Čvrsti otpad iz proizvodnje i prerade hrane kao potencijalni biosorbenz za obradu voda onečišćenih olovom i cinkom

Čikeš, Marija Ljubica

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:167:803067

Rights / Prava: In copyright / Zaštićeno autorskim pravom.

Download date / Datum preuzimanja: **2024-03-28**

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

ČVRSTI OTPAD IZ PROIZVODNJE I PRERADE HRANE KAO POTENCIJALNI BIOSORBENT ZA OBRADU VODA ONEČIŠĆENIH OLOVOM I CINKOM

DIPLOMSKI RAD

MARIJA LJUBICA ČIKEŠ
Matični broj: 4

Split, rujan 2020.

SVEUČILIŠTE U SPLITU
KEMIJSKO-TEHNOLOŠKI FAKULTET
DIPLOMSKI STUDIJ PREHRAMBENE TEHNOLOGIJE

ČVRSTI OTPAD IZ PROIZVODNJE I PRERADE HRANE KAO POTENCIJALNI BIOSORBENT ZA OBRADU VODA ONEČIŠĆENIH OLOVOM I CINKOM

DIPLOMSKI RAD

MARIJA LJUBICA ČIKEŠ
Matični broj: 4

Split, rujan 2020.

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

SOLID WASTE FROM FOOD PRODUCTION AND PROCESSING AS A POTENTIAL BIOSORBENT FOR TREATMENT OF WATERS POLLUTED BY LEAD AND ZINC

DIPLOMA THESIS

MARIJA LJUBICA ČIKEŠ
Parent number: 4

Split, September 2020

TEMELJNA DOKUMENTACIJSKA KARTICA

DIPLOMSKI RAD

Sveučilište u Splitu
Kemijsko-tehnološki fakultet u Splitu
Diplomski studij prehrambene tehnologije
Znanstveno područje: Tehničke znanosti
Znanstveno polje: Kemijsko inženjerstvo
Tema rada je prihvaćena na 28. sjednici Fakultetskog vijeća Kemijsko-tehnološkog fakulteta od 25.9.2019.

Mentor: Doc. dr. sc. Ivona Nuić

ČVRSTI OTPAD IZ PROIZVODNJE I PRERADE HRANE KAO POTENCIJALNI BIOSORBENT ZA OBRADU VODA ONEČIŠĆENIH OLOVOM I CINKOM

Marija Ljubica Čikeš, 4

Sažetak: Razvoj kemijske industrije i rudarstva, kao i primjena suvremenih agrotehničkih mjera u poljoprivrednoj proizvodnji, doveli su do značajne emisije teških metala u okoliš, posebice u tlo i vodne ekosustave. Takve vode nisu prikladne za ljudsku potrošnju kao ni za potrebe industrije i navodnjavanja te je nužno naći ekonomski prihvatljive i učinkovite načine njihova pročišćavanja. U posljednje vrijeme raste interes za uporabom jeftinih, ekološki prihvatljivih i lako dostupnih materijala za uklanjanje teških metala iz otpadnih voda. Budući da porastom broja stanovnika raste proizvodnja i prerada hrane, a time i količina organskog čvrstog otpada, cilj ovoga rada bio je ispitati mogućnost uporabe takvog otpada u pročišćavanju voda onečišćenih teškim metalima. Za uklanjanje olova i cinka iz vodenih otopina kao biosorbent korišten je otpad prikupljen iz lokalnih pogona za proizvodnju i preradu hrane - koštice masline, pelet komine masline, ostaci hridinskog ježinca, koštice višnje i koštice trešnje. Eksperimenti su provedeni u tri uzastopna ciklusa sorpcije šaržnim postupkom. Ukupna učinkovitost u uklanjanju olova nakon tri ciklusa je od 37,6 do 89,2%, a cinka od 58,43 do 75,09%, s najboljim uklanjanjem na košticama višnje. Promatrajući cikluse pojedinačno, olovo je najbolje uklonjeno na košticama višnje i to u sva tri ciklusa, dok je cink najbolje uklonjen na ostacima hridinskog ježinca u prvom ciklusu, na košticama trešnje u drugom ciklusu te na košticama višnje u trećem ciklusu. Iako konačna koncentracija oba metala nije ispod graničnih dopuštenih vrijednosti, postignuto je zadovoljavajuće uklanjanje na svim biosorbentima. Smanjenje koncentracija olova i cinka do dopuštenih razina za ispust u površinske vode ili u sustav javne odvodnje moglo bi se postići različitim modifikacijama biosorbenata kao i sorpcijom postupkom u koloni, za što su nužna daljnja istraživanja. Ipak, otpad i ostaci iz proizvodnje i prerade hrane mogu se korisno upotrijebiti kao biosorbenti za uklanjanje teških metala olova i cinka, što bi smanjilo ukupne troškove obrade voda te pridonijelo konceptu održivog razvoja.

Ključne riječi: otpad iz proizvodnje i prerade hrane, biosorbenti, obrada voda, teški metali, olovo, cink

Rad sadrži: 53 stranice, 29 slika, 10 tablica, 73 reference

Jezik izvornika: hrvatski

Sastav povjerenstva za obranu:

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

Datum obrane: 25. rujna 2020.

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

BASIC DOCUMENTATION CARD

DIPLOMA THESIS

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

Mentor: Ph. D. Ivona Nuić, assistant professor

SOLID WASTE FROM FOOD PRODUCTION AND PROCESSING AS A POTENTIAL BIOSORBENT FOR TREATMENT OF WATERS POLLUTED BY LEAD AND ZINC

Marija Ljubica Čikeš, 4

Abstract: The chemical industry development and mining, as well as the application of modern agrotechnical measures in agricultural production, have led to significant emissions of heavy metals into the environment, especially into soil and aquatic ecosystems. Such waters are not suitable for human consumption as well as for the needs of industry and irrigation, and it is necessary to find economically acceptable and efficient ways of their purification. Recently, there has been a growing interest in the use of low-cost, environmentally friendly and easy available materials for the removal of heavy metals from wastewater. Since the increase in population increases the production and processing of food, and thus the amount of organic solid waste, the aim of this study was to examine the possibility of using such waste in the treatment of water contaminated with heavy metals. To remove lead and zinc from aqueous solutions, waste collected from local plants for food production and processing was used as a biosorbent - olive pits, olive pomace pellets, and remains of the sea urchin, sour cherry pits and cherry pits. The experiments were performed in three consecutive sorption cycles by the batch process. The overall efficiency in removing lead after three cycles is from 37.6 to 89.2% and zinc from 58.43 to 75.09%, with the best removal on cherry pits. Observing the cycles individually, lead was best removed on cherry pits in all three cycles, while zinc was best removed on the remains of the sea urchin in the first cycle, on the cherry pits in the second cycle and on the sour cherry pits in the third cycle. Although the final concentration of both metals is not below the limit values, satisfactory removal has been achieved on all biosorbents. Reduction of lead and zinc concentrations to permissible levels for discharge into surface waters or into the public drainage system could be achieved by various modifications of biosorbents as well as by sorption by the column process, for which further research is necessary. Nevertheless, waste and residues from food production and processing can be used as biosorbents to remove heavy metals lead and zinc, which would reduce the total cost of water treatment and contribute to the concept of sustainable development.

Keywords: food production and processing waste, biosorbents, water treatment, heavy metals, lead, zinc

Thesis contains: 53 pages, 29 figures, 10 tables, 73 references

Original in: Croatian

Defence committee:

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

Defence date: September 25th 2020

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

Završni rad je izrađen u Zavodu za inženjerstvo okoliša Kemijsko-tehnološkog fakulteta u Splitu pod mentorstvom doc. dr. sc. Ivone Nuić, u razdoblju od prosinca 2019. do rujna 2020.

Zahvaljujemo dipl. ing. Ireni Vrci na susretljivosti i ostacima hridinskog ježinca kao otpada iz proizvodnje i prerade morskih plodova tvornice Canicula d.o.o. u Gizdavcu.

Veliko hvala mentorici doc. dr. sc. Ivoni Nuić na uloženom trudu i darovanom vremenu te na velikoj pomoći, korisnim savjetima i razumijevanju prilikom izrade ovog diplomskog rada.

Posebno se zahvaljujem svojoj obitelji na nesebičnoj i bezgraničnoj ljubavi i podršci.

Najveće hvala Tebi, Gospodine!

Marija Ljubica

ZADATAK DIPLOMSKOG RADA

- Sakupiti čvrsti otpad (koštice maslina, pelet komine maslina, ostatke hridinskog ježinca, koštice trešanja i višanja) iz lokalnih pogona za proizvodnju i preradu hrane.

- Otpad oprati, osušiti, usitniti te prosijati na željenu veličinu čestica.

- Ispitati potencijalnu uporabu ovakvog otpada kao biosorbenta u pročišćavanju voda onečišćenih olovom i cinkom šaržnim postupkom iz vodenih otopina olova i cinka početne koncentracije olova, odnosno cinka $c_o \approx 3$ mmol/L.

- Usporediti učinkovitost biosorbenata iz prehrambene industrije s drugim *low-cost* sorbentima - prirodnim zeolitom (PZ) i njegovim modificiranim oblikom (NaZ) u uklanjanju olova i cinka iz vodenih otopina.

- Na temelju dobivenih rezultata izvesti zaključke o mogućnosti uporabe nusproizvoda te čvrstog otpada i ostataka iz proizvodnje i prerade hrane u obradi voda onečišćenih teškim metalima.

SAŽETAK

Razvoj kemijske industrije i rudarstva, kao i primjena suvremenih agrotehničkih mjera u poljoprivrednoj proizvodnji, doveli su do značajne emisije teških metala u okoliš, posebice u tlo i vodne ekosustave. Takve vode nisu prikladne za ljudsku potrošnju kao ni za potrebe industrije i navodnjavanja te je nužno naći ekonomski prihvatljive i učinkovite načine njihova pročišćavanja. U posljednje vrijeme raste interes za uporabom jeftinih, ekološki prihvatljivih i lako dostupnih materijala za uklanjanje teških metala iz otpadnih voda. Budući da porastom broja stanovnika raste proizvodnja i prerada hrane, a time i količina organskog čvrstog otpada, cilj ovoga rada bio je ispitati mogućnost uporabe takvog otpada u pročišćavanju voda onečišćenih teškim metalima. Za uklanjanje olova i cinka iz vodenih otopina kao biosorbent korišten je otpad prikupljen iz lokalnih pogona za proizvodnju i preradu hrane - koštice masline, pelet komine masline, ostaci hridinskog ježinca, koštice višnje i koštice trešnje. Eksperimenti su provedeni u tri uzastopna ciklusa sorpcije šaržnim postupkom. Ukupna učinkovitost u uklanjanju olova nakon tri ciklusa je od 37,6 do 89,2%, a cinka od 58,43 do 75,09%, s najboljim uklanjanjem na košticama višnje. Promatrajući cikluse pojedinačno, olovo je najbolje uklonjeno na košticama višnje i to u sva tri ciklusa, dok je cink najbolje uklonjen na ostacima hridinskog ježinca u prvom ciklusu, na košticama trešnje u drugom ciklusu te na košticama višnje u trećem ciklusu. Iako konačna koncentracija oba metala nije ispod graničnih dopuštenih vrijednosti, postignuto je zadovoljavajuće uklanjanje na svim biosorbentima. Smanjenje koncentracija olova i cinka do dopuštenih razina za ispust u površinske vode ili u sustav javne odvodnje moglo bi se postići različitim modifikacijama biosorbenata kao i sorpcijom postupkom u koloni, za što su nužna daljnja istraživanja. Ipak, otpad i ostaci iz proizvodnje i prerade hrane mogu se korisno upotrijebiti kao biosorbenti za uklanjanje teških metala olova i cinka, što bi smanjilo ukupne troškove obrade voda te pridonijelo konceptu održivog razvoja.

Ključne riječi: otpad iz proizvodnje i prerade hrane, biosorbenti, obrada voda, teški metali, olovo, cink

SUMMARY

The chemical industry development and mining, as well as the application of modern agrotechnical measures in agricultural production, have led to significant emissions of heavy metals into the environment, especially into soil and aquatic ecosystems. Such waters are not suitable for human consumption as well as for the needs of industry and irrigation, and it is necessary to find economically acceptable and efficient ways of their purification. Recently, there has been a growing interest in the use of low-cost, environmentally friendly and easy available materials for the removal of heavy metals from wastewater. Since the increase in population increases the production and processing of food, and thus the amount of organic solid waste, the aim of this study was to examine the possibility of using such waste in the treatment of water contaminated with heavy metals. To remove lead and zinc from aqueous solutions, waste collected from local plants for food production and processing was used as a biosorbent - olive pits, olive pomace pellets, and remains of the sea urchin, sour cherry pits and cherry pits. The experiments were performed in three consecutive sorption cycles by the batch process. The overall efficiency in removing lead after three cycles is from 37.6 to 89.2% and zinc from 58.43 to 75.09%, with the best removal on cherry pits. Observing the cycles individually, lead was best removed on cherry pits in all three cycles, while zinc was best removed on the remains of the sea urchin in the first cycle, on the cherry pits in the second cycle and on the sour cherry pits in the third cycle. Although the final concentration of both metals is not below the limit values, satisfactory removal has been achieved on all biosorbents. Reduction of lead and zinc concentrations to permissible levels for discharge into surface waters or into the public drainage system could be achieved by various modifications of biosorbents as well as by sorption by the column process, for which further research is necessary. Nevertheless, waste and residues from food production and processing can be used as biosorbents to remove heavy metals lead and zinc, which would reduce the total cost of water treatment and contribute to the concept of sustainable development.

Keywords: food production and processing waste, biosorbents, water treatment, heavy metals, lead, zinc

SADRŽAJ

UVOD 1
1. OPĆI DIO 2
1.1. ONEČIŠĆENJE OKOLIŠA IZ ANTROPOGENIH IZVORA 3
1.1.1. Teški metali u okolišu 4
1.1.2. Uklanjanje teških metala iz voda 5
1.2. EKOLOŠKI OTISAK I BIOKAPACITET 6
1.2.1. Otisak ugljika 7
1.2.2. Otisak hrane (prehrambeni otisak) 8
1.2.3. Otisak vode (vodeni otisak) 9
1.3. ODRŽIVI RAZVOJ 10
1.4. OTPAD I NUSPROIZVODI OD PRERADE I PROIZVODNJE HRANE 11
1.5. PRIRODNI ZEOLITI 16
2. EKSPERIMENTALNI DIO 17
2.1. PRIPRAVA VODENE OTOPINE OLOVA I VODENE OTOPINE CINKA 18
2.2. ODREĐIVANJE pH VRIJEDNOSTI I TOČNE POČETNE KONCENTRACIJE OLOVA I CINKA 18
2.3. PRIPREMA UZORAKA BIOSORBENATA 20
2.4. PRIPREMA UZORKA PRIRODNOG ZEOLITA (PZ) I NJEGOVOG MODIFICIRANOG OBLIKA (NaZ) 22
2.5. OBRADA VODENIH OTOPINA OLOVA I CINKA NA RAZLIČITIM SORBENTIMA 23
3. REZULTATI 26
3.1. REZULTATI VEZIVANJA OLOVA I CINKA NA SORBENTE NAKON PRVOG, DRUGOG I TREĆEG CIKLUSA 27
3.1.1. Rezultati vezivanja olova na sorbente nakon prvog, drugog i trećeg ciklusa 27
3.1.2. Rezultati vezivanja cinka na sorbente nakon prvog, drugog i trećeg ciklusa 30
4. RASPRAVA 33
4.1. ANALIZA REZULTATA VEZIVANJA OLOVA I CINKA NA SORBENTE NAKON PRVOG, DRUGOG I TREĆEG CIKLUSA 34
4.2. ANALIZA REZULTATA KAPACITETA SORBENATA I UČINKOVITOSTI VEZIVANJA OLOVA I CINKA 35
5. ZAKLJUČAK 43
6. LITERATURA 45

UVOD

U početku industrijske proizvodnje na okoliš se gledalo kao na beskonačni spremnik otpada te se njenim razvojem pojavio problem odlaganja otpada i njegovog utjecaja na okoliš. Trenutni (linearni) koncept razvoja se pokazao neodrživim jer dovodi do nagomilavanja otpada i iscrpljivanja prirodnih resursa. Također, opterećenje okoliša raznim otpadnim materijalima dovelo je do njegova onečišćenja i smanjenja prirodne moći regeneracije.[1]

Razvoj kemijske industrije i rudarstva, kao i primjena suvremenih agrotehničkih mjera, tj. pesticida i umjetnih gnojiva u poljoprivrednoj proizvodnji s ciljem povećanja prinosa, doveli su do značajne emisije teških metala u okoliš. Teški metali prisutni u atmosferi te zaostali u tlu, oborinskim vodama otječu u površinske vode te procjeđivanjem kroz slojeve tla dospijevaju u podzemne vode. Takve vode nisu prikladne za ljudsku potrošnju kao ni za potrebe industrije i navodnjavanja. Stanje voda jedno je od aktualnijih problema kako zbog zdravlja ljudi, tako i zbog daljnjeg gospodarskog razvoja. Nadalje, poljoprivredne površine te industrijska postrojenja opstaju jedino u blizini dovoljne količine vode zadovoljavajuće kakvoće. Zato je vrlo važno pronaći načine uklanjanja teških metala iz voda do koncentracija koje su ispod maksimalno dopuštenih.[2,3]

Neke od najčešćih metoda koje se primjenjuju u svrhu pročišćavanja otpadnih voda opterećenih teškim metalima su ionska izmjena i adsorpcija. U cilju ekonomske isplativosti navedenih metoda, u novije vrijeme se pronalaze i ispituju različiti prirodni materijali, tzv. *low-cost* sorbenti koji uz dobra sorpcijska svojstva također trebaju biti i cjenovno i ekološki prihvatljivi te lako dostupni. Budući da se intenziviranjem poljoprivredne proizvodnje te prerade i proizvodnje hrane stvaraju velike količine otpada, cilj ovoga diplomskog rada bio je sakupiti različite otpadne materijale iz lokalnih pogona za proizvodnju i preradu hrane te ispitati mogućnost njihove primjene kao biosorbenata u uklanjanju teških metala iz voda. Osim što bi uporaba otpada u svrhu uklanjanja teških metala znatno snizila cijenu pročišćavanja otpadnih voda također bi se u skladu s održivim razvojem smanjio negativan utjecaj na okoliš uslijed razgradnje takvog otpada na odlagalištima.

1. OPĆI DIO

1.1. ONEČIŠĆENJE OKOLIŠA IZ ANTROPOGENIH IZVORA

Kroz povijest je broj stanovnika na Zemlji neprekidno rastao te danas na svijetu živi 7,7 milijardi ljudi.[4] Porast broja stanovnika prati sve veća potreba za hranom. Suvremena proizvodnja hrane podrazumijeva uporabu neobnovljivih izvora energije što dovodi do njihovog iscrpljivanja te negativnog utjecaja na okoliš, što je vidljivo kroz porast ekološkog otiska. Glavnim krivcem naglog rasta ekološkog otiska smatra se emisija CO_2 zbog pretjerane uporabe fosilnih goriva i drugih neobnovljivih izvora energije - ugljena, nuklearne energije, nafte i prirodnog plina. Povećanje broja stanovnika u svijetu znači povećanje potrošnje hrane, goriva i drugih proizvoda što opet podrazumijeva iscrpljivanje neobnovljivih prirodnih resursa.[5] Njihova količina na Zemlji je ograničena te se ne može odrediti vrijeme kada će se posve iscrpiti. Bez obzira što su dostupna u ograničenoj količini i što su štetna za okoliš, nažalost fosilna goriva još uvijek čine veliki dio današnjeg energetskog tržišta.

Proizvodnja i prerada hrane važna je gospodarska grana koja se brzo razvija i ima veoma važnu ulogu u ekonomskom razvoju cijelog svijeta. Prehrambena industrija prerađuje sirovine proizvedene u primarnoj poljoprivrednoj proizvodnji u nove proizvode neophodne u prehrani stanovništva. Također, prehrambena industrija predstavlja dio gospodarstva koji osigurava radna mjesta i zapošljava veliki broj ljudi.[1] Lanac opskrbe stanovništva hranom uključuje različite aspekte proizvodnje, prerade, distribucije, prodaje, uporabe proizvoda od strane potrošača te na posljetku kraj životnog vijeka proizvoda.[6,7] Samim time, proizvodnja hrane je proces koji troši veliku količinu vode i energije te stvara velike količine otpada (slika 1.1) čime značajno utječe na promjene u okolišu.



Slika 1.1 Primjer otpada iz proizvodnje i prerade hrane[8]

Najveći dio otpada nastaje tijekom primarne proizvodnje (oko 21% u odnosu na ukupni otpad), dok tijekom prerade nastaje značajno manja količina otpadnog materijala (7% u odnosu na ukupni otpad).[1] Sav taj otpad potrebno je zbrinuti kako bi se smanjio daljnji negativni utjecaj na okoliš budući da je otpad iz prehrambene industrije najvećim dijelom organskog podrijetla te time lako podložan biološkoj razgradnji. Uslijed razgradnje takvog otpada u okoliš se emitiraju značajne količine CO_2 i CH_4 što doprinosi efektu staklenika, dok je često nepravilno odložen otpad uzrok eksplozijama i požarima.

Iako cijeli lanac proizvodnje hrane ima značajno negativan utjecaj na okoliš, posebno treba istaknuti poljoprivrednu proizvodnju zbog korištenja pesticida, herbicida, fungicida i drugih sintetskih sredstava za zaštitu biljaka, koja kroz tlo dospijevaju u površinske i podzemne vode i dovode do značajnog onečišćenja okoliša različitim kemijskim tvarima.

Također, osim prehrambene industrije veliki onečišćivači okoliša su i kemijska industrija i rudarstvo koje uz primjenu anorganskih pesticida i mineralnih gnojiva u konvencionalnoj poljoprivrednoj proizvodnji predstavljaju glavne izvore onečišćenja teškim metalima.

1.1.1. Teški metali u okolišu

Onečišćenje teškim metalima (olovom, cinkom, živom, kromom, kadmijem…) izuzetno je opasno zbog njihovog toksičnog utjecaja na zdravlje ljudi već pri niskim koncentracijama. Mogu uzrokovati vrlo ozbiljna zdravstvena stanja - poteškoće u rastu i razvoju, tumore, oštećenje organa, živčanog sustava pa čak i smrt. Izloženost nekim metalima, poput žive i olova može izazvati razvoj autoimunosti, pri kojoj čovjekov imunološki sustav napada vlastite stanice što dovodi do razvoja ozbiljnih bolesti kao što su reumatoidni artritis, bolesti bubrega, krvožilnog i živčanog sustava.[9-11] Teški metali nisu biorazgradljivi te jednom uneseni u okoliš ostaju trajno, čak tisućama godina. Prisutni u tlu i vodi mogu lako ući u hranidbeni lanac te se bioakumulirati u živim organizmima. Primjerice, olovo je kao teški metal uvršteno na popis prioritetnih tvari u području politike gospodarenja vodama koji je utvrdio Europski parlament svojom Odlukom br. 2455/2001/EC.[12] Stoga su glavne strategije nadzora onečišćenja smanjenje bioraspoloživosti, pokretljivosti i toksičnosti teških metala.

Voda je nezamjenjiv i jedinstven prirodni resurs ograničenih količina te se koristi u gotovo svim sferama života - domaćinstvu, poljoprivredi i industriji. Onečišćenje vode teškim metalima izravno utječe na kvalitetu života pa se ulažu veliki napori kako bi se ono spriječilo i maksimalno poboljšale metode pročišćavanja voda.[13] Nažalost, veliki dio otpadnih voda se ne pročišćava prije ispuštanja u prirodne vodotoke (slika 1.2) čime se smanjuju resursi pitke vode.



Slika 1.2 Ispuštanje neobrađenih otpadnih voda u prirodne vodotoke[14]

Osiguravanje dovoljne količine pitke vode danas jedan je od važnijih svjetskih problema i sve su veći zahtjevi za kakvoćom vode pa samim time i njenim pročišćavanjem.

1.1.2. Uklanjanje teških metala iz voda

U cilju smanjenja koncentracije teških metala u onečišćenim vodama razvijene su tercijarne metode obrade kao što su ionska izmjena i adsorpcija. Ionska izmjena je proces u kojem pojedine tvari imaju sposobnost zamjene svojih iona s ionima iz otpadne vode. Najčešće korišteni materijali za ionsku izmjenu su sintetske ili prirodne smole koje izmjenjuju katione s metalima u vodi, a mogu biti u obliku kuglica, vlakana, membrana ili pak cijevi. Tijekom procesa ionske izmjene dolazi do reverzibilne izmjene iona između čvrste i tekuće faze gdje smola uklanja nabijene ione iz otopine vežući ih na sebe, a otpušta jednaku količinu vlastitih iona istog naboja.[15,16] Prednost ove metode je brzina reakcije, ekonomičnost te visoka učinkovitost.[16,17] S druge strane, nedostaci

ove metode su brzo zasićivanje izmjenjivača te time potreba za prethodnom obradom vode kako bi se smanjila koncentracija onečišćujućih tvari kao i velika osjetljivost na pH.[15] Adsorpcija se smatra jednom od najprikladnijih metoda obrade voda zbog visoke učinkovitosti pri niskoj koncentraciji teških metala, niske cijene i jednostavnosti izvedbe.[18,19,20] Vrlo učinkoviti adsorbenti su ugljikove nanočestice i aktivni ugljen, ali takvi materijali su vrlo skupi što ograničava primjenu adsorpcije u praksi. Stoga se sve više razvija uporaba *low-cost* sorbenata kao što su prirodni zeoliti i minerali glina, a sve češće i otpad iz proizvodnje i prerade hrane u svrhu pročišćavanja onečišćenih voda.[16,17]

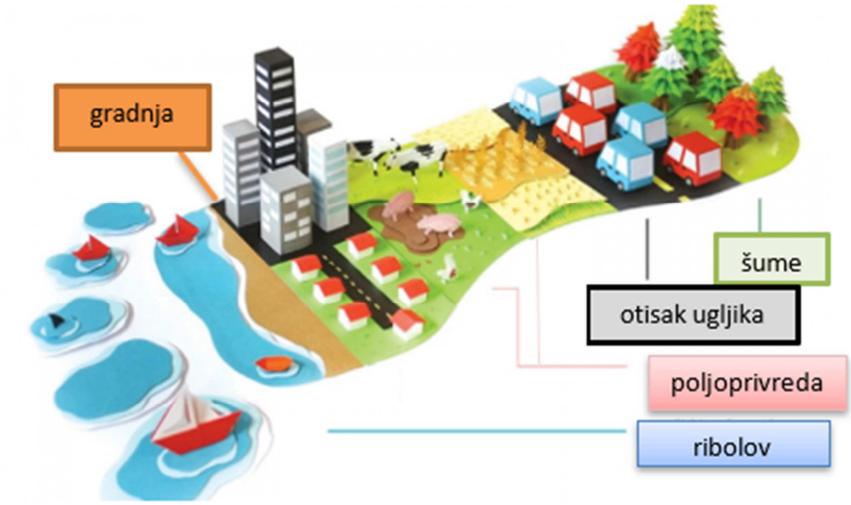
Ponovna uporaba otpada u druge svrhe dio je politike održivog razvoja i primjene čistijih tehnologija kako bi se smanjio negativan utjecaj na okoliš, tj. na tlo, zrak i vode. Zbog porasta broja stanovnika na Zemlji, promjene životnog stila ljudi i povećanja osobne potrošnje, svjetska populacija troši sve više prirodnih resursa i stvara sve veću količinu otpada, što u konačnici značajno utječe na onečišćenje okoliša.

1.2. EKOLOŠKI OTISAK I BIOKAPACITET

Ekološki otisak (*eng.* Ecological Footprint, EF) predstavlja površinu poljoprivrednog zemljišta i površinu mora potrebnu da se obnove resursi koje ljudska populacija troši i da se apsorbira otpad nastao pri trošenju resursa. S jedne strane mjeri koliko je prirodnih resursa potrebno u osobnim aktivnostima ljudi kako bi svakodnevno ostvarili svoj životni stil u prehrani, stanovanju, korištenju energije i potrošnji vode. S druge strane mjeri i površinu šume koja je potrebna kako bi se apsorbirale emisije CO_2 koje ocean nije apsorbirao. Kao takav, ekološki otisak podrazumijeva biološki obradive površine potrebne za usjeve, pašnjake, naseljena područja, ribolovna i šumska područja te daje odgovor na pitanje kako svjetska populacija živi i kako takav način utječe na planet (slika 1.3).[21-24]

Pojam suprotnog značenja je biokapacitet koji predstavlja jedinicu za mjerenje sposobnosti Zemlje da udovolji zahtjevima čovječanstva i podrži današnji način života. I biokapacitet i ekološki otisak izražavaju se zajedničkom jedinicom - globalnim hektarom (gha) po stanovniku. Glavni krivac za rastući trend povećavanja ekološkog otiska je povećana emisija CO_2 u posljednjih pedeset godina, nastala uslijed prekomjerne uporabe fosilnih goriva. Ukupan biokapacitet Zemlje 2012. godine iznosio je 1,8 gha po stanovniku, dok je ekološki otisak čovječanstva iznosio 2,8 gha po stanovniku. Iz ovih podataka je jasno kako čovječanstvo koristi više prirodnih resursa i

usluga (prekomjerni izlov, prekomjerno iskorištavanje šuma, prekomjerna emisija CO_2 u atmosferu, itd.) nego što Zemlja može obnoviti.[21,23]



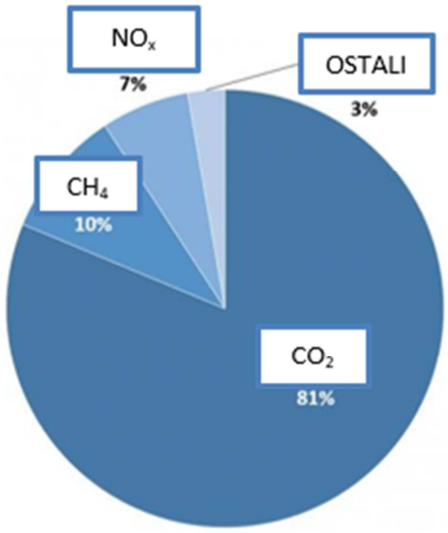
Slika 1.3 Ekološki otisak[25]

Posljedice globalnog, prekomjernog trošenja prirodnih resursa postaju sve očitije kroz nestajanje šuma, sve duža razdoblja suša i poplava, oskudice vodom, erozije tla, gubitak biološke raznolikosti i nakupljanja CO_2 u atmosferi koji je uzrok klimatskih promjena.[21,23,26] Ekološki otisak daje upozorenje kako je najvažnije da kvaliteta života napreduje, a da pri tome proizvodnja, potrošnja i odlaganje otpada kruže održivo. Također, nosivi kapacitet, odnosno broj jedinki koje žive u nekom staništu može se povećati globalnim širenjem proizvodnih površina, boljim upravljanjem resursima i poboljšanjem zdravlja ekosustava. Tako bi čovječanstvo ostavilo manji otisak koji ne bi doveo do uništenja planeta.[24]

1.2.1. Otisak ugljika

Uz ekološki otisak, mjerljivi ekološki parametar koji pokazuje koliko određeni prehrambeni proizvod tijekom svoje proizvodnje, prerade i distribucije ima utjecaja na okoliš je otisak ugljika (*eng.* Carbon Footprint, CFP). Predstavlja količinu stakleničkih plinova proizvedenih u svakodnevnom životu kroz: izgaranje fosilnih goriva, prijevoz, grijanje, proizvodnju i potrošnju hrane.[27] Također, CFP je mjera emisije CO_2 izravno povezana s aktivnostima ljudi, a CO_2 kao stakleнički plin ima izrazito štetan učinak na okoliš.[28] Tijekom proizvodnje hrane nastaje niz stakleničkih plinova, od kojih su uz CO_2

najznačajniji CH_4 i dušikovi spojevi (NO_x), posebice N_2O, koji imaju izuzetno štetan utjecaj na okoliš, što doprinosi negativnim klimatskim promjenama modernog vremena (slika 1.4).



Slika 1.4 Udio stakleničkih plinova iz 2018. na globalnoj razini[29]

U prehrambenoj industriji, CO_2 u najvećoj mjeri nastaje spaljivanjem fosilnih goriva u strojevima na obradivim površinama i u postrojenjima za obradu. Plin CH_4 nastaje fermentacijom hrane u utrobi preživača kao i razgradnjom otpada, dok je nastanak NO_x spojeva posljedica prihrane tla umjetnim gnojivima u poljoprivrednoj proizvodnji. CH_4 i NO_x spojevi imaju značajno štetniji utjecaj na okoliš od CO_2 koji se mjeri upravo ekvivalentima CO_2. Tako 1 kg nastalog CH_4 odgovara količini od 25 kg CO_2, dok 1 kg N_2O odgovara količini od čak 298 kg CO_2. Otisak ugljika stočarske proizvodnje je veći od otiska ugljika biljne proizvodnje, ali oba predstavljaju veliko opterećenje za okoliš.[30] Pri tome, kako je već ranije spomenuto, efektu staklenika doprinosi i biološka razgradnja odloženog otpada iz prerade i proizvodnje hrane.

1.2.2. Otisak hrane (prehrambeni otisak)

Otisak hrane (*eng*. Food Footprint, FF) je dio otiska ugljika, a predstavlja zbir utjecaja na okoliš koji nastaje zbog proizvodnje i prerade hrane te uključuje količinu zemljišta potrebnog za uzgoj, degradaciju i onečišćenje tla, potencijalan utjecaj na bioraznolikost, količinu CO_2 emitiranog prilikom proizvodnje, utrošenu energiju za

proizvodnju, preradu te transport sirovina i gotove hrane, popratne radnje poput proizvodnje ambalaže te količinu hrane koja je završila kao otpad.[31]

1.2.3. Otisak vode (vodeni otisak)

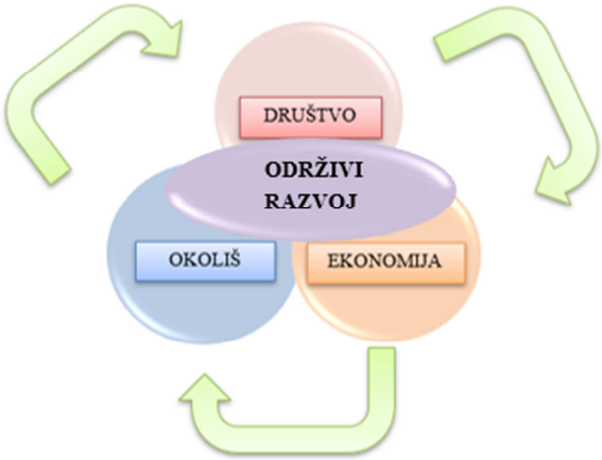
Vodeni otisak (*eng*. Water Footprint, WF) kao dio ekološkog otiska, predstavlja potrošnju svježe vode od izvora do potrošača. Mjeri količinu vode koja se koristi za proizvodnju svake robe i usluga te se može mjeriti za jedan proces poput uzgoja riže, za proizvod poput para cipela, za gorivo koje služi za pokretanje automobila ili pak za cijelu tvrtku. Otisak vode također govori i o količini vode koju konzumira jedna država, bilo na globalnoj razini ili na razini jedne rijeke ili vodonosnika.[32] Podskupine vodenog otiska su otisak plave vode, otisak zelene i otisak sive vode. Otisak plave vode predstavlja potrošnju površinske i podzemne vode pri proizvodnji dobara ili pružanju usluga. Otisak zelene vode predstavlja potrošnju kišnice na prirodni razvoj vegetacije namijenjen proizvodnji dobara ili pružanju usluga. Otisak sive vode predstavlja količinu otpadne ili iskorištene vode potrebne za razgradnju onečišćenja koju je moguće ponovno iskoristiti za proizvodnju dobara ili pružanje usluga.[33]

Poljoprivredna proizvodnja kao i proizvodnja i prerada hrane su veliki potrošači vode. Navodnjavanje, kao i prehrambena industrija zahtijevaju velike količine vode određene kakvoće. S druge strane, poljoprivredne aktivnosti i prehrambena industrija predstavljaju i velike onečišćivače prirodnih vodotoka što zbog primjene različitih kemijskih sredstava, ali i zbog visokog organskog opterećenja otpadnih voda. Stoga je u svrhu očuvanja prirodnih vodnih resursa nužno smanjiti otpadne tvari u okolišu i pronaći načine ponovne uporabe vode.

Negativan utjecaj prehrambene industrije na okoliš je velik, a očituje se kroz veliku potrošnju pitke vode za navodnjavanje, onečišćenje zraka, korištenje štetnih sredstava za zaštitu bilja, umjetnih gnojiva, korištenje velike količine neobnovljivih izvora energije te u konačnici gomilanje otpada. Također, značajni problem predstavljaju velike količine nekonzumirane, bačene hrane kao i otpada i ostataka iz procesa proizvodnje i prerade hrane koje doprinose smanjenju biološke raznolikosti, dovodeći do promjena prirodnih staništa, deforestacije, onečišćenja i sve očitijih klimatskih promjena.[34]

1.3. ODRŽIVI RAZVOJ

Razvoj procesa u budućnosti zasnivat će se na konceptu razvoja za okoliš održivih tehnologija, što znači smanjenje onečišćenja okoliša, uštedu energije i sirovina o čemu treba voditi računa u svim fazama razvoja procesa i u svakom segmentu proizvodnog lanca. Održive tehnologije koriste manje energije, manje prirodnih resursa, direktno i indirektno ne onečišćuju okoliš i bave se recikliranjem materijala koji se mogu ponovno iskoristiti.[1] Primjena održivih tehnologija u proizvodnji hrane je imperativ održivog razvoja. Održivi razvoj se najčešće definira kao razvoj kojim se zadovoljavaju potrebe današnjih naraštaja, a da se pri tome ne ugrožava mogućnost budućih naraštaja u zadovoljavanju njihovih potreba.[35] U osnovi, održivi razvoj povezuje tri osnovne komponente: ekonomiju, okoliš i društvo, a karakterizira ga kružni tok tvari i energije (slika 1.5).



Slika 1.5 Koncept održivog razvoja

Već dulji niz godina potražnja čovječanstva za prirodnim resursima prešla je granice onoga što planet Zemlja može obnoviti te bi nastavak ovakvog načina života mogao imati potencijalno katastrofalne posljedice. Ovome svakako doprinosi razvoj industrije, povećanje broja stanovnika i promjena načina života ljudi što dovodi do gomilanja velike količine otpada koji onda za posljedicu ima narušavanje zdravlja cjelokupnog ekosustava. Radi očuvanja dobrog stanja okoliša (zraka, vode i tla) te zdravlja ljudi nužno je pronaći načine kako otpad korisno upotrijebiti. Time se direktno smanjuje njegova količina i djelomično rješava njegovo zbrinjavanje. Pravilno upravljanje otpadom iz industrije potrebno je provoditi zbog smanjenja ukupne količine

otpada koja će u konačnici završiti na odlagalištu jer se ne može ponovno ni na koji način uporabiti.[1]

Strategije održivog razvoja podrazumijevaju odmak od tradicionalnog industrijskog modela prema novom modelu u kojemu se sav otpad ponovo koristi, reciklira ili obnavlja. Kako količina otpada iz industrije, a posebice prehrambene industrije nije mala, važno je u procese uvesti uporabu toga otpada, što uz ekonomsku ima i određenu ekološku učinkovitost, zbog smanjenja štetnog utjecaja na okoliš.[6] Odlaganje otpada iz proizvodnje i prerade hrane je najmanje poželjno rješenje prvenstveno zbog emisije u okoliš velike količine CH_4 pa se u cilju smanjenja odlaganja razvijaju metode iskorištenja otpada. Prihvatljiva rješenja su industrijska uporaba otpada u svrhu proizvodnje energije, bioplina, biomase ili biogoriva, zatim kompostiranje za dobivanje visoko kvalitetnog gnojiva ili recikliranje koje omogućava ponovno korištenje nakon određenih modifikacija. U novije vrijeme sve se više ispituje mogućnost uporabe takvog otpada kao biosorbenta u uklanjanju različitih štetnih tvari.[36]

Nakon uporabe otpad se u konačnici može spaliti u postrojenjima za termičku obradu, a nastali pepeo, ukoliko se ne iskoristi u neku drugu svrhu, može se odložiti na odlagalište, čime je definitivno smanjena količina izvornog otpada. Moderne spalionice su novim tehnologijama smanjile negativan utjecaj na okoliš (emisija plinova, neugodnih mirisa, pepela, itd.) na zakonom prihvatljivu razinu.[37]

1.4. OTPAD I NUSPROIZVODI OD PRERADE I PROIZVODNJE HRANE

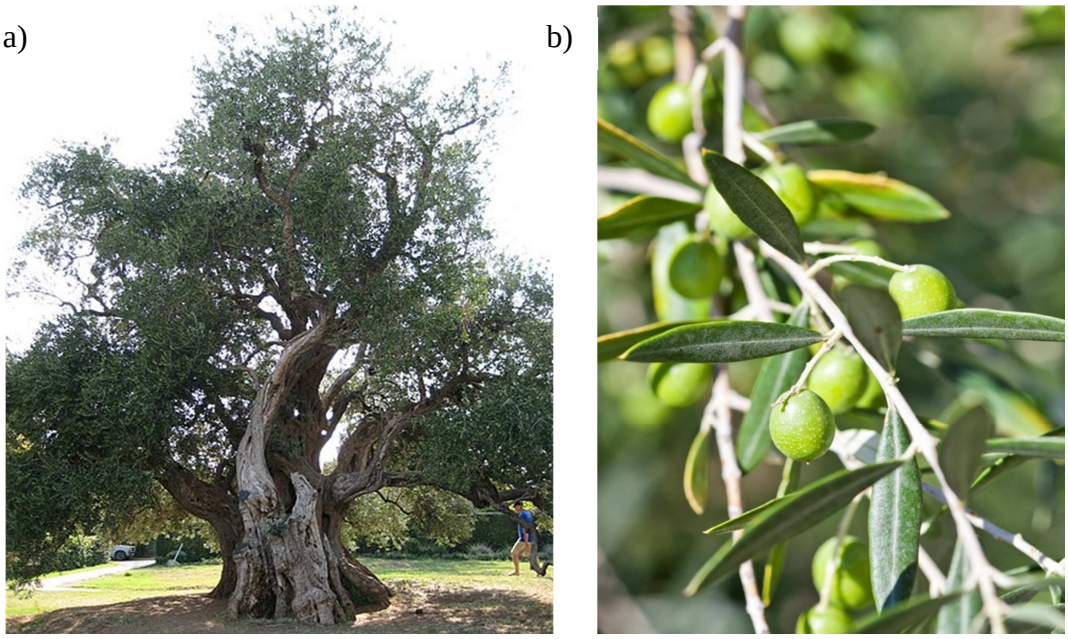
Otpad i ostaci nastali pri preradi i proizvodnji hrane predstavljaju dodatno opterećenje za okoliš te opasnost za zdravlje ljudi. U novije vrijeme sve se više istražuje mogućnost uporabe toga otpada u svrhu pročišćavanja voda te su provedena brojna istraživanja s otpadnim materijalima iz prehrambene i poljoprivredne proizvodnje kao što su ljuske riže, klip kukuruza, ljuske lješnjaka ili pak kora drveta.[12,15,17,38] Lakshmipathy i suradnici su 2015. koristili koru lubenice u uklanjanju olova i postignuta je učinkovitost u rasponu ≈ 16,0 - 72,5% pri različitim eksperimentalnim uvjetima.[39] Ajmal i suradnici su za uklanjanje nikla koristili koru naranče, dok su Bishnoi i suradnici uklanjali teške metale iz otpadne vode na aktivnom ugljenu dobivenom iz rižinih ljuski.[40,41] Sivaprakash i suradnici su 2010. uspješno primijenili morsku algu *Sargassum Tenerrimum* u uklanjanju bakra s učinkovitošću u rasponu ≈

51,0 - 62,5%. Iako biosorbenti nakon nekoliko ciklusa gube učinkovitost uklanjanja lako su dostupni pa to ne predstavlja značajan problem u primjeni.[42]

U duhu koncepta održivog razvoja ideja ovoga diplomskog rada bila je ispitati mogućnost uporabe otpada i ostataka iz proizvodnje i prerade hrane iz lokalnih pogona, u obradi voda onečišćenih teškim metalima.

Naime, maslinarstvo je vrlo značajan gospodarski potencijal u poljoprivrednoj proizvodnji, a uzgoj maslina (slika 1.6) i prerada u maslinovo ulje u Hrvatskoj, a posebice u Dalmaciji ima dugu i vrijednu tradiciju te je na Mediteranu maslina jedna od rijetkih mediteranskih voćnih kultura koja je u posljednje vrijeme obilježila porast proizvodnje. Na našim područjima se ona uzgaja i raste od davnina te je omogućila preživljavanje i razvoj stanovništva na hrvatskoj obali i otocima.[43,44]

a) b)



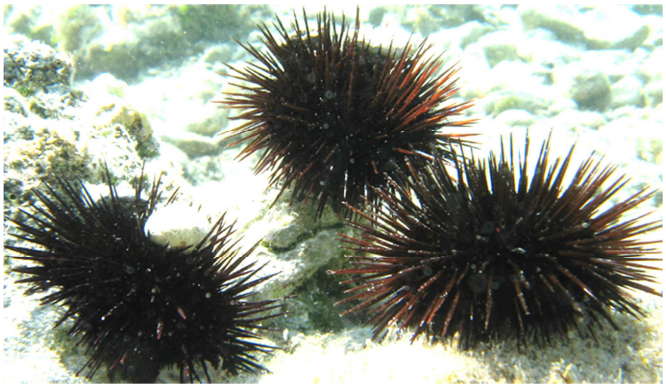
Slika 1.6 a) Stablo masline[45], b) plod masline[46]

Danas, na području Mediterana, na površini od oko 10 milijuna hektara uzgaja se oko 800 milijuna stabala maslina, a najveće površine su u Španjolskoj, Italiji i Tunisu. Maslina se uzgaja najviše radi proizvodnje ulja bez kojega bi mediteranska prehrana bila nezamisliva, ali i zbog proizvodnje stolnih maslina te kozmetičkih pripravaka.[47] Međutim, prilikom procesa prerade maslina u maslinovo ulje i druge proizvode poput namaza od maslina, konzerviranih otkoštenih maslina, umaka na bazi maslina itd., nastaju velike količine otpadnih tvari u obliku komine, koštica i biljne vode.

Procjene su da preradom jedne tone maslina nastaje opterećenje okoliša organskom tvari jednako dnevnoj aktivnosti 650 ljudi. Ali, komina, koštice i otpadna voda sadrže vrijedne tvari koje se mogu korisno upotrijebiti kao sirovina u drugim procesima.[48] Koštice maslina su, kao i većina poljoprivrednog otpada lignocelulozna masa bogata celulozom, hemicelulozom i ligninom, a siromašna sumporom, dušikom i pepelom. Kao takve, koriste se u petrokemijskoj i rafinerijskoj industriji kao glavna kemijska sirovina za proizvodnju aktivnog ugljena i furfurala, ali i kao biogorivo te u druge svrhe poput primjerice biosorbenta.[49] Koštice maslina sadrže i fenolne spojeve koji su snažni antioksidansi pa se zbog toga koriste i u kozmetičkoj industriji. Najzastupljeniji fenoli su tirozol, kofeinska kiselina, flavonoidi i sekoiridoidi.[50] Također, sjemenka koštica maslina (endosperm), koja čini svega 2 - 4% ukupne mase cijelog ploda, sadrži ulje koje je bogato mononezasićenim masnim kiselinama, fenolima, tokoferolima i sterolima. Kao najčešći postupak dobivanja jestivog ulja iz sjemenki koštica koriste se hladna i topla ekstrakcija.[51] Nadalje, komina maslina je nusproizvod pri preradi maslina u maslinovo ulje, a sadrži kožicu ploda, pulpu i dijelove koštice. Tako se komina može koristiti kao kompost za poljoprivredne površine jer sadrži veliki udio organskih i biljnih hranjivih tvari te se dobiva visoko kvalitetna kompostna masa koja se primjenjuje za gnojenje tla pri uzgoju različitih poljoprivrednih vrsta. Komina se može sušiti i usitniti te se peletiranjem, termoplastičnim procesom zbijanja sirovine s vezivom, formira pelet koji se može koristiti za dobivanje energije spaljivanjem u pećima za biomasu.[52] Otpad masline je i adekvatno rješenje u polimernoj industriji te se komina može koristiti kao sirovina za punilo u polimernim materijalima.[53] Također, čvrsti otpad i otpadna voda iz prerade maslina mogu se koristiti i za proizvodnju biogoriva.[54]

U Dalmaciji je uz maslinarstvo vrlo važna gospodarska grana i ribarstvo te prerada i proizvodnja ribljih (morskih) proizvoda. Na Jadranu se ribarstvo razvija od daleke prošlosti jer su naši davni preci otkrili blagodati morskih plodova, ali i soli kao jako dobrog konzervansa. Ukupni ulov Republike Hrvatske u 2008. godini iznosio je 49.011 tona, a u 2011. godini 70.353 tona te se takav trend rasta nastavio do danas. Okružujućim ribolovnim alatima (mreže plivarice) ostvaruje se najveća količina ulova (preko 85%) te se na taj način lovi mala plava riba, posebice srdela i inćuni. Povlačnim ribolovnim alatima ostvaruje se oko 10% ulova, dok se mrežama stajaćicama ostvaruje svega 1% ukupnog ulova. Vrijednost ulova svih vrsta procjenjuje se na 60 milijuna eura, a ukupna vrijednost proizvodnje u ribarstvu - ulov, uzgoj i prerada doseže 200

milijuna eura godišnje. Ribarska industrija zapošljava veliki broj ljudi, posebice u Dalmaciji.[55] Prerada ribe obuhvaća niz tehnoloških operacija čiji su rezultat različiti proizvodi kao što su svježa riba, fileti, smrznuta riba, dimljena riba, marinirani i konzervirani proizvodi te delikatesni proizvodi poput pašteta, namaza i umaka.[56] Tijekom prerade ribe i drugih morskih proizvoda, osim visoko vrijednih i kvalitetnih proizvoda, nastaje i otpad. Taj otpad sadrži vrijedne i kvalitetne sastojke pa se može upotrijebiti u proizvodnji hrane za životinje, bioplina, biodizela, komposta te u kozmetičkoj i farmaceutskoj industriji.[57] Hridinski ježinac (slika 1.7) jedan je od najčešćih bodljikaša u Jadranskom moru.



Slika 1.7 Hridinski ježinac (*lat.* Paracentrotus Lividus)[58]

Njegove zrele gonade smatraju se gastronomskom poslasticom na Mediteranu pa se zbog toga intenzivno izlovljava, ali je njegov komercijalni izlov kontroliran i dozvoljen pod određenim uvjetima.[59] Nakon konzumacije ostaju vanjska ljuštura i bodlje koje predstavljaju otpad, a mogu se iskoristiti u proizvodnji komposta, bioplina ili pak u neku drugu svrhu.

Nadalje, na ovim prostorima se tradicionalno proizvode sokovi, džemovi, pekmezi, rakije, likeri i vina od različitih vrsta voća. Prerada voća u navedene proizvode omogućuje iskorištavanje prezrelih ili pak nedovoljno zrelih, oštećenih plodova i konzerviranje voća što u konačnici smanjuje količinu otpada i bačene hrane.[60] Na Mediteranu se od davnina uzgajaju višnje i trešnje. Danas se u svijetu višnja (slika 1.8) uzgaja uglavnom zbog prerade, a u Dalmaciji se proizvodi nadaleko poznata sorta višnje *Maraska* od koje se desetljećima proizvodi liker *Maraschino*.



Slika 1.8 Plodovi višnje[61]



Slika 1.9 Plodovi trešnje[62]

S druge strane, trešnje (slika 1.9) se većim dijelom konzumiraju u svježem stanju, a manjim dijelom prerađuju te se na svijetu uzgaja oko 1500 različitih sorti trešanja. Najveći proizvođači višanja u svijetu su Rusija, Poljska i Turska, a trešanja Turska, SAD i Iran. Nažalost, proizvodnja višanja i trešanja u Hrvatskoj nije velika i proteklih godina je u stalnom padu, a prodajna cijena ovih ukusnih plodova iz godine u godinu raste.[63] Ipak, preradom višanja i trešanja zaostaju koštice koje predstavljaju otpad koji je potrebno adekvatno zbrinuti ukoliko mu se ne nađe neka druga svrha. Koštica višnje čini oko 7 - 15% ukupne mase ploda višnje. Košticu čini jezgra (75 - 80%) i sjemenka (20 - 25%). Jezgra se uglavnom koristi kao gorivo, dok se iz sjemenke toplom ili hladnom ekstrakcijom dobiva ulje. Koštica sadrži oko 46% ugljikohidrata, 29% proteina, 7% vlage i 4% pepela. Dominantna aminokiselina je glutaminska kiselina. Glavni minerali su kalij i kalcij, a od vitamina su najzastupljeniji vitamini B1, B3, B5 i B6.[64] Jezgra je bogata mineralima kalcija i magnezija te sadrži i mineral cink u tragovima.[65] Također, bogata je fenolima i to flavonoidima, antocijanidinima, stilbenima, katehinima, flavinima te procijanidinima.[64] Ulje sjemenke višnje smatra se dobrim izvorom oleinske i linolne kiseline, a siromašno je zasićenim masnim kiselinama. Koštice trešnje čine gotovo 30% ukupne mase ploda.[66] Bogatije su kalcijem, magnezijem, kalijem, željezom i natrijem od primjerice kikirikija, a sadržajem kalija nadmašuju čak i bademe. Također, sadrže i vitamin E. Općenito, koštice trešnje su bogate uljem i bioaktivnim spojevima.[67] Zbog ovakvog sastava, koštice višanja i trešanja se mogu iskoristiti u proizvodnji komposta, gnojiva, bioplina ili pak kao biosorbent čime se smanjuje konačna količina otpada iz njihove prerade.

1.5. PRIRODNI ZEOLITI

Zeoliti su prirodni ili sintetski alumosilikatni minerali porozne strukture koji imaju izuzetnu sposobnost izmjene alkalijskih i zemnoalkalijskih kationa iz vlastite strukture s kationima iz vodenih otopina. Prirodni zeoliti nastajali su tisućama godina hidrotermalnom kristalizacijom i djelovanjem vulkanskog pepela. Klinoptilolit je prirodni zeolitni mineral koji ima najširu praktičnu primjenu te se uglavnom nalazi u sedimentnim stijenama vulkanskog porijekla. Specifičnost strukture prirodnih zeolita očituje se u postojanju strukturnih šupljina i pora međusobno povezanih kanalima točno određenog oblika i veličine. Kristalna struktura, veličina i udio pora, udio vode te vrsta i broj izmjenjivih iona od velikog su utjecaja na adsorpcijska, ionoizmjenjivačka i katalitička svojstva zeolita.[9] Kao jeftini silikatni minerali, prirodni zeoliti su opsežno proučavani u obradi otpadnih voda onečišćenih teškim metalima. Među najučinkovitijima se ističe prirodni zeolit klinoptilolit zbog visokog ionoizmjenjivačkog kapaciteta i visoke selektivnosti.[12,20,68] Također, prirodni zeoliti se mogu regenerirati i tako ponovno koristiti bez značajnog gubitka kapaciteta te se nakon iscrpljivanja mogu sigurno odložiti solidifikacijom u građevinske materijale.[12]

Za potrebe izrade eksperimentalnog dijela ovoga diplomskog rada sakupljen je otpad iz proizvodnje različitih prehrambenih proizvoda iz lokalnih pogona za proizvodnju i preradu hrane: koštice maslina (*lat.* Olea Europaea) te pelet komine maslina, ostaci hridinskog ježinca (*lat.* Paracentrotus Lividus), koštice višanja (*lat.* Prunus Cerasus) i koštice trešanja (*lat.* Prunus Avium) te je ispitana mogućnost njegove uporabe kao biosorbenta u obradi voda onečišćenih olovom i cinkom.

Osim biosorbenata, sorpcija olova i cinka provedena je na prirodnom zeolitu klinoptilolitu i njegovom modificiranom obliku.

2. EKSPERIMENTALNI DIO

2.1. PRIPRAVA VODENE OTOPINE OLOVA I VODENE OTOPINE CINKA

Vodena otopina olova početne koncentracije $c_o \approx 3$ mmol/L pripravljena je otapanjem precizno na analitičkoj vagi odvagane soli olovo(II) nitrata, $Pb(NO_3)_2$, u ultračistoj vodi. Na isti način pripravljena je vodena otopina cinka iz soli cink(II) nitrata heksahidrata, $Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$. Pripravljenim vodenim otopinama izmjerena je početna pH_o vrijednost te su određene točne početne koncentracije (c_o) olova i cinka kompleksometrijskom titracijom.

2.2. ODREĐIVANJE pH VRIJEDNOSTI I TOČNE POČETNE KONCENTRACIJE OLOVA I CINKA

Početna pH vrijednost u pripravljenim vodenim otopinama izmjerena je pomoću pH metra (slika 2.1), a točne početne koncentracije olova i cinka određene su metodom kompleksometrijske titracije korištenjem titratora prikazanog na slici 2.2. Početna pH_o vrijednost pripravljene otopine olova iznosila je 4,98; a pripravljene otopine cinka 5,56.



Slika 2.1 pH metar „Mettler Toledo“



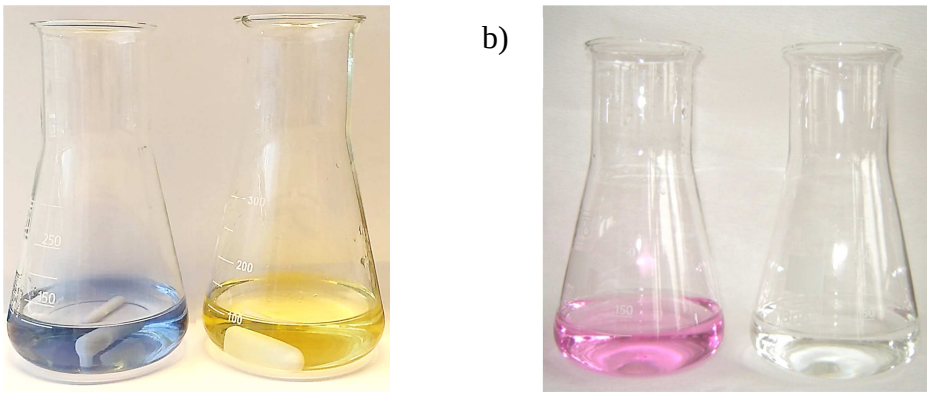
Slika 2.2 Automatski titrator “Metrohm 775 Dosimat”

Olovo je kompleksometrijski određeno sljedećim postupkom: uzorku vodene otopine olova volumena od 5 mL (V_o) doda se do 100 mL ultračiste vode, 1-2 g kalij-natrij-tartarat tetrahidrata ($C_2H_4KNaO_6 \cdot 4H_2O$) te se provjeri pH vrijednost koja mora

biti oko 6,5. Zatim se doda oko 0,1 g indikatora *methylthymol plavo* te se titrira otopinom EDTA koncentracije *c*(EDTA) = 0,005 mol/L do prijelaza boje iz plave u žutu (slika 2.3a).

Koncentracija cinka u početnoj otopini određena je na sljedeći način: uzorku vodene otopine cinka od 1 ml (V_o) doda se do 100 mL ultračiste vode, 1 kap svježe pripremljenog 1% $K_3Fe(CN)_6$, 3 kapi indikatora *3,3-dimetilnaftidina* (pri čemu se otopina oboji ružičasto), zatim 3 mL otopine NaAc te se provjeri pH vrijednost koja mora biti od 5 do 6. Titrira se s EDTA do gubitka ružičaste boje (slika 2.3b).

a) b)



Slika 2.3 Prijelaz boje pri kompleksometrijskom određivanju: a) olova i b) cinka

Koncentracija olova, odnosno cinka izračuna se prema jednadžbi:

$$c(\mathrm{Me}) = \frac{V(\mathrm{EDTA}) \cdot c(\mathrm{EDTA}) \cdot f(\mathrm{EDTA})}{V_o} \cdot 1000 \qquad (2\text{-}1)$$

gdje je:

c(Me) - koncentracija olova, odnosno cinka u vodenoj otopini, mmol/L

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

f(EDTA) - faktor otopine EDTA

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

V_o - volumen uzorka vodene otopine olova, odnosno cinka, mL.

Primjer izračunavanja početne koncentracije olova, odnosno cinka u pripremljenim početnim otopinama:

V_1(EDTA) = 2,972 mL
V_2(EDTA) = 3,002 mL
V_{sr}(EDTA) = 2,987 mL
c(EDTA) = 0,005 mol/L
f(EDTA) = 0,9448

$$c_o(\text{Pb}) = \frac{2,987\ \text{mL} \cdot 0,005\ \text{mol/L} \cdot 0,9448}{5\ \text{mL}} \cdot 1000$$

= 2,822 mmol/L

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

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

= 2,663 mmol/L.

2.3. PRIPREMA UZORAKA BIOSORBENATA

Uzorci pet različitih biosorbenata prikupljeni su u lokalnim pogonima za preradu i proizvodnju hrane te su pripremljeni u laboratoriju za daljnja ispitivanja. Svi su uzorci oprani u destiliranoj vodi, osušeni u sušioniku pri 40 °C do stalne mase, a potom usitnjeni u kugličnom mlinu (slika 2.4) i prosijani na uređaju za prosijavanje (slika 2.5) na željenu veličinu čestica 0,56 - 1,00 mm te spremljeni u eksikator za daljnja ispitivanja.



Slika 2.4 Kuglični mlin „Retsch RM 200“



Slika 2.5 Uređaj za prosijavanje „Retsch AS 200 basic“

Na slici 2.6 prikazani su uzorci biosorbenata koji su korišteni u eksperimentalnom dijelu ovoga rada.



Slika 2.6 Sakupljeni i pripremljeni biosorbenti: a, b) čitave i usitnjene koštice maslina; c, d) krupni i usitnjeni pelet komine masline; e, f) krupni i usitnjeni ostaci hridinskog ježinca; g, h) čitave i usitnjene koštice višnje; i, j) čitave i usitnjene koštice trešnje[69]

2.4. PRIPREMA UZORKA PRIRODNOG ZEOLITA (PZ) I NJEGOVOG MODIFICIRANOG OBLIKA (NaZ)

Prirodni zeolit klinoptilolit porijeklom iz Srbije[68] (slika 2.7) usitnjen je u laboratoriju i prosijan na veličinu čestica 0,56 - 1,00 mm te spremljen u eksikator za daljnja ispitivanja.



Slika 2.7 Prirodni zeolit klinoptilolit

Dio uzorka PZ preveden je u natrijev oblik (NaZ). U tu svrhu pripravljena je otopina natrijeva klorida (NaCl) koncentracije, *c*(NaCl) = 2 mol/L tako što je masa soli NaCl od 0,068 g otopljena u ultračistoj vodi u odmjernoj tikvici volumena 2 L. Potom je po 5 g prirodnog zeolita uravnoteženo tijekom 72 sata s po 200 mL pripravljene otopine NaCl pri 37 °C u inkubatorskoj tresilici (slika 2.8) pri brzini vrtnje od 130 o/min.

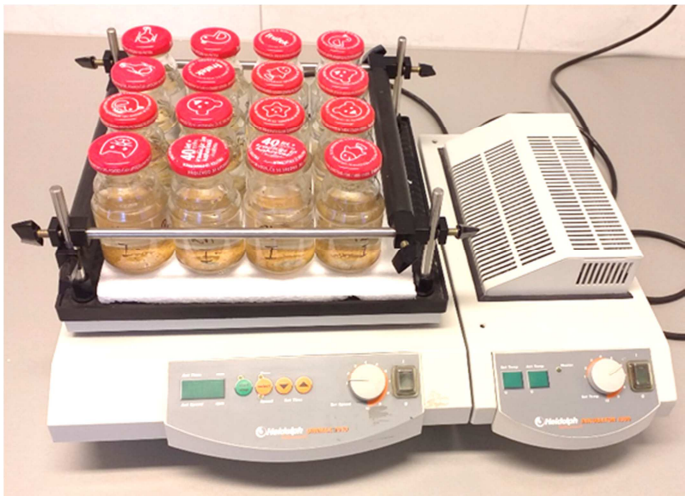


Slika 2.8 Inkubatorska tresilica „Heidolph Unimax 1010“

Nakon 72 sata miješanje je prekinuto i filtriranjem je odvojen NaZ od otopine. Uzorak NaZ je osušen u sušioniku pri 60 °C do stalne mase nakon čega je spremljen u eksikator za daljnje eksperimente.

2.5. OBRADA VODENIH OTOPINA OLOVA I CINKA NA RAZLIČITIM SORBENTIMA

Proces uklanjanja olova i cinka iz vodenih otopina na pripremljenim sorbentima - košticama maslina, peletu komine maslina, ostacima hridinskog ježinca, košticama višanja i trešanja, PZ i NaZ proveden je šaržnim postupkom u tri stupnja na laboratorijskoj tresilici (slika 2.9) pri sobnoj temperaturi (23 ± 2 °C) tijekom 24 sata uz brzinu vrtnje od 250 o/min.

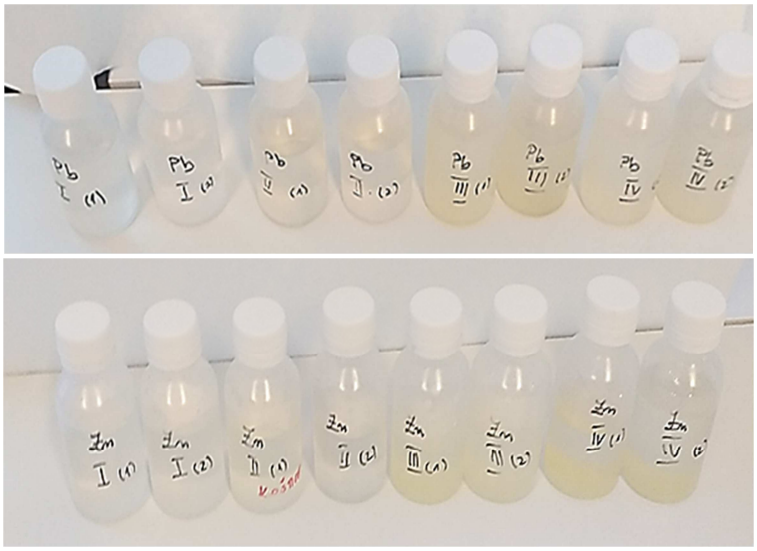


Slika 2.9 Uravnoteženje vodene otopine olova, odnosno cinka s različitim sorbentima na laboratorijskoj tresilici

Prvi stupanj obrade proveden je miješanjem 1 g sorbenta sa po 100 mL vodene otopine olova, odnosno cinka. Nakon uravnoteženja u trajanju od 24 sata suspenzije su filtrirane (slika 2.10), a u filtratima (slika 2.11) su određene ravnotežne pH_e vrijednosti i ravnotežne koncentracije (c_e) olova, odnosno cinka kompleksometrijskom titracijom ili metodom plamene atomske apsorpcijske spektrometrije na atomskom apsorpcijskom spektrometru (AAS) (slika 2.12), za koncentracije koje nije bilo moguće odrediti kompleksometrijski.



Slika 2.10 Filtriranje suspenzija nakon uravnoteženja



Slika 2.11 Filtrati nakon prvog ciklusa uklanjanja olova i cinka na različitim sorbentima



Slika 2.12 Atomski apsorpcijski plameni spektrometar PinAAcle 900F

Zatim je proveden drugi ciklus uklanjanja olova, odnosno cinka pri istim eksperimentalnim uvjetima miješanjem 0,5 g svakog sorbenta sa po 50 mL filtrata zaostalog nakon prvog ciklusa vezivanja. Nakon miješanja u trajanju od 24 sata suspenzije su filtrirane te su u dobivenim filtratima određene ravnotežne pH vrijednosti i koncentracije olova, odnosno cinka.

Po 25 mL filtrata nakon drugog ciklusa uklanjanja pomiješano je u trećem ciklusu sa po 0,25 g svakog sorbenta pri istim eksperimentalnim uvjetima. Suspenzije su potom filtrirane te su u filtratima određene ravnotežne pH_e vrijednosti i koncentracije olova, odnosno cinka.

Dobiveni eksperimentalni rezultati sva tri ciklusa sorpcije prikazani su u tablicama 3.1. - 3.6. u poglavlju Rezultati.

3. REZULTATI

3.1. REZULTATI VEZIVANJA OLOVA I CINKA NA SORBENTE NAKON PRVOG, DRUGOG I TREĆEG CIKLUSA

Proces vezivanja olova i cinka na sorbente nakon prvog, drugog i trećeg ciklusa praćen je određivanjem ravnotežnih pH_e vrijednosti i koncentracije olova i cinka u dobivenim filtratima nakon sorpcije u trajanju od 24 sata.

3.1.1. Rezultati vezivanja olova na sorbente nakon prvog, drugog i trećeg ciklusa

Rezultati vezivanja olova iz vodene otopine na različitim sorbentima u 1., 2. i 3. ciklusu prikazani su u tablicama 3.1. - 3.3.

Tablica 3.1. Ravnotežna koncentracija olova (c_e) i pH vrijednost (pH_e) nakon vezivanja na različitim sorbentima u 1. ciklusu.

Vrsta sorbenta	$V_{(EDTA)}$ mL	$V_{sr(EDTA)}$ mL	c_e(Pb) mmol/L	pH_e
Koštice masline	2,488	2,472	2,336	4,13
	2,456			
Pelet komine masline	2,560	2,584	2,441	4,14
	2,608			
Ostaci hridinskog ježinca	2,558	2,565	2,423	4,94
	2,572			
Koštice višnje	1,918	1,911	1,806	3,81
	1,904			
Koštice trešnje	2,540	2,484	2,347	3,79
	2,428			
Prirodni zeolit (PZ)	0,900	0,907	0,857	4,14
	0,914			
Modificirani prirodni zeolit (NaZ)	0,140	0,148	0,140	5,63
	0,156			

Tablica 3.2. Ravnotežna koncentracija olova (c_e) i pH vrijednost (pH_e) nakon vezivanja na različitim sorbentima u 2. ciklusu.

Vrsta sorbenta	$V_{(EDTA)}$ mL	$V_{sr(EDTA)}$ mL	c_e(Pb) mmol/L	pH_e
Koštice masline	2,010	1,998	1,888	4,10
	1,986			
Pelet komine masline	2,196	2,197	2,076	4,05
	2,198			
Ostaci hridinskog ježinca	2,020	2,056	1,943	5,02
	2,092			
Koštice višnje	0,912	0,921	0,870	3,86
	0,930			
Koštice trešnje	1,518	1,524	1,440	3,88
	1,530			
Prirodni zeolit (PZ)	0,178	0,172	0,163	4,22
	0,166			
Modificirani prirodni zeolit (NaZ)	-	-	0,007*	6,07

*određeno na AAS-u

Tablica 3.3. Ravnotežna koncentracija olova (c_e) i pH vrijednost (pH_e) nakon vezivanja na različitim sorbentima u 3. ciklusu.

Vrsta sorbenta	$V_{(EDTA)}$ mL	$V_{sr(EDTA)}$ mL	c_e(Pb) mmol/L	pH_e
Koštice masline	1,558	1,566	1,480	4,28
	1,574			
Pelet komine masline	1,844	1,864	1,761	4,13
	1,884			
Ostaci hridinskog ježinca	1,532	1,508	1,425	5,13
	1,484			
Koštice višnje	0,314	0,322	0,304	4,25
	0,330			
Koštice trešnje	0,644	0,641	0,606	4,11
	0,638			
Prirodni zeolit (PZ)	0,108	0,107	0,101	4,57
	0,105			
Modificirani prirodni zeolit (NaZ)	-	-	0,004*	6,06

*određeno na AAS-u

3.1.2. Rezultati vezivanja cinka na sorbente nakon prvog, drugog i trećeg ciklusa

Rezultati vezivanja cinka iz vodene otopine na različitim sorbentima u 1., 2. i 3. ciklusu prikazani su u tablicama 3.4. - 3.6.

Tablica 3.4. Ravnotežna koncentracija cinka (c_e) i pH vrijednost (pH_e) nakon vezivanja na različitim sorbentima u 1. ciklusu.

Vrsta sorbenta	$V_{(EDTA)}$ mL	$V_{sr(EDTA)}$ mL	c_e(Zn) mmol/L	pH_e
Koštice masline	0,414	0,452	2,204	4,93
	0,490			
Pelet komine masline	0,466	0,447	2,180	4,91
	0,428			
Ostaci hridinskog ježinca	0,330	0,334	1,629	5,68
	0,338			
Koštice višnje	0,402	0,417	2,034	4,29
	0,432			
Koštice trešnje	0,392	0,352	1,717	4,55
	0,312			
Prirodni zeolit (PZ)	0,370	0,351	1,712	4,65
	0,332			
Modificirani prirodni zeolit (NaZ)	-	-	0,321*	5,45

*određeno na AAS-u

Tablica 3.5. Ravnotežna koncentracija cinka (c_e) i pH vrijednost (pH_e) nakon vezivanja na različitim sorbentima u 2. ciklusu.

Vrsta sorbenta	$V_{(EDTA)}$ mL	$V_{sr(EDTA)}$ mL	c_e(Zn) mmol/L	pH_e
Koštice masline	0,332	0,320	1,561	5,13
	0,308			
Pelet komine masline	0,354	0,351	1,712	5,63
	0,348			
Ostaci hridinskog ježinca	0,316	0,293	1,429	6,56
	0,270			
Koštice višnje	0,278	0,281	1,370	4,41
	0,284			
Koštice trešnje	0,261	0,264	1,285	3,99
	0,266			
Prirodni zeolit (PZ)	0,310	0,318	1,551	4,68
	0,326			
Modificirani prirodni zeolit (NaZ)	-	-	0,009*	5,95

*određeno na AAS-u

Tablica 3.6. Ravnotežna koncentracija cinka (c_e) i pH vrijednost (pH_e) nakon vezivanja na različitim sorbentima u 3. ciklusu.

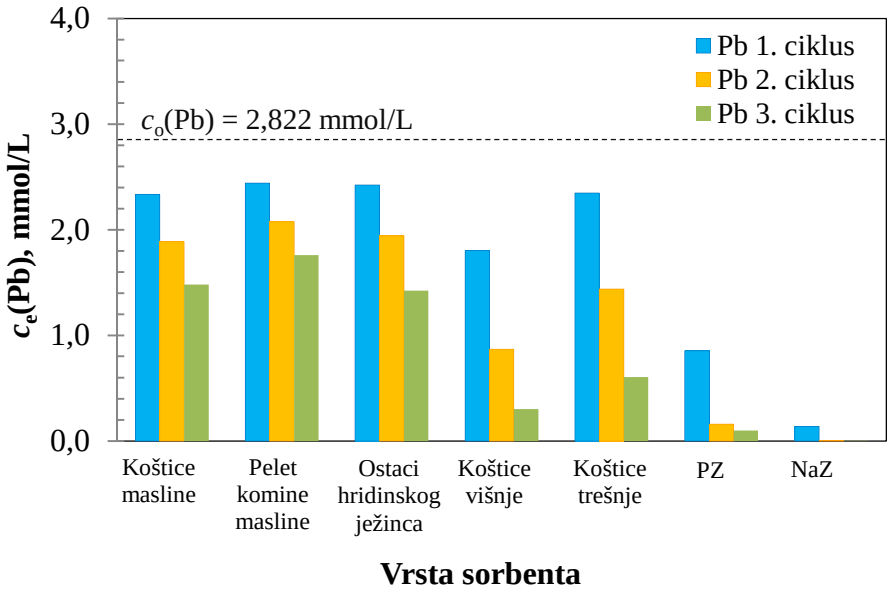
Vrsta sorbenta	$V_{(EDTA)}$ mL	$V_{sr(EDTA)}$ mL	c_e(Zn) mmol/L	pH_e
Koštice masline	0,212 0,216	0,214	1,044	5,53
Pelet komine masline	0,208 0,246	0,227	1,107	5,74
Ostaci hridinskog ježinca	0,206 0,232	0,219	1,068	6,90
Koštice višnje	0,136 0,136	0,136	0,663	4,55
Koštice trešnje	-	-	0,933*	6,39
Prirodni zeolit (PZ)	0,214 0,214	0,214	1,044	4,66
Modificirani prirodni zeolit (NaZ)	-	-	0,004*	6,19

*određeno na AAS-u

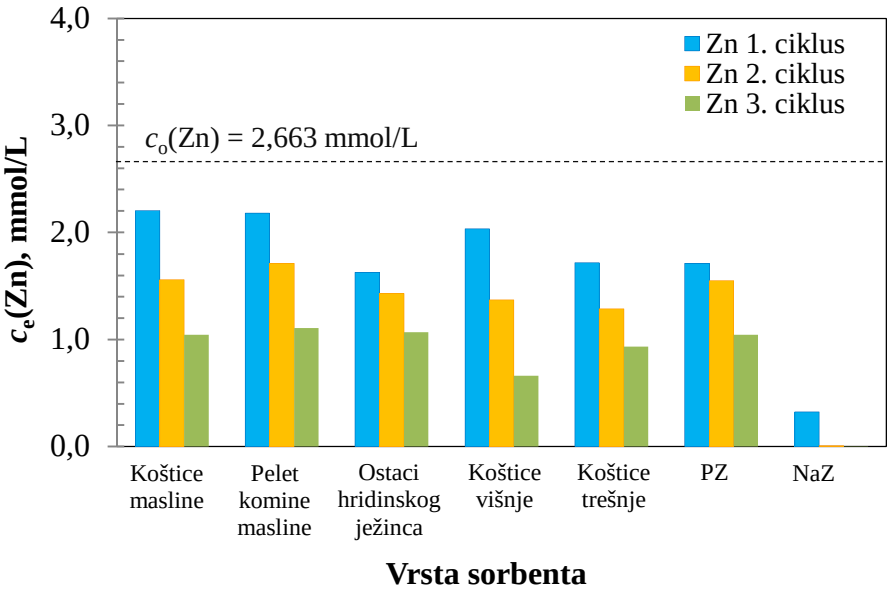
4. RASPRAVA

4.1. ANALIZA REZULTATA VEZIVANJA OLOVA I CINKA NA SORBENTE NAKON PRVOG, DRUGOG I TREĆEG CIKLUSA

Ravnotežne koncentracije olova, odnosno cinka nakon sorpcije na različitim sorbentima u trajanju od 24 h za sve cikluse prikazane su na slikama 4.1 i 4.2.



Slika 4.1 Ravnotežna koncentracija olova nakon sorpcije na različitim sorbentima u tri provedena ciklusa



Slika 4.2 Ravnotežna koncentracija cinka nakon sorpcije na različitim sorbentima u tri provedena ciklusa

Prema dobivenim rezultatima na slikama 4.1 i 4.2 smanjenje početne koncentracije Pb i Zn postignuto je za sve testirane sorbente. Najbolje uklanjanje i olova i cinka postignuto je u slučaju NaZ. Iz rezultata u tablicama 3.1. - 3.6. u poglavlju Rezultati te na slikama 4.1 i 4.2 razvidno je da se jedino u slučaju NaZ konačna (ravnotežna) koncentracija olova, odnosno cinka u vodi nakon provedena tri ciklusa smanjila do ispod graničnih vrijednosti. Naime, prema Pravilniku o graničnim vrijednostima emisija otpadnih voda[2], granična vrijednost emisije olova u površinske vode i u sustav javne odvodnje iznosi 0,5 mg/L (0,002 mmol/L), a cinka 2,0 mg/L (0,031 mmol/L). Što se tiče biosorbenata, najniža koncentracija olova postignuta je u slučaju koštica višnje (slika 4.1) za sva tri provedena ciklusa. U slučaju uklanjanja cinka (slika 4.2), najučinkovitiji biosorbenti su koštice višnje, koštice trešnje i ostaci hridinskog ježinca, ovisno o provedenom ciklusu pa je tako primjerice u prvom ciklusu najučinkovitiji biosorbent ostaci hridinskog ježinca, u drugom ciklusu su to koštice trešnje, dok su u trećem ciklusu to bile koštice višnje. Ovakve razlike u uklanjanju cinka na navedenim biosorbentima najvjerojatnije su, uz razlike u koncentraciji cinka na početku drugog i trećeg ciklusa, posljedica njegova afiniteta kao i strukture i sastava biosorbenata.

4.2. ANALIZA REZULTATA KAPACITETA SORBENATA I UČINKOVITOSTI VEZIVANJA OLOVA I CINKA

Kapacitet vezivanja svakog sorbenta prema olovu i cinku izračunat je prema jednadžbi:

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

gdje je:

q_e - kapacitet vezivanja sorbenta u ravnoteži, mmol/g

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

c_e - ravnotežna koncentracija olova, odnosno cinka, mmol/L

V- volumen otopine, L

m- masa sorbenta, g.

Učinkovitost vezivanja sorbenata za svaki provedeni ciklus je izračunata prema sljedećoj jednadžbi:

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

gdje je:

α - učinkovitost vezivanja olova, odnosno cinka na različite sorbente, %

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

c_e - ravnotežna koncentracija olova, odnosno cinka, mmol/L.

Izračunate vrijednosti kapaciteta po jedinici mase sorbenta, q_e, i učinkovitost vezivanja, α, prikazane su u tablici 4.1 za olovo te u tablici 4.2 za cink.

Tablica 4.1. Kapacitet i učinkovitost različitih sorbenata u 1., 2. i 3. ciklusu za olovo

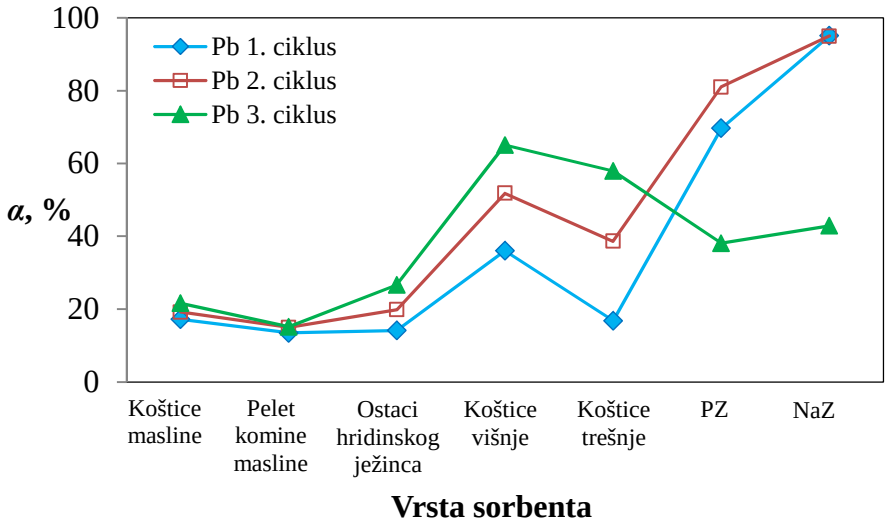
Vrsta sorbenta	1. ciklus		2. ciklus		3. ciklus	
	q_e mmol/g	α %	q_e mmol/g	α %	q_e mmol/g	α %
Koštice masline	0,049	17,2	0,045	19,2	0,041	21,6
Pelet komine masline	0,038	13,5	0,037	15,0	0,031	15,2
Ostaci hridinskog ježinca	0,040	14,1	0,048	19,8	0,052	26,7
Koštice višnje	0,102	36,0	0,094	51,8	0,057	65,0
Koštice trešnje	0,048	16,8	0,091	38,6	0,083	57,9
Prirodni zeolit (PZ)	0,197	69,6	0,069	81,0	0,006	38,1
Modificirani prirodni zeolit (NaZ)	0,268	95,0	0,013	95,0	0,0003	42,9

Tablica 4.2. Kapacitet i učinkovitost različitih sorbenata u 1., 2. i 3. ciklusu za cink

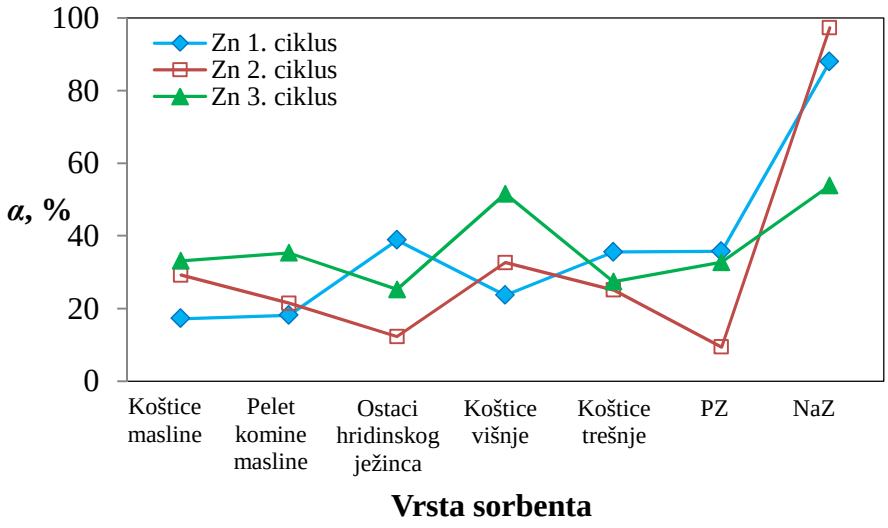
Vrsta sorbenta	1. ciklus		2. ciklus		3. ciklus	
	q_e mmol/g	α %	q_e mmol/g	α %	q_e mmol/g	α %
Koštice masline	0,046	17,2	0,064	29,2	0,052	33,1
Pelet komine masline	0,048	18,1	0,047	21,5	0,060	35,3
Ostaci hridinskog ježinca	0,103	38,8	0,020	12,3	0,036	25,3
Koštice višnje	0,063	23,6	0,066	32,6	0,071	51,6
Koštice trešnje	0,095	35,5	0,043	25,1	0,035	27,4
Prirodni zeolit (PZ)	0,095	35,7	0,016	9,4	0,051	32,7
Modificirani prirodni zeolit (NaZ)	0,234	87,9	0,031	97,3	0,0005	53,8

Učinkovitost vezivanja za pojedini metal za sva tri ciklusa prikazana je na slikama 4.3 i 4.4. Ako usporedimo učinkovitost uklanjanja Pb (slika 4.3), odnosno Zn (slika 4.4) po ciklusima, uočljiv je sličan trend za pojedini metal u sva tri ciklusa. Za olovo (slika 4.3) se može primijetiti da uglavnom sa svakim novim ciklusom učinkovitost njegova uklanjanja raste, iako je taj porast zanemariv u slučaju koštica masline i peleta komine masline. Iznimku predstavljaju PZ i NaZ u 3. ciklusu gdje se mali pad učinkovitosti uklanjanja za ova dva sorbenta može pripisati iznimno niskoj početnoj koncentraciji olova prije početka 3. ciklusa vezivanja. Što se tiče cinka (slika 4.4) vrlo sličan trend se može uočiti za sva tri ciklusa, međutim za razliku od olova, učinkovitost sorbenata pri uklanjanju cinka varira po ciklusima, a najbolje uklanjanje je također postignuto na NaZ.

Ovo se može pripisati sastavu i strukturi sorbenata, a za bolje razumijevanje dobivenih rezultata trebalo bi uzorke prije i nakon sorpcije analizirati pretražnom elektronskom mikroskopijom (*eng*. Scanning Electron Microscopy, SEM) te energijsko-disperzivnom spektrometrijom (*eng*. Energy Dispersive X-Ray Spectrometry, EDS) kako bi se dobio uvid u morfologiju površine čestice pojedinog sorbenta kao i u semi-kvantitativni elementarni sastav na površini.



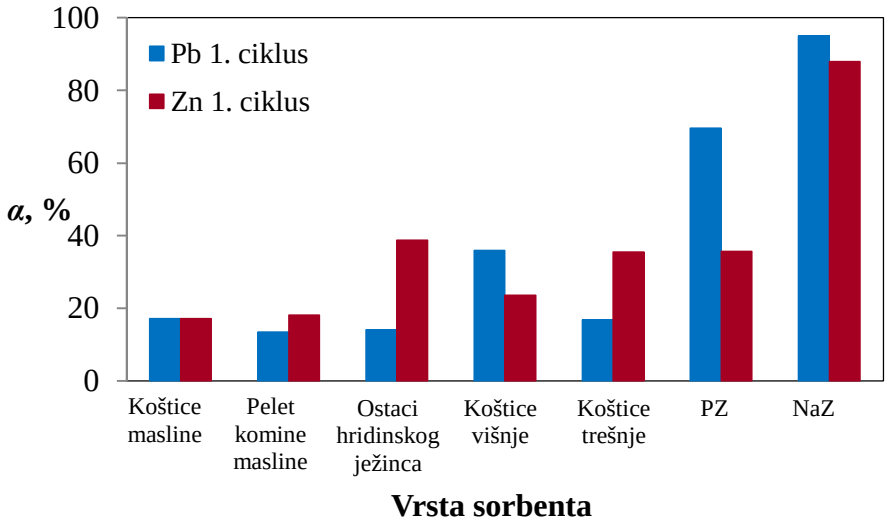
Slika 4.3 Učinkovitost uklanjanja olova za sva tri ciklusa na različitim sorbentima



Slika 4.4 Učinkovitost uklanjanja cinka za sva tri ciklusa na različitim sorbentima

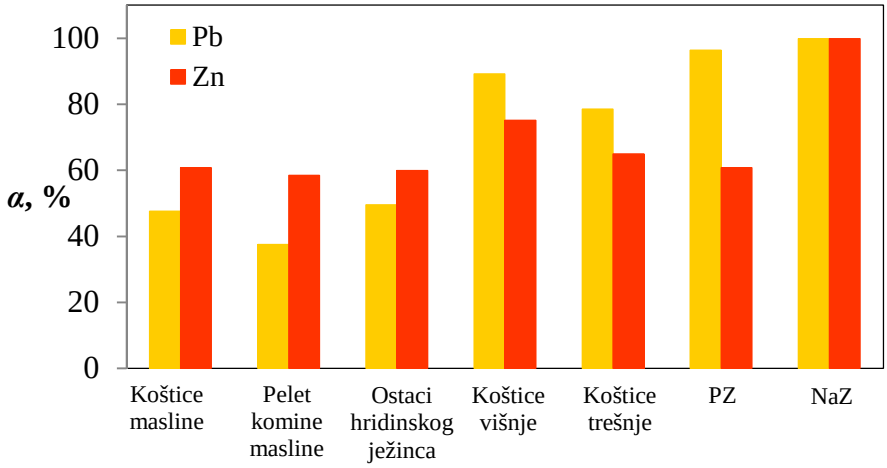
Budući da je jedino u prvom ciklusu početna koncentracija olova, odnosno cinka jednaka, čime je uklonjen utjecaj koncentracije na krajnji rezultat, prvi je ciklus najmjerodavniji za usporedbu selektivnosti pojedinog sorbenta prema olovu, odnosno cinku (slika 4.5) za dane eksperimentalne uvjete. Uočava se da je za prvi ciklus učinkovitost uklanjanja olova u rasponu ≈ 13 - 95% i to redoslijedom: pelet komine masline < ostaci hridinskog ježinca < koštice trešnje < koštice masline < koštice višnje < PZ < NaZ, dok je za cink u rasponu ≈ 17 - 88% redoslijedom: koštice masline < pelet

komine masline < koštice višnje < koštice trešnje < PZ < ostaci hridinskog ježinca < NaZ.



Slika 4.5 Usporedba učinkovitosti pojedinog sorbenta u uklanjanju olova i cinka u 1. ciklusu sorpcije

Najbolju učinkovitost za oba metala u 1. ciklusu pokazao je NaZ, a promatrajući samo biosorbente, olovo se najbolje uklonilo na košticama višnje (α = 36,0%), dok je cink u prvom ciklusu najbolje uklonjen na ostacima hridinskog ježinca (α = 38,8%) te košticama trešnje (α = 35,5%). Na slici 4.6 prikazana je ukupna učinkovitost uklanjanja olova i cinka nakon tri uzastopna ciklusa sorpcije, u odnosu na početnu koncentraciju metala u pripravljenim vodenim otopinama.



Slika 4.6 Ukupna učinkovitost sorbenata u uklanjanju olova i cinka nakon tri uzastopna ciklusa u odnosu na početnu koncentraciju u vodenim otopinama

Prema rezultatima na slici 4.6 vidljiva je gotovo 100%-tna učinkovitost uklanjanja i olova i cinka na NaZ nakon provedena tri uzastopna ciklusa sorpcije. Što se tiče biosorbenata, trostupanjskom sorpcijom olovo je uklonjeno s učinkovitošću od 37,6 do 89,2%, a cink od 58,43 do 75,09%, s najboljim uklanjanjem na košticama višnje. Ipak, konačna koncentracija oba metala i dalje je iznad graničnih dopuštenih vrijednosti, a smanjenje koncentracija do dopuštenih razina moglo bi se najvjerojatnije postići različitim modifikacijama biosorbenata kao i sorpcijom postupkom u koloni, za što su nužna daljnja istraživanja.

Uz određivanje ravnotežne koncentracije metala, proces sorpcije pratio se i mjerenjem pH vrijednosti budući da pH može utjecati na promjenu površinskih svojstava sorbenta i izazvati stvaranje različitih hidroksi specija sorbata, što u konačnici utječe na selektivnost sorbenta i učinkovitost uklanjanja.[70] Na slikama 4.7 i 4.8 prikazana je promjena ravnotežnih pH_e vrijednosti u odnosu na početni pH_o otopina tijekom vezivanja olova, odnosno cinka na različitim sorbentima u tri uzastopna ciklusa. Uglavnom nema značajnih promjena u usporedbi s početnim (pH_o) vrijednostima vodenih otopina olova i cinka. Većina pH_e vrijednosti za oba metala nalazi se u blago kiselom području u kojem nije moglo doći do taloženja metala. Prema literaturi, taloženje olova i cinka u obliku hidroksida $Pb(OH)_2$ i $Zn(OH)_2$ započinje pri otprilike $pH \geq 6{,}00$.[71,72] Budući da su pojedine vrijednosti pH_e (tablice 3.1. - 3.6. u poglavlju Rezultati) pri sorpciji olova, odnosno cinka veće od 6,00 bitno je ustanoviti je li tijekom sorpcije možda počelo taloženje prethodno navedenih hidroksida, jer ono pogrešno doprinosi većim vrijednostima sorpcijskog kapaciteta te učinkovitosti uklanjanja. Da bi se dobio uvid je li došlo do taloženja, moguće je izračunati pH vrijednost (pH_{tal}) pri kojoj bi eventualno za dane eksperimentalne uvjete započelo taloženje metala na površini sorbenta ili čak u otopini, a koja je ovisna o početnoj koncentraciji metala prema jednadžbi:[70]

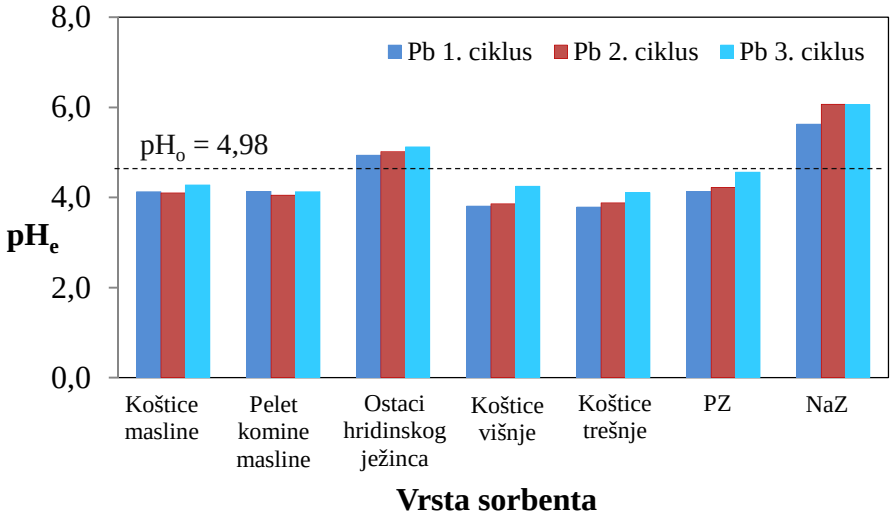
$$pH_{tal} = 14 - \log\sqrt{\frac{c_o(Me)}{K_{pt}}} \qquad (4\text{-}3)$$

gdje je:

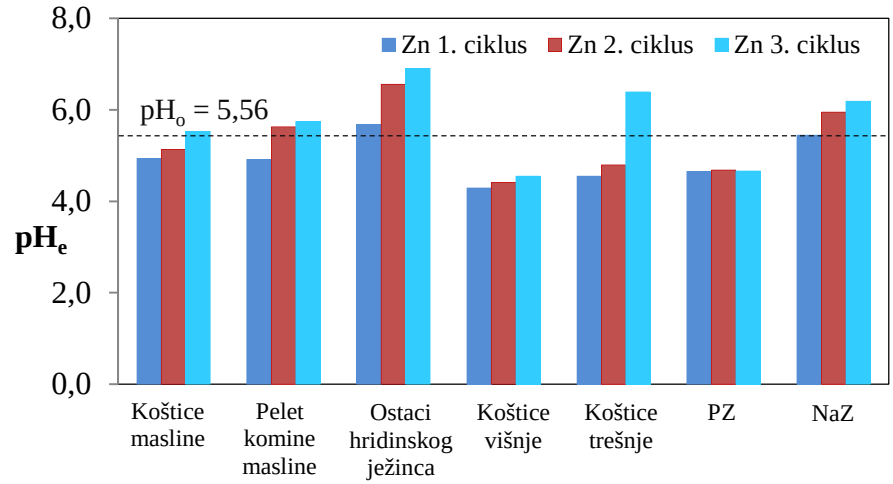
pH_{tal} - pH vrijednost pri kojoj počinje taloženje metala

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

K_{pt} - konstanta produkta topljivosti hidroksida.



Slika 4.7 Ravnotežne pH_e vrijednosti u odnosu na početni pH_o otopine tijekom vezivanja olova na različitim sorbentima u sva tri ciklusa



Slika 4.8 Ravnotežne pH_e vrijednosti u odnosu na početni pH_o otopine tijekom vezivanja cinka na različitim sorbentima u sva tri ciklusa

Poznavajući početne koncentracije olova i cinka u svakom ciklusu te vrijednosti konstanti produkta topljivosti[73] $K_{pt}[Pb(OH)_2] = 4 \cdot 10^{-15}$ i $K_{pt}[(Zn(OH)_2] = 5 \cdot 10^{-17}$, izračunate su vrijednosti pH_{tal} te su uspoređene s pH_e vrijednostima u tablicama 4.3 i 4.4.

Tablica 4.3. Usporedba pH_{tal} s ravnotežnim pH vrijednostima tijekom vezanja olova na različite sorbente u sva tri ciklusa

Vrsta sorbenta	1. ciklus		2. ciklus		3. ciklus	
	pH_e	pH_{tal}	pH_e	pH_{tal}	pH_e	pH_{tal}
Koštice masline	4,13	8,12	4,10	8,16	4,28	8,21
Pelet komine masline	4,14	8,11	4,05	8,14	4,13	8,18
Ostaci hridinskog ježinca	4,94	8,11	5,02	8,16	5,13	8,22
Koštice višnje	3,81	8,17	3,86	8,33	4,25	8,56
Koštice trešnje	3,79	8,12	3,88	8,22	4,11	8,41
Prirodni zeolit (PZ)	4,14	8,34	4,22	8,69	4,57	8,80
Modificirani prirodni zeolit (NaZ)	5,63	8,73	6,07*	9,38	6,06*	9,50
*pH_e > 6,00						

Tablica 4.4. Usporedba pH_{tal} s ravnotežnim pH vrijednostima tijekom vezanja cinka na različite sorbente u sva tri ciklusa

Vrsta sorbenta	1. ciklus		2. ciklus		3. ciklus	
	pH_e	pH_{tal}	pH_e	pH_{tal}	pH_e	pH_{tal}
Koštice masline	4,93	7,19	5,13	7,25	5,53	7,34
Pelet komine masline	4,91	7,18	5,63	7,23	5,74	7,33
Ostaci hridinskog ježinca	5,68	7,24	6,56*	7,27	6,90*	7,34
Koštice višnje	4,29	7,19	4,41	7,28	4,55	7,44
Koštice trešnje	4,55	7,23	4,79	7,29	6,39*	7,36
Prirodni zeolit (PZ)	4,65	7,23	4,68	7,25	4,66	7,34
Modificirani prirodni zeolit (NaZ)	5,45	7,60	5,95	8,38	6,19*	8,55
*pH_e > 6,00						

Sve izračunate vrijednosti pH_{tal} veće su od pH_e što ukazuje da tijekom sorpcije, za dane eksperimentalne uvjete, stvaranje hidroksida olova i cinka i njihovo taloženje nije bilo moguće.

5. ZAKLJUČAK

Nakon provedena tri uzastopna ciklusa sorpcije na različitim biosorbentima te na prirodnom (PZ) i modificiranom prirodnom zeolitu (NaZ), može se zaključiti sljedeće:

- Gotovo 100%-tna učinkovitost uklanjanja i olova i cinka postignuta je na NaZ nakon sva tri provedena ciklusa sorpcije. Što se tiče biosorbenata, trostupanjskom sorpcijom olovo je uklonjeno s učinkovitošću od 37,6 do 89,2%, a cink od 58,43 do 75,09%, s najboljim uklanjanjem na košticama višnje.

- Promatrajući cikluse pojedinačno, olovo je najbolje uklonjeno na košticama višnje za sva tri provedena ciklusa, dok je u uklanjanju cinka u prvom ciklusu najučinkovitiji biosorbent ostaci hridinskog ježinca, u drugom ciklusu koštice trešnje, a u trećem ciklusu koštice višnje.

- Samo se u slučaju NaZ konačna koncentracija olova, odnosno cinka u vodi nakon provedena tri ciklusa smanjila do ispod zakonom propisanih vrijednosti za ispust u površinske vode te u sustav javne odvodnje. U slučaju biosorbenata, konačna koncentracija oba metala i dalje je iznad graničnih dopuštenih vrijednosti.

- Monitoringom pH vrijednosti tijekom sorpcije ustanovljeno je da nije moglo doći do stvaranja hidroksida olova i cinka i njihova taloženja te se učinkovitost uklanjanja metala može pripisati isključivo sorpciji.

- Smanjenje koncentracija olova i cinka do dopuštenih razina moglo bi se najvjerojatnije postići različitim modifikacijama biosorbenata kao i sorpcijom postupkom u koloni, za što su nužna daljnja istraživanja. Ipak, otpad i ostaci iz proizvodnje i prerade hrane mogu se korisno upotrijebiti kao biosorbenti za uklanjanje teških metala, olova i cinka, što bi smanjilo ukupne troškove obrade voda te pridonijelo konceptu održivog razvoja.

6. LITERATURA

1. 1. *R. Grujić, F. Andrejaš*, Održive tehnologije u prehrambenoj industriji, Knjiga 2, Bosna i Hercegovina, 2013, 7-42.

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

3. 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).

4. URL: http://www.worldmeteres.info/world-population/ (12. 7. 2020.)

5. *K. Kramer, M. Meeusen*, „Sustainability in agrofood sector“, In: Life cycle Assessment in the Agri-food Sector, Proceeding from 4th International Conference, Bygholm, Denmark, 2003.

7. *V. Aleksić, V. Mičić, Z. Petrović*, Održive tehnologije u prehrambenoj industriji, Knjiga 2, Bosna i Hercegovina, 2013, 43-46.

7. *C. J. Baldwin*, Sustainability in the Food Industry, IFT Pres, A John Wiley & Sons, Ltd., Publication, USA, 2009, 20-50.

8. URL: http://www.h-alter.org/vijesti/u-hrvatskoj-godisnje-bacamo-oko-400-tisuca-tona-hrane (16. 7 .2020.)

9. *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.

10. *B. J. Alloway, D. C. Ayres*, Chemical Principles of Environmental Pollution, Blackie Academic & Professional, An imprint of Chapman & Hall, Wester Cleddens Road, Bishopbriggs, Glasgow G64 2NZ, UK (1993) 140-164.

11. *P. C. Nagajyoti, K. D. Lee, T. V. M. Sreekanth*, Heavy metals, occurence and toxicity for plants: a review, Environmental Chemistry Letters **8** (2010) 199-216.

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, International Journal of Environmental Research and Public Health **16** (2019) 426-446.

13. *Hrvatske vode*, Strategija upravljanja vodama, Zagreb, (2009), URL: https://www.voda.hr/sites/default/files/dokumenti/strategija_upravljanja_vodama.pdf (20. 4. 2020.)

14. URL: https://www.nrdc.org/stories/water-pollution-everything-you-need-know (10. 6. 2020.)

15. *M. A. Barakat*, New trends in removing heavy metals from industrial wastewater, Arabian Journal of Chemistry **4** (2011) 361–377.

16. *K. Andlar*, Metode uklanjanja teških metala iz otpadnih voda, Diplomski rad, Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije, Sveučilište u Zagrebu, 2016.

17. *F. Fu, Q. Wang*, Removal of heavy metal ions from wastewaters: A review, Journal of Environmental Management **92** (2011) 407-418.

18. *M. Wołowiec, M. Komorowska-Kaufman, A. Pruss, G. Rzepa, T. Bajda*, Removal of Heavy Metals and Metalloids from Water Using Drinking Water Treatment Residuals as Adsorbents; A review, Minerals **9** (2019) 487-504.

19. *P. Maneechakr, S. Karnjanakom*, Adsorption behaviour of Fe(II) and Cr(VI) on activated carbon: Surface chemistry, isotherm, kinetic and thermodynamic studies, The Journal of Chemical Thermodynamics **106** (2017) 104-112.

20. *R. Petrus, J. K. Warchol*, Heavy metal removal by clinoptilolite, An equilibrium study in multi-component systems, Water Research **39** (2005) 819-830.

21. *Global Footprint Network*, Living Planet Report, Technical Supplement: Ecological Footprint (2016).

22. *D. Šimleša, B. Motik*, Zeleni alati za održivu revoluciju, ZMAG, Zagreb, 2007, 14-15.

23. *G. Huđek*, Održivi razvoj i tehnološki otisak, Diplomski rad, Sveučilišni centar Varaždin Sveučilišta Sjever, 2017.

24. *D. Šimleša*, Kako gazimo planet- svijet i Hrvatska, URL: https://www.pilar.hr/wp-content/images/stories/dokumenti/lay_razvoj/lay_kb_077.pdf (10. 4. 2020.)

25. URL: https://www.overshootday.org/kids-and-teachers-corner/what-is-an-ecological-footprint/ (8. 9. 2020.)

26. *S. Goel, B. K. Patro*, Ecological Footprint: A tool for measuring Sustainable development, International journal of environmental sciences **2** (2011) 140-144.

27. *U. Sonesson, J. Davis, F. Ziegler*, Food production and emissions of greenhouse gases, SIK-Report No. 802 (2010), ISBN 978-91-7290-291-6

28. *T. Wiedmann, J. Minx, A definition of Carbon Footprint*, ISA UK Research Report 07-01 (2007)

29. URL: https://www.epa.gov/ghgemissions/overview-greenhouse-gases (9. 6. 2020.)

30. URL: https://sciencing.com/effects-of-carbon-footprint-4984464.html (15. 4. 2020.)

31. URL: http://www.fao.org/3/i3347e/i3347e.pdf (14. 6. 2020.)

32. URL: https://waterfootprint.org/en/water-footprint/what-is-water-footprint/, (15. 4. 2020.)

33. *S. Čegar*, Utjecaj međusektorskih odnosa na potrošnju i onečišćenje vode u gospodarstvu Republike Hrvatske, Doktorski rad, Sveučilište u Rijeci, Ekonomski fakultet Rijeka, 2016.

34. *A. Racz, A. M. Ladiš,* Ekološki otisak bačene hrane, 13. Lošinjski dani bioetike, Mali Lošinj, (2014)

35. URL: https://www.en.unesco.org/themes/education-sustainable-development/what-is-esd/sd (14. 9. 2020.)

36. *B. Ilakovac*, Ponašanje kućanstava u postupanju s otpadom od hrane, Doktorski rad, Sveučilište u Zagrebu, Agronomski fakultet, 2018.

37.URL:https://sbplus.hr/_Data/Files/171206144847157/Tomislav%20Lukic%20Spalji vanje%20otpada.pdf (17. 9. 2020.)

38. *J. C. Igwe, A. A. Abia*, A bioseparation process for removing heavy metals from waste water using biosorbents, African Journal of Biotechnology **5** (2006) 1167-1179.

39. *R. Lakshmipathy, N. C. Sarada*, A fixed bed column study for the removal of Pb2+ ions by watermelon rind, Environmental Science: Water Research & Technology **1** (2015) 244-250.

40. *M. Ajmal, R. Rao, R. Ahmad, J. Ahmad*, Adsorption studieson Citrus reticulata (fruit peel of orange) removal and recovery ofNi(II) from electroplating wastewater, Journal of Hazardous Materials **79** (2000) 117-131.

41. *N. R. Bishnoi, M. Bajaj, N. Sharma, A. Gupta*, Adsorption of Cr(VI) on activated rice husk carbon and activated alumina, Bioresource Technology **91** (2003) 305-307.

42. *B. Sivaprakash, N. Rajamohan, A. Mohamed Sadhik*, Batch and column sorption of heavy metal from aqueous solution using a marine alga sargassum tenerrimum, International Journal of ChemTech Research **2** (2010) 155–162.

43. *A. Kolega*, Utjecaj vremenskih prilika na prinos i kvalitetu ulja masline (Olea europea L.) u ekološkom uzgoju na otoku Ugljanu, Diplomski rad, Poljoprivredni fakultet, Sveučilište Josipa Juraja Strossmayera u Osijeku, 2016.

44. *J. Gugić, M. Tratnik, F. Strikić, M. Gugić, P. Kursan*, Pregled stanja i perspektiva razvoja hrvatskog maslinarstva, Pomologia Croatica **16** (2010) 121-146.

45.URL:https://hr.wiktionary.org/wiki/Datoteka:Old_olive_tree_in_Maslina_Ka%C5%A1tela,_Croatia.jpg (10. 6. 2020.)

46. URL:https://www.freepik.com/premium-photo/olives-olive-tree-autumn_5706937.htm (8. 9. 2020.)

47. *F. Strikić, J. Karoglan Kontić, R. Ozimec, R., E. Maletić, Z. Matotan*, Tradicijske sorte i pasmine Dalmacije, 2013, 88-96.

48. *Đ. Ačkar, D. Šubarić, J. Babić, B. Miličević, A. Jozinović, T. Tarnai,* Dobra higijenska praksa u proizvodnji maslinovog ulja, Pregledni rad, Glasnik zaštite bilja **4** (2015) 14-18.

49. *M. A. Mami, M. Lajili, H. J. Gerhmann, D. Stapf*, Combustion Characteristics of Raw Olive Pits for Energy Recovery in a counter-current Fixed Bed Reactor, IAPE '19, Oxford, United Kingdom (2019)

50. *M. Elbir, N. E. Es-Safi, A. Amhoud, M. Mbarki,* Characterization Of Phenolic Compounds In Olive Stones Of Three Moroccan Varieties, Ciencia y tecnología **17**(3), (2015) 479-492.

51. *V. Majetić, Germek, B. Vuković, B. Lukić, O. Koprivnjak,* Hladna i topla ekstrakcija ulja heksanom iz pulpe i sjemenki ploda masline sorte Leccino, Izvorni znanstveni rad, Glasnik zaštite bilja **5** (2019) 14-21.

52. *T. Brlek Savić, N. Voća, T. Krička, V. Jurišić*, Komina masline kao izvor energije, Glasnik zaštite bilja **3** (2009) 13-18.

53. *D. Kučić Grčić et al.*, Utjecaj komine masline na okoliš, Kemija u Industriji **69** (3-4) (2020) 157–162.

54. *S. Zrinčević*, Valorizacija otpadnih voda prerade maslina, Hrvatske vode **26** (2018) 75-90.

55. *N. Vrgoč,* Hrvatsko morsko ribarstvo: Stanje i perspektive na pragu EU, UNDP, Projekt Coast , Zagreb, 2012, 30-40.

56. URL: http://panonamare.com/ribnjaci-i-prerada/tvornica-za-preradu-ribe/ (8. 6. 2020.)

57. *A. Gavrilović, J. Jug-Dujaković*, Metode zbrinjavanja krutog i tekućeg otpada u proizvodnji ribe, 13. Međunarodna konferencija o akvakultruri, Vukovar, Hrvatska, (2018)

58. URL: https://pt.wikipedia.org/wiki/Paracentrotus#/media/Ficheiro:Sea_Urchins.JPG (20. 7. 2020.)

59. D. Vafidis, C. Antoniadou, K. Kyriakouli, Reproductive Cycle of the Edible Sea Urchin Paracentrotus lividus (Echinodermata: Echinoidae) in the Aegean Sea, Water **11** (2019) 1029-1040.

60. *V. Vitolović*, Prerada voća, Poljoprivredno izdavačko preduzeće, Beograd, 1949.

61. URL: http://divithana.com/lifestyle/moda-i-zdravlje/zdravlje/5-razloga-zasto-voljeti-visnje/ (20. 7. 2020.)

62. URL: https://www.lika-online.com/tresnje-kupite-tresnje/ (20. 7. 2020.)

63. URL: https://gospodarski.hr/rubrike/agroekonomika/isplativ-uzgoj-kosticavog-voca/ (20. 7. 2020.)

64. *F. M. Yılmaz, A. Görgüç, M. Karaaslan, H. Vardin, S. E. Bilek, Ö. Uygun and C. Bircan*, Sour Cherry By-products: Compositions, Functional Properties and Recovery Potentials, A Review, Critical Reviews in Food Science and Nutrition **59** (2019) 3549-3563.

65. *V. M. Poppa, C. Misca, D. Bordean, D. Raba, D. Stef, D. Dumbrava*, Characterization of sour cherries (Prunus cerasus) kernel oil cultivars from Banat, Journal of Agroalimentary Processes and Technologies **17** (2011) 398-401.

66. *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.

67. *L. Garcia -Aguilar, A. Rojas-Molina, C. Ibarra-Alvarado, J. I. Rojas-Molina, P. A. Vazquez-Landaverde, F. J. Luna-Vazquez, M. A. Zavala-Sanchez*, Nutritional Value and Volatile Compounds of Black Cherry (Prunus serotina) Seeds, Molecules **20** (2015) 3479-3495.

68. *I. Nuić, M. Trgo, J. Perić, N. Vukojević Medvidović*, Uptake of Pb and Zn from a binary solution onto different fixed bed depths of natural zeolite - the BDST model approach, Clay Minerals **50** (2015) 91-101.

69. *I. Nuić, M. Lj. Čikeš, I. Raguž, M. Ugrina*, Waste utilization from food 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.

70. *M. Minčeva, R. Fajgar, L. Markovska, V. Meshko*, Comparative study of Zn^{2+}, Cd^{2+}, and Pb^{2+} removal from water solution using natural clinoptilolitic zeolite and commercial granulated activated carbon, Equilibrium of Adsorption, Separation Science and Technology **43** (2008) 2117-2143.

71. *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.

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

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