komine masline	0,034	0,088
Ostaci hridinskog ježinca	0,049	0,121

Kako se koncentracija olova i cinka u suspenzijama mijenjala tijekom vremena u odnosu na njihovu početnu koncentraciju, može se najbolje vidjeti na slikama 4.6 i 4.7. Prema dobivenim rezultatima, koncentracije oba metala osciliraju tijekom vremena čemu je najvjerojatnije razlog već spomenuta sorpcija/desorpcija, tj. otpuštanje metala natrag u otopinu. Međutim, ono najvažnije je da je unatoč tome, koncentracija i olova i cinka u svim vremenskim intervalima manja od njihove početne koncentracije. To znači da uvijek određena količina i olova i cinka ostaje zadržana, tj. vezana na biosorbentima.

Dobiveni rezultati od velike su važnosti jer mogu pridonijeti određivanju optimalnijeg vremena kontakta između vodene otopine i pojedinog biosorbenta, s ciljem postizanja najboljeg uklanjanja olova, odnosno cinka, u što kraćem vremenu, što bi u konačnici obradu vode učinilo bržom i ekonomski isplativijom.



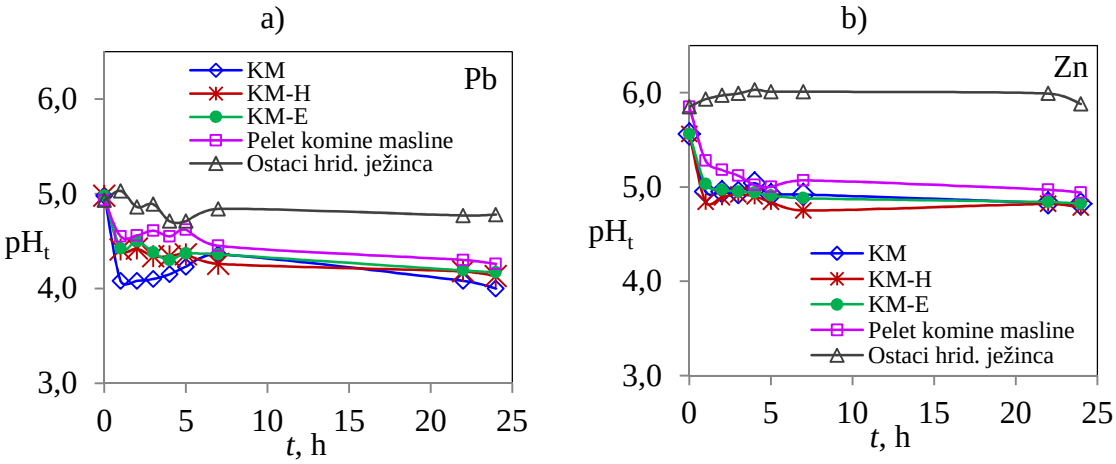
Slika 4.6. Promjena koncentracije olova u vremenskim intervalima tijekom 24 h



Slika 4.7. Promjena koncentracije cinka u vremenskim intervalima tijekom 24 h

Tijekom sorpcije olova i cinka vremenski je također mjerena i pH_t vrijednost u suspenzijama (slika 4.8), što je vrlo bitno kako bi se ustanovilo je li moglo, osim sorpcijom, doći do smanjenja koncentracije olova i cinka taloženjem u obliku njihovih hidroksida $Pb(OH)_2$, odnosno $Zn(OH)_2$.

Prema rezultatima na slici 4.8, vrijednosti pH_t u suspenzijama za oba metala nalaze se u blago kiselom području u kojem nije moglo doći do njihova taloženja, jer prema literaturi, taloženje olova, odnosno cinka započinje pri $\approx pH \geq 6{,}00$.[37]



Slika 4.8. Promjena pH_t vrijednosti u vremenu pri sorpciji: a) olova i b) cinka na različitim biosorbentima

Najveći porast pH_t izmjeren je u slučaju ostataka hridinskog ježinca tijekom sorpcije cinka i iznosio je 6,01 te bi se moglo zaključiti da nije moglo doći do taloženja cinka u obliku hidroksida. Međutim, moguće je izračunati pH vrijednost (pH_{tal}) pri kojoj započinje taloženje olova i cinka za dane početne koncentracije, pomoću sljedeće jednadžbe:[38]

$$pH_{tal} = 14 - \log\sqrt{\frac{c_o(Me)}{K_{pt}}} \qquad (4.3)$$

gdje je:

pH_{tal} - pH vrijednost pri kojoj počinje taloženje metala

c_o(Me) - početna koncentracija metala, mol/L

K_{pt} - konstanta produkta topljivosti hidroksida.

Uz poznate vrijednosti konstanti produkta topljivosti,[39] $K_{pt}[Pb(OH)_2] = 4 \cdot 10^{-15}$ i $K_{pt}[(Zn(OH)_2] = 5 \cdot 10^{-17}$ te početnih koncentracija olova i cinka, izračunate vrijednosti pH_{tal} za olovo od 8,08 te za cink od 7,14 ukazuju da tijekom njihova uklanjanja na biosobentima za dane eksperimentalne uvjete nije došlo do taloženja i smanjenje njihove koncentracije se isključivo može pripisati sorpciji.

Temeljem svih dobivenih rezultata, korištenje otpada i ostataka od prerade i proizvodnje hrane kao biosorbenata mogla bi osigurati ekološki i ekonomski

prihvatljivu obradu voda onečišćenih teškim metalima. Također bi se uporabom otpada smanjila njegova izvorna količina koja bi mogla neiskorištena završiti na odlagalištu. Međutim, pri ovome se ne smije zanemariti činjenica da nakon obrade vode zaostaju biosorbenti zasićeni teškim metalima olovom i cinkom te je nužno razmotriti adekvatno zbrinjavanje ili odlaganje takvog otpada i time izbjeći negativan utjecaj na okoliš. Najčešće se ovakav otpad zbrinjava stabilizacijom/solidifikacijom u građevne materijale te termičkom obradom (spaljivanjem). Stabilizacija/solidifikacija je fizikalno-kemijski postupak kojim se opasan otpad miješa sa sredstvom za stabilizaciju, tj. vezivom (cementi, različite vrste pucolana, vapno, itd.). Cilj stabilizacije/solidifikacije je promijeniti kemijska i fizikalna svojstva otpadnih materijala na način da budu manje toksični i manje mobilni. Postupkom spaljivanja smanjuje se volumen otpada, a ujedno se može proizvesti energija. Međutim, pri spaljivanju zaostaju pepeo i dimni plinovi, o kojima se mora voditi računa zbog smanjenja onečišćenja okoliša. Pepeo se stoga najčešće koristi u proizvodnji građevnih materijala, primjerice pri izgradnji prometnica, u industriji cementa te u proizvodnji agregata, a dimne je plinove potrebno pročistiti prije ispuštanja u atmosferu.[40-45]

5. ZAKLJUČAK

Na osnovu ispitivanja kinetike sorpcije olova i cinka iz vodenih otopina na 5 različitih biosorbenata - košticama maslina (KM), košticama maslina nakon ekstrakcije ulja n-heksanom (KM-H), košticama maslina nakon ekstrakcije ulja etanolom (KM-E), peletu komine masline te ostacima hridinskog ježinca, može se zaključiti sljedeće:

1. Svi ispitani biosorbenti tijekom vremena pokazuju veći kapacitet sorpcije prema cinku nego prema olovu, iako je kod pojedinih biosorbenata (KM, KM-H i KM-E) kapacitet prema oba iona gotovo jednak nakon 22 - 24 h kontakta biosorbent-vodena otopina.

2. Količine sorbiranog olova, a posebice cinka osciliraju tijekom vremena najvjerojatnije uslijed simultanih procesa sorpcije/desorpcije, koji se mogu pripisati strukturi i sastavu pojedinih biosorbenata kao i afinitetu olova i cinka prema biosorbentima. Efekt sorpcije/desorpcije izraženiji je za cink nego za olovo.

3. Olovo je najbolje sorbirano na košticama masline KM-H (24,3%) nakon 24 h kontakta biosorbent-vodena otopina, a najlošije na peletu komine masline s maksimalnom učinkovitošću od svega 13,3%. Cink je najbolje sorbiran na ostacima hridinskog ježinca s učinkovitošću 42,4 - 51,5%, koja je najveća nakon 7 h kontakta. Na ostalim biosorbentima cink je sorbiran s učinkovitošću $\geq$ 30% i to do 4 h vremena kontakta.

4. Kod nekih je biosorbenata bolja učinkovitost sorpcije postignuta pri kraćem vremenu kontakta od 1 h do maksimalno 7 h. Ovo saznanje može pridonijeti određivanju najoptimalnijeg vremena kontakta između vodene otopine i pojedinog biosorbenta, s ciljem postizanja najboljeg uklanjanja olova i cinka, što bi u konačnici obradu vode učinilo ekonomski isplativijom.

5. Ekstrakcija ulja iz koštica masline hladnim postupkom imala je neznatan utjecaj na sorpcijska svojstva koštica, što znači da se one i nakon izdvajanja ulja mogu koristiti u pročišćavanju voda onečišćenih olovom i cinkom.

6. Pri sorpciji olova i cinka na biosorbente uočljiva su dva stupnja kinetike sorpcije. Početni, brži stupanj prisutan je u prvih ≈ 5 h kontakta biosorbent-vodena otopina, s naglim porastom količine sorbiranog olova i cinka, što se pripisuje postojanju većeg broja slobodnih dostupnih aktivnih mjesta na površini biosorbenata. Drugi sporiji stupanj sorpcije javlja se s postupnim zasićivanjem aktivnih mjesta, zbog čega se količina sorbiranog olova i cinka gotovo ne mijenja.

7. Vrijednosti pH_t u suspenzijama tijekom sorpcije nalaze se u blago kiselom području. Izračunate pH_{tal} vrijednosti ukazuju da je sorpcija jedini mehanizam vezivanja olova i cinka na biosorbentima.

7. Temeljem dobivenih rezultata primjena otpada i ostataka od prerade i proizvodnje hrane kao biosorbenata mogla bi osigurati ekološki i ekonomski prihvatljivu obradu voda onečišćenih teškim metalima. Također bi se uporabom otpada smanjila njegova izvorna količina koja bi mogla neiskorištena završiti na odlagalištu.

6. LITERATURA

1. *M. Lj. Čikeš*, Čvrsti otpad iz proizvodnje i prerade hrane kao potencijalni biosorbent za obradu voda onečišćenih olovom i cinkom, Diplomski rad, Kemijsko-tehnološki fakultet, Sveučilište u Splitu, 2020.

2. *D. Mitić*, Uklanjanje teških metala iz vode biosorbentom na bazi Lagenaria vulgaris, Doktorski rad, Sveučilište u Nišu, Prirodoslovno - matematički fakultet u Nišu, 2012.

3. URL:http://ekospark.com/info/08_voda/zagadjenje_otpadne_vode/zagadjenje_ otpadne_vode.html. (03.09.2020.)

4. Pravilnik o graničnim vrijednostima emisija otpadnih voda (NN 153/09, 63/11, 130/11, 56/13, 26/2020).

5. Pravilnik o parametrima sukladnosti, metodama analize, monitoringu i planovima sigurnosti vode za ljudsku potrošnju te načinu vođenja registra pravnih osoba koje obavljaju djelatnost javne vodoopskrbe (NN 56/13, 64/15, 125/17).

6. Zakon o vodi za ljudsku potrošnju (NN 56/13, 64/15, 104/17, 115/18, 16/20).

7. URL:https://www.hdki.hr/images/50012542/Reaktor_ideja_3_4_2019.pdf. (03.09.2020.)

8. *O. B. Akpor, G. O. Ohiobor, T. D. Olaolu*, Heavy Metal Pollutants in Wastewater Effluents, J. Biosci. Bioeng. **2** (2014) 37-43, doi: 10.11648/j.abb.20140204.11.

9. *D. Lakherwal*, Adsorption of Heavy Metals, Int. J. Environ. Sci. Dev. **4** (2014) 41–48.

10. *I. Filipović, S. Lipanović*, Opća i anorganska kemija I i II, Školska knjiga, Zagreb, 1995, str. 618 1146.

11. *K. Appenroth*, What are “heavy metals” in Plant Sciences? Acta Physiol Plant. **32** (2010) 615 - 619, doi: https://doi.org/10.1007/s11738-009-0455-4.

12. *I. Nuić, M. Trgo, N. Vukojević Medvidović, M. Ugrina*, A Mass Transfer Analysis of Competitive Binding of Pb, Cd, and Zn from Binary Systems onto a Fixed Zeolite Bed, Int. J. Environ. Res. Public. Health. **16** (2019) 426-446.

13. URL:http://www.pse.pbf.hr/hrvatski/elementi/pb/index.html. (03.09.2020.)

14. URL:https://www.hah.hr/doneseno-znanstveno-misljenje-hrvatske-agencije-za-hranu-o-prisutnosti-zive-olova-kadmija-i-arsena-u-akvaticnim-organizmima-na-trzistu-republike-hrvatske. (20.07.2020.)

15. *A. Baysal, N. Ozbek, S. Akman*, Determination of Trace Metals in Waste Water and Their Removal Processes, Waste Water - Treatment Technologies and Recent Analytical Developments, IntechOpen, 2013, doi: 10.5772/52025.

16. *I. Nuić*, Istraživanje procesa u koloni s nepomičnim slojem u sustavu prirodni zeolit-vodena otopina olovova i cinkova nitrata, Doktorski rad, Sveučilište u Splitu, Kemijsko-tehnološki fakultet, 2013.

17. URL:http://www.pse.pbf.hr/hrvatski/elementi/zn/index.html. (03.09.2020)

18. URL:https://vitamini.hr/blog/vitaminoteka/cink-svestrani-mineral-13029/. (20.07.2020)

19. *F. Fenglian, Q. Wang*, Removal of heavy metal ions from wastewater, J. Environ. Manage. **92** (2011) 407-418, doi: 10.1016/j.jenvman.2010.11.011.

20. *E. I. EI-Shafey*, Removal of Zn(II) and Hg(II) from aqueous solution on a carbonaceous sorbent chemically prepared from rice husk, J. Hazard. Mater. **175** (2010) 319-327.

21. *T. Kovačić, B. Andričić*, Kataliza (skripta za predavanja), Kemijsko-tehnološki fakultet, Sveučilište u Splitu, 2010, str. 56-70.

22. *M. Ugrina*, Kemijska modifikacija prirodnog zeolita klinoptilolita – analiza ravnoteže i kinetike vezivanja kadmija i cinka iz vodenih otopina, Doktorski rad, Sveučilište u Splitu, Kemijsko-tehnološki fakultet, 2014.

23. URL:https://tehnika.lzmk.hr/tehnickaenciklopedija/otpadne_vode. (20.07.2020.)

24. *T. A. Kurniawan, G. Y. Chan, S. Babel*, Physico - Chemical Treatment Techniques for Wastewater Laden with Heavy Metals, Int. J. Chem. Eng. **118** (2006) 83-89, doi:10.1016/j.cej.2006.01.015.

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

26. *D. Kučić Grgić*, Utjecaj komine masline na okoliš, kemijska industrija **69** (2020) 153-162.

27. Glasnik zaštite bilja, **32** (2009) 3.

28. *S. H. Gharaibeh, W. Y. Abu-El-Sha'r, M. M. Al-Kofahi,* Removal of selected heavymetals from aqueous-solutions using processed solid residue of olive mill products, Water Res., **32** (1998) 498-502.

29. *G. Rodríguez, A. Lama, R. Rodríguez, A. Jiménez, R. Guillén, J. Fernández-Bolaños*, Olive stone an attractive source of bioactive and valuable compounds, Bioresour. Technol. **99** (2008) 5261-5269.

30. *I. Habdija, B. Primc Habdija, I. Radanović, M. Špoljar, R. Matoničkin Kepčija, S. Vujčić Karlo, M. Miliša, A. Ostojić, M. Sertić Perić*, Protista - Protozoa. Metazoa – Invertebrata. Strukture i funkcije. Alfa, Zagreb. 2011.

31. *T. Šoša*, Naše more, znanstveni časopis. **33** (1986) 77-79.

32. URL:http://www.bioteka.hr/modules/zivisvijet/article.php?storyid=57. (03.09.2020.)

33. *F. M. Yilmaz, A. Gorguc, M. Karaaslan, H. Vardin, S. E. Bilek, O. Uygun, C. Bircan,* Sour Cherry By - products: Compositions, Functional Properties and Recovery Potentials, Crit. Rev. Food Sci. Nutr. **59** (2018) 3549-3563, doi: 10.1080/10408398.2018.1496901.

34. *I. Nuić, M. Lj. Čikeš, I. Raguž, M. Ugrina*, Waste utilization from ood production and processing as biosorbent for treatment of waters polluted with heavy metals, International Conference 18th Ružička days "TODAY SCIENCE - TOMORROW INDUSTRY", Vukovar, Hrvatska. (2020) 154-154.

35. *J. Kabera, E. Semana, AR. Mussa, X. He*, Plant Secondary Metabolites: Biosynthesis, Classification, Function and Pharmacological Classification, Function and Pharmacological Properties, J. Pharm. Pharmacol. **2** (2014) 377-392.

36. *S. P. Jeevan Kumar, S. R. Prasad, R. Banerjee, D. K. Agarwal, K. S. Kulkarni, K. V. Ramesh,* Green solvents and technologies for oil extraction from oil seeds, Chem. Cent. J. **11** (2017), doi: 10.1186/s13065-017-0238-8.

37. *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.

38. *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, Separation Science and Technology. **43** (2008) 2117-2143.

39. *L. G. Sillen, A. E. Martell*, Lange's Handbook, Stabiloty Constants of Metal-Ion Complexes, The Chemical Society London, 1964.

40. *C. Shi*, Hydraulic cement systems for stabilization/solidification, Stabilization and solidification of hazardous, radioactive and mixed wastes, R.D. Spence, C. Shi (eds.), CRC Press, 2000 N. W. Corprate Blvd., Boca Raton (2005) 49-77.

41. *J. A. Stegemann*, Interaction between wastes and binders, Stabilization and solidification of hazardous, radioactive and mixed wastes, R.D. Spence, C. Shi (eds.), CRC Press, 2000 N. W. Corprate Blvd., Boca Raton (2005) 151-176.

42. *S. Hoeffner, J. Conner, R. Spence*, Stabilization/solidification additives, Stabilization and solidification of hazardous, radioactive and mixed wastes, R.D. Spence, C. Shi (eds.), CRC Press, 2000 N. W. Corprate Blvd., Boca Raton (2005) 177-198.

43. *A. Pinasseau, B. Zerger, J. Roth, M. Canova, S. Roudier,* Best Available Techniques (BAT) Reference Document for Waste treatment, Industrial Emissions Directive 2010/75/EU (Integrated Pollution Prevention and Control); EUR 29362 EN; Publications Office of the European Union, Luxembourg, 2018; ISBN 978-92-79-94038-5, str. 423-486, doi:10.2760/407967, JRC113018

44. *D. Đ. Radovanović*, Proces stabilizacije i solidifikacije opasnog mulja obrazovanog nakon tretmana otpadne vode u primarnoj metalurgiji bakra, Doktorski rad, Sveučilište u Beogradu, Tehnološko-metalurški fakultet, 2017.

45. *M. Šišić, F. Bikić, N. Avdić,* Ekološki prihvatljivi načini zbrinjavanja muljeva zaostalih na uređajima za prečišćavanje otpadnih voda, 9. Naučno-stručni skup sa međunarodnim učešćem ”QUALITY 2015”, BiH, Neum (2015) 475-480.