

# Remedijacija podzemnih voda onečišćenih teškim metalima

---

**Perković, Tihana**

**Undergraduate thesis / Završni rad**

**2023**

*Degree Grantor / Ustanova koja je dodijelila akademski / stručni stupanj:* **University of Zagreb, Faculty of Chemical Engineering and Technology / Sveučilište u Zagrebu, Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije**

*Permanent link / Trajna poveznica:* <https://urn.nsk.hr/urn:nbn:hr:149:047009>

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

*Download date / Datum preuzimanja:* **2025-01-28**



*Repository / Repozitorij:*

[Repository of Faculty of Chemical Engineering and Technology University of Zagreb](#)



**SVEUČILIŠTE U ZAGREBU**

**FAKULTET KEMIJSKOG INŽENJERSTVA I  
TEHNOLOGIJE**

**PREDDIPLOMSKI SVEUČILIŠNI STUDIJ**

**TIHANA PERKOVIĆ**

**ZAVRŠNI RAD**

**Zagreb, rujan 2023**

SVEUČILIŠTE U ZAGREBU  
FAKULTET KEMIJSKOG INŽENJERSTVA I TEHNOLOGIJE  
POVJERENSTVO ZA ZAVRŠNE ISPITE

Kandidatkinja Tihana Perković

Predala je izrađen završni rad dana: 19. rujna 2023.

Povjerenstvo u sastavu:

dr. sc. Lidija Furač, viša predavačica, Sveučilište u Zagrebu Fakultet  
kemijskog inženjerstva i tehnologije

prof. dr. sc. Jasna Prlić Kardum, Sveučilište u Zagrebu Fakultet  
kemijskog inženjerstva i tehnologije

doc. dr. sc. Vesna Ocelić Bulatović, Sveučilište u Zagrebu Fakultet  
kemijskog inženjerstva i tehnologije

doc. dr. sc. Petar Kassal, Sveučilište u Zagrebu Fakultet kemijskog  
inženjerstva i tehnologije (zamjena)

povoljno je ocijenilo završni rad i odobrilo obranu završnog rada pred  
povjerenstvom u istom sastavu.

Završni ispit održat će se dana: 22. rujna 2023.

SVEUČILIŠTE U ZAGREBU  
FAKULTET KEMIJSKOG INŽENJERSTVA I TEHNOLOGIJE  
PREDDIPLOMSKI SVEUČILIŠNI STUDIJ

Tihana Perković

REMEDIJACIJA PODZEMNIH VODA ONEČIŠĆENIH TEŠKIM METALIMA

ZAVRŠNI RAD

Voditelj rada: dr.sc. Lidija Furač, v.predavač, FKIT

Članovi ispitnog povjerenstva:

1. dr.sc. Lidija Furač, v.predavač, FKIT
2. prof.dr.sc Jasna Prlić Kardum, FKIT
3. doc.dr.sc. Vesna Očelić Bulatović, FKIT

Zagreb, rujan 2023

## SAŽETAK

U ovom radu istražuju se problemi vezani uz onečišćenje podzemnih voda teškim metalima. Teški metali su toksični, biološki nerazgradivi i postojani, što predstavlja ozbiljan rizik za vodene ekosustave i ljudsko zdravlje. U svrhu uklanjanja teških metala iz voda razvijene su je brojne fizikalno kemijske metode temeljene na različitim principima.

U ovom radu dan je pregled remedijacijskih tehnika za uklanjanje teških metala, koje uključuju kemijsku precipitaciju, koagulaciju, flotaciju, adsorpciju, ionsku izmjenu , membranske postupke te elektrokemijske ,biološke i fotokatalitičke metode. Odabir odgovarajuće metode ovisi o nekoliko čimbenika kao što su sastav i količinu vode koja se obrađuje, željena učinkovitost postupka, kapitalni i operativni troškovi te ekološka prihvatljivost.

**Ključne riječi:** teški metali, podzemne vode, remedijacija, metode obrade voda

## **ABSTRACT**

This paper researches the problems related to the contamination of groundwater with heavy metals. Heavy metals are toxic, non-biodegradable and persistent, which poses a serious risk to aquatic ecosystems and human health. In order to remove heavy metals from water, numerous physical and chemical methods based on different principles have been developed.

This paper provides an overview of remediation techniques for the removal of heavy metals, which include chemical precipitation, coagulation, flotation, adsorption, ion exchange, membrane processes and electrochemical, biological and photocatalytic methods. The selection of the appropriate method depends on several factors such as the composition and quantity of water to be treated, the desired efficiency of the process, capital and operating costs and environmental acceptability.

Keywords: heavy metals, groundwater, remediation, water treatment methods

# SADRŽAJ

<b>1. UVOD</b> .....	1
<b>2. OPĆI DIO</b> .....	2
2.1. VODA .....	2
2.1.1. UPORABA VODE I NJEZINA KVALITETA .....	3
2.1.2. ONEČIŠĆIVALA VODA .....	6
2.2. PODZEMNE VODE.....	8
2.2.1. NAJČEŠĆI IZVOR ONEČIŠĆENJA PODZEMNIH VODA.....	9
2.3. TEŠKI METALI U OKOLIŠU .....	10
2.3.1. NAJČEŠĆI IZVOR TEŠKIH METALA TE NJIHOV UTJECAJ NA OKOLIŠ I ZDRAVLJE LJUDI .....	11
2.3.2. KARAKTERIZACIJA TEŠKIH METALA.....	14
<b>3. PREGLEDNI DIO</b> .....	22
3.1. FIZIKLANO-KEMIJSKE METODE UKLANJANJA TEŠKIH METALA.....	22
3.1.1. KEMIJSKA PERCIPITACIJA .....	22
3.1.2. KOAGULACIJA I FLOKULACIJA .....	27
3.1.3. FLOTACIJA .....	28
3.1.4. IONSKA IZMJENA.....	30
3.1.5. ADSORPCIJA .....	32
3.2. ELEKTROKEMIJSKE METODE .....	35
3.2.1. ELEKTROKOAGULACIJA .....	35
3.2.2. ELEKTROFLOTACIJA.....	37
3.2.3. ELEKTRODEPOZICIJA .....	38
3.2.4. ELEKTROOKSIDACIJA.....	39
3.2.5. MEMBRANSKE METODE.....	40
3.3. BIOLOŠKE METODE .....	46

3.3.1. BIOREMEDIJACIJA .....	46
3.3.2. FITOREMEDIJACIJA .....	48
3.3.3. BIOADSORPCIJA.....	49
3.4. FOTOKATALITIČKI PROCESI .....	50
3.4.1. HETEROGENA FOTOKATALIZA .....	50
<b>4. ZAKLJUČAK.....</b>	<b>54</b>
<b>5. POPIS LITERATURE .....</b>	<b>55</b>
<b>6. POPIS SLIKA .....</b>	<b>63</b>
<b>7. POPIS TABLICA .....</b>	<b>65</b>



# 1.UVOD

Voda je neophodan element za život svih organizama na Zemlji, te je njezina kvaliteta od ključne važnosti za zdravlje ljudi i okoliša. Međutim, rapidan rast industrije, urbanizacija i povećanje svjetske populacije uzrokuju sve veću potrebu za vodom. Taj porast potražnje, zajedno s porastom onečišćenja vode, dovodi do ozbiljnih problema s nedostatkom čiste vode na globalnoj razini. Upravo iz tih razloga, važno je primijeniti efikasne tehnike pročišćavanja vode kako bi se osigurala čista i sigurna voda za ljudsku upotrebu i za očuvanje okoliša. Onečišćenje voda predstavlja velik izazov jer otpadne vode koje sadrže opasna onečišćivala mogu negativno utjecati na zrak, tlo i vode u okolini. Problemi pročišćavanja otpadnih i onečišćenje podzemnih voda postali su složen izazov u svijetu. Postoji nekoliko metoda u pročišćavanju podzemnih voda, kao što su kemijska, fizikalna, biološka te kombinacija svake metode. Međutim, svaki proces ima prednosti i nedostatke. Fizikalno-kemijske metode su uobičajene metode koje se koriste u pročišćavanju voda, kao što su adsorpcija i koagulacija koje su izvrsne metode za uklanjanje onečišćivala. Postojanje bionerazgradivih organskih spojeva u podzemnim i otpadnim vodama predstavljaju prijetnju za zdravlje ljudi kao i teški metali. Budući da je dostupne slatke vode na Zemlji vrlo malo te da nije ravnomjerno raspoređena i jednako dostupna svima, nužno je sačuvati njene izvore čistima. Naime, na Zemlji samo 2,5% čini slatka voda, dok je ostatak slana voda. <sup>[1]</sup> Od tog 2,5%, površinske vode i podzemne vode zauzimaju 0,4% odnosno 30,1%.

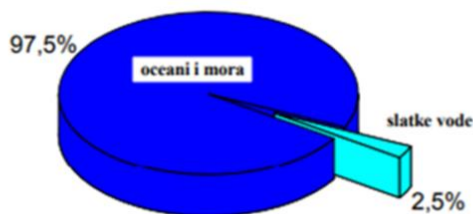
U ovom radu dan je pregled remedijacijskih tehnika za uklanjanje teških metala, koje uključuju kemijsku precipitaciju, koagulaciju, flotaciju, adsorpciju, ionsku izmjenu, membranske postupke te elektrokemijske, biološke i fotokatalitičke metode. Odabir odgovarajuće metode ovisi o nekoliko čimbenika kao što su sastav i količinu vode koja se obrađuje, željenu učinkovitost postupka, kapitalne i operativne troškove te ekološku prihvatljivost.

U zaključku, suočavamo se s izazovima današnjice u očuvanju čiste i dostatne vode koja bi trebala jednako biti dostupna svima u budućnosti naše planete.<sup>[2]</sup>

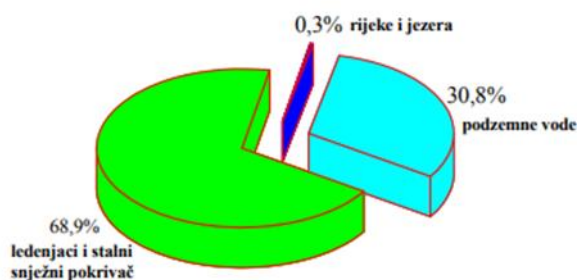
## 2. OPĆI DIO

### 2.1. VODA

Voda je dragocjen i nezamjenjiv prirodni resurs s ograničenom količinom i neravnomjernom prostornom i vremenskom raspodjelom.<sup>[3]</sup> Ona je osnovna tvar u građi svih živih bića, uključujući čovjeka, te omogućava osnovne fiziološke funkcije poput probave hrane, regulacije tjelesne temperature i eliminacije štetnih tvari iz organizma.<sup>[4]</sup> U prirodi, voda se pojavljuje u različitim oblicima: kao stajaća voda u oceanima i jezerima, tekuća voda u rijekama i u obliku kiše i vodene pare u atmosferi. Sve te forme čine dinamičan sustav poznat kao globalni hidrološki ciklus vode, a prema podrijetlu se voda razvrstava u atmosfersku (oborinsku), površinsku i podzemnu.<sup>[5]</sup> Oborinska voda je atmosferska voda, a čine ju padaline u obliku snijega, kiše i tuče. Zato se ove vode često i nazivaju padalinskim vodama. Nemaju mineralnih sastojaka, sadrže otopljene plinove iz atmosfere, prašinu te male količine bakterija, a po sastavu je slaba kiselina sa pH 4 do 5 (čista kišnica je 5,6). Površinske vode obuhvaćaju rijeke, potoke, jezera i močvare. S druge strane, podzemne vode nalaze se ispod površine Zemlje koja je uvjetovana postojanjem šupljina i pora u tlu i u stijenama i predstavljaju značajan izvor vode za piće. Voda se iz podzemlja crpi pomoću bunara ili zdenaca jer je isplativija i manje onečišćena.<sup>[5,6]</sup> Unatoč tome što 2/3 površine Zemlje čine vodene površine, većina tog vodnog kapaciteta nije izravno dostupna za ljudsku upotrebu, piće, navodnjavanje ili industrijsku primjenu. Velikih 97,5% ukupne količine vode otpada na slanu vodu, dok tek mali dio od 2,5% čini slatka voda (slika 2.1. i 2.2.). Taj mali dio slatke vode većim dijelom se nalazi u obliku ledenjaka i snježnog pokrivača. Stoga je izuzetno važno očuvati i mudro upravljati ovim dragocjenim resursom kako bi se osigurala dostatna i sigurna opskrbu vodom za sve žive organizme na našem planetu.<sup>[7]</sup>



Slika 2.1. Udio slane i slatke vode u Svijetu



Slika 2.2. Raspodjela slatke vode potencijalne za piće

### 2.1.1. UPORABA VODE I NJEZINA KVALITETA

Voda, zbog svojih svojstava otapala i sposobnosti prijenosa tvari, u sebi može sadržavati različite nečistoće koje karakteriziraju kvalitetu vode.

Kvaliteta vode rezultat je prirodnih pojava i djelovanja ljudi. Na kvalitetu vode mogu utjecati prirodni fenomeni kao što je kontakt vode s česticama, tvarima i nečistoćama u tlu, može doći do onečišćenja vode zbog prisustva suspendiranih krutih tvari (kao što su čestice tla) ili otopljenih krutih tvari (kao što su ioni koji potječu od otapanja stijena). Ljudske aktivnosti značajno utječu na kvalitetu vode. To se očituje direktnim ispuštanjem kućanskih ili industrijskih otpadnih voda bez prethodne obrade, primjenom gnojiva i raznih pesticida u zaštiti tla i usjeva te njihovim procjeđivanjem u tlo. Ove aktivnosti dovode do unošenja raznih spojeva u vodu, što može narušiti njenu kvalitetu.

Voda ima mnoge važne primjene u različitim područjima:

- u kućanstvima se koristi za piće, kuhanje, pranje, kupanje i druge svakodnevne potrebe
- u proizvodnji električne energije koristi se za hlađenje elektrana
- u industriji ima različite namjene, od proizvodnih procesa do hlađenja strojeva
- razrjeđivanje i transport otpada pomažu u uklanjanju otpada i očuvanju okoliša
- voda je ključna za navodnjavanje poljoprivrednih kultura i uzgoj vodenih vrsta
- koristi se u opskrbi vodom za životinje
- voda ima vitalnu ulogu u očuvanju vodenih ekosustava i cjelokupnog vodenog svijeta.

Voda se upotrebljava u svim sektorima gospodarstva, ali na različite načine i u različitim količinama. Primjene vode u kućanstvu i industriji uglavnom su povezane s konceptom obrade vode, jer se koriste u različite svrhe i zahtijevaju vodu određene kvalitete. Kvaliteta

vode igra ključnu ulogu u očuvanju zdravlja ljudi i okoliša, kao i održivom korištenju ovog dragocjenog resursa. Kvaliteta vode za piće u Hrvatskoj propisana je Pravilnikom o zdravstvenoj ispravnosti vode za piće (NN. 46/94), koji je usklađen s europskim pravilnicima. Ovim pravilnikom reguliraju se sljedeće stavke:

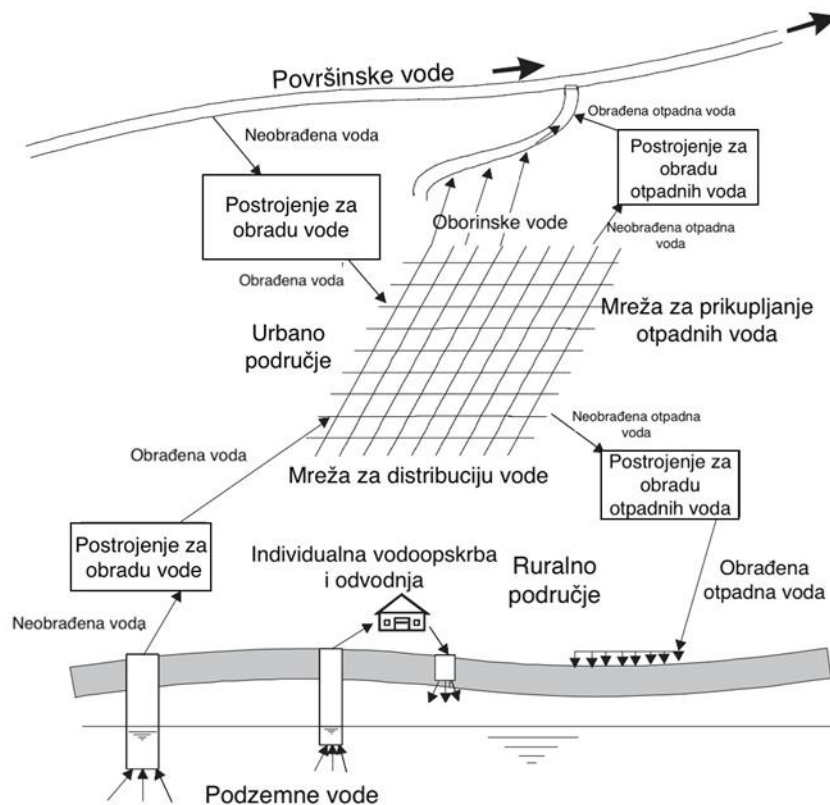
1. zdravstvena ispravnost vode: Pravilnik osigurava da voda koja služi za javnu vodoopskrbu stanovništva kao voda za piće ili za proizvodnju namirnica i pripremu hrane bude zdravstveno ispravna. To znači da voda ne smije sadržavati tvari koje bi mogle predstavljati rizik za zdravlje ljudi.

2. standardni postupci analize uzoraka vode za piće: Pravilnik propisuje vrste, obim i standardne postupke analize uzoraka vode za piće. To uključuje analize različitih parametara, poput mikrobioloških, kemijskih i fizikalnih svojstava vode, kako bi se osigurala njezina kvaliteta.

3. učestalost i način uzimanja uzoraka vode za piće: Pravilnik također određuje učestalost i način uzimanja uzoraka vode za piće. Redovito uzorkovanje vode važno je za praćenje njezine kvalitete te za otkrivanje eventualnih problema ili onečišćenja.

Cilj Pravilnika o zdravstvenoj ispravnosti vode za piće je osigurati da voda koju konzumiraju građani bude sigurna i odgovarajuće kvalitete. U skladu s europskim smjernicama, pravilnik se redovito ažurira kako bi se osigurala sukladnost s najnovijim saznanjima i standardima u području vodne sigurnosti.

Osim kruženja vode na Zemlji (hidrološki ciklus), postoje takozvani unutarnji ciklusi vode, a uključuju tekuću vodu koja prolazi kroz različite faze i procese, a svojstva vode se mijenjaju kao rezultat njezine upotrebe. Slika 2.3. prikazuje primjere tipičnih smjerova korištenja vode koji čine ove cikluse. Kvaliteta vode se mijenja u svakoj etapi njenog ciklusa. Upravljanje ovim unutarnjim ciklusima ima ključnu ulogu u inženjerstvu zaštite okoliša. To uključuje planiranje, projektiranje, izgradnju i kontrolu radova potrebnih za održavanje željene kvalitete vode u skladu s njezinom namjenom.<sup>[8]</sup>



Slika 2.3. Obrada vode i njeni putevi primjene<sup>[8]</sup>

1. Neobrađena voda: u početku se voda crpi iz rijeka, jezera ili podzemnih izvora i ima svoju prirodnu kvalitetu koja može varirati ovisno o izvoru vode.
2. Obrađena voda: Nakon crpljenja, voda prolazi kroz određene obrade kako bi zadovoljila specifične zahtjeve za određenu uporabu, kao što je javna ili industrijska vodoopskrba. Postupci obrade uključuju pročišćavanje i uklanjanje nečistoća kako bi voda bila sigurna za konzumaciju ili industrijsku primjenu.
3. Neobrađena otpadna voda: Nakon upotrebe u domaćinstvima, industriji ili drugim aktivnostima, voda postaje otpadna voda koja sadrži različite onečišćivače i postaje tekući otpad.
4. Obrađena otpadna voda: Prvo se uklanjaju glavni onečišćivači, otpadna voda se pročišćava prije nego što se ispusti u okoliš ili koristi u drugim svrhama. Obrada otpadnih voda igra ključnu ulogu u smanjenju negativnog utjecaja na okoliš.
5. Oborinske vode: Oborinske vode su padaline koje se sakupljaju u sustavima za oborinske vode. Ove vode mogu sadržavati određene onečišćivače s površine tla.<sup>[8]</sup>

### 2.1.2. ONEČIŠĆIVALA VODA

Danas u svijetu postoji mnogo onečišćujućih tvari različitih fizikalnih i kemijskih svojstava. onečišćivala su kemikalije koje završe u okolišu kao rezultat ljudskih aktivnosti ili tvari koje nastaju u tlu kao rezultat određenih prirodnih pojava. Najvažnija onečišćivala vode su ioni teških metala, polumetali, pesticidi, fungicidi, razni lijekovi, organski spojevi i mikroplastika. Navedena onešćivala mogu predstavljati veliku opasnost kako za ljude tako i za ostatak živog svijeta. Istodobno, postoje u velikim količinama u okolišu, akumuliraju se u ljudskom tijelu i imaju toksično djelovanje, te spadaju u primarne onečišćivala. <sup>[9]</sup> Oni mogu biti otrovni za ljudska bića i biotu na razini od nanograma do miligrama po litri. Ioni teških metala predstavljaju veliku opasnost za okoliš zbog njihove kumulativne, toksične i bionerazgradljive karakteristike. Živa, olovo, kadmij, cink, arsen, nikal, krom, bakar, aluminij i kobalt smatraju se prioritetnim onečišćivalima zbog svoje toksičnosti. Njihova toksičnost rezultat je stvaranja različitih spojeva sa staničnom komponentom koja sadrži sumpor, kisik ili dušik, a koji dovode do promjena u strukturi proteina u tijelu. Stoga se, industrijska voda koja sadrži teške metale mora pročistiti. Kao alternativne metode, teški se metali mogu ukloniti iz vode putem ionske izmjene, reverzne osmoze i adsorpcijskih procesa. <sup>[9,11]</sup> Boje i pigmenti su onečišćivala koji uglavnom proizvodi kemijska industrija. Godišnje se proizvede 7,1 tona bojila te se bojila i pigmenti lako mogu pronaći u vodi. Najčešće korištena bojila u industriji su derivati azo-bojila, antrakinona, sumpora, indigo, trifenilmetila i ftalocijanina, Broćevo crvenilo. Ovi spojevi se mogu klasificirati kao kiseli, bazični, dispergirani i reaktivni. Bojila su kemijske tvari koje apsorbiraju svjetlost u vidljivom dijelu spektra i u vodama uzrokuju promjenu prirodne prozirnosti i time i poremećaje ubiološkim procesima. <sup>[9,12]</sup> Farmaceutski proizvodi postali su neophodni za život. Istraživanja su pokazala da prisutnost lijekova u vodi može negativno utjecati na zdravlje ljudi i životinja. Antibiotici, lijekovi protiv bolova, aspirin i hormoni najčešće su korišteni lijekovi koji se kao produkti metabolizma izlučuju iz organizama i prisutni su u komunalnim otpadnim vodama. Također, mogu u okolišu završiti i nepropisnim odlaganjem neupotrijebljenih lijekova, iz postrojenja za obradu otpadnih voda ili u industrijskim otpadnim vodama nastalih u procesu njihove proizvodnje. Zbog njihove prisutnosti u okolišu, farmaceutici se mogu vezati različitim mehanizmima na tlo i sediment ili podlijegati različitim biotičkim i abiotičkim procesima razgradnje.

Kao posljedica ovih procesa, koncentracija farmaceutika u okolišu može se smanjiti, ali se mogu formirati i novi spojevi koji mogu biti toksičniji ili manje stabilni od početnog

farmaceutika. Iako su prisutni u niskim koncentracijama, kontinuirano unošenje farmaceutika u okoliš može imati dugoročne i negativne utjecaje na vodene i kopnene organizme. Tri farmaceutika, etinil-estradiol,  $\beta$ -estradiol i diklofenak, zajedno s drugim onečišćivačima, nalaze se na prioritetnoj listi Okvirne direktive o vodama Europske unije pri čemu se kontinuirano prati njihova prisutnost i utjecaj na vodne ekosustave.<sup>[10]</sup> Jedan od najvećih izvora farmaceutika u okolišu su postrojenja za obradu otpadnih voda, gdje učinkovitost njihovog uklanjanja ovisi o procesu obrade i uvjetima primijenjenim tijekom procesa. Identifikacija i kvantifikacija farmaceutika u okolišu predstavlja izazov zbog njihove niske koncentracije u kompleksnim uzorcima. Za određivanje farmaceutika u okolišu često se koriste analitičke metode kao što su plinska kromatografija i tekućinska kromatografija visoke djelotvornosti.<sup>[13]</sup>

Kontaminacija podzemnih voda fluorom (ionima  $F^-$ ), također, predstavlja ozbiljan problem u svijetu. Svjetska zdravstvena organizacija svrstala je fluor među onečišćivača vode koji, zajedno s arsenom i nitratima, može izazvati ozbiljne zdravstvene probleme. Fluoridi se prirodno nalaze u geološkom okruženju, ali i industrijske otpadne vode mogu sadržavati fluorid. Industrije kao što su staklo, keramika, opeka, željezo, proizvodnja poluvodiča, talionice aluminijske i slične su sklone otpuštati fluorid u vode. Prijenos fluora u vodu događa se kroz geološke procese u kojima se sa stijene otpuštaju u podzemne vode.

Prekomjerni unos fluorida može uzrokovati zdravstvene probleme poput osteoporoze, artritisa, raka, neplodnosti, Alzheimerovog sindroma i poremećaja štitnjače. Zbog ovih razloga, važno je razvijati metode uklanjanja fluora iz vode kako bi se osigurala sigurna i čista pitka voda.<sup>[14]</sup> Arsen se prirodno nalazi u tlu i može postati onečišćivač, njegovim otpuštanjem putem prirodnih reakcija, biološke aktivnosti, geokemijskih reakcija, vulkanskih emisija te ljudskih djelovanja. Opasne koncentracije arsena u prirodnim vodama sada su svjetski problem i često se nazivaju katastrofom 20.-21. stoljeća. jer preko milijardu i pol ljudi (Indija, Pakistan, Bangladeš) koristi vodu za piće čije koncentracije arena premašuju MDK od 1 mikrograma /L.

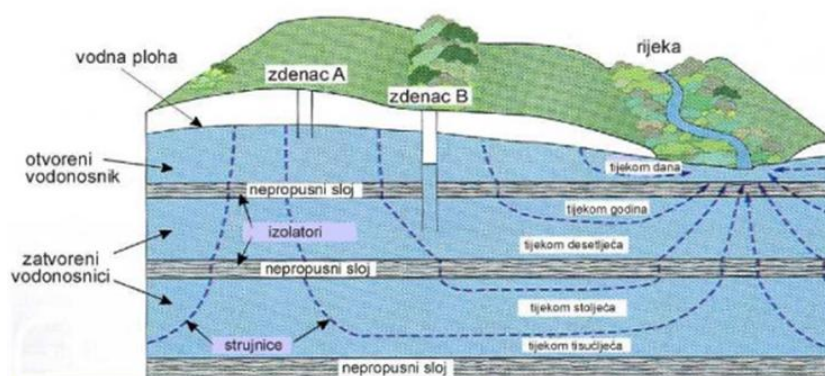
U posljednjih nekoliko godina, dogodio se veliki napredak analitičkih instrumenata i tehnika za olakšano otkrivanje niskih koncentracija kemikalija u vodama. Neki od ovih onečišćenja uključuju steroidne hormone, proizvode za osobnu njegu, pesticide, ugljikovodike i nusproizvode dezinfekcije, koji mogu izazvati vrlo štetne posljedice za živi svijet. Njihovo prisustvo može ometati rad endokrinog sustava i uzrokovati druge negativne učinke. Neki

konvencionalni postupci pročišćavanja vode, poput kloriranja, ozonizacije i ionske izmjene, nisu učinkoviti u potpunosti uklanjanju ovih spojeva iz vode.<sup>[9]</sup>

## 2.2. PODZEMNE VODE

Podzemna voda predstavlja svu vodu koja se kreće kroz podzemlje ili se nalazi u stijenama i tlu, a koja može doći na površinu kroz izvore ili se procijediti na dno mora. I podzemne i površinske vode koriste se za javnu vodoopskrbu. Da bi se podzemna voda mogla iskoristiti na ekonomski isplativ način, mora se nalaziti u vodonosnicima. Vodonosnici su stijenske formacije koje sadrže značajne količine vode i mogu se prostirati na površini veličine od nekoliko pa do stotinu kilometara. Razlikujemo otvorene i zatvorene vodonosnike.

Otvoreni vodonosnik je prema gore ograničen vodnom plohom, a s donje strane nepropusnim slojem, odnosno izolatorom. Brzo se obnavlja putem oborina i procjeđivanjem s površine, te karakterizira značajno variranje nivoa vodne plohe, ovisno o količini oborina i izmjeni sušnih i kišnih razdoblja. Zatvoreni vodonosnik je omeđen samo nepropusnim slojevima. Obnavlja se sporije, putem procjeđivanja vode kroz polupropusne i nepropusne slojeve, te ne reagira na izmjenu kišnih i sušnih razdoblja zbog sporog kretanja podzemne vode. Zbog različitog područja obnavljanja, razina do koje će narasti voda u zdencu otvorenog vodonosnika odgovara razini vodnog lica, dok razina do koje će narasti voda u zdencu zatvorenog vodonosnika odgovara piezometarskoj razini.<sup>[16]</sup> Na slici 2.4. prikazan je otvoreni i zatvoreni vodonosnik.



Slika 2.4. Zatvoreni i otvoreni vodonosnik<sup>[17]</sup>

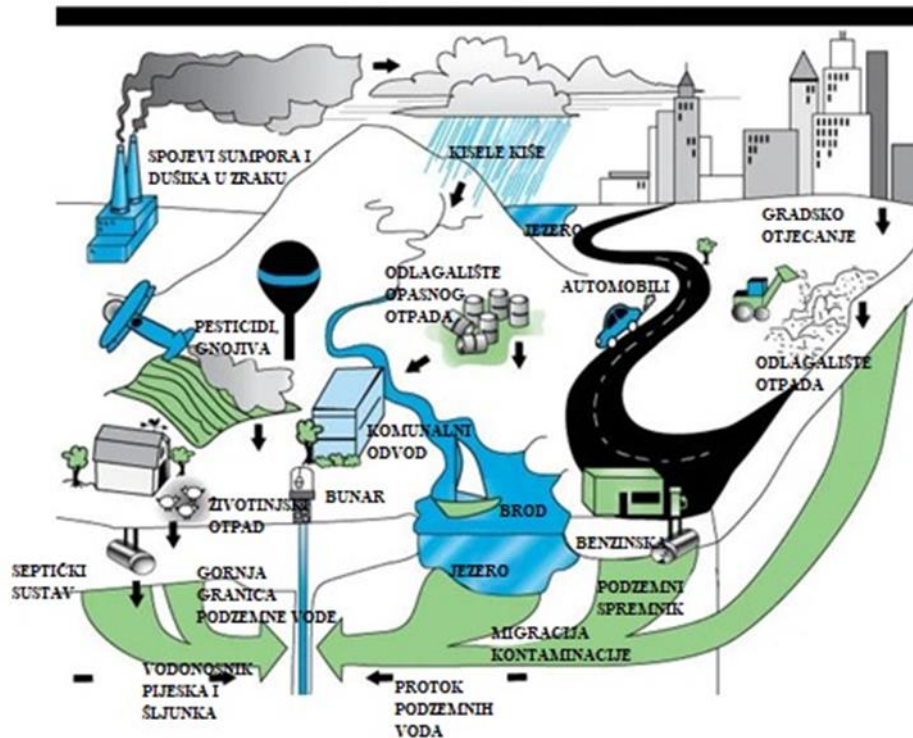


### 2.2.1. NAJČEŠĆI IZVOR ONEČIŠĆENJA PODZEMNIH VODA

Izvor onečišćenja podzemnih voda može biti raznolik, a najčešće je uzrokovano antropogenim djelovanjem. Neki od najznačajnijih izvora onečišćenja podzemnih voda su:

1. Odlagališta otpada: na nepropisnim deponijama otpada otopljene ili raspršene štetne tvari sa odlagališta mogu se procijediti kroz tlo i dospjeti u podzemne vode.
2. Poljoprivredne aktivnosti: Uporaba pesticida, herbicida, gnojiva (nitrata i fosfata) u poljoprivredi procjeđivanjem kroz tlo može uzrokovati onečišćenje podzemnih voda. Ove tvari mogu smanjiti koncentraciju otopljenog kisika u vodi i stvarati štetne plinove.
3. Industrijske otpadne vode: Industrijski otpad sadrži velike količine kiselina, lužina, organskih tvari i metala, a njihovo ispuštanje u tlo može dovesti do zakiseljavanja i smanjenja bioraznolikosti u podzemnim vodama.
4. Indirektno onečišćenje preko atmosfere: Određene plinovite tvari u atmosferi reagiraju s vlagom i stvaraju nove štetne tvari koje se prenose oborinama u tlo i infiltriraju u podzemne vode.
5. Kanalizacijski sustavi: Onečišćenje iz kanalizacijskih sustava može izravno ili neizravno dospjeti u podzemlje, što može uzrokovati filtraciju i biološku degradaciju u tlu. Štetne tvari mogu se transformirati u manje štetne ili stvoriti nove, što može povećati njihovu toksičnost.
6. Spremnici za skladištenje: Spremnici koji sadrže benzin, ulje, kemikalije ili druge tekućine, iznad ili ispod zemlje, mogu curenjem dovesti do onečišćenja podzemnih voda.
7. Spremnici za skladištenje, nekontrolirani opasni otpad, odlagališta otpada, kemikalije i sol za ceste te atmosferski onečišćivači su svi potencijalni izvori onečišćenja podzemnih voda:
8. Septički sustavi: Loše dizajnirani, locirani, izgrađeni ili održavani septički sustavi mogu propustiti bakterije, viruse, kemikalije za kućanstvo i druge onečišćivače u podzemnu vodu, što može uzrokovati ozbiljne probleme.
9. Nekontrolirani opasni otpad: Napuštena i nekontrolirana odlagališta opasnog otpada mogu dovesti do onečišćenja podzemnih voda ako curenje onečišćivala prođe kroz tlo i dospije u vodonosnik.
10. Odlagališta otpada: Odlagališta smeća koja nemaju zaštitni donji sloj mogu dovesti do ulaska onečišćivača u podzemne vode, ako dođe do curenja iz smeća.
11. Kemikalije i sol za ceste: Uporaba kemikalija na travnjacima, poljima i u domovima te korištenje soli za otapanje leda na cestama zimi mogu uzrokovati curenje kemikalija u tlo i, posljedično, u podzemnu vodu.

12. Atmosferska onečišćivala: Onečišćivala prisutna u atmosferi ili površinskim vodama mogu se prenijeti u podzemne vode putem hidrološkog ciklusa, što predstavlja još jedan izvor potencijalnog onečišćenja. [18,19,20,21.] Na slici 2.5. prikazani su izvori onečišćenja podzemnih voda.



Slika 2.5. Izvori onečišćenja podzemnih voda [21]

### 2.3. TEŠKI METALI U OKOLIŠU

Teški metali predstavljaju značajan problem u okolišu jer su toksični i opasni u vrlo malim koncentracijama. [22] Pojam teški metali podrazumijeva kemijske elemente čija je relativna gustoća veća od  $5 \text{ g/cm}^3$ . Imaju svojstvo postojanosti u okolišu i bioakumulacije, a u vodeni sustav ulaze raznim putevima. [23] Neki od najčešće prisutnih teških metala u otpadnim vodama su, olovo (Pb), živa (Hg), kadmij (Cd), krom (Cr), bakar (Cu), nikal (Ni), srebro (Ag) i cink (Zn), a ubraja se i metaloid arsen. Ovi metali se otopljeni u vodi nalaze u ionskom obliku, ne mogu se biološki razgraditi skloni su kompleksiranju, te bioakumulaciji u organizmima. Metali u višim koncentracijama mogu uzrokovati različite bolesti kod ljudi koje uključuju neurološke poremećaje, rak i oštećenje organa kao što su bubrezi i jetra. Također, teški metali mogu narušiti ekosustave i dovesti do smanjenja bioraznolikosti u vodama. [24]

### 2.3.1. NAJČEŠĆI IZVOR TEŠKIH METALA TE NJIHOV UTJECAJ NA OKOLIŠ I ZDRAVLJE LJUDI

Iako se teški metali obično povezuju s antropogenim izvorima onečišćenja, važno je istaknuti da su oni prirodno prisutni u okolišu od samog nastanka našeg planeta.<sup>[23]</sup> Nalazimo ih u različitim dijelovima okoliša kao što su Zemljina atmosfera, hidrosfera, biosfera i litosfera, gdje kruže u različitim kemijskim oblicima i oksidacijskim stanjima. Antropogene emisije, povećavaju dodatno razinu teških metala u okolišu.<sup>[25]</sup> Teški metali u okolišu, mogu se transportirati putem vode i zraka u sve sfere okoliša, pa tako i u dublje slojeve tla i podzemne vode. Neki od metala mogu se transformirati u netopljive oblike i završiti u sedimentima, gdje mogu ostati dugotrajno.<sup>[26]</sup>

Neki teški metali, poput bakra (Cu), željeza (Fe), mangana (Mn), cinka (Zn), molibdena (Mo) i nikla (Ni), su esencijalni u tragovima za mnoge funkcije u ljudskom organizmu. Oni su važni za normalno funkcioniranje organizma, ali njihov nedostatak može dovesti do ozbiljnih simptoma bolesti i metaboličkih problema. Međutim, i povećana koncentracija ovih esencijalnih teških metala u organizmu također je nepoželjna i opasna. Teški metali se mogu akumulirati u masnom tkivu, kostima, žlijezdama s unutrašnjim izlučivanjem ili u centralnom živčanom sustavu, što može rezultirati ozbiljnim zdravstvenim posljedicama i bolestima. S druge strane, neki teški metali poput kadmija (Cd), kroma (Cr), olova (Pb), žive (Hg) i metaloida arsena (As) su neesencijalni i toksični elementi i predstavljaju značajna onečišćivala okoliša. Teški metali mogu dospijevati u tlo prirodnim putem, trošenjem stijena ili antropogeno, putem kiselih kiša, prašine i čađe. Glavni antropogeni izvori onečišćenja tla teškim metalima uključuju intenzivan promet, industriju, rudnike, talionice metala, uporabu organskih i mineralnih gnojiva te odlaganje gradskog otpada. Razlikuju se dva glavna izvora teških metala u podzemnim vodama, a to su prirodni i antropogeni. Prirodni izvori uključuju vulkanske erupcije, trošenje stijena, i njihovo ispiranje u rijeke, jezera i oceane. Prisutnost teških metala u vodi ovisi o lokalnoj geologiji, hidrogeologiji i geokemijskim karakteristikama vodonosnika. Glavni izvor onečišćenja su vremenski uvjeti. Tijekom erupcija, osim emisija plinova poput ugljičnog dioksida (CO<sub>2</sub>), sumporovog dioksida (SO<sub>2</sub>), ugljičnog monoksida (CO) i sumporovodika (H<sub>2</sub>S), oslobađaju se i razni organski spojevi te teški metali poput žive, olova i zlata. Erozijska tla, također je značajan izvor onečišćenja teškim metalima u vodi. Erozijska tla uzrokuju prirodni procesi poput vjetrova i vode, ali i antropogeni čimbenici poput intenzivne poljoprivrede. Tijekom oborina, teški metali koji se nalaze u sedimentima procjeđuju se do podzemnih vodotokova, a voda koja sadrži agrokemikalije s

toksičnim koncentracijama metala prenosi ove metale iz sedimenata i tla i uzrokuje eroziju. Tijekom otjecanja, voda može pokupiti teške metale i distribuirati ih u okoliš, uključujući podzemne vode. U nekim slučajevima, za vrijeme kiše, otpadni teški metali se ispiru u loše sustave odvodnje i zatim dospijevaju u obližnje rijeke.<sup>[24]</sup> Iako su teški metali prirodni elementi koji se nalaze u cijeloj zemljinoj kori, većina onečišćenja okoliša i izloženosti ljudi rezultat je antropogenih aktivnosti kao što su rudarstvo i taljenje, industrijska proizvodnja i uporaba metala i spojeva koji sadrže metale u kućanstvu i poljoprivredi. Industrijski izvori uključuju preradu metala u rafinerijama, izgaranje ugljena u elektranama, izgaranje nafte, nuklearne elektrane i visokonaponske vodove, plastiku, tekstil, mikroelektroniku, konzervaciju drva i postrojenja za preradu papira. Tijekom završne obrade metala i galvanizacije, tanki zaštitni slojevi se nanose na pripremljene površine metala putem elektrokemijskih procesa. Čišćenje procesnih spremnika i obrada otpadnih voda može generirati znatne količine vlažnog mulja/taloga koji sadrže visoke koncentracije toksičnih metala. U tekstilnoj industriji, metalni ioni prisutni su kao neizbježni pratilac svakog tekstilnog oplemenjivanja. Razni metali mogu se susresti na tekstilnom materijalu, a najčešći su: željezo, bakar, mangan, kobalt, cink, olovo, kadmij, nikal i krom. Ovi metali mogu dospjeti na materijal kroz različite izvore kao što su tehničke kemikalije, sirovine, bojila, voda, oštećeni uređaji i sl. Tragovi teških metala također mogu biti prisutni u samoj biljci (pamuk, lan, juta, konoplja) zbog njihove sposobnosti apsorpcije i akumulacije. To znači da se teški metali mogu prenijeti na tekstilno vlakno tijekom uzgoja biljaka, kao i kod životinjskih vlakana (npr. ovčje vune). Prisutnost teških metala na tekstilnom materijalu predstavlja potencijalnu opasnost za zdravlje ljudi zbog njihovog toksičnog učinka. Stoga je važno kontrolirati njihovu prisutnost tijekom proizvodnje i prerade tekstilnih materijala kako bi se osigurala sigurnost i kvaliteta proizvoda. Također, organske onečišćujuće tvari koje predstavljaju ostatke sredstava za zaštitu bilja i mineralnih goriva mogu pridonijeti onečišćenju voda teškim metalima. Proizvodnja pesticida, organskih kemikalija, guma, plastike i drugih industrijskih proizvoda može generirati otpadne vode koje sadrže teške metale. Ove otpadne vode se zatim transportiraju ispusnim vodama, doprinoseći onečišćenju izvora voda.<sup>[27]</sup> Teški metali su visoko topivi u vodenom okolišu, što znači da se lako apsorbiraju u žive organizme i ulaze u hranidbeni lanac, te izazivaju ozbiljne zdravstvene poremećaje.<sup>[28]</sup>

Tablica 1. prikazuje maksimalno dopuštene koncentracije (MDK) teških metala koje se smatraju sigurnim za ljudsko zdravlje. Međutim, prekoračenje tih dopuštenih koncentracija

može predstavljati zdravstvene rizike i stoga je važno kontrolirati i regulirati izvore onečišćenja kako bi se smanjila izloženost ljudi teškim metalima.

Tablica 1. Popis dozvoljenih koncentracija teških metala <sup>[25]</sup>

<b>METALI</b>	<b>EU STANDARD</b> mg/l	<b>WHO STANDARD</b> mg/l	<b>US EPA STANDARD</b> mg/l
<b>Cu</b>	0,1-3	2	1
<b>Zn</b>	0,1-5	1	5
<b>Cd</b>	0,005	0,003	0,005
<b>Pb</b>	0,05	0,01	0,015
<b>Cr</b>	0,05	0,05	0,1
<b>Hg</b>	0,001	0,001	0,002
<b>Ni</b>	0,2	1	0,07
<b>As</b>	0,01	0,01	0,05

Željezo, cink, nikal, mangan, krom, bakar i kobalt su esencijalni elementi za organizam, no njihov prekomjeren unos može biti štetan. Drugi metali poput žive, olova, kadmija, arsena i kositra nisu esencijalni i izrazito su toksični za zdravlje čovjeka. Na slici 2.6. je prikazano koji su metali esencijalni, a koji neesencijalni za ljude. Važno je naglasiti da štetni učinci ovise o koncentraciji, oksidacijskom stanju i kemijskom obliku metala.<sup>[25]</sup> Akutno trovanje teškim metalima može uzrokovati ozbiljna oštećenja raznih organskih sustava, uključujući središnji živčani sustav, srce, probavni sustav, pluća, bubrege, jetru, endokrine žlijezde i kosti. Kronično izlaganje teškim metalima može rezultirati degenerativnim bolestima ovih sustava i povećati rizik od određenih oblika raka.<sup>[27]</sup>

Remedijacija podzemnih voda onečišćenih teškim metalima može se provesti primjenom *in situ* ili *ex situ* metoda. *In situ* metode se izvode na samom mjestu onečišćenja, dok *ex situ* metode uključuju crpljenje podzemnih voda i uklanjanje zemljišta i tla s mjesta onečišćenja i njihovo tretiranje na drugim lokacijama.<sup>[28]</sup> Obično se kombiniraju više metoda kako bi se postigla učinkovita remedijacija, jer rijetko koja metoda sama može riješiti kompleksne probleme onečišćenja.<sup>[29]</sup>

		Esencijalni za ljude										Predložene da budu esencijalne					Neesencijalne za ljude	
1	H																2	He
2	Li	Be																
3	Na	Mg																
4	K	Ca	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	Ga	Ge	As	Se	Br	Kr
5	Rb	Sr	Y	Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd	Ag	Cd	In	Sn	Sb	Te	I	Xe
6	Cs	Ba	La	Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Au	Hg	Tl	Pb	Bi	Po	At	Rn
7	Fr	Ra	Ac	Rf	Db	Sg	Bh	Hs	Mt	Ds	Rg	Uub	Uut	Uuq	Uup			

Slika 2.6. Prikaz esencijalnih i neesencijalnih metala<sup>[30]</sup>

### 2.3.2. KARAKTERIZACIJA TEŠKIH METALA

**Živa** je kemijski element koji pripada skupini teških metala. Naziv je dobila od latinske riječi "hydrargyrum," što znači "tekuće srebro."<sup>[31]</sup> Iako je rijetka kao samородni element, može se pojaviti u obliku finih kapljica u stijenama i najčešće se nalazi u spojevima. Za dobivanje žive važan je mineral cinabarit. Elementarna živa je jedan od samo dva elementa (uz brom) i jedini metal koji se na sobnoj temperaturi nalazi u tekućem stanju. Njeno talište je  $-38,87\text{ }^{\circ}\text{C}$ , a vrelište  $356,57\text{ }^{\circ}\text{C}$ . Ima srebrno bijelu boju, sjajnu površinu, visoku gustoću ( $13,534\text{ g/cm}^3$ ) te, osim bizmuta, najslabiju provodljivost električne struje među svim metalima. Zbog velike napetosti površine, ne kvasi površinu krutih tvari.<sup>[32,33]</sup> Postoji u tri oblika u prirodi: elementarnom, anorganskom i organskom, od kojih svaki ima svoj profil toksičnosti. Elementarna živa postoji kao tekućina s visokim tlakom pare na sobnoj temperaturi i ispušta se u okoliš kao živina para. Također, živa postoji kao kation s oksidacijskim stanjima +1 i +2. U prehrambenom lancu, najčešći oblik organske žive je metil-živa, koja je čak 50 puta otrovnija od elementarne žive. Metil-živa je najčešći spoj organskog oblika žive koji se nalazi u okolišu i vrlo je toksičan. Živa je široko rasprostranjen otrov za okoliš i uzrokuje ozbiljne promjene u tjelesnim tkivima, što ima štetne učinke na zdravlje ljudi i životinja. Živa se koristi u različitim industrijama, uključujući elektroindustriju, stomatologiju, industrijske procese, proizvodnju kaustične sode, nuklearne reaktore, obradu drva, otapalo za metale i konzervans u farmaceutskim proizvodima. Industrijska potražnja za živom smanjila se zbog

zabrana aditiva žive u bojama, pesticidima i smanjenja njezine upotrebe u baterijama. Metil-živa prolazi kroz hranidbeni lanac, gdje se akumulira u ribama, školjkama i na kraju u ljudima. Dvije vrste žive koje se najviše apsorbiraju gdje su elementarna živa ( $\text{Hg}^0$ ) i metil živa ( $\text{MeHg}$ ,  $\text{CH}_3\text{Hg}^+$ ). Dentalni amalgami sadrže preko 50% elementarne žive. <sup>[25]</sup> Kada  $\text{Hg}^0$  uđe u krv, brzo prolazi kroz stanične membrane, uključujući i krvno-moždanu barijeru i placentarnu barijeru. Nakon što  $\text{Hg}^0$  uđe u stanicu, oksidira se i postaje visoko reaktivan  $\text{Hg}^{2+}$ . Metil-živa, koja se dobiva konzumacijom ribe, lako se apsorbira u gastrointestinalnom traktu. Zbog svoje topljivosti u lipidima, može lako prijeći i placentarnu i krvno-moždanu barijeru. Nakon što se živa apsorbira, ima vrlo nisku stopu izlučivanja. Veliki dio apsorbirane žive nakuplja se u bubrezima, neurološkom tkivu i jetri. Svi oblici žive su toksični i imaju štetne učinke. S ekotoksikološkog gledišta, živa spada među najopasnije metale, zajedno s olovom, kadmijem, kromom i arsenom. <sup>[25]</sup>

Postoji nekoliko uobičajenih izvora žive u našem okruženju, uključujući:

1. Veće vrste riba: ribe poput tune i morskog psa mogu sadržavati veće količine metil žive, stoga se preporučuje umjereno konzumiranje ovih riba kako bi se smanjila izloženost živi.
2. Fluorescentne i niskoenergetske žarulje: ako se ove vrste žarulja razbiju, postoji opasnost od izlaganja živim parama. U takvim slučajevima, preporučuje se provjetravanje prostora i pažljivo čišćenje kako bi se smanjio rizik od udisanja živinih para ili kontakta s kožom.
3. Živini toplomjeri: ako dođe do razbijanja živinih toplomjera, može doći do oslobađanja elementarne žive. To može predstavljati rizik za zdravlje ako se udišu živine pare ili dođe u kontakt s kožom. Stoga je važno rukovati živinim toplomjerima s oprezom.
4. Zubne plombe: moderni amalgamski plombi sadrže nisku razinu žive koja se smatra sigurnom za većinu ljudi.
5. Baterije: nekoliko tipova baterija sadrži živu. Kada se te baterije završe na odlagalištu, može doći do oslobađanja žive u okoliš, stoga je važno pravilno zbrinuti baterije kako bi se smanjio utjecaj na okoliš.

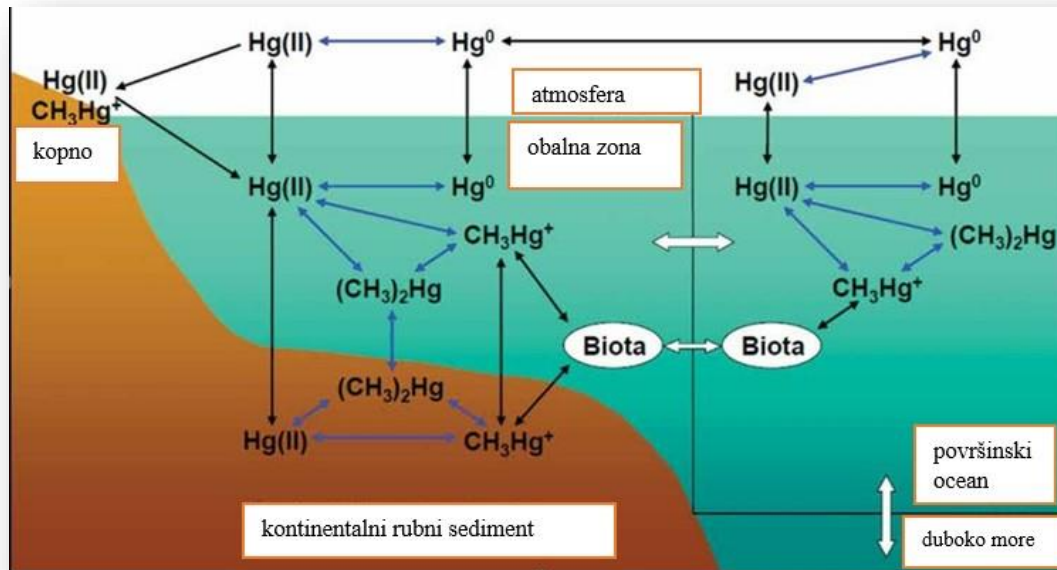
Živine pare su zaista izrazito otrovne i mogu izazvati ozbiljne zdravstvene probleme ako se udišu ili dođu u kontakt s kožom. Trovanje živom, bez obzira na oblik žive (elementarni, anorganski ili organski), može imati različite simptome ovisno o dozi i trajanju izloženosti.

Prvi znakovi trovanja živom uključuju simptome kao što su suhoća usta i grla, tegobe pri disanju, bol u prsima, drhtavica, razdražljivost, upala desni, nepreciznost u pokretima ruku i prstima te probavne tegobe. <sup>[32,33,25]</sup> Ako se trovanje nastavi ili je izloženost živi veća, mogu se



javiti ozbiljniji simptomi poput slabosti pamćenja, glavobolja i teških oštećenja živčanog sustava.

Poprište ekološkog onečišćenja metil-živom u zaljevu Minamata u Japanu 50-ih godina 20. stoljeća jedan je od najpoznatijih primjera katastrofalnih posljedica živinog onečišćenja. [23] Trovanje ribe zbog nepravilnog zbrinjavanja otpadnih voda iz tvornice acetaldehida rezultiralo je kontaminacijom morske vode i ozbiljnim zdravstvenim problemima u lokalnom stanovništvu koje je konzumiralo kontaminiranu ribu. Takva vrsta ekološke katastrofe pokazuje koliko je važno pravilno postupati s otpadnim tvarima koje sadrže živu kako bi se spriječile ozbiljne posljedice za okoliš i ljude. Na slici 2.7. prikazano je kruženje žive. Elementarna živa ( $\text{Hg}^0$ ) oksidira se u atmosferi u komplekse dvovalentne žive  $\text{Hg(II)}$  i taloži na kopnu i površini oceana.  $\text{Hg(II)}$  može se reducirati do  $\text{Hg}^0$  ili metilirati da nastane metil živa ( $\text{CH}_3\text{Hg}^+$ ) ili dimetil živa ( $(\text{CH}_3)_2\text{Hg}$ ). Plave strelice označavaju biogeokemijske transformacije žive. Crne strelice označavaju tokove između atmosfere, vode, sedimenta i biote. Sve vrste žive mogu se hidrološki prenositi između obalnog područja, površinskih oceana i dubinskog mora. [24]



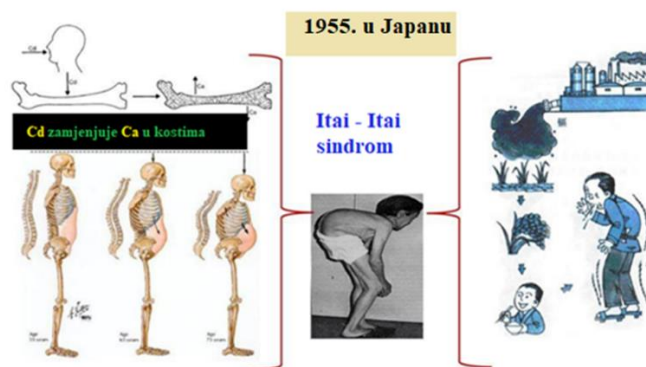
Slika 2.7. Kruženje žive



**Olovo** je sveprisutni toksični metal koji se može otkriti praktički u svim sferama okoliša te u svim biološkim sustavima. Budući da je toksičan za većinu živih bića pri visokoj izloženosti i nema dokazane biološke potrebe za njim, glavni problem u vezi s olovom je određivanje doze pri kojoj on postaje otrovan. Specifični problemi ovise o dobi i okolnostima, a glavni rizik je toksičnost za živčani sustav. Najosjetljivija populacija su djeca, osobito mala djeca, dojenčad i fetus. Olovo u vodi se apsorbira u većoj mjeri nego olovo u hrani. Olovo je široko rasprostranjen metal u okolišu, prisutan u različitim dijelovima kao što su kopnene vode, more, tlo i zrak. Glavni izvori olova u okolišu su ljudske aktivnosti poput rudarstva, industrijske proizvodnje i izgaranja fosilnih goriva. Olovo ima široku upotrebu u industriji, primjerice u proizvodnji motornih goriva, baterija, streljiva, metalnih proizvoda, za zaštitu od rendgenskih zraka i drugo. Anorganski oblik olova (+2 olovo) češće je prisutan u okolišu, dok su organski spojevi olova, poput tri-alkil-olova i tetra-alkil-olova, toksičniji od anorganskog oblika. Olovo može biti prisutno u vodi za piće isporučenoj kroz olovne cijevi ili cijevi spojene olovnom lemom, što može uzrokovati onečišćenje vode olovom.<sup>[34]</sup> Unos olova u tijelo najčešće se događa konzumacijom hrane i vode te putem zraka, prašine i tla onečišćenog olovom. Olovo se akumulira u koštanom tkivu i postupno se otpušta natrag u krvotok. To može dovesti do različitih negativnih utjecaja na zdravlje, uključujući štetan učinak na krvni sustav, endokrini sustav, probavni sustav, imunološki sustav, reproduktivni sustav i ostale organske sustave. Velik dio olova u globalnoj trgovini sada se dobiva recikliranjem. Posebno zabrinjavajući je utjecaj olova na razvoj mozga, kognitivni razvoj i intelektualne performanse kod djece. Također, može oštetiti bubrege, jetru, osnovne stanične procese i funkcije mozga. Simptomi trovanja olovom uključuju anemiju, nesanicu, glavobolje, vrtoglavicu, razdražljivost, slabost mišića, halucinacije i oštećenje bubrega. Organizam eliminira olovo putem bubrega, pri čemu odrasle osobe izlučuju oko 500 µg olova dnevno, dok djeca izlučuju oko 30 µg.<sup>[32,25,34]</sup>

**Kadmij** je teški metal značajne toksičnosti s destruktivnim djelovanjem na većinu organskih sustava. Nalazi se u prirodi, dok se periodnom sustavu elemenata nalazi između cinka (Zn) i žive (Hg), kemijskog ponašanja sličnog Zn. Općenito postoji kao divalentni kation, u kompleksu s drugim elementima (npr. CdCl<sub>2</sub>). Obično se nalazi kao nečistoća u naslagama cinka (Zn) ili olova (Pb), te se stoga proizvodi prvenstveno kao nusprodukt taljenja Zn ili Pb. Izloženost ljudi kadmiju uglavnom se javlja udisanjem ili gutanjem. Deset do pedeset posto kadmijeve prašine koja se udahne apsorbira se, ovisno o veličini čestica. Apsorpcija u dodiru

s kožom je zanemariva dok oko 5 do 10 % progutanog kadmija se apsorbira, također, ovisno o veličini čestica. Pušenje cigareta smatra se najznačajnijim izvorom ljudske izloženosti kadmiju. Razine kadmija u krvi i bubrezima stalno su više kod pušača nego kod nepušača. Redovito se nalazi u rudama zajedno s cinkom, bakrom i olovom. Stoga je vulkanska aktivnost jedan od prirodnih razloga za privremeni porast koncentracija kadmija u okolišu. Kadmij se naširoko koristi u industrijskim procesima, npr.: kao antikorozivno sredstvo, kao stabilizator u PVC proizvodima, kao pigment u boji, adsorber neutrona u nuklearnim elektranama i u proizvodnji nikal-kadmijevih baterija. Fosfatna gnojiva također pokazuju veliko opterećenje kadmijem. Iako se neki proizvodi koji sadrže kadmij mogu reciklirati, veliki udio općeg onečišćenja kadmijem uzrokovan je odlaganjem i spaljivanjem otpada onečišćenog kadmijem. Također, kadmij se može oslobađati u atmosferu putem prašine i industrijskih dimnih plinova. Obično se nalaze kao minerali u kombinaciji s drugim elementima kao što su kisik (kadmijev oksid), klor (kadmijev klorid) ili sumpor (kadmijev sulfat, kadmijev sulfid).<sup>[35]</sup> Kadmij nije esencijalan za život biljaka i životinja, te nije potreban za normalno funkcioniranje organizma. Najčešći izvor je unos hrane, koji čini oko 90% ukupne izloženosti. već rečeno gore Iako su količine kadmija koje se resorbiraju disanjem vrlo male, imaju veliki toksikološki značaj jer mogu imati kancerogeno djelovanje. Kadmij je prvenstveno toksičan za bubrege, a kronična izloženost može rezultirati disfunkcijom bubrega. Izloženost velikim količinama kadmija može dovesti do smrti. Također, kadmij može uzrokovati demineralizaciju kostiju, bilo putem izravnog oštećenja kostiju ili neizravno, kao rezultat disfunkcije bubrega. Jedan od primjera trovanja kadmijem je Itai-Itai sindrom koji se prvi puta opisao nakon ekološke katastrofe u oblasti Itai-Itai u Japanu 1955. godine (slika 2.8.). Velike količine kadmija iz otpadnih voda lokalnog koncerna dospjele su u sustav za navodnjavanje rižinih polja. Sindrom je obuhvaćao simptome anemije, apatije, malformacija skeleta te oštećenja jetre i bubrega.<sup>[1,25]</sup>



Slika 2.8. Prikaz Itai- Itai sindroma

**Elementarni arsen** je metaloid, kemijski element koji se u periodnom sustavu elemenata nalazi u V. skupini zajedno s dušikom, fosforom, antimonom i bizmutom. On se javlja u dvije alotropske modifikacije: nestabilnoj žutoj heksagonalne strukture i stabilnoj sivoj sa slojevitom strukturom. Glavni izvor arsena u prirodi je u rudama zajedno sa sumporom, a neka poznata mineralna bogatstva arsena su arsenopirit ( $\text{FeAsS}$ ), realgar (crveni arsenov blistavac,  $\text{As}_4\text{S}_4$ ), auripigment (žuti arsenov blistavac,  $\text{As}_2\text{S}_3$ ) te enargit ( $\text{Cu}_3\text{AsS}_4$ ). Također, može se naći u rudama drugih metala kao što su srebro, kositra, olova, kobalta, bakra i nikla, što je važno u metalurgiji tih metala. Arsenovi spojevi mogu biti klasificirani prema njihovoj kemijskoj građi na trovalentne ( $\text{As}^{3+}$ ) i peterovalentne ( $\text{As}^{5+}$ ), te na anorganske i organske. Arsen s kisikom, klorom i sumporom tvori vrlo toksične anorganske spojeve, dok s ugljikom i vodikom tvori organske spojeve koji su manje toksični. Zbog svoje široke primjene u industriji i poljoprivredi, arsen i njegovi spojevi predstavljaju veliku toksikološku opasnost za ekosustav. Može biti prisutan u tlu, vodi i zraku, a njegovi izvori mogu biti prirodni ili antropogeni, uključujući različite industrijske procese i proizvode. Visoke koncentracije arsena u okolišu mogu dovesti do trovanja ljudi i životinja te negativno utjecati na ekosustav. Izloženost arsenu može uzrokovati različite zdravstvene probleme kod ljudi, uključujući oštećenje jetre i bubrega, probavne smetnje, cerebralne simptome i kožne promjene. Arsen je prisutan u različitim dijelovima našeg okoliša, uključujući atmosferu, tlo, stijene, vode i organizme. Postoji nekoliko izvora arsena u okolišu, a oni mogu biti prirodnog ili antropogenog porijekla. Međutim, antropogeni izvori imaju daleko veći udio u ukupnom opterećenju okoliša arsenom. Neki od prirodnih procesa koji mogu dovesti do prisutnosti arsena u okolišu uključuju otapanje iz minerala, biološke i vulkanske aktivnosti. No, najznačajniji izvori arsena su povezani s ljudskim aktivnostima. To uključuje uporabu antifungalnih sredstava za zaštitu drveta, proizvoda na bazi arsena u farmaceutskoj industriji i industriji stakla, proizvodnju legura, sredstava protiv nametnika na ovcama, obradu kože, pigmenta i boja na bazi arsena te otrova za nametnike na bazi arsena. Arsen se može otpuštati u atmosferu iz industrijskih procesa, poput talionica obojenih metala i elektrana na ugljen, posebno onih koje koriste nekvalitetan smeđi ugljen, te spalionica otpada. Kada je riječ o tlu, arsen se može nalaziti u stabilnom stanju vezan za okside željeza, aluminijske i mangana, čineći netopljive komplekse. Međutim, u reduktivnim uvjetima dolazi do otpuštanja arsena i njegovog izlučivanja u podzemne i površinske vode, gdje se može nalaziti u organskom i anorganskom obliku. U vodenim sustavima, anorganski arsen obično se pojavljuje u dva

oksidacijska stanja, kao As(V) i As(III). Koncentracije arsena u podzemnim vodama u nekim dijelovima svijeta često prelaze maksimalno dopuštene koncentracije, što predstavlja značajan problem za zdravlje ljudi i okoliš. Izloženost arsenu može uzrokovati različite zdravstvene probleme kod ljudi, a otrovanje arsena obično nastaje inhalacijom, unošenjem kontaminirane hrane ili vode. Akutno trovanje arsena može dovesti do probavnih smetnji, srčanih problema, cerebralnih simptoma i kožnih promjena. Također može oštetiti jetru i bubrege, te izazvati probleme s dišnim sustavom. <sup>[25,31,37]</sup>

**Krom** u vodenom okolišu obično postoji u dva osnovna oksidacijska stanja: Cr (III) i Cr (VI). Važno je razumjeti da ova dva oblika imaju značajno različita toksikološka i ekološka svojstva te se stoga moraju razmatrati zasebno. Općenito, Cr (VI) je otrovniji od Cr (III). Cr (VI) ima veću sposobnost da utječe na ljudsku fiziologiju, akumulira se u hranidbenom lancu i može uzrokovati ozbiljne zdravstvene probleme, od jednostavne iritacije kože do razvoja raka pluća. <sup>[32,31]</sup> Krom je drugi najčešći metalni onečišćivač u podzemnim vodama, tlu i sedimentima zbog njegove široke industrijske primjene. Stoga, prisutnost kroma u okolišu predstavlja ozbiljnu zabrinutost za okoliš i ljudsko zdravlje.<sup>[38]</sup>

**Cink** (lat. *Zincum*) je plavkasto-bijeli metal koji je lako lomljiv, ali se može lako kovati i valjati u tanke ploče. Najčešće se dobiva iz sulfidnog minerala. Na zraku je stabilan jer stvara sloj oksida koji ga štiti od korozije. U prirodi se ne može naći u elementarnom stanju, već uglavnom dospijeva u okoliš taloženjem iz atmosfere i kroz poljoprivredne aktivnosti, poput korištenja gnojiva i uzgoja gljiva, te iz kanalizacijskog mulja. Cink je esencijalni element koji je neophodan za pravilan rast, razvoj i funkcioniranje ljudskog organizma. To je drugi najzastupljeniji element u tragovima (nakon željeza) u ljudskom organizmu. Većina cinka (oko 90%) pohranjena je u mišićima i kostima, dok manje od 0,5% ukupne količine cinka nalazi se u plazmi. Također, cink se nalazi u jetri, zubima, kosi, koži, leukocitima, testisima i drugim dijelovima tijela. Nedostatak cinka u ljudskom organizmu može uzrokovati različite probleme kao što su usporen rast i razvoj, smanjeni apetit, usporeno zacjeljivanje rana i oslabljeni imunološki sustav. Ozbiljniji nedostatak cinka može dovesti do odgođenog spolnog i koštanog sazrijevanja, dermatitisa, peruti, gubitka kose, dijareje i kognitivnih disfunkcija. Prekomjeren unos cinka, obično putem kisele hrane ili pića iz pocinčanih posuda, može izazvati određene zdravstvene probleme poput groznice, povraćanja, grčeva u trbuhu, glavobolje i proljeva. Udisanje metalnih para cinkovog oksida u industriji može izazvati

neurološka oštećenja. Međutim, toksičnost uzrokovana cinkom je iznimno rijetka. Cink je važan za fiziološke funkcije živog tkiva i regulira mnoge biokemijske procese u tijelu. [32,39]

**Bakar** je esencijalni element u tragovima koji je važan za normalno funkcioniranje ljudskog organizma, no u visokim koncentracijama može postati toksičan. Izloženost prevelikim količinama bakra može dovesti do problema sa zdravljem. Uobičajeni izvori bakra u okolini uključuju vodu koja teče kroz bakrene cijevi, hranu koja je pripravljena na bakrenim površinama te izloženost kemijskim tvarima koje sadrže bakar. Bakar ima važnu ulogu u mnogim procesima u tijelu, te je potreban u malim količinama. Važan je mikronutrijent, a potrebne količine bakra kod ljudi iznosi 1,5-3,0 mg/d, a sama akumulacija zbiva se u jetri i bubrezima. Organizmi imaju mehanizme za akumulaciju i regulaciju bakra- protein Ctrl. Menkesov sindrom uzrokovan mutacijom gena ATP7A koji kodira protein važan za kontrolu koncentracije bakra u tijelu. Menkesov sindrom je recesivni poremećaj na X-kromosomu koji uzrokuje nedostatak bakra u tijelu. To je ozbiljan poremećaj koji obično nastupa tijekom novorođenačke dobi, a djeca oboljela od ovog sindroma obično ne žive dulje od 3 godine. Karakteristični simptomi uključuju lomljivu kosu, zaostajanje u rastu i mentalnu dezorijentiranost. Minimalna toksična doza bakra za čovjeka iznosi 11mg/kg. Izloženost vodi onečišćenju bakrom može dovesti do razvoja anemije, oštećenja jetre i bubrega, bolova u trbuhu, glavobolje i mučnine kod djece. [24,32]

## 3. PREGLEDNI DIO

### 3.1. FIZIKLANO-KEMIJSKE METODE UKLANJANJA TEŠKIH METALA

Zbog sve strožih zakonom propisanih graničnih vrijednosti za prisutnost teških metala u vodi, tradicionalne metode kondicioniranja i pročišćavanja vode u nekim slučajevima nisu dovoljno učinkovite u uklanjanju tih štetnih tvari. Kako bi se riješio ovaj problem, neprestano se istražuju i razvijaju nove tehnologije za učinkovitije uklanjanje teških metala iz vode.

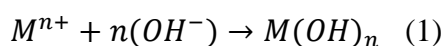
Nove tehnologije uključuju različite metode filtracije, adsorpcije i ionizacije koje su usmjerene na selektivno hvatanje i uklanjanje teških metala iz vode. Na primjer, različiti tipovi filtera i adsorbenta mogu biti korišteni za vezivanje teških metala i sprječavanje njihovog prolaska u pitku vodu. Fizikalno-kemijske metode su kemijska precipitacija, koagulacija i flokulacija, flotacija, ionska izmjena te adsorpcija. Sve ove nove tehnologije imaju za cilj osigurati sigurnu i čistu vodu za potrošnju, te na taj način smanjiti rizik od izlaganja teškim metalima i zaštiti okoliš od njihovog štetnog djelovanja.<sup>[32]</sup>

#### 3.1.1. KEMIJSKA PERCIPITACIJA

Kemijska precipitacija je široko rasprostranjena metoda za uklanjanje teških metala iz voda.<sup>[40]</sup> Ova metoda se koristi zbog svoje jednostavnosti, lakše automatizacije procesa i niskih operativnih troškova. Princip kemijske precipitacije temelji se na dodavanju određenih kemikalija koje reagiraju s ionima teških metala stvarajući netopljive spojeve. Ti netopljivi spojevi mogu se potom ukloniti iz vode postupkom taloženja ili filtracijom.<sup>[41]</sup>

Uobičajeni precipitirajući agensi su hidroksidi ili sulfidi.<sup>[32]</sup> Dodavanje koagulanata, kao što su organski polimeri ili željezove soli, može dodatno poboljšati učinkovitost uklanjanja teških metala iz vode u procesu kemijske precipitacije hidroksidima.<sup>[42]</sup> Najčešća metoda kemijske precipitacije koristi hidrokside, jer su jednostavni za rukovanje, ekonomični i omogućuju lako kontroliranje pH vrijednosti.<sup>[43]</sup> Topljivost metalnih hidroksida značajno se smanjuje pri pH vrijednostima između 8,0 i 11,0.<sup>[44]</sup> Za taloženje teških metala iz otopina mogu se koristiti različite kemikalije kao što su kalcijev karbonat, kalcijev hidroksid (gašeno vapno), kalcijev oksid (živo vapno), natrijev karbonat, natrijev hidroksid i amonijev hidroksid.<sup>[46]</sup>

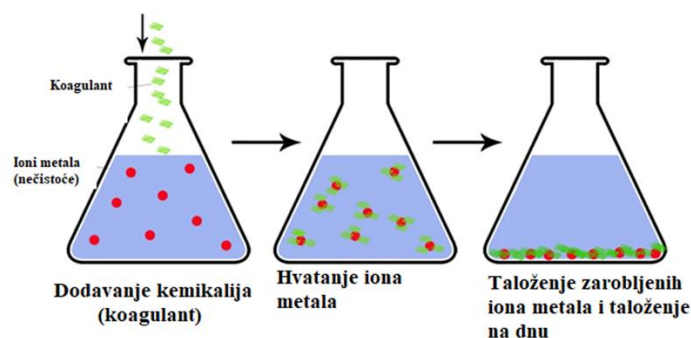
Mehanizam uklanjanja teških metala kemijskom precipitacijom može se prikazati jednadžbom (1), gdje  $M^{2+}$  predstavlja otopljeni metalni ion,  $OH^-$  hidroksidni ion, a  $M(OH)_2$  je netopljivi metalni hidroksid.<sup>[41]</sup>



Ovaj postupak omogućuje učinkovito uklanjanje teških metala iz vode te doprinosi poboljšanju kvalitete vode i zaštiti okoliša od štetnih utjecaja tih metala.

## TALOŽENJE HIDROKSIDA

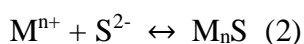
Taloženje hidroksida za uklanjanje teških metala može dovesti do stvaranja velikih količina mulja (taloga) niske gustoće, što može predstavljati problem s odvodnjavanjem i zbrinjavanjem nastalog mulja (slika 3.1.). Dodatno, amfoternost hidroksida može uzrokovati ponovno otapanje pojedinih metalnih hidroksida ako dođe do promjene pH vrijednosti. Prisutnost kompleksirajućih agensa u vodi može smanjiti precipitaciju hidroksida. <sup>[32]</sup> U svom istraživanju Quanyuan Cheni suradnici 2018. godine usporedili su kemijsko taloženje hidroksidom i sulfidima te donijeli sljedeće zaključke. <sup>[45]</sup> S obzirom da je topljivost metalnih sulfida niža od topljivosti metalnih hidroksida te da sulfidi nisu amfoterni, precipitacija sulfidima može postići veću učinkovitost uklanjanja iona teških metala u širem pH području od precipitacije hidroksidima. Tako je olovo iz umjetne otpadne vode s početnom koncentracijom od  $100 \text{ mg L}^{-1}$  uklonjeno s učinkovitošću od 99,75 % u slučaju precipitacije s natrijevim sulfidom, dok je s kalcijevim hidroksidom postignuta znatno manja učinkovitost od 76,14 % <sup>[45]</sup>. Dok su u svom radu D. Bhattacharyya i suradnici 1979. godine <sup>[44]</sup>, u starijoj studiji su precipitacijom s  $\text{Na}_2\text{S}$  uklonjeni Cd, Zn i Cu iz otpadnih voda s učinkovitošću od 99 %, a As i Se 98 %, odnosno 92 %. No, nužno je da se ovaj proces odvija u neutralnom ili bazičnom mediju kako bi se spriječilo potencijalno nastajanje toksičnih  $\text{H}_2\text{S}$  para. <sup>[44]</sup> S obzirom na topljivost metalnih sulfida, koja je niža od topljivosti metalnih hidroksida, precipitacija sulfidima može postići veću učinkovitost uklanjanja iona teških metala u širem rasponu pH vrijednosti od precipitacije hidroksidima. <sup>[44]</sup>



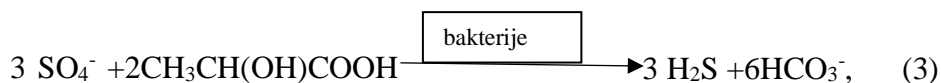
Slika 3.1 Kemijsko taloženje

## TALOŽENJE SULFIDA

Taloženje sulfida kao proces uklanjanja iona teških metala pokazalo se kao učinkovita alternativa taloženju hidroksida u uklanjanju teških metala iz otpadnih voda. Prednosti korištenja sulfida u ovom procesu su mnogobrojne. Prvo, topivost taloga metalnih sulfida je znatno niža od topivosti taloga hidroksida. Navedeno svojstvo omogućuje stvaranje netopivih spojeva koji se talože, čime se postiže učinkovito uklanjanje teških metala iz vode. Drugo, sulfidni talog nije amfoteran, što znači da se neće otapati u širem rasponu pH vrijednosti. To omogućuje da proces taloženja sulfida ostane učinkovit čak i pri niskim pH vrijednostima. Također, talog metalnih sulfida ima bolje svojstvo zgušnjavanja i uklanjanja iz vode u usporedbi s talogom hidroksida. To olakšava obradu taloga i smanjuje potrebu za dodatnim tretmanima kako bi se dobila čista voda. Reakcija (2) prikazuje taloženje metalnih sulfida:



Nedavno je razvijen novi proces taloženja sulfida koji se temelji na sulfatreducirajućim bakterijama (SRB) prikazan reakcijom (3). SRB oksidira jednostavne organske spojeve u anaerobnim uvjetima i pretvara sulfate u sumporovodik ( $H_2S$ ). Ova tehnologija koristi prirodne biološke procese za stvaranje sumporovodika koji onda taloži teške metale u obliku netopivih sulfida.

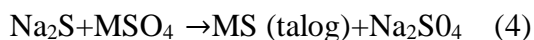


gdje  $CH_3CH(OH)COOH$  predstavlja jednostavan organski spoj.

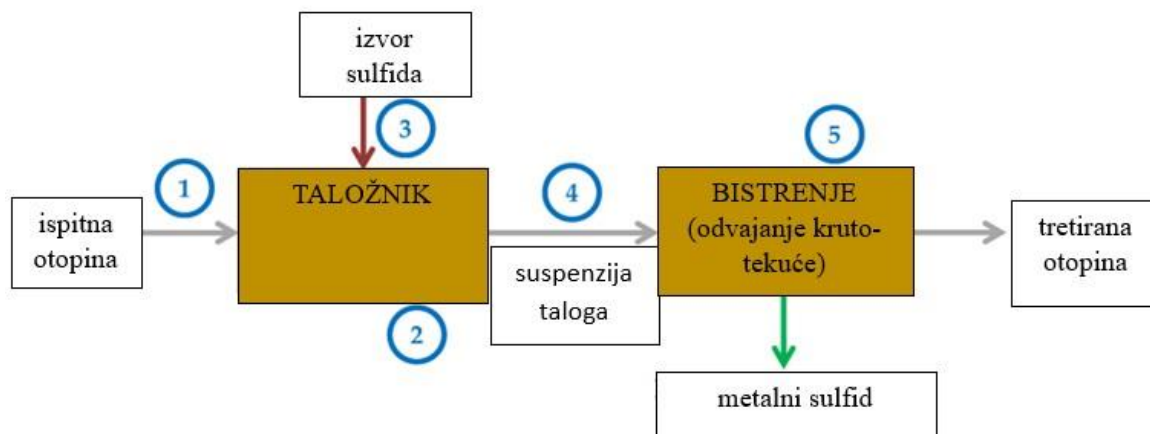
Sumporovodik koji nastaje u ovom procesu reagira s dvovalentnim topivim metalima i tvori netopive metalne. Međutim, postoje i potencijalne opasnosti kod korištenja procesa taloženja sulfida. Teški metali često su prisutni u kiselim uvjetima, a talog sulfida u takvim uvjetima može proizvesti otrovne  $H_2S$  pare. Stoga je bitno provoditi postupak taloženja u neutralnom ili bazičnom mediju kako bi se izbjegao taj rizik. Još jedan izazov s kojim se susreće pri taloženju metalnih sulfida je mogućnost formiranja koloidnog taloga koji može uzrokovati probleme pri daljnjem odvajanju taloga putem taloženja ili filtracije. Ovo može otežati postupak obrade i odvajanja taloga. Također, taloženje metalnih sulfida je teško zbog vrlo niske topljivosti metalnih, a postupak je vrlo osjetljiv na doziranje sredstava za taloženje. Pravilno doziranje i kontrola su ključni kako bi se postigao željeni učinak uklanjanja teških metala. S obzirom na ograničenja i izazove koji se pojavljuju pri taloženju metalnih sulfida, istraživanja su usmjerena na pronalazak novih i učinkovitih spojeva za taloženje kako bi se



poboljšale postojeće tehnike uklanjanja teških metala iz vode. <sup>[32]</sup> Jednadžbe (4) i (5) prikazuju reakcije taloženja sulfida.



Slika 3.2. prikazuje shemu taloženja metalnih sulfida.



Slika 3.2. Shema procesa taloženja metalnih sulfida

U svom radu J. L. Huisman i suradnici 2006. godine<sup>[43]</sup> istraživali su učinkovitost različitih tehnologija za uklanjanje metala iz vode. Proces taloženja metala sulfidom dobro je poznat i odlikuje ga kompaktni talog te visoka učinkovitost uklanjanja. U usporedbi s neutralizacijom, volumen stvorenog mulja je 6 do 10 puta manji, a otrovni metali se mogu ukloniti do koncentracija od 0,01 do 1 ppm. Dodatno, ovaj proces omogućuje selektivno taloženje metala, omogućujući odvajanje vrijednih metala poput bakra, nikla, kobalta i cinka od štetnih metala kao što su arsen i antimon. Međutim, visoka cijena reagensa (poput NaHS ili H<sub>2</sub>S plina) te sigurnosni aspekti često su ograničavajući faktori. Ovaj rad opisuje inovativan biološki proces za sigurnu i ekonomičnu proizvodnju sulfida iz elementarnog sumpora, otpadne sumporne kiseline ili sulfata prisutnih u otpadnim vodama. Ova tehnologija omogućuje proizvodnju plinovitog ili otopljenog H<sub>2</sub>S-a na licu mjesta i po potrebi, koristeći specijalno dizajniran bioreaktor visoke brzine. Također, tehnologija se može primijeniti za selektivno izdvajanje metala iz različitih izvora, poput ispušnih plinova, tekućih ispiranja, otpadnih voda i kiselih drenaža iz rudnika. Niski ukupni troškovi i povećana sigurnost (zbog odsutnosti transporta ili skladištenja sulfida, proizvodnje na licu mjesta i pod kontroliranim uvjetima) glavne su

prednosti ovog inovativnog procesa u usporedbi s alternativnim metodama. Uklanjanje sulfata uglavnom se postiže taloženjem  $\text{Ca}^{2+}$ , dodanim kao vapno. Međutim, sve veća oskudica resursa stvaraju potrebu za tehnologijama uklanjanja teških metala i sulfata s boljim učinkom. Stoga procesi obrade trebaju imati za cilj uporabu vrijednih metala i drugih mogućih izvora iz tokova otpada kao što su sumporni spojevi i procesna voda. Dosadašnji prigovori protiv uporabe sulfida, odnosno da je toksičan i korozivan, više ne vrijede jer primjenom odgovarajućih sigurnosnih mjera i uporabom suvremenih korozijski otpornih građevinskih materijala (plastika) te nedostatke otklanjaju. Talozenje sulfida bila bi metoda izbora da visoki troškovi transporta, skladištenja ili proizvodnje sulfida na licu mjesta (kao  $\text{NaSH}$  ili  $\text{H}_2\text{S}$ ) ne bi spriječili njegovu široku primjenu u metalnoj i rudarskoj industriji. U sadašnjim primjenama za uklanjanje teških metala sulfidom, sulfid potreban za talozenje uglavnom se dobiva iz kemijskih izvora kao što su  $\text{Na}_2\text{S}$ ,  $\text{NaHS}$ ,  $\text{CaS}$ ,  $\text{FeS}$  i  $\text{H}_2\text{S}$ . Talozenjem sulfida mogu se postići koncentracije  $\text{Cd}$ ,  $\text{Cu}$  i  $\text{Zn}$  u rasponu od 0,05 do 0,1 mg/l. <sup>[43]</sup>

## **OSTALE TEHNIKE KEMIJSKOG TALOŽENJA**

U pročišćavanju podzemnih voda kemijskim taloženjem, osim natrijevog sulfida, koriste se i drugi reagensi kako bi se uklonila različita onečišćivala:

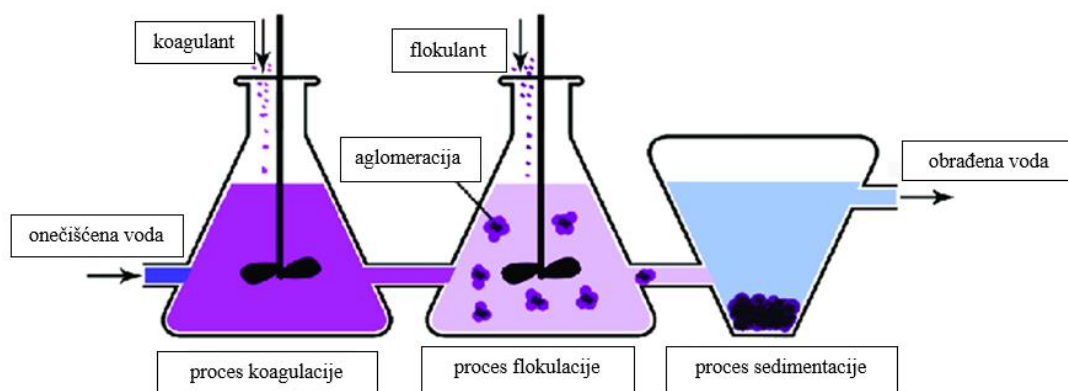
1. Željezni sulfat i vapno: kombinacija željeznog sulfata i vapna koristi se za omekšavanje vode te uklanjanje nekih onečišćivala. U prisutnosti otopljenog kisika u otpadnoj vodi, željezni sulfat reagira s vodom i stvara talog koji se sastoji od kalcijevog sulfata i željeznog hidroksida. <sup>[47]</sup>
2. Aluminij: aluminij se koristi za uklanjanje fosfata iz vode, kao i za omekšavanje vode. Reakcija aluminija s fosfatom ili alkalnim spojevima, poput bikarbonata, hidroksida ili karbonata, stvara netopljive aluminijske spojeve koji se talože. <sup>[47]</sup>
3. Željezov klorid: željezov klorid se koristi za stvaranje netopljivih soli željeza u kombinaciji s fosfatima ili alkalnim spojevima. Na taj način se uklanjaju fosfati iz vode. <sup>[47,48]</sup>
4. Polimeri: polimeri se koriste kao anionski, kationski ili neionski spojevi. Mogu se koristiti za neutralizaciju otpadnih voda ili kao koagulansi nakon dodavanja u vodu. Ovo pomaže u stvaranju većih čestica koje se lakše talože i uklanjaju iz vode. <sup>[49]</sup>

### 3.1.2. KOAGULACIJA I FLOKULACIJA

Koagulacija je važan proces u pročišćavanju podzemnih voda jer omogućuje uklanjanje suspendiranih čestica i hidrofobnih koloida iz vode.<sup>[50]</sup> U vodu se dodaju kemikalije za zgrušavanje (koagulant) sa nabojima suprotnim nabojima suspendiranih krutih tvari za neutraliziranje negativnih naboja na netaloživim krutinama. Nakon što se naboj neutralizira, male lebdeće čestice mogu se lijepiti zajedno.<sup>[50]</sup> Visokoenergetsko, brzo miješanje za pravilno raspršivanje koagulanata i poticanje sudara čestica je potreban za postizanje dobre koagulacije.<sup>[51]</sup> Princip rada je da se suspendirane čestice destabiliziraju dodatkom sredstva za bistrenje što dovodi do neutralizacije njihovih naboja. Čestice se tako aglomeriraju (stvaranje flokula) i mogu se dekantirati. Glavni zadatak je da uklanja krute tvari i poboljšava filtraciju. Nakon koagulacije, slijedi proces flokulacije, gdje se formirane nestabilne čestice spajaju u veće flokule.<sup>[52]</sup> Koagulant koji se najčešće koristi za uklanjanje teških metala su aluminijeve i željezne soli, kao što su  $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ ,  $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$  i  $\text{FeCl}_3$ , te njihovi derivati.<sup>[53]</sup> Ovi koagulant neutraliziraju naboj čestica i prekidaju odbojne sile između njih, čime se olakšava njihovo taloženje.<sup>[54]</sup> Flokulanti su također važni za poboljšanje učinkovitosti koagulacije.<sup>[55]</sup> Neki učinkoviti flokulanti uključuju merkaptoacetil, polialuminijev klorid, poliakrilamid i polimeri sulfonske i karboksilne kiseline.<sup>[56]</sup> Prednosti koagulacije uključuju bolje taloženje mulja, lakše odvodnjavanje i stabilnost, te sposobnost inaktivacije bakterija.<sup>[57]</sup> Međutim, važno je imati na umu da upotreba kemikalija za koagulaciju može povećati operativne troškove. Također, iako se stvara manje mulja nego kod kemijske precipitacije, mulj se i dalje mora zbrinuti kako bi se izbjeglo otpuštanje teških metala u okoliš. Stoga je važno pažljivo odabrati i dozirati koagulate kako bi se postigla optimalna učinkovitost pročišćavanja podzemnih voda. Teški metali koji se uklanjaju ovom metodom su najčešće  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Pb}^{2+}$  i  $\text{Ni}^{2+}$ .<sup>[58,59]</sup>

Glavni cilj Asmae Skotta i suradnika 2023. godine<sup>[60]</sup> bilo je iskorištavanje prirodnih nosača, kao biopolimera koji mogu zamijeniti sintetičke polimere koji se koriste kao pomoćna sredstva za flokulaciju u obradi voda napunjenih suspendiranim čvrstim tvarima i teškim metalima, osobito bakrom i cinkom. U tu svrhu upotrijebili su novi organski bio-flokulant, koji su ekstrahirali iz prirodnog sjemena *Lepidium sativum* (LS), korišten po prvi put kao pomoć pri flokulaciji za smanjenje soli koagulant, poboljšanje konglomerata stvorenih flokula i osiguranje uklanjanja bakra i cinka. Naime, LS ekstrakt je poznat po svom djelovanju u raznim područjima kao što su kozmetologija, farmakologija i prehrambeni proizvodi. Štoviše, ne predstavlja nikakvu opasnost za ljudsko zdravlje. Radili su na

valorizaciji sluzi iz sjemena LS. Podzemni dio biljke ima sluzava, emulgirajuća i želatinozna svojstva, također poznat po svojim diuretičkim, antidijarejnim, antidijabetičkim i ljekovitim aktivnostima. U tradicionalnom sustavu medicine, sjemenke LS učinkovit su lijek za respiratorne poremećaje kao što su bronhitis i astma, dakle za liječenje astme, žutice, problema s jetrom, gastrointestinalnih poremećaja, prijeloma i drugih upalnih stanja. Cilj istraživanja sastoji se u zamjeni sintetskih polimera korištenjem čisto prirodnih proizvoda. U tom su smislu upotrijebili aluminijev sulfat kao sredstvo za neutralizaciju, smanjeno u ovom radu u kombinaciji s prirodnim proizvodom ekstrahiranim iz sluzi LS sjemena, a podzemni dio se iskorištava kao koflokulant za poboljšanje stvaranja koloidnih tvari, dok se organske i mineralne tvari konglomeriraju tijekom procesa flokulacije. Ovo istraživanje dovelo je do zamjene kemijskih proizvoda proizvodima prirodnog podrijetla u ovom slučaju sjemenkama biljke LS-a. <sup>[60]</sup> Slika 3.3. prikazuje ilustrativnu shemu procesa obrade koagulacijom-flokulacijom. Koagulacija i flokulacija mogu biti dva uzastopna procesa ili jedan proces. proces sedimentacije mogao bi se zamijeniti filtracijom ili nekom drugom metodom.

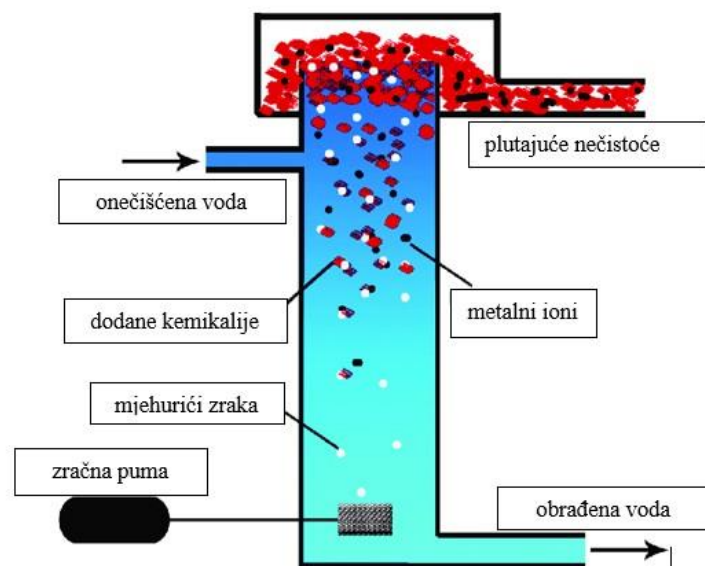


Slika 3.3. Shema procesa koagulacija-flokulacija

### 3.1.3. FLOTACIJA

Flotacija je korisna tehnika za izdvajanje suspendiranih tvari iz tekuće faze podizanjem na površinu uz pomoć finih mjehurića odnosno, izdizanjem mjehurića zraka vezane čestice se odvajaju iz suspenzije. Procesi flotacije se mogu podijeliti na flotaciju raspršenim zrakom, flotaciju otopljenim zrakom, vakuum flotaciju, elektroflotaciju te biološku flotaciju. Za uklanjanje teških metala, najčešće se koristi flotacija otopljenim zrakom.<sup>[61]</sup> Mehanizam djelovanja se temelji na stvaranju pjene kojom se nečistoće izdvajaju iz vode, odnosno aglomerati suspendiranih čestica se mjehurićima izdižu na površinu vode od koje se onda lako mogu odvojiti. U cilju poboljšanja učinkovitosti, dodaju se površinske aktivne tvari koji

povećavaju aglomeraciju između pozitivno nabijenih mjehurića i negativno nabijenih flokula ili „skupljači“ koji osnažuju vezu između čestica i mjehurića jer ih mogu fizikalno ili kemijski adsorbirati na svojoj površini.<sup>[62]</sup> U flotaciji otopljenim zrakom, u tu se svrhu, uglavnom, koriste organski polimeri, primjerice polivinil alkohol, polietilen glikol i kitozan.<sup>[63]</sup> U zadnje se vrijeme, uglavnom, više istražuju kombinacije flotacije s drugim procesima poput filtracije.<sup>[64]</sup> Uklanjanje teških metala flotacijom ima potencijal za primjenu u industriji <sup>[65]</sup> jer osim mogućnosti korištenja povoljnih „skupljačkih“ materijala, kao što je primjerice zeolit, flotacija se pokazala boljom opcijom za uklanjanje malih čestica te ima kraće vrijeme zadržavanja.<sup>[66]</sup> U svom radu Mojtaba Taseidifar i suradnici 2017.godine,<sup>[67]</sup> istraživali su učinke različitih jednolančanih površinski aktivnih tvari dobivenih reakcijom cisteina s oktanoil (C8), dekanoil (C10) i dodekanoil (C12) kloridom, a koji su istraženi za njihovu upotrebu u uklanjanju niske razine arsena, žive, olova, kadmija i kroma flotacijom iona iz vodene otopine. Rekrystalizirani oktanoil-cistein kao površinski aktivna tvar, pokazao je najveću učinkovitost uklanjanja od 99,9%, za Hg ione, koristeći čisti dušik. Rezultati uspješnog uklanjanja većine drugih iona su u rasponu od 99,1 do 99,7%, korištenjem zraka ili plina dušika. Površinski aktivne tvari su obično organski spojevi koji su amfifilni, što znači da sadrže i hidrofobne skupine i hidrofilne skupine. Stoga površinski aktivna tvar sadrži i komponentu netopljivu u vodi (ili topljivu u ulju) i komponentu topljivu u vodi. Površinski aktivne tvari će difundirati u vodi i adsorbirati se na granici između zraka i vode ili na granici između ulja i vode, u slučaju kada se voda miješa s uljem. Hidrofobna skupina netopljiva u vodi može se proširiti iz glavne vodene faze, u zrak ili u uljnu fazu, dok glavna skupina topiva u vodi ostaje u vodenoj fazi. Oni su uspjeli ukloniti nisku razinu iona arsena iz vodenih otopina pomoću mikročestica silicija obloženih L-cisteinom. Ovaj proces nije bio kontinuiran i nije uklonio ione arsena u onečišćenoj vodi do razina koje propisuje Svjetska zdravstvena organizacija.<sup>[67]</sup> Slika 3.4. prikazuje ilustrativnu shemu procesa obrade flotacijom. Dodaju se kemikalije kao što su skupljači koji se pričvršćuju s metalnim ionima i mikromjehurićima, što dovodi do aglomerata manje gustoće koji lebde i uklanjaju se s vrha kolone za obradu.



Slika 3.4. Prikaz procesa flotacije

#### 3.1.4. IONSKA IZMJENA

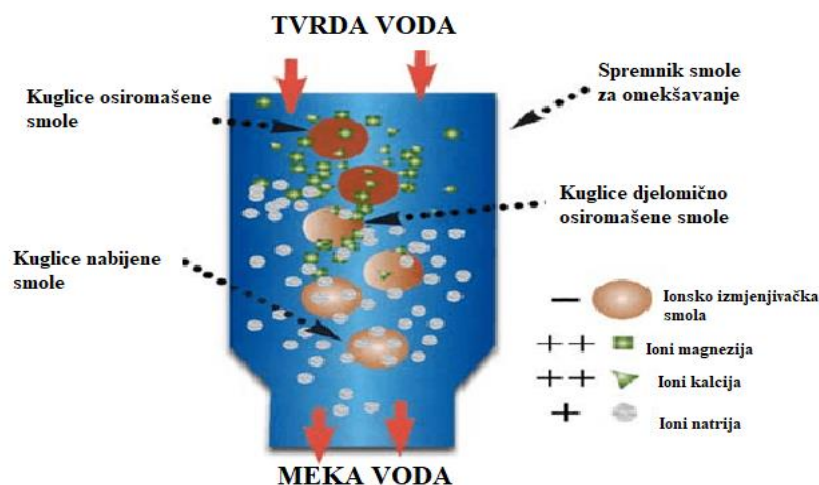
Ionska izmjena je učinkovit proces za uklanjanje iona teških metala iz vode. Ovaj separacijski proces temelji se na reverzibilnoj izmjeni iona između tekuće i čvrste faze, a koristi ionsko izmjenjivačke smole kako bi odvojio specifične ione. <sup>[68]</sup>Ionske izmjenjivačke smole sastoje se od matriksa umreženog polimera na kojima su kovalentno vezane funkcionalne skupine koje vežu metalne ione iz otopine, dok se odgovarajući protuioni ispuštaju u vodu. Smole mogu biti prirodne ili umjetne, ali za uklanjanje teških metala uglavnom se koriste sintetičke smole.<sup>[73]</sup> Primjer procesa ionske izmjene koristi smolu koja sadrži sulfonsku kiselinu, s kiselim funkcionalnim skupinama, opisano jednadžbom (6) u kojem je  $n$  koeficijent ovisan o oksidacijskom stanju metalnog iona,  $M$  je metalni kation,  $H$  vodikov ion dok  $-RSO_3^-$  predstavlja anionsku grupu vezanu na ionsko-izmjenjivačku smolu.



U tom procesu, kationi metala iz vode zamjenjuju se s vodikovim ionima na smoli, što rezultira precipitacijom netopljivih spojeva teških metala. Ova metoda je primijenjena za uklanjanje arsena iz pitke vode. <sup>[71,58]</sup> Kationska i anionska izmjena su dva osnovna tipa ionske izmjene. U kationskoj izmjeni, kationi iz vode zamjenjuju se s pozitivno nabijenim ionima smole, najčešće natrijem. Anionskom izmjenom, negativno nabijeni ion iz vode

zamjenjuje se s anionom na smoli, obično klorid ion. Ionska izmjena ima prednosti, uključujući mogućnost oporavka vrijednih metala, selektivno vezanje određenih metalnih kationa, nepostojanje problema s muljem i relativno brz proces. Međutim, ograničavajući faktori za primjenu ove tehnologije u velikoj mjeri su visoki operativni troškovi i problemi povezani s sekundarnim otpadom prilikom regeneracije smola. Unatoč ograničenjima, ionska izmjena ostaje važan postupak za uklanjanje teških metala iz vode, pogotovo kada je potrebno ukloniti onečišćivače prisutne u vrlo malim koncentracijama. Također, proces je pouzdan i brz, a potrebnu opremu je moguće prenositi pa je moguć terenski rad. [69,70.]

U svom radu D.L Silva i G. Brunner 2006. godine<sup>[72]</sup> testirali su komercijalne kationske izmjenjivačke smole Amberlite IRC-50/IRC-86 i anionske izmjenjivačke smole Amberlite IRA-67 na adsorpciju teških metala (Pb, Cu, Cd) iz otopine s različitim početnim koncentracijama metala pri različitim temperaturama. Nakon adsorpcije, napunjene smole regenerirane su vodom i ugljikovim dioksidom pri različitim temperaturama i tlaku od 25 MPa. Učinkovitost smole IRC-50 bila je manja od one smole IRC-86 za adsorpciju metala poput Cd, Cu i Pb. Rezultati dobiveni za desorpciju ovih metala pokazali su da se postupak može koristiti za Cd i načelno za Cu. Sorpcija metalnih iona jako je ovisila o koncentraciji sirovine. Temperatura nema mnogo utjecaja na učinkovitost procesa adsorpcije teških metala, ali ima jak učinak na učinkovitost desorpcije metala, s najboljim rezultatima pri najnižoj temperaturi. [72]



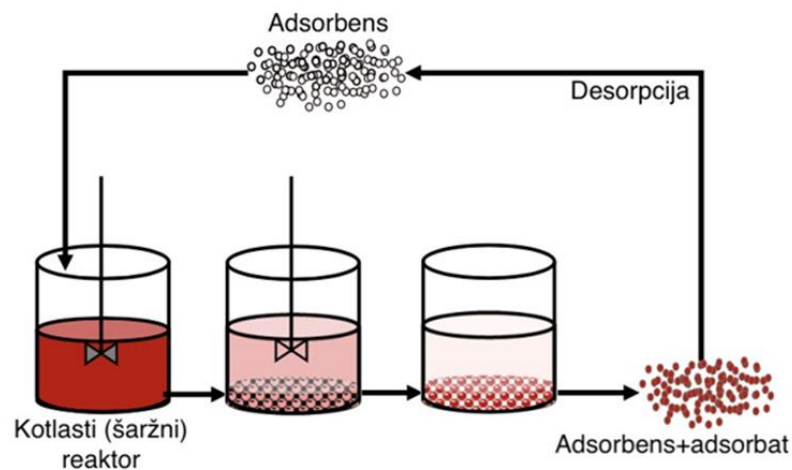
Slika 3.5. Proces ionske izmjene sa smolom

### 3.1.5. ADSORPCIJA

Adsorpcija je važan fizikalno-kemijski fenomen u kojem otopljene tvari se prijanjaju na površinu krutih čestica.<sup>[73]</sup> Ovaj proces omogućuje uklanjanje raznih onečišćujućih tvari iz vode, uključujući teške metale koji se adsorbiraju na adsorbent kao što je aktivni ugljen. Aktivni ugljen je jedan od najistraženijih adsorbenata i najčešćih zbog velike poroznosti i velike aktivne površine, a njegova površina omogućuje mu visok afinitet prema onečišćujućim tvarima iz vode. Adsorpcija na aktivnom ugljenu je fizikalni proces koji se odvija pod utjecajem Van der Waalsovih sila.<sup>[74]</sup> Koristi se u obliku granula (engl. *Granular Activated Carbon*, GAC) ili praha (engl. *Powdered Activated Carbon*, PAC).<sup>[75]</sup> Iako je aktivni ugljen učinkovit, njegova visoka cijena potiče istraživanje i razvoj alternativnih jeftinijih adsorbenata. U tu svrhu, istražuju se i koriste razni materijali poput zeolita, poljoprivrednog otpada, nusproizvoda iz industrije, prirodnih materijala, modificiranih biopolimera, metalnih oksida i sl.<sup>[76,77]</sup> Zeoliti su aluminosilikati koji također imaju veliku specifičnu površinu i koriste se kao adsorbenti. Adsorpcija ima brojne prednosti, uključujući mogućnost regeneracije adsorbenta procesom desorpcije, nedostatak stvaranja sekundarnog onečišćenja i pouzdanost.<sup>[78]</sup> Adsorpcija je korisna metoda za pročišćavanje vode, a njene glavne prednosti, uključuju jednostavnost izvedbe, niske energetske zahtjeve, fleksibilnost i ekonomičnost. Različiti čimbenici utječu na uspješnost adsorpcijskog procesa, poput vrste adsorbensa, svojstava vode i onečišćujućih tvari, radnih uvjeta, konfiguracije procesa, regeneracije adsorbensa i odlaganja otpada. Adsorpcija može biti izvedena u filterima s aktivnim ugljenom, ali i u reaktorima, poput šaržnih (kotlastih) reaktora ili kontinuiranih (*flow*) reaktora, koji nude različite mogućnosti i prednosti. Šaržni reaktori su korisni za određivanje maksimalnih adsorpcijskih kapaciteta, brzine adsorpcije i termodinamičkih parametara, kao i za analizu interakcija između adsorbata i adsorbensa.<sup>[15]</sup> U kotlastim reaktorima, proces adsorpcije odvija se u zatvorenom sustavu s odgovarajućom količinom adsorbensa u kontaktu s određenom količinom vode koja sadrži onečišćujuće tvari. Miješanje unutar reaktora potiče bolju adsorpciju, a nakon procesa, odvajanje otopine od adsorbensa obavlja se centrifugiranjem, sedimentacijom ili filtracijom. U industrijskim postrojenjima mogu se koristiti višestruki kotlasti reaktori i velike količine adsorbensa za obradu velikih količina vode.<sup>[79]</sup> *Packed-bed column*, odnosno kolone sa pakiranim slojem, također se koriste za obradu vode pomoću adsorpcije. Ove kolone mogu obraditi veće količine vode u kratkom vremenu, što je prednost u usporedbi sa kotlastim reaktorom. Prije provođenja adsorpcije u

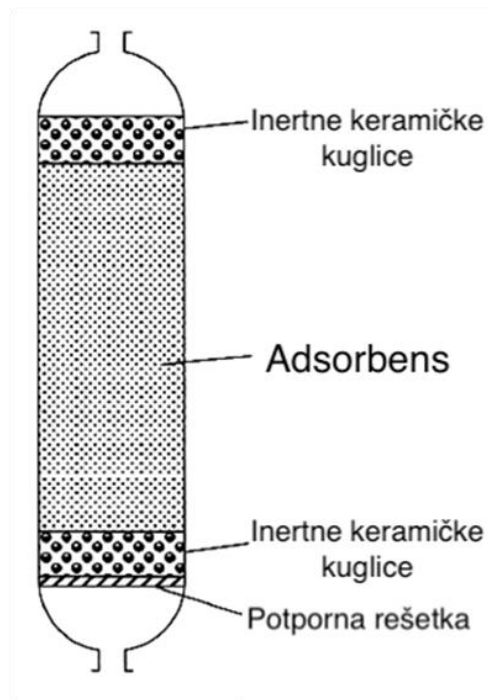


ovom sustavu, potrebno je konfigurirati proces i provesti adsorpcijske testove u napunjenim kolonama.



*Slika 3.6. Adsorpcija u kotlastom reaktoru*

Test adsorpcije uključuje izračun relevantnih parametara kao što su vrijeme zasićenja, parametri prijenosa mase i kapacitet adsorpcije sloja. Izvođenje konfiguracije je kritično jer određuje maksimalnu učinkovitost adsorbenta i određuje optimalnu dinamiku rada. Treba naglasiti da kontinuirani proces adsorpcije podrazumijeva da je vrijeme kontakta između adsorbata i adsorbensa kraće od vremena potrebnog za postizanje adsorpcijske ravnoteže. Stoga je učinkovitost procesa kontinuirane adsorpcije za uklanjanje onečišćujućih tvari u vodi mnogo niža od učinkovitosti šaržnog procesa. Nadalje, mogućnost korištenja više adsorbenata velika je prednost adsorpcije, jer svaki adsorbent ima određena svojstva kada adsorbira različite nečistoće. Naime, aktivni ugljen ima najveću primjenu u adsorpciji u tekućoj fazi i prevladava kao glavni komercijalni adsorbent za uklanjanje teških metala iz vode.

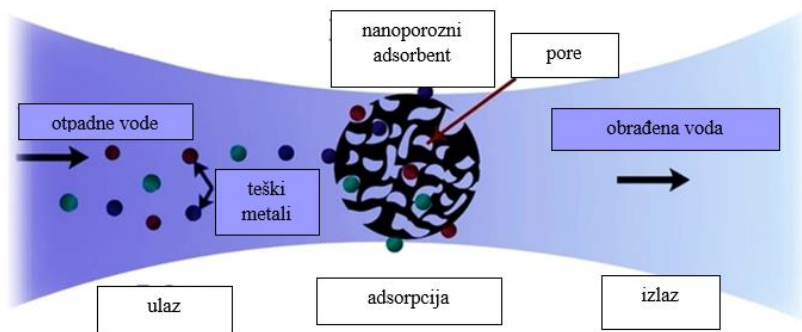


Slika 3.7. Kolona sa pakiranim slojem

U posljednje vrijeme, osim aktivnog ugljena, mnogi sintetski adsorbenti uspješno uklanjaju različite onečišćivače iz vode. Trenutačno je velik broj istraživanja o adsorpciji onečišćujućih tvari u vodi uglavnom usmjeren na analizu jednokomponentnih otopina, odnosno otopina koje sadrže jedan adsorbat, odnosno nečistoće. Danas, međutim, postoji rastući trend primjene višekomponentne adsorpcije, koja je neophodna za projektiranje, optimizaciju i rad sustava za obradu industrijskih otpadnih i podzemnih voda. Istovremena adsorpcija više adsorbata može kombinirati učinke dviju ili više tvari ili ne međusobno djelovati, ovisno o vrsti adsorbensa koji su onečišćivala prisutni u otopini. Slika 3.8. prikazuje proces adsorpcije koji se koristi za obradu vode. Proces adsorpcije metalnih iona; metalni ioni otpadne vode prijanjaju na površinu nanoporoznih adsorbenta. Proces adsorpcije može biti selektivan za jedan ili više metala. Proces regeneracije mogao bi se postići korištenjem sredstva za desorpciju.<sup>[9]</sup>

U svom radu Sani Abdulrazak i suradnici 2017. godine<sup>[79]</sup> detaljno su opisali uklanjanje teških metala kadmija, bakra, nikla i olova iz voda korištenjem aktivnog ugljena proizvedenog iz ploda afričke palme. Istraživan je učinak temperature i vremena kontakta na uklanjanje ovih teških metala pomoću proizvedenog aktivnog ugljena. Aktivni ugljen pokazao je značajnu sposobnost uklanjanja teških metala. Veći postotak uklanjanja primijećen je pri temperaturi od 80 °C ( $93,23 \pm 0,035$ ,  $96,71 \pm 0,097$ ,  $92,01 \pm 0,018$  i  $95,42 \pm 0,067$  % za kadmij, bakar, nikal i olovo, redom) i pri optimalnom vremenu kontakta od 60 min ( $99.235 \pm 0,148$ ,  $96,711$

$\pm 0,083$ ,  $95,34 \pm 0,015$  i  $97,750 \pm 0,166$  % za kadmij, bakar, nikal i olovo, redom) nakon čega se postotak uklanjanja smanjuje.<sup>[79]</sup>



Slika 3.8. Proces adsorpcije koji se koristi za obradu vode

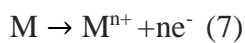
## 3.2. ELEKTROKEMIJSKE METODE

### 3.2.1. ELEKTROKOAGULACIJA

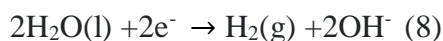
Elektrokoagulacija (EK) slična je kemijskoj flokulaciji, ali karakterizira stvaranje flokulanata *in situ* anodiziranjem metala primjenom električne struje. Elektrode se obično izrađuju od metala, uglavnom željeza (Fe) ili aluminijsa (Al), jer su ti materijali jeftini, dostupni, netoksični i dokazano učinkoviti. Izbor materijala elektrode i raspored elektroda ovise o onečišćenju voda i potrebne kvalitete voda. Obično se za pitku vodu koristi aluminij dok željezo za obradu otpadnih voda.<sup>[80]</sup> Djelovanjem struje anoda se otapa, pri čemu se oslobađa kisik i nastaju metalni ( $\text{Al}^{3+}$ ,  $\text{Fe}^{2+}$ ) kationi. U isto vrijeme katoda oslobađa vodikove i hidroksidne ione. Hidroksidni ioni kreću se prema anodi gdje stvaraju polimerne željezne i aluminijske hidrokside s metalnim kationima koji su zapravo koagulant. <sup>[81]</sup> Dakle, proces uključuje otapanje žrtvene anode, stvaranje hidroksidnih iona i plinovitog vodika na katodi, reakcije elektrolize na površini elektrode, adsorpciju koagulant na koloidnim onečišćivačima i uklanjanje nastalih flokula sedimentacijom ili flotacijom. <sup>[82]</sup> Flokule nastale ovim procesom znatno su veće, stabilnije i sadrže manje vezane vode, što olakšava odvajanje nastalog mulja, primjerice filtracijom. Katode su izrađene od ugljika ili sumpora smjese s različitim omjerima u kiselim uvjetima prikladne su za uklanjanje  $\text{Hg}^{2+}$ ,  $\text{Cd}^{2+}$ ,  $\text{Pb}^{2+}$  i  $\text{Cu}^{2+}$  iz otpadnih voda. Iridij

titanska anoda presvučena oksidom smatra se savršenim materijalom za uklanjanje  $\text{Cd}^{2+}$  s učinkovitošću od 100% bez obzira na početnu koncentraciju.

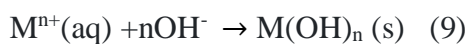
Otapanje kationa anodnog metala prikazano jednadžbom (7).



Zatim slijedi formiranje hidrokso kompleksa prikazano jednadžbom (8):



Kationi iz anode destabiliziraju koloidne čestice i također tvore metalne ione polimernog hidroksidnog kompleksa (tj. koagulate), koji reagiraju sa onečišćivalima (negativno nabijenim) prisutnim u vodi, prikazano jednadžbom (9):

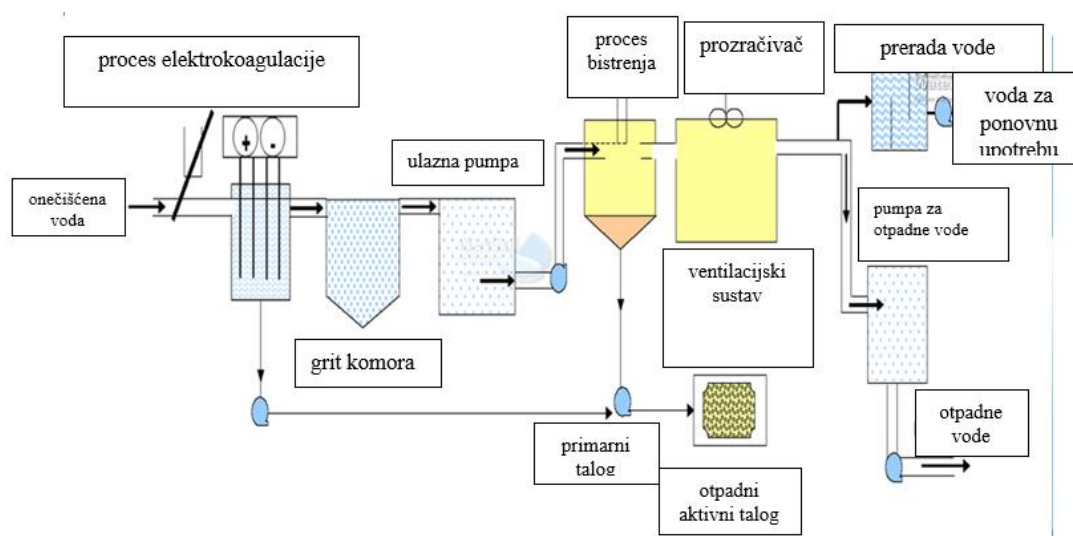


Općenito, korištenje izmjenične struje umjesto istosmjerne struje u elektrokemijskoj obradi može rezultirati manjom potrošnjom energije i većom učinkovitošću uklanjanja tvari. Povećanje temperature, napona i pH-vrijednosti može ubrzati elektrokemijske reakcije i smanjiti trajanje testa. Nedostaci su pasivizacija elektroda i relativno visoka potrošnja energije.<sup>[81,82]</sup>

Prednost elektrokoagulacije je da može tretirati vodu koja sadrži kapljice ulja. Ovaj pristup pokazuje visoku učinkovitost. Elektrokoagulacija se smatra ekološki prihvatljivom tehnikom jer izbjegava dodavanje kemijskih reagensa i aditiva, čime se izbjegava stvaranje sekundarnog onečišćenja. Neki od nedostataka su povećani troškovi na mijenjanje i održavanje elektroda, potrebna je visoka vodljivost ispitivane vode te nije učinkovita za uklanjanje topivih tvari poput šećera, organskih kiselina, fenola i alkohola.<sup>[82]</sup>

Anodna pasivizacija je ključni problem za smanjenje učinkovitosti u procesu elektrokoagulacije. U svojem istraživačkom radu, Subramanyan Vasudevan i suradnici 2011. godine<sup>[83]</sup> ispitivali su proces elektrokoagulacije koristeći anodu napravljenu od aluminijske legure. Pri primijenjenoj gustoći struje od  $0,2 \text{ A/dm}^2$  i pH vrijednosti od 7, postignuto je visoko uklanjanje od 98,2% kroma. Učinak koegzistirajućih aniona kao što su karbonat, bor, silikat i fluorid proučavan je na učinkovitost uklanjanja kroma. Ovaj rad predstavlja rezultate laboratorijskih studija o uklanjanju kroma iz vode korištenjem aluminijske legure i pocinčanog željeza kao anode i katode postupkom elektrokoagulacije. Kako bi se optimizirala maksimalna učinkovitost uklanjanja kroma, ispitani su različiti parametri kao što su učinak

početne koncentracije, učinak temperature, pH i učinak gustoće struje. <sup>[83]</sup> U drugom radu Mansoorian i suradnici 2014. godine<sup>[84]</sup> koristili su 30 željeznih i čeličnih šipki dimenzija 50 x 5 mm, serijski povezanih, uz gustoću struje od 6 i 8 mA cm<sup>-2</sup>. Olovo je uklonjeno 96,7, odnosno 95,2 %, a cink 93,8 i 93,3 %. Pokazalo se da učinkovitost raste s porastom gustoće struje zbog veće brzine stvaranja hidroksida i željeznih flokula. <sup>[84]</sup> Slika 3.9. prikazuje shemu procesa elektrokoagulacije onečišćenih voda.

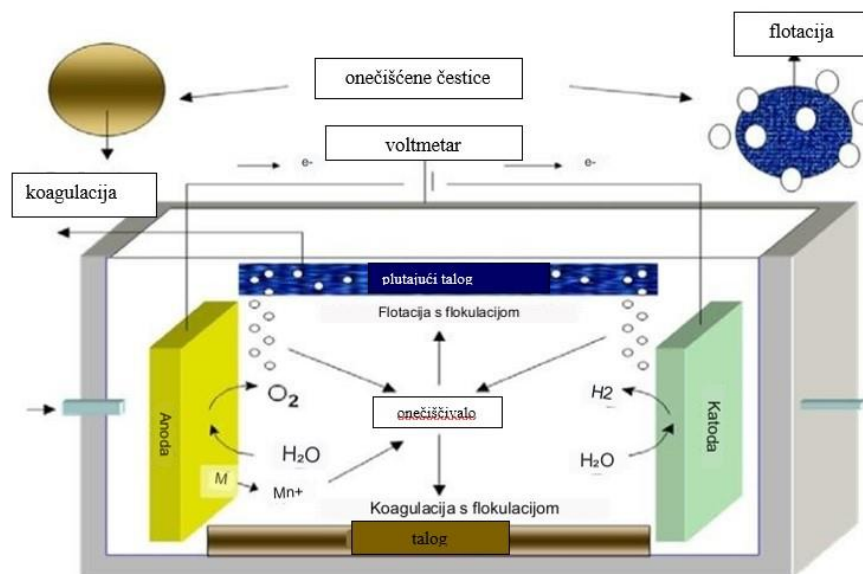


Slika 3.9. Shema procesa elektrokoagulacije onečišćenih voda

### 3.2.2. ELEKTROFLOTACIJA

Elektroflotacija (EF) je proces kojim se onečišćivala odvajaju od tekuće faze "isplivavanjem" na površinu. Proces odvajanja odvija se u tri koraka u ćeliji ili reaktoru s dvije elektrode i izvorom energije. Voda se elektrolizira u ćeliji, uzrokujući otpuštanje kisika i vodika u otopinu. Teški se metali adsorbiraju na novostvorene molekule plina, što destabilizira koloidne čestice i dovodi do stvaranja flokula.<sup>[85]</sup> Sljedeći korak je taloženje/flotacija nastale pjene i pahuljica. Konačna faza je njihovo uklanjanje, obično filtriranjem.<sup>[86]</sup> Učinkovitost uklanjanja metala ovisi o mjehurićima plina nastalim tijekom elektrolize, a potrošnja energije ovisi o dizajnu elektrolizatora, materijalu elektrode i uvjetima rada (gustoća struje, pH, tip elektrode). U svom istraživačkom radu Merzouk Belkacem i suradnici 2008.godine<sup>[87]</sup> proučavali su odvajanje iona nekih teških metala kao što su željezo, nikal, bakar, cink, olovo i kadmij. To im je omogućilo da pokažu da je kinetika elektroflotacije vrlo brza <15 min, a

stopa uklanjanja doseže 99%. Tradicionalni EF zahtijeva katodu (koja može biti izrađena od materijala koji ne oksidira) i anodu (koja može biti izrađena od željeza ili aluminija). Ploče ili paketi elektroda mogu se spojiti na izvor električne energije i postaviti unutar plutajućeg spremnika ispod površine vode. Tijekom elektrolize, elektrodne ploče/paketi stvaraju male mjehuriće plina (npr.  $O_2$ ,  $H_2$ ) koji se zatim vežu za onečišćivača (npr. suspendirane krutine) u vodi prije nego što počnu plutati prema gore u flotacijskom spremniku gdje se mogu lako ukloniti, što je opisano slikom 3.10.<sup>[87]</sup>



Slika 3.10. Prikaz elektroflotacije

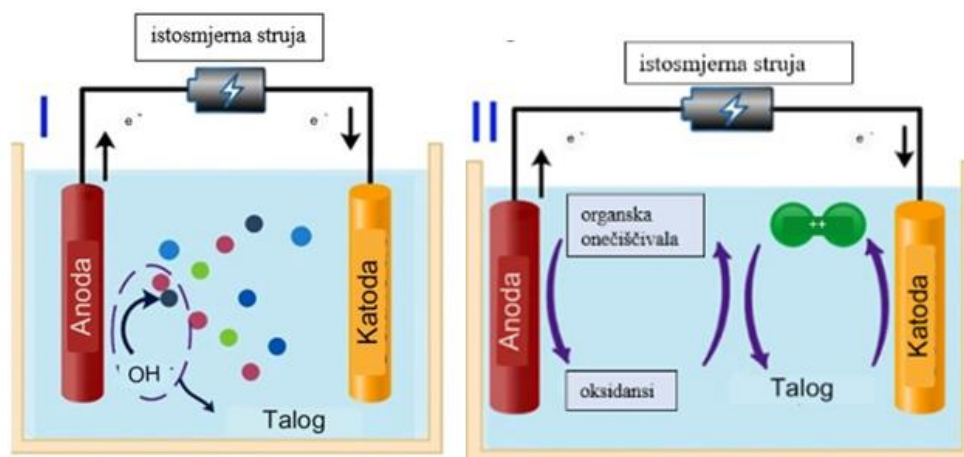
### 3.2.3. ELEKTRODEPOZICIJA

Elektrodepozicija je praktičan i učinkovit elektrokemijski proces za izdvajanje teških metala iz otopine.<sup>[88]</sup> Ovo je selektivan i koristan proces koji ne zahtijeva dodatne reagense niti uzrokuje stvaranje mulja. Temelji se na pretvaranju otopljenih metala u čvrsti oblik taloženjem na elektrodama, tj. redukcija i oksidacija iona teških metala odvija se u bateriji koja se sastoji od anode, katode, elektrolitičke ćelije i električne struje.<sup>[89]</sup> Na katodi se teški metali reduciraju i talože. Učinkovitost procesa ovisi o mnogim čimbenicima kao što su koncentracija metalnih iona, pH i temperatura otopine, standardni potencijal elektroda, prijenos vrsta, prisutnost kompleksiranih i keliranih vrsta. U svom radu Mingjun Ma i suradnici 2022. godine<sup>[90]</sup> proveli su detekciju teških metala u otopinama pomoću laserski inducirane probojne spektroskopije još poznate kao i spektroskopija izazvana laserskom plazmom, (LIBS) (engl. *Laser-Induced Breakdown Spectroscopy*, LIBS) u kombinaciji s

elektrodepozicijom. Polirani aluminijski lim služi kao katoda u sustavu s tri elektrode. Istovremeno su koncentrirana četiri iona teških metala, redom bakar ( $\text{Cu}^{2+}$ ), kadmij ( $\text{Cd}^{2+}$ ), krom ( $\text{Cr}^{3+}$ ) i nikal ( $\text{Ni}^{2+}$ ). Rezultati pokusa pokazali su da je više pogodovalo obogaćivanju elementima teških metala kada je  $p\text{H}$  otopine bio je u rasponu od 6-8,5. Granice detekcije elemenata bile su  $4,86 \mu\text{g/l}$  za  $\text{Cd}^{2+}$ ,  $2,17 \mu\text{g/l}$  za  $\text{Cr}^{3+}$ ,  $2,44 \mu\text{g/l}$  za  $\text{Cu}^{2+}$  i  $10,49 \mu\text{g/l}$  za  $\text{Ni}^{2+}$  nakon koncentriranja u miješanoj otopini 15 min. Rezultati su pokazali da bi LIBS tehnika u kombinaciji s elektrodepozicijom mogla biti pouzdana i točna metoda za detekciju teških metala u otopini.<sup>[90]</sup>

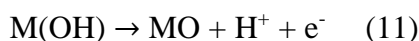
### 3.2.4. ELEKTROOKSIDACIJA

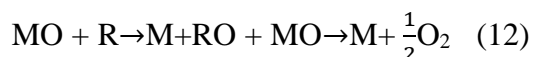
Mehanizam uklanjanja spojeva iz voda korištenjem elektrooksidacije može biti izravan i neizravan. Izravni mehanizam je jednostavan, dok je izvedba neizravne oksidacije klorom kompleksnija, jer ovisi o koncentraciji natrijeva klorida i ne ovisi o jakosti struje. Onečišćivala izmjenjuju elektrone izravno s površinom anode i formira se polimerni sloj na površini anode, što dovodi do pasivacije elektrode i degradirajuće učinkovitosti. Oksidirana onečišćenja pojavljuju se u otopini kada organska onečišćivala stupaju u interakciju s oksidansima, što je prikazano na slici 3.11.



Slika 3.11. Prikaz elektrooksidacije

Sljedeće jednačbe (10), (11), (12) opisuju proces elektrooksidacije:





Visokoučinkovita anoda kao materijal izrazito je skup. Dakle, trebalo bi predložiti druge materijale kao kompromis učinkovitosti i troškova. Štoviše, prisutnost različite vrste metalnih iona u otpadnoj vodi utječu na pročišćavanje i učinkovitost. Stoga, postoji hitna potreba za pronalaženjem materijala za učinkovite anode.

### 3.2.5. MEMBRANSKE METODE

Pri membranskoj obradi vode, ulazni tok (kao što je onečišćena voda) se pomoću membrane dijeli na dva toka: permeat (dio ulaznog toka koji prolazi kroz membranu, kao što je čista voda) i retentat (koncentrat, dio ulazni tok koji se tretira membranom). Diferencijalne procese pokreću razlike tlaka ili razlike potencijala.<sup>[75]</sup> Za uklanjanje teških metala iz vode mogu se koristiti ultrafiltracija, nanofiltracija i reverzna osmoza.<sup>[32]</sup> Čimbenici koji utječu na učinkovitost membranske obrade uključuju veličinu i distribuciju pora, površinski naboj, stupanj hidrofilnosti, protok otopine i prisutnost funkcionalnih skupina koje pomažu u odvajanju teških metala.

### MIKROFILTRACIJA I ULTRAFILTRACIJA

Mikrofiltri su filtri vrlo malih dimenzija koji se koriste za uklanjanje krutih suspendiranih tvari iz vode, ali u nekim slučajevima i za uklanjanje bakterija iz vode. Najčešće su izrađene od keramike ili vlaknastog materijala koji se lako čisti. Problem s mikrofiltrima je taj što se neke od bakterija koje se nalaze u vodi koja prolazi kroz filter mogu rasti na mediju filtera. Isti problem javlja se i kod filtera koji sadrže aktivni ugljen. U većini slučajeva gore navedeni problemi mogu se riješiti impregnacijom filtra srebrom. Uz glavni mikrofiltrar, sustav može uključivati i predfilter koji sadrži aktivni ugljen i jodnu smolu. Osim toga, može se dodati jednostavan filterar kako bi se smanjilo opterećenje glavnog elementa filtra. Mikrofiltri s aktivnim ugljenom uklanjaju otopljene prirodne ili umjetno stvorene onečišćivače.

Virusi se mogu ukloniti iz vode pomoću jodiranog mikrofiltra, a jod se može ukloniti iz vode ako se kombinira s mikrofiltrarom koji sadrži aktivni ugljen. Ultrafiltracija uklanja makromolekule i suspendirane tvari iz vode. Ultrafiltracija koristi niži diferencijalni tlak nego reverzna osmoza. Kada su u vodi prisutne veće agregirane makromolekule, ova vrsta filtracije koristi membrane za njihovo uklanjanje. Kapilarne, pločaste i tubularne membrane samo su neki od oblika komercijalnih ultrafiltracijskih membrana. Ovaj proces je idealan za



obnavljanje suspendirane tvari i makromolekula odvojenih od vode. Za ultrafiltre je važno obratiti pozornost na životni vijek membrane, na što mogu utjecati pH, temperatura i različita onečišćenja. Ultrafiltracija je membranski proces koji uklanja otopljene i koloidne tvari pri niskim transmembranskim tlakovima (1-5 bara). Međutim, hidratizirani metalni ioni imaju manju veličinu pora (1–100 nm) od UF membrana i stoga lako prolaze kroz membranu.<sup>[91]</sup> U istraživačkom radu Junkal Landaburu-Aguirre i suradnici 2010. godine,<sup>[92]</sup> istraživali su uklanjanje kadmija i cinka iz odgovarajućih uzoraka vode korištenjem tehnike micelarno poboljšane ultrafiltracije (engl. *micellar-enhanced ultrafiltration*, MEUF). U ovoj metodi je natrijev dodecil sulfat (SDS) korišten kao površinski aktivna tvar. Primjenom ove tehnike postignuta je iznimno visoka učinkovitost uklanjanja od preko 98%. Ovaj rezultat naglašava uspješnost primjene MEUF metode s SDS površinski aktivnom tvari za uklanjanje kadmija i cinka iz vodenih uzoraka.<sup>[92]</sup>

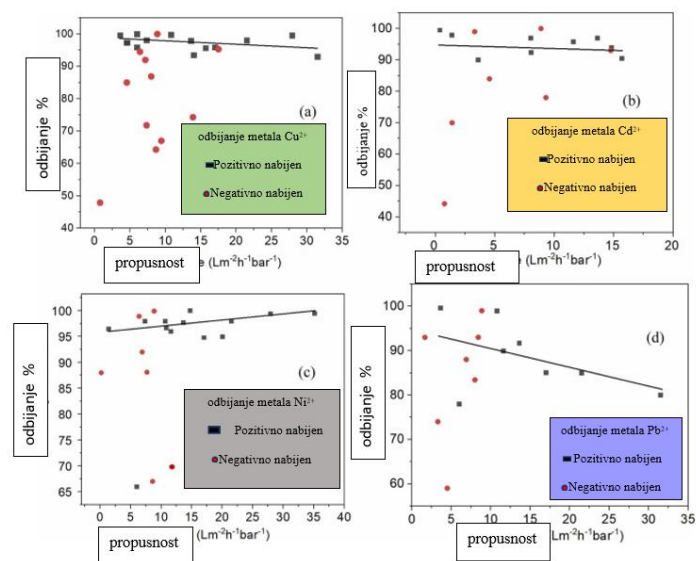
## NANOFILTRACIJA

Nanofiltracija (NF) je tehnika za uklanjanje iona teških metala kao što su nikel, krom, bakar i arsen iz otpadne vode. Proces je jednostavan i pouzdan u radu, s niskom potrošnjom energije i visokom učinkovitošću uklanjanja onečišćivače. Nanofiltracija se koristi kada se tvari niske molekularne težine (kao što su anorganske soli) ili male organske molekule (kao što su šećeri, glukoza i saharoza) trebaju odvojiti od otapala. Korištenjem deblje membrane, to osigurava veći hidrodinamički otpor prolazu tekućine. Zbog većeg hidrodinamičkog otpora, potreban je viši tlak za kretanje iste količine otapala kroz membranu.<sup>[93]</sup>

Zahra Samavati i suradnici 2023. godine<sup>[93]</sup> u svom istraživačkom radu proveli su mnoge eksperimente kako bi uklonili teške metale iz vode koristeći remedijacijske tehnike obrade vode. Iako su uspostavljene mnoge tehnike, ne postoji konačan pregled koji se bavi modifikacijom nanofiltarske membrane (NF) za uklanjanje teških metala. Najvažnije otkriće je da bi NF membrane mogle biti fascinantno područje istraživanja. Otkriveno je da se pažljivom integracijom organskih, anorganskih i hibridnih nanopunila u polimerne membrane može ukloniti visok postotak teških metala. Potencijalna sposobnost NF polimernih membrana da odvajaju različite ione teških metala, kao što su  $\text{Cd}^{2+}$ ,  $\text{Hg}^{2+}$ ,  $\text{Pb}^{2+}$ ,  $\text{Ni}^{2+}$ ,  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Al}^{2+}$ ,  $\text{Co}^{2+}$ ,  $\text{Zn}^{2+}$ ,  $\text{Mn}^{2+}$  i  $\text{Cr}^{4+}$  iz vodnih izvora obično se smatra poboljšanim

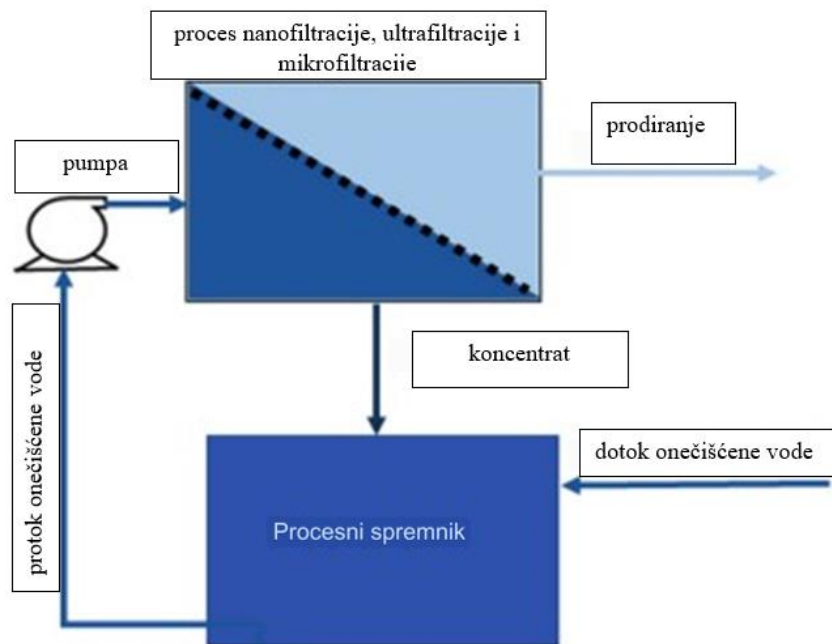
pravilnom sustavnom sintezom membrana, modifikacijom površine putem IP-a i cijepljenja te dodavanjem nanopunila u njihovu strukturu.

Slika 3.12 prikazuje performanse NF membrane za  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Zn}^{2+}$ ,  $\text{Ni}^{2+}$  i  $\text{Pb}^{2+}$  na temelju membrana s pozitivno i negativno nabijenim površinama. Kao što je prikazano, membrana pozitivne površine ima veću propusnost od membrane negativne površine. Negativno nabijene membrane su manje učinkovite u uklanjanju teških metala zbog Donnanovog efekta, koji uzrokuje jače odbijanje više valentnih aniona nego viševalentnih kationa. Stoga je korisno stvoriti pozitivno nabijenu NF membranu za eliminaciju iona teških metala. Također, visokopovršinska gustoća naboja membrana čini ih osjetljivima na prljanje protuionima i suspendiranim koloidima tijekom filtriranja. Teški metali mogu se učinkovito ukloniti iz vode pomoću NF membrana koje uključuju sloj za odvajanje koji se sastoji od negativno nabijenog gornjeg sloja i pozitivno nabijenog donjeg sloja.<sup>[93]</sup>



Slika 3.12. Prikazuje performanse NF membrane za  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Zn}^{2+}$ ,  $\text{Ni}^{2+}$  i  $\text{Pb}^{2+}$  na temelju membrana s pozitivno i negativno nabijenim površinama

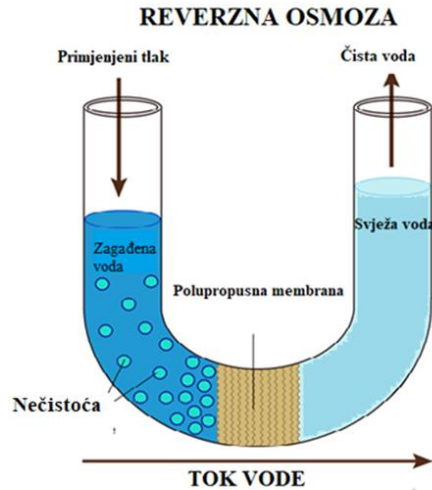
Slika 3.13. prikazuje shemu procesa nanofiltracije, ultrafiltracije i mikrofiltracije



Slika 3.13. Shema procesa nanofiltracije, ultrafiltracije i mikrofiltracije

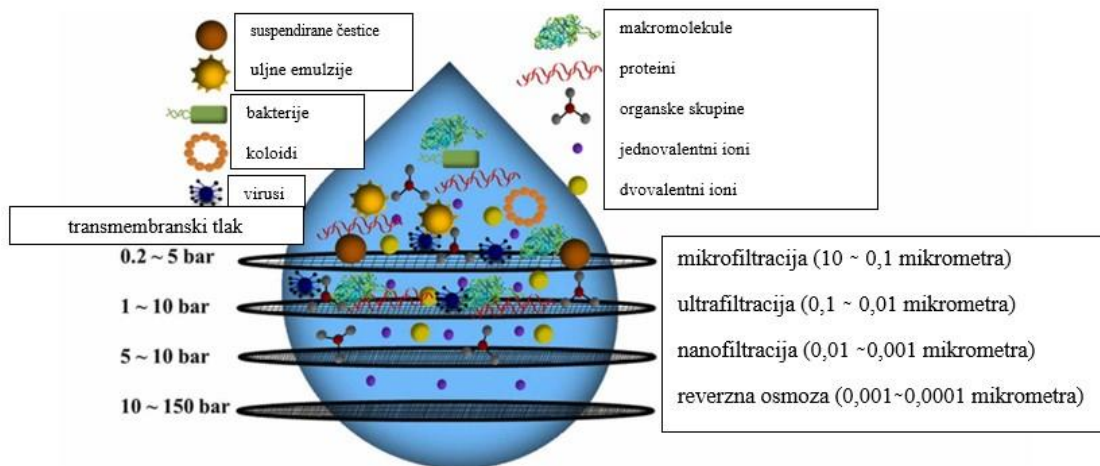
## REVERZNA OSMOZA

Proces osmoze je kretanje molekula otapala kroz polupropusnu membranu iz područja niže koncentracije u područje više koncentracije u pokušaju smanjenja koncentracijske razlike između dvije otopine (slika 3.13.). Polupropusna membrana dopušta prolaz nekim atomima i molekulama, drugim riječima, membrana nije propusna za sve atome ili molekule. Osmoza se odvija spontano, tj. nije potreban unos energije da bi se proces osmoze odvijao. Reverzna osmoza je suprotna od konvencionalne osmoze. Međutim, treba se 'progurati' voda kroz membranu reverzne osmoze primjenom tlaka koji je veći od prirodnog osmotskog tlaka kako bi (demineralizirali ili deionizirali) vodu u procesu. Reverzna osmoza radi korištenjem visokotlačne pumpe za povećanje tlaka. Kada se voda pročišćava reverznom osmozom, polupropusna membrana propušta molekule vode, ali ne i bakterije, organske tvari, otopljene molekule soli. U svom radu Quasem i suradnici 2021. godine<sup>[80]</sup> postupak odvajanja korišten je za ekstrakciju iona teških metala, uključujući  $\text{Ni}^{2+}$ ,  $\text{Cr}^{6+}$  i  $\text{Cu}^{2+}$  iz otpadne vode galvanizacije, s a učinkovitost uklanjanja  $>98,7562$ .<sup>[80]</sup>



*Slika 3.13. Prikaz reverzne osmoze*

Slika 3.14 prikazuje membranske procese vođene tlakom za tehnologiju remedijaciju vode prikazuju čestice uhvaćene svakim postupkom kao i promjere pora korištenih membrana.



*Slika 3.14. Membranski procesi vođeni tlakom*

## **PROPUSNE REAKTIVNE BARIJERE**

Propusne reaktivne barijere (PRB) (engl. *Permeable Reactive Barrier*, PRB) su perspektivna metoda za sanaciju onečišćenih podzemnih voda. Ove podzemne konstrukcije se grade okomito na smjer toka onečišćene vode nizvodno od izvora onečišćenja. PRB se sastoje od hidraulički propusnih materijala koji reagiraju s onečišćujućim tvarima prisutnima u podzemnoj vodi. Ciljana skupina onečišćenja za obradu su isparljive i raspršene organske tvari te anorganske tvari.

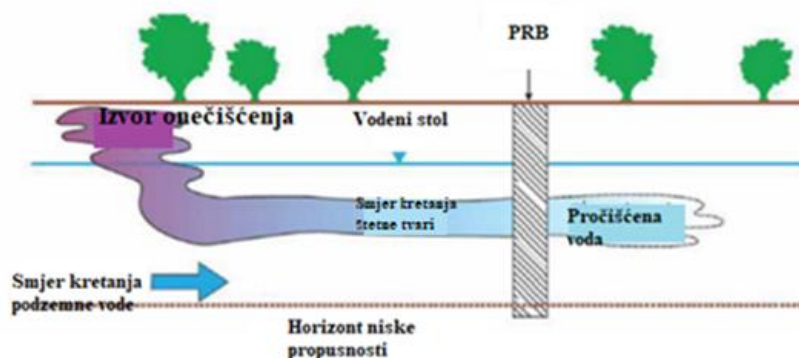
Prednosti PRB metode uključuju:

- Mogućnost korištenja površine iznad PRB za druge svrhe jer su svi dijelovi ispod površine terena.
- Mogućnost obrade različitih vrsta onečišćujućih tvari.
- Dostupnost različitih reaktivnih i adsorpcijskih materijala.
- Niži troškovi i brža obrada u usporedbi s drugim metodama.

Međutim, postoje i neki nedostaci PRB tehnologije, kao što su:

- Materijali unutar barijere gube reaktivni kapacitet s vremenom, što zahtijeva zamjenu.
- Potrebna je stalna kontrola pH vrijednosti jer ona utječe na efikasnost procesa unutar barijere.
- Naknadne modifikacije i izmjene konstrukcije mogu biti izazovne.
- Biološka aktivnost može smanjiti propustljivost PRB.
- Materijal unutar barijere može biti neučinkovit za određene onečišćujuće tvari.

Izbor reaktivnog materijala za PRB ovisi o vrsti onečišćenja, hidrogeološkim uvjetima, utjecaju na okoliš i zdravlje, dostupnosti te cijeni materijala. Elementarno željezo je jedan od najčešće korištenih punila u PRB, ali postoje i drugi materijali kao što su zeoliti, apatit, oksidi, organske tvari, aktivni ugljen, vapnenac i drugi koji se koriste za uklanjanje različitih onečišćujućih tvari. Izbor odgovarajućeg reaktivnog materijala ovisi o vrsti onečišćenja, hidrogeološkim uvjetima, učinkovitosti i cijeni materijala te je važno pažljivo pristupiti odabiru kako bi se postigla najveća učinkovitost i uspješno sanirale onečišćene vode.<sup>[94]</sup>



Slika 3.15. Slikoviti prikaz metode in situ remedijacije primjenom permeabilne reaktivne barijere (PRB)

### 3.3. BIOLOŠKE METODE

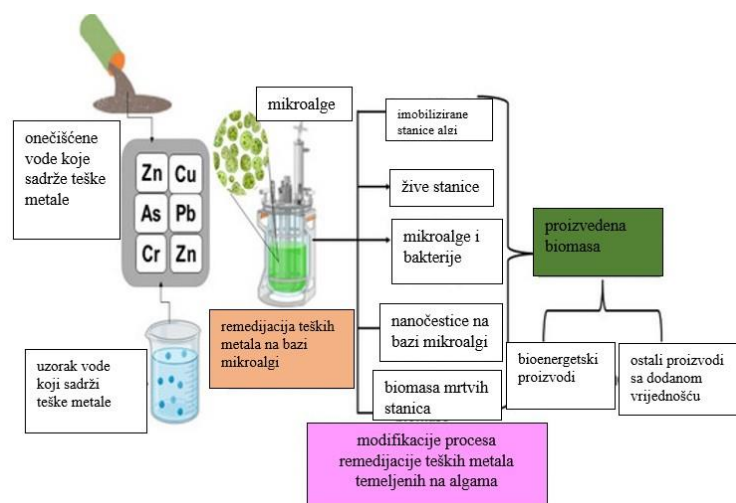
Biološki procesi su ekološki prihvatljiva alternativa konvencionalnim metodama uklanjanja teških metala iz voda. Postoje tri glavne metode biološke obrade teških metala: bioremedijacija, fitoremedijacija i bioadsorpcija.

#### 3.3.1. BIOREMEDIJACIJA

Temelji se na korištenju mikroorganizama koji su sposobni ukloniti teške metale iz vode u koncentracijama od 1 do 20 mg/L. Mikroorganizmi koriste mehanizme kao što su transport kroz staničnu membranu, biosorpcija na staničnu stijenku, zarobljivanje u ekstracelularnoj kapsuli te oksidacija/redukcija. Metali se zadržavaju putem fizikalno-kemijske interakcije (npr. ionska izmjena, adsorpcija, kompleksiranje, taloženje) između metala i funkcionalnih skupina prisutnih na površini stanice. Istraživanja su provedena na raznim mikroorganizmima kao što su alge, bakterije, gljivice i kvasci. Bakterije mogu ukloniti teške metale iz podzemne vode putem funkcionalnih skupina, kao što su ketoni, aldehidi i karboksilne skupine prisutne u njihovim staničnim stjenkama i na taj način proizvesti manje taloga. Za uklanjanje metala koriste se gram-pozitivne i gram-negativne bakterije. Eksperimentalnim postupcima utvrđeno je da je gram pozitiv bolji adsorbent u usporedbi s gram negativnim, zbog prisutnosti glikoproteina odgovornog za vezanje metala zajedno s njegovim unosom. Bakterijske vrste zadužene za uklanjanje metala, kao što su arsen, kadmij, krom, kobalt, bakar, zlato, olovo, živa, nikal, selen, srebro i cink, iz podzemnih voda i tla su *Bacillus*, *Pseudomonas*, *Escherichia* itd. *Pseudomonas aeruginosa* je sveprisutna i najsnalažljivija bakterija koja

pokazuje otpornost na kemikalije, metale, antibiotike i organska otapala. Stoga je zabilježeno da ima najveću učinkovitost uklanjanja metala. Ova mikrobna zajednica koristi se u bioremedijaciji toksičnih metala uz primjenu različitih mehanizama unosa. *Escherichia coli* je najčešći mikrob koji se intenzivno koristi i služi kao prototip za istraživačke, eksperimentalne i laboratorijske svrhe. Dinamika koja ju odlikuje takvom komercijalnom uporabom uključuje - uspijeva u ekstremnim uvjetima, ima brz rast, jeftina je, lako se genetski modificira, najviše je proučavana i osigurava biološku sigurnost. Prednost korištenja algi je u tome što ne proizvode otrovne tvari, za razliku od drugih mikroorganizama kao što su gljivice ili bakterije. *Spirulina* je biomasa cijanobakterija obično s visokim sadržajem proteina i koristi se kao dodatak prehrani bogat hranjivim tvarima. Štoviše, također ima sposobnost adsorpcije toksičnih metalnih iona kao što su krom, kadmij itd. pri određenom pH i temperaturi. Njome se može postići ekološki prihvatljivu, jeftinu, pouzdanu i aktivnu metodu sanacije. *Chlorella vulgaris* je alga koja se uzgaja za korištenje kao dodatak hranjivim tvarima. U osnovi je primjenjiva u farmaceutskoj industriji zbog svojih visokih ljekovitih svojstava u borbi protiv brojnih nedostataka, mana i bolesti. Hife gljivica pokazale su se dobrim izvorom biološkog uklanjanja toksičnih metala čija izloženost uzrokuje niz zdravstvenih problema. Značaj primjene gljive kao adsorbenta je njezina sposobnost lakog rasta u prevelikom udjelu i popratne lake genetske modifikacije.

Gljivica *Aspergillus niger* jedna je od važnih vrsta koje se obično uočavaju u industrijama fermentacije. Ona se primjenjuje za povlačenje metalnih iona kadmija, bakra, urana, olova, kobalta. Bioremedijacija sa živim mikroorganizmima je efikasna, a daljnja istraživanja, posebno u velikom mjerilu, su potrebna. Slika 3.16. prikazuje shemu procesa bioremedijacije voda teškim metalima.



Slika 3.16. Shema bioremedijacije

### 3.3.2. FITOREMEDIJACIJA

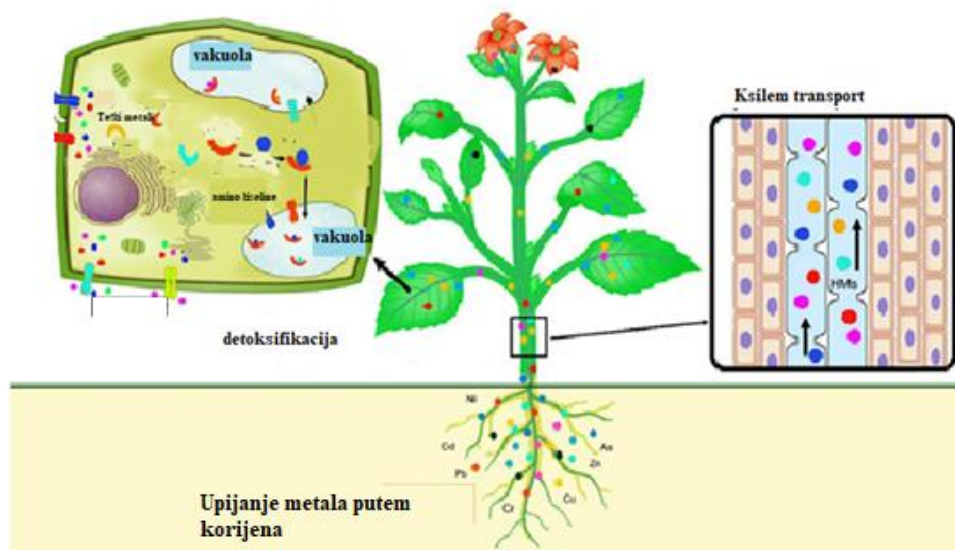
Ova metoda koristi biljke koje imaju sposobnost vezanja i akumuliranja teških metala. Biljke mogu ukloniti teške metale putem fitostabilizacije, fitoekstrakcije, fitofiltracije i rizoremedijacije. No, teški metali se nakupljaju u biljnom tkivu, budući da se ne mogu razgraditi. Postoje određene biljke koje su razvile unutarnje mehanizme kako bi se nosile s visokim koncentracijama metala. Fitostabilizacija je korištenje biljnih vrsta otpornih na metale za imobilizaciju teških metala ispod zemlje i smanjenje njihove bioraspoloživosti, čime se sprječava njihova migracija u ekosustav i smanjuje vjerojatnost ulaska metala u hranidbeni lanac. Fitostabilizacija se može dogoditi taloženjem teških metala ili smanjenjem valencije metala u rizosferi, apsorpcijom i sekvestracijom unutar tkiva korijena ili adsorpcijom na stanične stijenke korijena. Jedna od prednosti fitostabilizacije je ta što nije potrebno zbrinjavanje opasne biomase u usporedbi s fitoekstrakcijom. Odabir odgovarajućih biljnih vrsta ključan je za fitostabilizaciju. Kako bi se ispunio zahtjev visoko učinkovite fitostabilizacije, biljke bi trebale biti tolerantne na uvjete teških metala. Budući da korijenje biljaka ima ključnu ulogu u imobilizaciji teških metala, stabilizaciji strukture tla i sprječavanju erozije tla, biljke bi trebale imati gust sustav korijenja.

Fitoekstrakcija je korištenje biljaka za preuzimanje kontaminanata iz tla ili vode, te premještanje i akumuliranje tih kontaminanata u njihovoj nadzemnoj biomasi.

Apsorpcija i prijenos toksina korijenjem biljke u izdanke naziva se fitoekstrakcija, ponekad poznata i kao fitoakumulacija, fotoapsorpcija ili fitosekvestracija. Biljke imaju sposobnost apsorbirati ionske spojeve u tlu čak i u niskim koncentracijama kroz svoj korijenski sustav. Biljke proširuju svoj korijenski sustav u matricu tla i uspostavljaju ekosustav rizosfere kako bi akumulirale teške metale i modulirale njihovu bioraspoloživost, čime obnavljaju onečišćeno tlo i stabiliziraju plodnost tla. U novije vrijeme fitoekstrakcija je najvažnija fitoremedijacijska tehnika za uklanjanje teških metala i metaloida iz onečišćenog tla. Za razliku od fitostabilizacije, kojom biljke samo privremeno sadrže teške metale, a ti teški metali i dalje ostaju ispod zemlje, fitoekstrakcija je trajno rješenje za uklanjanje teških metala iz onečišćenog tla. Stoga je prikladniji za komercijalnu primjenu.

Fitofiltracija je korištenje korijena biljaka (rizofiltracija), izdanaka (kaulofiltracija) ili sadnica (blastofiltracija) za uklanjanje onečišćujućih tvari iz kontaminiranih površinskih voda ili otpadnih voda. Tijekom rizofiltracije teški se metali ili adsorbiraju na površinu korijena ili ih korijenje apsorbira. Nakon što se korijenje zasiti, bere se i odlaže.



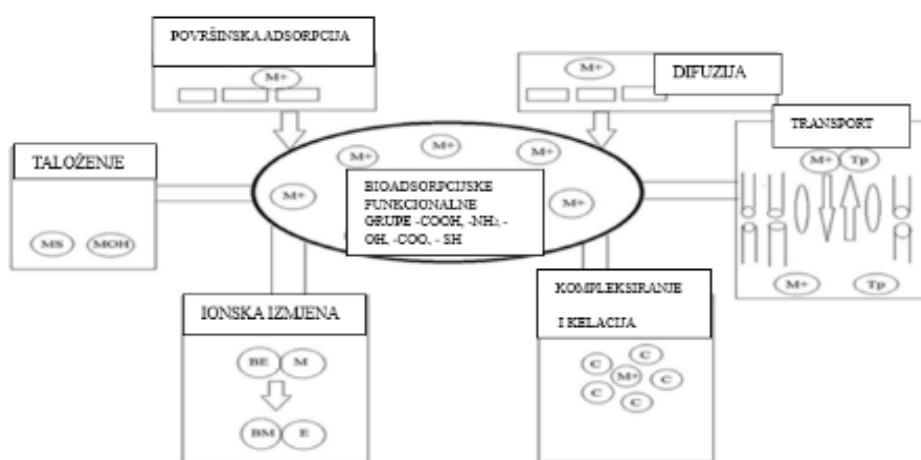


Slika 3.17. Unos teških metala u korijenje biljke

### 3.3.3. BIOADSORPCIJA

Ova metoda koristi neživu biomasu ili biomasu mikroorganizama kao adsorbense. Biomasa se može dobiti iz različitih izvora kao što su kora drveta, piljevina, ljuske rakova, alge i mikrobna biomasa. Ova tehnika je financijski povoljna i pruža brzu adsorpciju teških metala, ali izdvajanje bioadsorbensa nakon procesa može predstavljati izazov. <sup>[95,96]</sup> Bogati prirodni materijali, kao što su mikrobna biomasa, poljoprivredni otpad i industrijski nusproizvodi, često se istražuju kao potencijalni biosorbenti za uklanjanje teških metala iz okoline. Ovi materijali sadrže funkcionalne skupine koje im omogućuju da se vežu za metalne ione. Postupak uklanjanja tih metala koristeći ove prirodne materijale naziva se bioadsorpcija. Bioadsorpcija je proces u kojem ovi materijali djeluju kao "prirodni filtri", privlačeći i zadržavajući teške metalne ione iz tekućina poput vode. Ovaj proces može biti utjecajan nizom faktora, uključujući pH vrijednost okoline, temperaturu, početnu koncentraciju metalnih iona u otopini, količinu primijenjenog bioadsorbenta te brzinu miješanja. Optimalni uvjeti za bioadsorpciju mogu varirati ovisno o vrsti materijala i metala koji se uklanjaju. Stoga je važno pravilno optimizirati parametre kako bi se postigla maksimalna učinkovitost u uklanjanju metala iz okoline. Ova tehnika ima potencijal za ekološki prihvatljivo uklanjanje teških metala iz vode ili drugih tekućina, s obzirom na prirodnost i nisku cijenu bioadsorbenta, ali i uzimajući u obzir potrebu za preciznim kontroliranjem procesnih parametara kako bi se postigli željeni rezultati. Bioadsorpcija može ukloniti kontaminante čak

i u razrijeđenim koncentracijama i ima posebnu važnost u pogledu uklanjanja teških metala zbog toksičnosti. Prva faza u bioadsorpciji je da se biosorbent treba suspendirati u otopini koja sadrži biosorbat (metalne ione). Nakon inkubacije u određenom vremenskom intervalu, postiže se ravnoteža. U ovoj fazi bi se odvojio biosorbent obogaćen metalom. Sam proces biosorpcije ima prednost jer je reverzibilan, ne zahtijeva hranjive tvari, jednofazni proces, brzog doseg, nema opasnosti od toksičnih učinaka i rasta stanica, te omogućuje srednju ravnotežnu koncentraciju metalnih iona.<sup>[97]</sup>



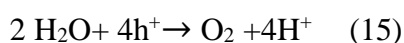
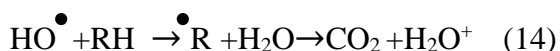
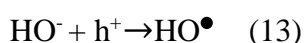
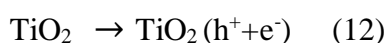
Slika 3.18. Prikaz mehanizma bioadsorpcije,  $M^+$  : ioni teških metala,  $C$ : kelirajuća sredstva,  $BE$ ., molekule sa izmjenjenim ionima,  $BM$ : molekule sa metalnim ionima,  $TP$ : transportni protein

### 3.4. FOTOKATALITIČKI PROCESI

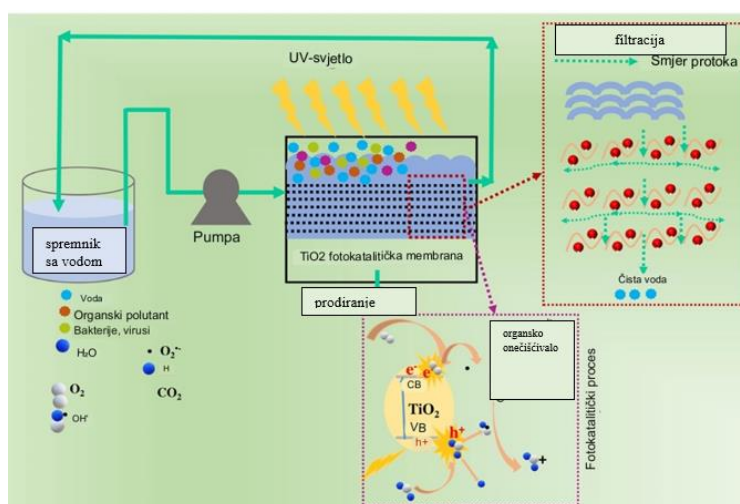
#### 3.4.1. HETEROGENA FOTOKATALIZA

Fotokatalizatori kao što su galijski fosfid (GaP), cinkov oksid (ZnO), cinkov sulfid (ZnS) i sl., pokazali su se učinkovitim za uklanjanje onečišćivala iz voda, ali se titanijev dioksid ( $TiO_2$ ) pokazao kao najaktivniji pri zračenju u rasponu valnih duljina 300-390 nm, najstabilniji te financijski najpovoljniji. Prednost heterogene fotokatalize su odvijanje pri sobnim uvjetima temperature i tlaka, snažna i neselektivna oksidacija, nema potrebe za dodavanjem kemijskih oksidansa, Fotokatalizatori su relativno povoljni, stabilni, neopasni i ponovno uporabljivi. Osnovni princip ovog procesa temelji se na činjenici da elektroni iz valentne vrpce iz materijala poluvodiča mogu, uslijed pobude fonom odgovarajuće energije, prijeći u pobuđeno stanje u vodljivu vrpcu pri čemu dolazi do generiranja parova elektron-šupljina. Nastali parovi elektrona i pozitivnih šupljina mogu dalje sudjelovati u reakcijama oksidacije i

redukcije, ali može doći i do nepoželjne pojave rekombinacije. Ovisno o fotokatalizatoru, odnosno poluvodiču koji se koristi, izvori zračenja mogu biti u UV (300-388 nm) ili u vidljivom dijelu spektra (288-520 nm). Iako postoje brojne modifikacije kojima se pokušava smanjiti energije zabranjene zone  $\text{TiO}_2$  i time poboljšati njegovo djelovanje pod izvorima vidljive svjetlosti, najčešće korištena kombinacija i dalje su UV lampe i  $\text{TiO}_2$ . Chen i Ray (2001.)<sup>[98]</sup> detaljno su opisali fotoredukciju metala, prikazanu jednadžbama (12 – 16), gdje  $\text{M}^+$  predstavlja metalni ion, a RH organsku tvar. Reakcijska shema se sastoji od 3 koraka, od čega je prvi inicijalna reakcija (jednadžba (12) u kojoj se stvaraju parovi elektrona i šupljina, zatim slijede reakcije oksidacije organske tvari prisutne u vodi jednadžbe (13-15) te na kraju redukcije metala jednadžba (16).

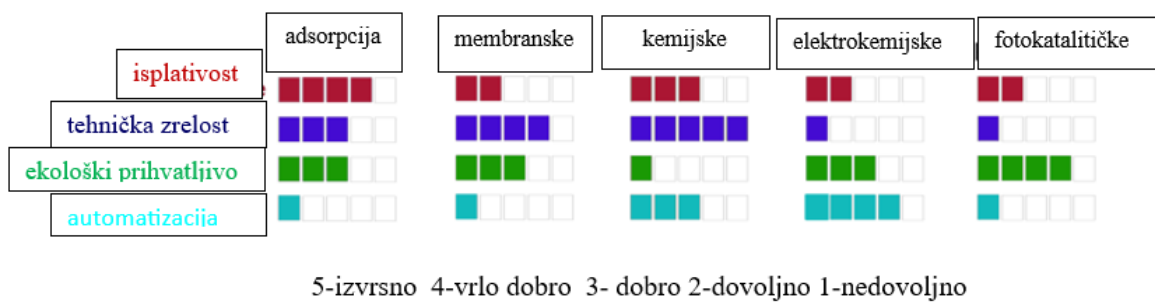


Na učinkovitost procesa utječu brojni parametri kao što su početna koncentracija metalnih iona, količina fotokatalizatora, intenzitet zračenja, drugih tvari, tzv. „scavengera“ te pH vrijednost. Scavengeri su organske ili anorganske tvari koje brzo i specifično reagiraju s određenim radikalom tvoreći stabilne spojeve koji ne ometaju samu fotokatalitičku reakciju, ali dolazi do eliminacije učinka tog radikala u razgradnji onečišćivala. Slika 3.19 prikazuje proces fotokatalize u obradi onečišćene vode.<sup>[98]</sup>



Slika 3.19. Proces fotokatalize uz katalizator  $\text{TiO}_2$

Svaka od opisanih metoda se pokazala kao moguće rješenje za remedijaciju teških metala iz voda, no svaka od njih ima i određena ograničenja. Iako se sve metode mogu koristiti za tretman voda opterećenih teškim metalima, odabir ovisi o početnoj koncentraciji metala, sastavu voda, količini vode, kapitalnim ulaganjima, operativnim troškovima, troškovima zbrinjavanja potencijalno nastalog krutog otpada, fleksibilnosti postrojenja, traženoj učinkovitosti, ekološkom utjecaju itd. Pregledom literature i slike 3.20., koja daje uvid u metode remedijacije onečišćene vode, može se zaključiti kako su ionska izmjena, adsorpcija te membranske operacije najčešće istraživane metode pročišćavanja otpadnih voda koje sadrže teške metale. Međutim, iako su temeljni procesi elektrokemijskih metoda razjašnjeni i dugo poznati, ograničenje njihove primjene na većoj, industrijskoj skali, u uvjetima obrade većih količina vode, vezano je primarno za problem postizanja protočnog rada elektrokemijskih reaktora. Neke od njih uspješno su testirane u laboratorijima ili čak u pilot postrojenjima. Kemijsko taloženje pokazalo se kao učinkovita metoda za obradu anorganske otpadne vode s visokom koncentracijom metala, ali zbog upotrebe velike količine kemikalija dolazi do stvaranja taloga koji je potrebno zbrinuti što dovodi do većih troškova. Kao i kod kemijskog taloženja, proces koagulacije/flokulacije zahtjeva veliku količinu kemikalija što dovodi do visokih operativnih troškova i povećane količine taloga.. Membranska filtracija je učinkovita metoda za uklanjanje teških metala, ali visoki troškova i prljanje membrane ograničavaju njenu upotrebu. Ionska izmjena široko se koristi za uklanjanje teških metala te je učinkovita metoda i u određenim uvjetima može postići potpuno uklanjanje teških metala. Osim toga, ova metoda je skupa kada se obrađuju velike količine otpadne vode s niskom koncentracijom teških metala. Elektrokemijske metode zahtijevaju velike investicije i veliki su troškovi vezani uz opskrbu električnom energijom pa nisu široko primjenjivane za obradu otpadnih voda. Adsorpcija je prepoznata kao učinkovita metoda za uklanjanje teških metala čak i kada su oni prisutni u niskim koncentracijama. Međutim, visoka cijena aktivnog ugljena kao adsorbensa ograničava upotrebu ove metode. Zbog toga se danas istražuje primjena jeftinih adsorbensa proizvedenih iz poljoprivrednog otpada, industrijskih nusproizvoda i prirodnih materijala. PRB tehnologija je razvijena, ali se i dalje istražuje. Fitoremedijacija se pokazala kao obećavajuća tehnika za remedijaciju tla onečišćenog teškim metalima s dobrim prihvaćanjem javnosti i pokazuje niz prednosti u usporedbi s drugim fizikalno-kemijskim tehnikama. Međutim, nije pronađena metoda koja bi bila univerzalno učinkovita i primjenjiva za uklanjanje teških metala. <sup>[80]</sup>



Slika 3.20. Opća usporedba između tipičnih metoda korištenih za uklanjanje teških metala iz onečišćene vode

## 4. ZAKLJUČAK

S porastom svjetske populacije i ubrzanjem procesa razvoja i industrijalizacije, voda postaje sve više onečišćena teškim metalima i metaloidima. Teški metali, kada dospiju u ekosustave, mogu se zadržavati i akumulirati te uzrokovati brojna oboljenja, uključujući kancerogene i mutagene učinke te potencijalno smrtonosne posljedice. Iako se sve metode mogu koristiti za tretman voda opterećenih teškim metalima, odabir ovisi o početnoj koncentraciji metala, sastavu voda, količini vode, kapitalnim ulaganjima, operativnim troškovima, troškovima zbrinjavanja potencijalno nastalog krutog otpada, fleksibilnosti postrojenja, traženoj učinkovitosti, ekološkom utjecaju itd. Koncentracije teških metala u vodi često prelaze dopuštene granice koje postavljaju nacionalne i međunarodne organizacije i nužno je provoditi metode uklanjanja teških metala iz vode kao i ispitivanje kakvoće vode zbog zaštite zdravlja ljudi i okoliša. Budućnost istraživanja je u pronalasku djelotvornih i ekonomski prihvatljivih metoda uklanjanja teških metala iz vode.

## 5. POPIS LITERATURE

- [1] Sukmana, H., Bellahsen, N., Pantoja, F. and Hodur, C. Adsorption and coagulation in wastewater treatment – Review, *Progress in Agricultural Engineering Sciences*, **17**(2021)49-68.
- [2] Gleick, P.H. Water Resources. In: Schneider, S.H., Ed., *Encyclopedia of Climate and Weather*, Oxford University Press, New York, 1996. Vol. 2, 817-823.
- [3] Strategija upravljanja vodama; Narodne novine, NN91/08
- [4] Štrkalj, A., Onečišćenje i zaštita voda, Sveučilište u Zagrebu, nastavni tekst, Metalurški fakultet, Sisak, 2014.,2-60.
- [5] Sofilić, T., Zdravlje i okoliš, Sveučilište u Zagrebu, nastavni tekst, Metalurški fakultet, Sisak, 2015., 51-66
- [6] Zakon o vodama; Narodne novine, NN153/09
- [7] Košutić, K., Membranske tehnologije obrade voda, zbirka nastavnih tekstova Sveučilište u Zagrebu, FKIT, 3-6.
- [8] Sperling, Marcos von. *Wastewater Characteristics, Treatment And Disposal*, Iwa Publishing, London, 2007.,p. 2-6, 179-180.
- [9] Bonilla-Petriciolet, A., Mendoza-Castillo, D.I., Reynel-Ávila, H.E. Adsorption Processes for Water Treatment and Purification, *Springer International Publishing*, 2017., p. 100-150.
- [10] Green R.E.; Newton I., Shultz S.; Cunningham A.A.; Gilbert M.; Pain D.J.; Prakash V.: Diclofenac poisoning as a cause of vulture population declines across the Indian subcontinent, *Journal of Applied Ecology*, **41**(2004)793–800.
- [11] Tripathi, A., Rawat Ranjan, M., Heavy Metal Removal from Wastewater Using Low Cost Adsorbents, *Journal of Bioremediation & Biodegradation*, **06**(2015)284-300
- [12] Teng, T. T., Low, L. W. Removal of Dyes and Pigments from Industrial Effluents. *Advances in Water Treatment and Pollution Prevention*, Springer International Publishing 2012, p.65–93
- [13] Mansouri, F., Chouchene, K., Roche, N., & Ksibi, M. Removal of Pharmaceuticals from Water by Adsorption and Advanced Oxidation Processes: State of the Art and Trends, *Applied Sciences*, **11**(2021)4497-4531
- [14] Bhatnagar, A., Kumar, E., Sillanpää, M.. Fluoride removal from water by adsorption—A review, *Chemical Engineering Journal*, **171**(2011),811–840.

- [15] Mohan, D., Pittman, C. U. Jr. Arsenic removal from water/wastewater using adsorbents- A critical review, *Journal of Hazardous Materials*, **142**(2007.)(1-2),1–53.
- [16] Wescoat, J. L. Jr., White, G. F., Water for life, *Cambridge University Press* **53**(2003) 92-99, 143-144
- [17] Urumović, K., Fizikalne osnove dinamike podzemnih voda, Rudarsko-geološkonaftni fakultet, Zagreb, 2003., str. 100-150.
- [18] Tedeschi, S., Zaštita voda, Hrvatsko društvo građevinskih inženjera, Zagreb, 1997., str. 1 -65.
- [19] Mayer, D., Kvaliteta i zaštita podzemnih voda, Hrvatsko društvo za zaštitu voda i mora, Zagreb,1993., str. 6 - 15.
- [20] Đikić, D., Glavač, H., Glavač,V., Hršak, V., Jelavić, V., Njegač,D., Simončić, V., Springer, O. P., Tomašković, I., Vojvodić, V., Ekološki leksikon, Ministarstvo zaštite okoliša i prostornog uređenja RH, Zagreb, 2001, str. 62.-70.
- [21] <https://groundwater.org/threats/contamination/> (pristupljeno srpanj 2023.)
- [22] Ojedokun, A. T., Bello. O. S., Sequestering heavy metals from wastewater using cow dung, *Water Resources and Industry*, **13**(2016)7-13
- [23] Sofilić, T., Ekotoksikologija, Sveučilište u Zagrebu, Metalurški fakultet, Sisak, 2014., str. 15-22.
- [24] Akpor, O. B., Ohiobor, G. O., Olaolu, T. D., Heavy metal pollutants in wastewater effluents: Sources, effects and remediation, *Advances in Bioscience and Bioengineering*, **2** (2014)37-43.
- [25]. Znanstveno mišljenje o prisutnosti žive, olova, kadmija i arsena u akvatičnim organizmima na tržištu Republike Hrvatske, HAH, 2014.: [http://www.hah.hr/pregled-upisnika/?preuzmi\\_misljenje=39](http://www.hah.hr/pregled-upisnika/?preuzmi_misljenje=39) (pristupljeno srpanj 2023.)
- [26] Đukić, A. B., Adsorpcija iona teških metala iz vodenih otopina na kompozitu montmorionit/kaolinit glina-titan(IV)oksid, Doktorski rad, Fakultet za fizikalnu kemiju, Beograd, 2015.
- [27] Lakherwal, D., Adsorption of Heavy Metals: A Review, *International Journal of Environmental Research and Development*, **4**(2014)41-48.
- [28] Kurniawan, T. A., Chan, G. Y. S., Lo, W. H., Babel, S., Physico-chemical treatment techniques for wastewater laden with heavy metals, *Chemical Engineering Journal*, **118** (2006)83-98.



- [29] Naidu, R., Birke, V., Permeable Reactive Barriers: Sustainable Groundwater Remediation, *CRC Press*, 2015.,p.. 1-99, doi: <https://doi.org/10.1201/9781351228886>.
- [30][https://saylordotorg.github.io/text\\_general-chemistry-principles-patterns-and-applications-v1.0/s05-08-essential-elements-for-life.html](https://saylordotorg.github.io/text_general-chemistry-principles-patterns-and-applications-v1.0/s05-08-essential-elements-for-life.html) (pristupljeno srpanj 2023.)
- [31] Baysal, A., Ozbek, N., Akman, S., Determination of Trace Metal sin Waste Water and Their Removal Process, Waste Water-Treatment Technologies and Recent Analytical Developments, *Fernando Sebastian García Einschlag and Luciano Carlos*, **7**(2013)146. - 171.
- [32] Fu, F., Wang, Q., Removal of heavy metal ions from wastewaters : A review, *Journal of Environmental Management*, **92**(2011)407-418.
- [33][https://www.researchgate.net/profile/Mahipal-Singh-Sankhla/publication/331633682\\_Mercury\\_Contamination\\_in\\_Water\\_Its\\_Impact\\_on\\_Public\\_Health/links/5c83bee492851c6950661d05/Mercury-Contamination-in-Water-Its-Impact-on-Public-Health.pdf](https://www.researchgate.net/profile/Mahipal-Singh-Sankhla/publication/331633682_Mercury_Contamination_in_Water_Its_Impact_on_Public_Health/links/5c83bee492851c6950661d05/Mercury-Contamination-in-Water-Its-Impact-on-Public-Health.pdf) (pristupljeno srpanj 2023.)
- [34]<https://www.who.int/news-room/fact-sheets/detail/lead-poisoning-and-health> (pristupljeno srpanj 2023.)
- [35] <https://wwwn.cdc.gov/TSP/substances/ToxSubstance.aspx?toxid=15> (pristupljeno srpanj 2023.)
- [36] <https://www.who.int/news-room/fact-sheets/detail/arsenic> (pristupljeno srpanj 2023.)
- [37] Orešćanin, V.: Arsen u vodama- porijeklo, toksični učinak i metode uklanjanja, *Hrvatske vode*, **21**(2013)7.-16.
- [38] <https://link.springer.com/article/10.1007/s10311-013-0407-5> (pristupljeno srpanj 2023.)
- [39] Roohani, N., Hurrell, R., Kelishadi, R., Schulin, R., Zinc and its importance for human health , *Journal of Research in Medical Sciences*, **18**(2013)144-157.
- [40] Ku, Y., Jung, I.L., Photocatalytic reduction of Cr(VI) in aqueous solutions by UV irradiation with the presence of titanium dioxide, *Water Research*, **35**(2001)135–142.
- [41] Wang, L.K., Vaccari, D.A., Li, Y., Shammas, N.K.,Chemical Precipitation. Physicochemical Treatment Processes, Humana Press, Totowa, SAD, 2005., p.141–197.
- [42] Charerntanyarak, L., Heavy metals removal by chemical coagulation and precipitation. *Water Science and Technology*, **10**(1999)135–138.
- [43] Huisman, J.L., Schouten, G., Schultz, C., Biologically produced sulphide for purification of process streams, effluent treatment and recovery of metals in the metal and mining industry,*Hydrometallurgy*, **83**(2006)106– 113.

- [44] Bhattacharyya, D., Jumawan, A.B., Grieves, R.B., Separation of Toxic Heavy Metals by Sulfide Precipitation, *Separation Science and Technology*, **14**(1979)441–452.
- [45] Chen, Q., Yao, Y., Li, X., Lu, J., Zhou, J., Huang, Z., Comparison of heavy metal removals from aqueous solutions by chemical precipitation and characteristics of precipitates, *Journal of Water Process Engineering*, **26**(2018)289–300.
- [46] Jacobs, J. H. Lehr, & S. M. Testa, Overview of acid mine drainage treatment with chemicals., *Acid mine drainage, rock drainage, and acid sulfate soils*, Hoboken Wiley, 2014., p.100-150 <https://doi.org/10.1002/9781118749197.ch29>.
- [47] Monea M.C., Löhr D.K., Meyer C., Preyl V., Xiao J., Steinmetz H., Schönberger H., Drenkova-Tuhtan A., Comparing the leaching behavior of phosphorus, aluminum and iron from post-precipitated tertiary sludge and anaerobically digested sewage sludge aiming at phosphorus recovery, *Journal of Cleaner Production*, **247**(2020)119129  
doi: 10.1016/j.jclepro.2019.119129
- [48] Monea M.C., Meyer C., Steinmetz H., Schönberger H., Drenkova-Tuhtan A., Phosphorus recovery from sewage sludge – phosphorus leaching behavior from aluminum-containing tertiary and anaerobically digested sludge, *Water Science and Technology*, **82**(2020)1509-1522, doi: 10.2166/wst.2020.414
- [49] EPA . Innovative and Alternative Technology Assessment Manual. Agency, E.P.; Washington, DC, USA, 1980 [[Google Scholar](#)]
- [50] Shammass, N.K., Coagulation and Flocculation. Physicochemical Treatment Processes, Humana Press, Totowa, SAD ,2005., p. 103.–139.
- [51] Semerjian, L., Ayoub, G.M., High-pH-magnesium coagulation-flocculation in wastewater treatment, *Advances in Environmental Research*, **7**(2003), 389–403
- [52] Visa, M., Synthesis and characterization of new zeolite materials obtained from fly ash for heavy metals removal in advanced wastewater treatment, *Powder Technology*, **294**(2016)338–347
- [53] Renault, F., Sancey, B., Badot, P.M., Crini, G., Chitosan for coagulation/flocculation processes - An eco-friendly approach, *European Polymer Journal*, **45**(2009)1337–1348.
- [54] Licskó, I., Realistic coagulation mechanisms in the use of aluminium and iron(III) salts, *Water Science and Technology*, **36**(1997)103–110.
- [55] Sakhi, D., Rakhila, Y., Elmchaouri, A., Abouri, M., Souabi, S., Jada, A., Optimization of coagulation flocculation process for the removal of heavy metals from real textile wastewater, *Advances in Intelligent Systems and Computing*, **913**(2019)257–266.

- [56] Chang, Q., Zhang, M., Wang, J., Removal of Cu<sup>2+</sup> and turbidity from wastewater by mercaptoacetyl chitosan, *Journal of Hazardous Materials*, **169**(2009)621–625
- [57] Cheng, R.C., Liang, S., Wang, H.-C., Beuhler, M.D., Enhanced coagulation for arsenic removal, *Journal - American Water Works Association*, **86**(1994)79–90.
- [58] Ayoub, G.M., Semerjian, L., Acra, A., Fadel, M., Heavy Metal Removal by Coagulation with Seawater Liquid Bittern, *Journal of Environmental Engineering*, **127**(2001)196–207.
- [59] Gunatilake, S. K., Methods of Removing Heavy Metals from Industrial Wastewater, *Journal of Multidisciplinary Engineering Science Studies*, **1**(2015)12–18
- [60] Skotta, A., Jmiai, A., Elhayaoui, W., El-Asri, A., Tamimi, M., Assabbane, A., El Issami, S., Suspended matter and heavy metals (Cu and Zn) removal from water by coagulation/flocculation process using a new Bio-flocculant: *Lepidium sativum*, *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers*, **145**(2023)104792
- [61] Zabel, T., Flotation in water treatment. The scientific basis of flotation, Martinus Nijhoff Publishers, Hag, Nizozemska, 1984., p. 349.–377.
- [62] Karhu, M., Leiviskä, T., Tanskanen, J., Enhanced DAF in breaking up oil-in-water emulsions, *Separation and Purification Technology*, **122**(2014)231–241.
- [63] Yan, L., Yin, H., Zhang, S., Leng, F., Li H., Biosorption of inorganic and organic arsenic from aqueous solution by *Acidithiobacillus ferrooxidans* BY3, *Journal of Hazardous Materials*, **178**(2010)209–217
- [64] Offringa, G., Dissolved air flotation in Southern Africa, *Water Science and Technology*, **31**(1995)159– 172.
- [65] Jokela, P., Keskitalo, P., Plywood mill water system closure by dissolved air flotation treatment, *Water Science and Technology*, **40**(1999)33–41.
- [66] Matis, K.A., Zouboulis, A.I., Gallios, G.P., Erwe, T., Blöcher C., Application of flotation for the separation of metal-loaded zeolites, *Chemosphere*, **55**(2004)65–72.
- [67] Taseidifar, M., Makavipour, F., Pashley, R.M., Mokhlesur Rahman, A.F.M., Removal of heavy metal ions from water using ion flotation, *Enivornmental Technology&Innovation*, **8** (2017)182-190.
- [68] Hubicki, Z., Koodynsk, D., Selective Removal of Heavy Metal Ions from Waters and Waste Waters Using Ion Exchange Methods. Ion Exchange Technologies, InTech Open, London, Velika Britanija, 2012., p.193.–240.

- [69] Bilal, M., Shah, J.A., Ashfaq, T., Gardazi, S.M.H., Waste biomass adsorbents for copper removal from industrial wastewater-A review, *Journal of Hazardous Materials*, **263**(2013)322–333.
- [70] Dabrowski, A., Hubicki, Z., Podkoscielny, P., Robens, E., Selective removal of the heavy metal ions from waters and industrial wastewaters by ion-exchange method, *Chemosphere*, **56**(2004)91–106.
- [71] An, B., Liang, Q., Zhao, D., Removal of arsenic(V) from spent ion exchange brine using a new class of starch-bridged magnetite nanoparticles, *Water Research*, **45**(2011)1961–1972
- [72] D.L. Silva, G. Brunner, Desorption of heavy metals from ion exchange resin with water and carbon dioxide, *Brazilian Journal of Chemical Engineering*, **23**(2006)213-218
- [73] Qu, J., Research progress of novel adsorption processes in water purification: A review, *Journal of Environmental Sciences*, **20**(2008)1–13.
- [74] Anfar, Z., Ait Ahsaine, H., Zbair, M., Amedlous, A., Ait, A., Fakir, E., Jada, A., Alem, N. El, Recent trends on numerical investigations of response surface methodology for pollutants adsorption onto activated carbon materials: A review, *Critical Reviews in Environmental Science and Technology*, **50**(2020)1043–1084.
- [75] Sharma, S., Bhattacharya, A., Drinking water contamination and treatment techniques, *Applied Water Science*, **7**(2017)1043–1067
- [76] Erdogan, S., Önal, Y., Akmil-Basar, C., Bilmez-Erdemoglu, S., Optimization of nickel adsorption from aqueous solution by using activated carbon prepared from waste apricot by chemical activation, *Applied Surface Science*, **252**(2005)1324–1331.
- [77] Barakat, M.A., Kumar, R., Modified and New Adsorbents for Removal of Heavy Metals from Wastewater, *Heavy Metals In Water*, Royal Society of Chemistry, Cambridge, Velika Britanija, 2014., p..193.-212.
- [78] Yu, B., Zhang, Y., Shukla, A., Shukla, S.S., The removal of heavy metals from aqueous solutions by sawdust adsorption - Removal of lead and comparison of its adsorption with copper, *Journal of Hazardous Materials*, **84**(2001)83–94.
- [79] Abdulrazak, S., Huissaini, K., Sani, H.M., Evaluation of removal efficiency of heavy metals by low-cost activated carbon prepared from African palm fruit, *Appl Water Sci*, **7**(2017)3151-3155.
- [80] Qasem, N.A.A., Mohammed, R.H., Lawal, D.U., Removal of heavy metal ions from wastewater: a comprehensive and critical review, *Clean Water*, **36**(2021)1–14

- [81] Pulkka, S., Martikainen, M., Bhatnagar, A., Sillanpää, M., Electrochemical methods for the removal of anionic contaminants from water – A review, *Separation and Purification Technology*, **132**(2014)252–271.
- [82] Khandegar, V., Saroha, A.K., Electrocoagulation for the treatment of textile industry effluent - A review, *Journal of Environmental Management*, **128**(2013)949–963.
- [83] Vasudevan, S., Lakshmi, J., Sozhan, G., Studies on the Al-Zn-In-alloy as anode material for the removal of chromium from drinking water in electrocoagulation process, *Desalination*, **275**(2011)260–268
- [84] Mansoorian, H.J., Mahvi, A.H. , Jafari, A.J., Removal of lead and zinc from battery industry wastewater using electrocoagulation process: Influence of direct and alternating current by using iron and stainless steel rod electrodes, *Separation and Purification Technology*, **135**(2014)165–175.
- [85] Hosny, A.Y., Separating oil from oil-water emulsions by electroflotation technique, *Separations Technology*, **6**(1996)9–17.
- [86] Zodi, S., Potier, O., Lapique, F., Leclerc, J.P., Treatment of the textile wastewaters by electrocoagulation: Effect of operating parameters on the sludge settling characteristics, *Separation and Purification Technology*, **69**(2009)29–36.
- [87] Belkacem, M., Khodir, M., Abdelkrim, S., Treatment characteristics of textile wastewater and removal of heavy metals using the electroflotation technique, *Desalination*, **228**(2008)245–254.
- [88] Kraft, A., Electrochemical Water Disinfection: A Short Review, *Platinum Metals Review*, **52**(2008)177– 185.
- [89] Paul Chen, J., Lim, L.L., Recovery of precious metals by an electrochemical deposition method, *Chemosphere*, **60**(2005)1384–1392.
- [90] Ma, M., Fang, L., Zhao, N., Huang, X., Meng, D., Pan, C., Liu, J., Liu, W., Simultaneous detection of heavy metals in solutions by electrodeposition assisted laser induced breakdown spectroscopy, *Journal of Laser Applications*, **34**(2022)012021
- [91] Cheremisinoff, P.N. Handbook of Water and Wastewater Treatment Technology , 2. izdanje, Routledge, 2001., p.50-70
- [92] Landaburu-Aguirre, J., Pongrácz, E., Perämäki, P., Keiski, R.L, Micellar-enhanced ultrafiltration for the removal of cadmium and zinc: Use of response surface methodology to improve understanding of process performance and optimisation, *Journal of Hazardous Materials*, **180**(2010)524-534

- [93] Samavati, Z. Samavati, A., Goh, P.G., Ismail, A.F., Abdullah, M.S., A comprehensive review of recent advances in nanofiltration membranes for heavy metal removal from wastewater, *Chemical Engineering Research and Design*, **189**(2023)530-571
- [94] Hashim, M. A., Mukhopadhyay, S., Sahu, N. J., Sengupta, B., Remediation technologies for heavy metal contaminated groundwater, *Journal of Environmental Management*, **92**(2011)2355-2388
- [95] Bhat, A. S., Bashir, O., Ul Haq, S. A., Amin, T., Rafiq, A., Ali, M., Americo-Pinheiro, J. H. P., Sher, F., Phytoremediation of heavy metals in soil and water: An eco-friendly, sustainable and multidisciplinary approach, *Chemosphere*, **303**(2022)134788
- [96] Coelho, M. L., Rezende H. C., Coelho M. L., de Sousa, A. R. P., Melo, F. O. D., Coelho, M. M. N., Bioremediation of Polluted Waters Using Microorganisms, IntechOpen, 2014., p. 154.-200.
- [97] Kanamarlapudi, S. L. R. K., Chintalpudi, V. K., & Muddada, S., Application of Biosorption for Removal of Heavy Metals from Wastewater. Biosorption, 2018., p.100-150 doi:10.5772/intechopen.77315
- [98] Chen, D., Ray, K.A., Removal of toxic metal ions from wastewater by semiconductor photocatalysis, *Chemical Engineering Science*, **56**(2001)1561-1570

## 6. POPIS SLIKA

Slika 2.1. Košutić, K., Membranske tehnologije obrade voda, zbirka nastavnih tekstova, Sveučilište u Zagrebu, FKIT, str. 3-6.

Slika 2.2. Košutić, K., Membranske tehnologije obrade voda, zbirka nastavnih tekstova, Sveučilište u Zagrebu, FKIT, str. 3-6.

Slika 2.3. Sperling, Marcos von. Wastewater Characteristics, Treatment And Disposal, Iwa Publishing, London, (2007.), str. 2-6, 179-180.

Slika 2.4. Urumović, K., Fizikalne osnove dinamike podzemnih voda, Rudarsko-geološkonaftni fakultet, Zagreb, 2003, str. 100. - 150.

Slika 2.5. <https://groundwater.org/threats/contamination/> (pristupljeno srpanj 2023)

Slika 2.6. [https://saylordotorg.github.io/text\\_general-chemistry-principles-patterns-and-applications-v1.0/s05-08-essential-elements-for-life.html](https://saylordotorg.github.io/text_general-chemistry-principles-patterns-and-applications-v1.0/s05-08-essential-elements-for-life.html) (pristupljeno srpanj 2023)

Slika 2.7.

[https://www.researchgate.net/publication/261985593\\_Mercury\\_in\\_the\\_Anthropocene\\_Ocean](https://www.researchgate.net/publication/261985593_Mercury_in_the_Anthropocene_Ocean) (pristupljeno srpanj 2023)

Slika 2.8. <https://u.osu.edu/toxicblog/metal-toxicology/> (pristupljeno srpanj 2023)

Slika 3.1. <https://www.nature.com/articles/s41545-021-00127-0/figures/4> (pristupljeno srpanj 2023)

Slika 3.2. <https://www.mdpi.com/2075-163X/11/12/1385> (pristupljeno kolovoz 2023)

Slika 3.3. Quasem, A.A.N, Mohammed, R.H., Lawal, U.D., Removal of heavy metal ions from wastewater: a comprehensive and critical review, *npj Clean Water*, **36**(2021)

Slika 3.4. Quasem, A.A.N, Mohammed, R.H., Lawal, U.D., Removal of heavy metal ions from wastewater: a comprehensive and critical review, *npj Clean Water*, **36**(2021)

Slika 3.5.

[https://www.globalspec.com/learnmore/manufacturing\\_process\\_equipment/filtration\\_separation\\_products/ion\\_exchange\\_resins](https://www.globalspec.com/learnmore/manufacturing_process_equipment/filtration_separation_products/ion_exchange_resins) (pristupljeno srpanj 2023)

Slika 3.6. Aktar, J. Batch adsorption process in water treatment, Intelligent Environmental Data Monitoring for Pollution Management, 2021, 1–24

Slika 3.7.

<http://www.cchem.berkeley.edu/molsim/teaching/spring2013/CCS/Group8/packed.html> (pristupljeno srpanj 2023)

Slika 3.8. Quasem, A.A.N, Mohammed, R.H., Lawal, U.D., Removal of heavy metal ions from wastewater: a comprehensive and critical review, *npj Clean Water*, **36**(2021)

Slika 3.9. <https://www.wateronline.com/doc/a-shocking-approach-to-wastewater-treatment-0001> (pristupljeno rujan 2023)

Slika 3.10. [https://www.researchgate.net/figure/Schematic-Presentation-of-Electro-flotation-Electrocoagulation-and-Electro-Flocculation\\_fig1\\_347534161](https://www.researchgate.net/figure/Schematic-Presentation-of-Electro-flotation-Electrocoagulation-and-Electro-Flocculation_fig1_347534161) (pristupljeno rujan 2023)

Slika 3.11. Quasem, A.A.N, Mohammed, R.H., Lawal, U.D., Removal of heavy metal ions from wastewater: a comprehensive and critical review, npj Clean Water, **36**(2021)

Slika 3.12. <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S026387622200675X#fig0095> (pristupljeno rujan 2023)

Slika 3.13. <https://www.sciencefacts.net/reverse-osmosis.html> (pristupljeno srpanj 2023)

Slika 3.14. Quasem, A.A.N, Mohammed, R.H., Lawal, U.D., Removal of heavy metal ions from wastewater: a comprehensive and critical review, npj Clean Water, **36**(2021)

Slika 3.15. [https://www.ircc.iitb.ac.in/IRCC-Webpage/rnd/PDF/GlimpseIITBResearch/Nov2017/N\\_220.pdf](https://www.ircc.iitb.ac.in/IRCC-Webpage/rnd/PDF/GlimpseIITBResearch/Nov2017/N_220.pdf) (pristupljeno srpanj 2023)

Slika 3.16. <https://ami-journals.onlinelibrary.wiley.com/doi/full/10.1111/lam.13564> (pristupljeno rujan 2023)

Slika 3.17. [https://www.researchgate.net/figure/Phyto-based-mechanisms-of-pollutant-uptake-translocation-and-sequestration-4\\_fig3\\_344783753](https://www.researchgate.net/figure/Phyto-based-mechanisms-of-pollutant-uptake-translocation-and-sequestration-4_fig3_344783753)

Slika 3.18. Kanamarlapudi, S. L. R. K., Chintalpudi, V. K., & Muddada, S., Application of Biosorption for Removal of Heavy Metals from Wastewater. Biosorption, 2018, doi:10.5772/intechopen.77315

Slika 3.19. <https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S1226086X19306744> (pristupljeno rujan 2023)

Slika 3.20. Quasem, A.A.N, Mohammed, R.H., Lawal, U.D., Removal of heavy metal ions from wastewater: a comprehensive and critical review, npj Clean Water, **36**(2021)



## **7. POPIS TABLICA**

Tablica 1. Znanstveno mišljenje o prisutnosti žive, olova, kadmija i arsena u akvatičnim organizmima na tržištu Republike Hrvatske, HAH, 2014.: [http://www.hah.hr/pregled-upisnika/?preuzmi\\_misljenje=39](http://www.hah.hr/pregled-upisnika/?preuzmi_misljenje=39) (pristupljeno srpanj 2023.)