

Uklanjanje fosfata iz vode adsorpcijom na modificiranu ljusku suncokreta

Mijatović, Doris

Master's thesis / Diplomski rad

2021

Degree Grantor / Ustanova koja je dodijelila akademski / stručni stupanj: **Josip Juraj Strossmayer University of Osijek, FACULTY OF FOOD TECHNOLOGY / Sveučilište Josipa Jurja Strossmayera u Osijeku, Prehrambeno-tehnološki fakultet Osijek**

Permanent link / Trajna poveznica: <https://urn.nsk.hr/urn:nbn:hr:109:514378>

Rights / Prava: [Attribution-NonCommercial-NoDerivatives 4.0 International/Imenovanje-Nekomercijalno-Bez prerada 4.0 međunarodna](#)

Download date / Datum preuzimanja: **2025-01-13**

REPOZITORIJ

PTF OS

PREHRAMBENO-TEHNOLOŠKI FAKULTET OSIJEK

dabar
DIGITALNI AKADEMSKI ARHIVI I REPOZITORIJ

Repository / Repozitorij:

[Repository of the Faculty of Food Technology Osijek](#)



**SVEUČILIŠTE JOSIPA JURJA STROSSMAYERA U OSIJEKU
PREHRAMBENO-TEHNOLOŠKI FAKULTET OSIJEK**

Doris Mijatović
**UKLANJANJE FOSFATA IZ VODE ADSORPCIJOM NA MODIFICIRANU
LJUSKU SUNCOKRETA**

DIPLOMSKI RAD

Osijek, srpanj, 2021.

TEMELJNA DOKUMENTACIJSKA KARTICA

DIPLOMSKI RAD

Sveučilište Josipa Jurja Strossmayera u Osijeku
Prehrambeno-tehnološki fakultet Osijek
Zavod za primijenjenu kemiju i ekologiju
Katedra za ekologiju i toksikologiju
Franje Kuhača 20, 31000 Osijek, Hrvatska

Diplomski sveučilišni studij Procesno inženjerstvo

Znanstveno područje: Biotehničke znanosti

Znanstveno polje: Prehrambena tehnologija

Nastavni predmet: Tehnologija vode i obrada otpadnih voda

Tema rada je prihvaćena na VIII. redovitoj sjednici Fakultetskog vijeća Prehrambeno-tehnološkog fakulteta Osijek u akademskoj godini (2020./2021.) održanoj 27. svibnja 2021. godine.

Mentor: izv. prof. dr. sc. Mirna Habuda-Stanić

Pomoć pri izradi: mag.ing. Ana Tutić

Uklanjanje fosfata iz vode adsorcijom na modificiranu ljsku suncokreta

Doris Mijatović, 0113143478

Sažetak: Fosfor(P) je kemijski element, jedan od glavnih hranjivih tvari za rast biljaka, kako kopnenih tako i vodenih te je široko rasprostranjen u prirodi. U vodenim sustavima javlja isključivo u obliku fosfata te je često jedini ili jedan od ograničavajućih faktora za rast biljaka vodenog okoliša. Dakle, ako se unos P povećava, povećava se proizvodnja biomase vodenih biljaka. Prekomjerna proizvodnja biomase vodenih biljaka može uzrokovati estetske probleme povezane s njihovom fizičkom prisutnošću u vodnom tijelu i neugodni okus i miris vode. Prekomjerna unos fosfora u vodno tijelo uzrokuje i proces eutrofikacije, prekomjerne pojave otopljene organske tvari uslijed razgradnje biljnog materijala, smanjenja količine kisika u vodi što može biti štetno za druge vodene organizme. Budući da je nužno osigurati visoku kakvoću vode i zaštititi vodeni svijet, potrebno je osigurati visoku učinkovitost uklanjanja fosfora iz otpadnih voda koje se ispuštaju u okoliš. Zadatak ovoga rada bio je ispitati učinkovitost uklanjanja fosfata iz otpadne vode adsorcijom primjenom modificirane ljske sjemenki suncokreta, nusproizvoda prehrambene industrije. Učinkovitost je ispitana u ovisnosti o koncentraciji fosfata u početnoj otopini, vremenu adsorpcije, pH vrijednosti otopine i masi adsorbensa.

Ključne riječi: Fosfor, adsorpcijski materijal, ljske suncokreta

Rad sadrži: 55 stranica
15 slika
13 tablica

54 literaturnih referenci

Jezik izvornika: hrvatski

Sastav Povjerenstva za ocjenu i obranu diplomskog rada i diplomskog ispita:

- | | |
|--------------------------------------------------|---------------|
| 1. izv. prof. dr. sc. <i>Dajana Gašo Sokač</i> | predsjednik |
| 2. izv. prof. dr. sc. <i>Mirna Habuda Stanić</i> | član-mentor |
| 3. dr. sc. <i>Marija Stjepanović</i> | član |
| 4. prof. dr. sc. <i>Lidija Jakobek Barron</i> | zamjena člana |

Datum obrane: 5. srpanj, 2021

Rad je u tiskanom i elektroničkom (pdf format) obliku pohranjen u Knjižnici Prehrambeno-tehnološkog fakulteta Osijek, Franje Kuhača 20, Osijek.

BASIC DOCUMENTATION CARD

GRADUATE THESIS

University Josip Juraj Strossmayer in Osijek
Faculty of Food Technology Osijek
Department of Applied Chemistry and Ecology
Subdepartment of Ecology and Toxicology
Franje Kuhača 20, HR-31000 Osijek, Croatia

Graduate program Process Engineering

Scientific area: Biotechnical sciences

Scientific field: Food technology

Course title: Water technology and Treatment of Waste Water

Thesis subject was approved by the Faculty of Food Technology Osijek Council at its session no. VIII held on May 27, 2021.

Mentor: *Mirna Habuda-Stanić*, PhD, prof.

Technical assistance: *Ana Tutić*, mag.ing.

Removal of Phosphates from Water by Adsorption on Modified Husk

Doris Mijatović, 0113143478

Summary: Phosphorus (P) is a chemical element that is one of the major nutrients for plant growth, both terrestrial and aquatic plant, and is widespread in nature. In aquatic systems phosphorus occurs only in the form of phosphates, and is often the, or one of the, limiting nutrients for the plant growth in the aquatic environment. So, if the intake of P increases, the production of aquatic plants biomass increases. Excessive production of aquatic plants biomass can cause aesthetic problems related to their physical presence and unpleasant taste and smell of water. Excessive intake of phosphorus in the water body also causes the process of eutrophication, excessive occurrence of dissolved organic matter due to decomposition of plant material, the amount of oxygen in the water decreases to a level that may be harmful to other aquatic organisms. Because of that, it is necessary to ensure high water quality and protect the aquatic world, and remove surplus of phosphates from water in most efficiency ways. The task of this graduate thesis was to examine the efficiency of phosphate removal from wastewater in adsorption on modified shell of sunflower husk, a by-product of food industry. The efficacy was tested depending on the phosphate concentration in the initial solution, the adsorption time, the pH of the solution and the mass of the adsorbents.

Key words: phosphorus, adsorption material, sunflower husk

Thesis contains: 55 pages
15 figures
13 tables

54 references

Original in: Croatian

Defense committee:

- | | |
|----------------------------------------------|--------------|
| 1. <i>Dajana Gašo Sokač</i> , PhD, prof. | chair person |
| 2. <i>Mirna Habuda-Stanić</i> , PhD, prof. | supervisor |
| 3. <i>Marija Stjepanović</i> , PhD | member |
| 4. <i>Lidija Jakobek Barron</i> , PhD, prof. | stand-in |

Defense date: July 5, 2021

Printed and electronic (pdf format) version of thesis is deposited in Library of the Faculty of Food Technology Osijek, Franje Kuhača 20, Osijek.

Zahvaljujem svojoj mentorici izv. prof. dr. sc. Mirni Habuda-Stanić na stručnoj pomoći, savjetima, podršci i samoj realizaciji ovoga rada. Također, zahvaljujem i mag. ing. Ani Tutić na svojoj pomoći i savjetima tijekom izrade eksperimentalnog dijela zadatka.

Jedno veliko hvala htjela bi uputiti i svojoj baki. Hvala ti, bako, što si me ovih 5 godina motivirala, podržavala i pazila da ne ostanem gladna.

Također, zahvaljujem i svojim prijateljicama, koje su uvijek bile uz mene, spremne pomoći i saslušati.

Od srca se zahvaljujem svojim roditeljima Silvani i Damiru, braći Ivanu i Mateju i sestri Lani što su uvijek vjerovali u mene, bili velika podrška tijekom cijelog studiranja i vjetar u leđa kada je to bilo potrebno. Ovaj rad posvećujem njima.

Sadržaj

1. UVOD.....	1
2. TEORIJSKI DIO	3
2.1. FOSFOR	4
2.1.1. Vrste fosfora	4
2.1.2. Fosfor u okolišu	5
2.1.3. Negativan učinak prisutnosti fosfora u okolišu	6
2.1.4. Utjecaj fosfora na ljudsko zdravlje	9
2.2. OTPADNE VODE	9
2.2.1. Vrste i značajke otpadnih voda	10
2.2.2. Nepovoljni utjecaj ispuštanja nepročišćenih otpadnih voda	11
2.3. PROČIŠĆAVANJE OTPADNIH VODA.....	12
2.3.1. Stupnjevi pročišćavanja otpadnih voda.....	13
2.3.2. Prethodni ili preliminarni stupanj pročišćavanja otpadne vode	14
2.3.3. Primarni stupanj pročišćavanja otpadne vode	15
2.3.4. Sekundarni stupanj pročišćavanja otpadne vode	17
2.3.5. Tercijarni stupanj pročišćavanja otpadne vode	20
2.4. UKLANJANJE FOSFORA IZ OTPADNIH VODA.....	21
2.4.1. Biološko uklanjanje fosfora	21
2.4.2. Kemijsko uklanjanje fosfora	22
2.5. ODREĐIVANJE KVALITATIVNIH I KVANTITATIVNIH ZNAČAJAKA OTPADNE VODE.....	23
2.5.1. Uzorkovanje otpadne vode	23
2.5.2. Spektrofotometrijska metoda određivanja koncentracije fosfata u otpadnim vodama	24
2.6. ADSORPCIJA	25
2.6.1. Mehanizam adsorpcije	25

2.6.2. Prirodni materijali kao adsorbensi	26
3.EKSPERIMENTALNI DIO.....	28
3.1. ZADATAK	29
3.2. MATERIJALI I METODE	29
3.2.1. Priprema standardne otopine fosfora.....	29
3.2.2. Modifikacija uzoraka lignoceluloznog materijala	29
3.3. ADSORPCIJA FOSFATA NA MODIFICIRANU LJUSKU SUNCOKRETA.....	31
3.4. DIGERIRANJE UZORAKA	31
3.5. ODREĐIVANJE KONCENTRACIJE FOSFATA U VODI	32
3.5.1. Utjecaj početne masene koncentracije fosfata na adsorpciju fosfata	33
3.5.2. Utjecaj pH vrijednosti na adsorpciju fosfata	33
3.5.3. Utjecaj vremena na adsorpciju fosfata.....	33
3.5.4. Utjecaj mase adsorbensa na adsorpciju fosfata.....	33
4. REZULTATI	34
4.1. ADSORPCIJA ORTOFOSFATNOG IONA (PO_4^{3-}) NA MODIFICIRANU LJUSKU SUNCOKRETA	35
4.1.1. Utjecaj početne masene koncentracije fosfata na adsorpciju fosfata	35
4.1.2. Utjecaj pH vrijednosti na adsorpciju fosfata	37
4.1.3. Utjecaj vremena na adsorpciju fosfata.....	39
4.1.4. Utjecaj mase adsorbensa na adsorpciju fosfata.....	41
5. RASPRAVA	44
5.1. Utjecaj početne koncentracije fosfata na učinak adsorpciju fosfata na modificiranu ljusku suncokreta	45
5.2. Utjecaj početne pH vrijednosti na adsorpciju fosfata na modificiranu ljusku suncokreta	46
5.3. Utjecaj vremena na adsorpciju fosfata na modificiranu ljusku suncokreta	46

5.4. Utjecaj mase adsorbensa na adsorpciju fosfata na modificiranu ljusku suncokreta	47
6. ZAKLJUČCI.....	48
7. LITERATURA.....	51

1. UVOD

Fosfor (P) je jedan od glavnih hranjivih sastojaka nužan za rast biljaka, kako kopnenih tako i vodenih. U vodenim sustavima, posebno slatkovodnim vodama, fosfor je često jedini i/ili jedan od ograničavajućih hranjivih sastojaka. Slijedom toga, ako se unos fosfora povećava, povećava se i produkcija biomase vodenih biljaka koja, na taj način ukazuje i kvalitetu vodnog tijela. Prekomjerna proizvodnja vodenih biljaka može uzrokovati i estetske probleme povezane s njihovom fizičkom prisutnošću te probleme povezane s pojavom neugodnog okusa i mirisa vode. Uz to, kako se prekomjerne količine biljnih organskih tvari raspadaju, količina kisika otopljenog u vodi se smanjuje na razine štetne za druge vodene organizme. Nadalje, prekomjerna produkcija fosfora može pojačati i rast štetnih biljaka (Baker, 1999).

Uklanjanje fosfata iz otpadnih voda prije ispuštanja u ekosustav jedan je od najvažnijih postupaka za zaštitu vodenog okoliša. Trenutno je poznato tehnologija uklanjanja fosfata, poput poboljšanog biološkog uklanjanja fosfata (*eng. enhanced biological phosphate removal, EBPR*), taloženja, ionske izmjene, membranske tehnologije i adsorpcije (Yang i sur., 2016). Među nabrojanim metodama, adsorpcija se ističe kao obećavajuća zbog velike učinkovitosti uklanjanja fosfata iz otpadnih voda niske koncentracije, izvrsne selektivnosti, niske cijene te jednostavnosti procesa.

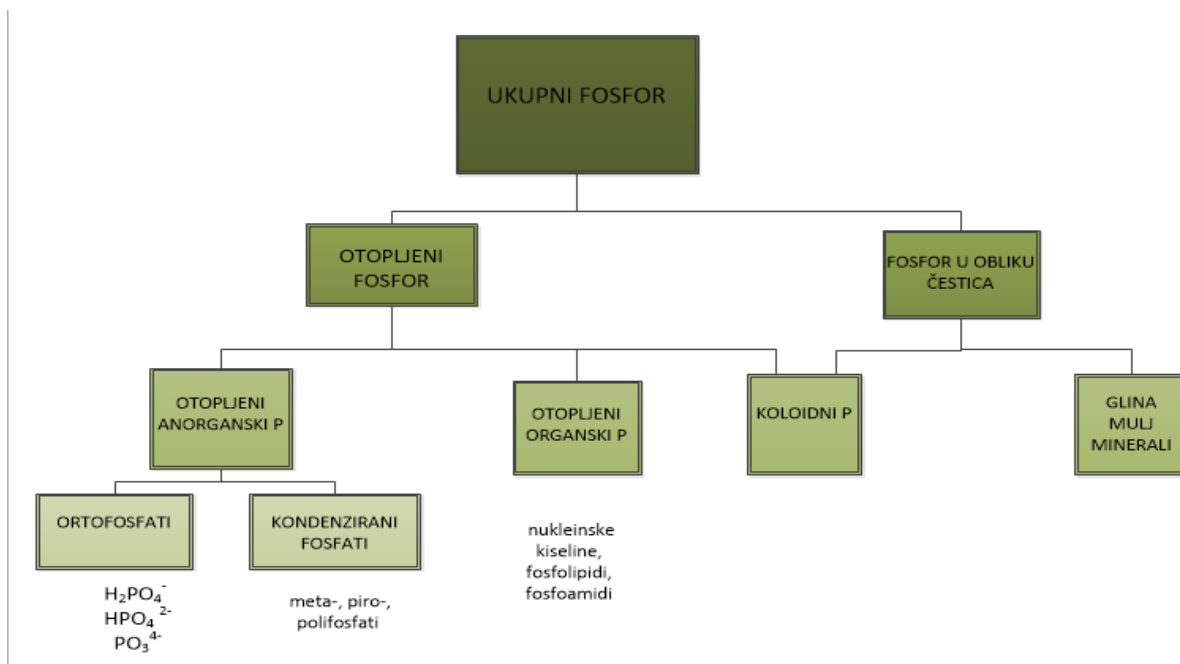
Cilj ovoga rada bio je ispitati učinkovitost prirodnog adsorpcijskog materijala, modificirane ljuske suncokreta, pri vezanju fosfata iz standardnih otopina. Učinkovitost ovoga nusproizvoda prehrambene industrije ispitana je u ovisnosti o početnoj koncentraciji fosfata u standardnoj otopini, pH otopine, vremenu adsorpcije te masi adsorbensa.

2.TEORIJSKI DIO

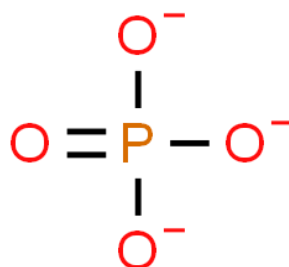
2.1. FOSFOR

2.1.1. Vrste fosfora

Kemijska aktivnost fosfora je velika te ga u prirodi ne pronalazimo u elementarnom obliku, već najčešće u obliku fosfata (Baird, 1999), a u vodama se nalazi u dva najčešća oblika otopljenog fosfora, otopljeni anorganski i otopljeni organski fosfor (**Slika 1**). U otopljeni anorganski fosfor ubrajamo anorganski ortofosfat, oblik oksidiranog fosfora (H_2PO_4^- ; HPO_4^{2-} ; PO_3^{4-}) čiji konačni oblik u vodi ovisi o pH vrijednosti vode, i upravo je ortofosfat oblik fosfora koja je najlakše dostupan za biološku iskoristivost. Drugi oblik je kondenzirani fosfat kojem pripadaju meta-, piro- i polifosfati, a koji nastaju dehidratacijom ortofosfatnog radikala. Otopljeni organski fosfor je izrazito važan jer ima važnu ulogu u prirodi i biološkim procesima, u prvom redu jer dolazi kao sastav nukleinskih kiselina, fosfolipida, fosfoamida i slično. Sve ove vrste zahtijevaju prethodnu konverziju kiselinskom hidrolizom u ortofosfate jer to je jedini oblik fosfora koji je moguće direktno odrediti (Monbet i sur., 2009). Strukturni prikaz ortofosfata prikazan je na **Slici 2**. Osim u obliku otopljenog, fosfor u površinskim vodama se može pojaviti i vezan za čestice većih dimenzija, a za njihovo odvajanje koriste se membranski filtri promjera pora 0,45 μm (Gimbert i sur., 2007.) Frakcije koje ostaju zadržane na porama filtra definirane su kao čestice fosfora, a najčešće su to čestice gline, mulja i povezane organske tvari te biološke tvari koje sadrže fosfor. Koloidnim fosforom obično se nazivaju čestice fosfora veličine u rasponu od 1nm do 1 μm , s time da obje prethodno navedene vrste, i otopljeni fosfor i čestice mogu sadržavati koloidni fosfor. Koloidni fosfor uključuje i organske i anorganske tvari biološkog i / ili mineralnog podrijetla (Worsfold i sur., 2016).



Slika 1. Klasifikacija podjele ukupnog fosfora u prirodi (Worsford i sur., 2016.)



Slika 2. Strukturni prikaz ortofosfata (<http://www.chemspider.com/Chemical-Structure.1032.html>, 26.5.2021.)

2.1.2. Fosfor u okolišu

Fosfor nužan element za sve oblike života te je ciklus fosfora jedan od najvažnijih biokemijskih procesa koji utječe na kvalitetu svih ekosustava (Paytan i McLaughlin, 2007). Neophodan je biljkama jer zajedno s dušikom ulazi u sastav biljnih bjelančevina te na taj način postaje važan element za njihov rast i razvoj. U većini vodenih ekosustava fosfor je ograničavajući faktor, što znači da ima izravan utjecaj na rast biljaka i algi i slijedom toga, što je njegova koncentracija veća, veća je i produkcija biljaka i algi (Kuveždić, 2016). S brzim industrijskim razvojem i porastom stanovništva, ljudi su značajno utjecali na ciklus fosfora u

okolišu, pri čemu su uvelike doprinijeli povećanju njegove mobilnosti. Velike količine fosfora oslobađaju se uslijed erozije tla, primjenom gnojiva i odvodnjom s poljoprivrednih zemljišta, u stočarskoj industriji te korištenjem deterdženata i u proizvodnji hrane pranjem i čišćenjem. Predviđajući konstantnu globalnu potrošnju fosfora tijekom 21. stoljeća, Yuan i suradnici (2018) procjenjuju da je brzina prijenosa fosfora s poljoprivrednih zemljišta u površinske vode nadmašila dospijevanje fosfora u okoliš putem erozije tla. Tako oslobođeni fosfor akumulira se u tlu i sedimentima, uzrokujući povećane koncentracije spojeva fosfora u okolišu te probleme smanjenja kvalitete voda i eutrofikaciju (Macintosh i sur., 2018).

U morskom okolišu fosfor je jedan od ograničavajućih faktora koji pokreće biokemijski proces. Naime, fosfor ulazi u razne interakcije s dušikom i ugljikom, kao i silicijem te željezom što utječe na proizvodnju i rasprostranjenost fitoplanktona te djeluje na njihovu primarnu proizvodnju (Benitez-Nelson, 2000). Otopljeni anorganski fosfor može biti prisutan u nanomolarnim količinama u oligotrofnim sustavima (<300 nM), što predstavlja izazov za njegovu točnu kvantifikaciju. Stoga, Carpenter i Bennett (2011) ističu kako je za razumijevanje kruženja fosfora u prirodi integrirano upravljanje i praćenje kružanja presudna učinkovita provedba zaštite prirode i održivosti ekosustava.

2.1.3. Negativan učinak prisutnosti fosfora u okolišu

Jedan od najčešćih štetnih učinaka prisutnosti povišenih koncentracija fosfora u okolišu, prekomjerna pojava i cvjetanje algi, zabilježeno je u mnogim vodnim tijelima diljem svijeta koje, uzrokujući pojavu povišene mutnoće, značajno smanjuje biološku raznolikost u vodnog tijela te uzrokuje hipoksiju vode, odnosno pojavu tzv. mrtvih zona čiji se broj na globalnoj razini u zadnjem desetljeću značajno povećao (Rabalais i sur., 2010). Navedeni proces naziva se eutrofikacija, a uzrokovan je prekomjernim antropogenim unosom spojeva dušika i fosfora u kopnene i obalne vode. Povećana koncentracija spojeva navedenih elemenata dovodi do naglog porasta organizama koji se hrane njima, u prvom redu algi i mikroorganizama te dolazi do njihovog naglog rasta i razmnožavanja što, nadalje, za posljedicu ima povećanu potrošnju otopljenog kisika te ostavljaju bez kisika više organizme koji slijedom toga odumiru. Povećana potreba za upotrebom umjetnih gnojiva u

poljoprivredi uslijed povećanja proizvodnje hrane i naglog porasta stanovništva uvelike utječe na povećanje koncentracije i procjeđivanje spojeva N i P u površinske vode i njihov transport do obalnih zona (Smith i sur., 2003). Obilježja eutrofikacije se razlikuju kod različitih vrsta voda, no najznačajniji su to pretjerani rast korova i povećana pojava fitoplanktona na površini vode (Slika 3) cvjetanje štetnih (u nekim slučajevima i otrovnih) algi te negativan utjecaj na životinjski svijet u vodama koji izazivaju i najveću zabrinutost javnosti.



Slika 3: Pojava eutrofikacije
(<https://img.thecorporatedictionary.com/img/ciencia/287/Eutrofizacin.jpg>, 9.5.2021.)

Nadalje, **Tablica 1** prikazuje klasifikaciju trofičkog stanja vodenog tijela na temelju koncentracije ukupnog fosfora koje je predložio Vollenweider 1968. godine.

Tablica 1:Klasifikacija trofičkog stanja voda s obzirom na koncentracije fosfora

Vrste trofičkog stanja vodenog tijela	Ukupni fosfor ($\mu\text{g/L}$)
Ultra-oligotrofni	<5
Oligo-mezotrofni	5- 10
Mezoeutrofni	10-30
Eutrofni	30-100
Hiper-eutrofni	>100

Iz **Tablice 1** je vidljivo da su vode definirane kao oligotrofne nisko hranjive, potom slijedi voda bogata nutrijentima, odnosno ima visoku razinu biološke produktivnosti i naziva se eutrofna te mezotrofna koja je između dvije prethodno navedene vrste. Najveći problem nastaje kod hipereutrofnih vodenih tijela koje imaju više od 100 $\mu\text{g/L}$ fosfora i karakterizira ih prekomjeran rast biljaka i algi pri čemu se smanjuje ili zaustavlja proces otapanja kisika u vodi te značajnog smanjenja prodiranja sunčevog svjetla u gornje slojeve vode što uzrokuje nastanak nepovoljnih uvjeta za život faune ispod površine vode i pojavu tzv. mrtvih zona gdje životinjski i biljni svijet ispod površine vode nema dovoljno kisika(Wright i Welbourn, 2002).

Pojava eutrofikacije povećava i troškove obrade vode za piće, smanjuje vrijednost biološke raznolikosti te su izraženi i negativni utjecaji na turizam i ekonomiju. Primjerice, Velika Britanija izdvaja 75-114 milijuna funti godišnje (Pretty i sur., 2003), dok Dodds i suradnici (2009) navode kako SAD troši čak 2,2 milijarde dolara godišnje kako bi smanjili utjecaj i pojavu eutrofikacije i sanirali štetu koja je već nastala njezinom pojavom. Potreba za očuvanjem i obnavljanjem vodnih resursa za buduće generacije je jasna, i to je jedan od glavnih izazova s kojima se društvo trenutno suočava, iako Carpenter i Bennett (2011) tvrde da su granice N i P prešle svoje dopuštene razine koje će biti teško vratiti na početne, prihvatljive koncentracije.

2.1.4. Utjecaj fosfora na ljudsko zdravlje

Fosfor je neophodan za sve žive organizme jer je ključan element u brojnim metaboličkim procesima. U obliku fosfata nezamjenjivi je dio molekule adenozin trifosfata (ATP-a), gdje njezinom hidrolizom tvori adenozin difosfat (ADP) koja je osnova većine reakcija za prijenos, proizvodnju i konverziju energije u svim živim stanicama. (Ibanez i sur., 2007) S druge strane, pojedini spojevi fosfora mogu biti izrazito toksične za ljudski organizam i opasni po život. U prvom redu je to bijeli fosfor koji može izazvati smrtne posljedice sa samo 0,1 g, dok u dodiru s kožom stvara opekline i rane (Plavšić i Žuntar, 2006). Kao strukturno stabilniji oblik bijelog fosfora javlja se crveni fosfor koji upravo zbog svoje strukture pokazuje manju reaktivnost. Čisti crveni fosfor nije otrovan, a s drugim elementima reagira tek pri visokim temperaturama. Tako se primjerice može očekivati pretvorba bijeloga u crveni pri temperaturi od 260 °C pri čemu dolazi do oslobađanja energije ili prilikom korištenja nekih od katalizatora, u prvom redu joda, koji katalizira ovu pretvorbu i pri nižim temperaturama (Kazlagić i sur., 2018). Čestim korištenjem namirnica koje sadrže fosfor može se javiti hiperfosfatemija ili povišeni udio anorganskog fosfata u krvi, odnosno pojava vezanja fosfata s kalcijem u probavnom traktu i njegovo izlučivanje i smanjenje resorpcije. Sve češćim korištenjem pesticida u poljoprivrednoj industriji, spojevi fosfora ulaze u i u prehrambeni lanac te tako završavaju u tkivima i jetri životinja te uljima biljaka koje čovjek korištenjem unosi u organizam. Uz navedeni put, pesticide čovjek u svoj organizam može unijeti i inhalacijom. Česta klinička slika koja se javlja nakon unosa pesticida u organizam su problemi s disanjem i probavom te oštećenja jetre, mučnine, vrtoglavice i povišeni krvni tlak (Sofilić, 2015).

2.2. OTPADNE VODE

Posljednjih desetljeća veliki naglasak stavlja se na važnost očuvanja okoliša, kako na regionalnoj, tako i na međunarodnoj razini. Sve veće količine organskih spojeva u prirodnim vodama rezultat su razvoja kemijskih tehnologija i industrija. Nagli rast stanovništva, širenje urbanih područja i industrijalizacija povećali su negativne utjecaje na vodne resurse, posebno u regijama u kojima su vodni resursi još uvijek ograničeni. Također, rast

stanovništva povećava i količinu otpadnih voda, što dovodi do pitanja neophodnog razvoja učinkovitih i pristupačnih tehnologija za njezino pročišćavanje (Segneau i sur., 2013). Kako je voda osnovni uvjet za život svih bića, važno je brinuti se o njenom kemijskom sastavu i karakteristikama, a ukoliko dođe do promjene u kemijskom, biološkom ili bakteriološkom sastavu i karakteristikama vode uslijed čovjekovog utjecaja, tada voda postaje zagađena, odnosno definirana se kao otpadna voda te se, kao takva, ne može koristiti niti za piće niti u poljoprivredi za navodnjavanje.

2.2.1. Vrste i značajke otpadnih voda

Otpadne vode dijelimo s obzirom na podrijetlo pojave štetnih tvari u vodi, pri čemu dolazi do fizikalnih, mikrobioloških i kemijskih promjena u sastavu vode. Otpadne vode se dijele u tri osnovne kategorije, a to su:

- sanitarne otpadne vode
- industrijske otpadne vode
- oborinske otpadne vode

2.2.1.1. Sanitarne otpadne vode

Sanitarne otpadne vode nastaju pri upotrebi sanitarnih čvorova u prvom redu u kućanstvima, a potom i u drugim uslužnim objektima (kina, uredi, hoteli itd.) Osim tijekom obavljanja fizioloških potreba, sanitarne vode nastaju i tijekom pripreme hrane, pranja rublja te održavanja higijene stoga joj je jedna od karakteristika i povećana prosječna temperatura u usporedbi s vodovodnom vodom. Prosječno, sanitarne otpadne vode čine oko 10 % ukupnih količina otpadnih voda, a sastav im je karakteriziran visokim udjelima organskih tvari stoga se koriste mikroorganizmi razlagači u svrhu njihovog uklanjanja iz otpadnih voda. Uobičajena koncentracija ukupnog fosfora u ovakvim vodama je 12 mg/L, dok organskog iznosi 2 mg/L, a anorganskog 10 mg/L (Tušar, 2004).

2.2.1.2. Industrijske otpadne vode

Zbog različitih procesa unutar prerade i ovisno o vrsti industrije, industrijske otpadne vode se dijele na dvije glavne vrste:

- biološki razgradive - u kojima su prisutni biološki lako razgradivi sastojci te se one kao takve mogu odvoditi zajedničkom kanalizacijom s gradskim otpadnim vodama. Industrije iz kojih potječe ovaj tip otpadne vode su prehrambena, fermentativna, itd.
- biološki nerazgradive- u kojima su prisutni biološko teško razgradljivi sastojci, takve vode nije dopušteno miješati s gradskom otpadnom vodom, nego ih je prije miješanja nužno povrgnuti određenim postupcima pročišćavanja. Industrije koje karakterizira ovaj tip otpadnih voda su kemijska i farmaceutska industrija te neke prehrambene industrije kao što je proizvodnja kvasca, celuloze i papira (Tušar, 2009).

Zbog različitosti svake industrije, pročišćavanju industrijskim otpadnim vodama nužno je pristupiti individualno zbog različitih temeljnih sastojaka koje se mogu u njoj pronaći. Najopasniji po okoliš čine definitivno otrovni i teško razgradljivi sastojci, u prvom redu kiseline, lužine, kovine, masti te različiti sintetički spojevi.

2.2.1.3. Oborinske otpadne vode

Oborinske otpadne vode nastaju tijekom padalina ili topljenja snijega. U svome sastavu, ukoliko potječu s industrijskog područja mogu sadržavati značajne količine teških metala, dok u ostalim slučajevima prenose na površinu Zemlje sve sastojke antropološkog porijekla ispuštene u atmosferu, a s kojima reagiraju i otapaju ih tijekom kruženja kroz atmosferu. Tijekom tih procesa često nastaju i tzv. kisele kiše. Zbog svega navedenog, naglasak valja staviti i na pročišćavanje ovoga tipa voda, iako u praksi često to i nije slučaj jer se smatraju uvjetno čistim vodama.

2.2.2. Nepovoljni utjecaj ispuštanja nepročišćenih otpadnih voda

Posebna opasnost za ljudsko zdravlje, a i za cjelokupni biljni i životinjski svijet javlja se kada velike količine nepročišćene otpadne vode dospiju u okoliš. Štetne posljedice koje ispuštanje

nitrata i fosfata izaziva su pretjerani rast planktonskih algi, pojava poznata pod nazivom "cvjetanje vode" prethodno opisanom u **Poglavlju 2.1.3.** Približno 65 % fosfora dopijeva u vode putem fekalija, a 35 % iz deterdženata koje se koriste u kućanstvima (Kuveždić, 2016). Jedan od glavnih problema prisutnosti spojeva fosfora u vodama je pojava eutrofikacije, gdje se, zbog narušavanja homeostaze vodenog okoliša, zbog kontinuiranog onečišćenja hranjivim tvarima dušika i fosfora, javlja nagli rast cijanobakterija i algi. Ovaj problem uzrokovan eutrofikacijom dovodi, osim do estetskog problema i do prestanka otapanja kisika u vodi jer se zbog proizvodnje fitoplanktona ograničava njegovo otapanje i prodiranje svjetlosti što dovodi do uginuća bakterija i životinja vodenog svijeta (Conley, 2000). Također, očigledno je da konzumacija takve eutrofne vode predstavlja ozbiljnu zdravstvenu opasnost jer cijanobakterije ispuštaju toksične metabolite, a njihov unos u organizam može završiti s ozbiljnim posljedicama, a u nekim slučajevima i letalno (Codd, 1995).

Načini unošenja štetnih tvari u vodu

Štetne tvari mogu dopijevati u vodu direktnim unosom u riječne tokove. Osim direktnog, štetne tvari u vodu mogu dospjeti i indirektnim putem kojim se voda zagađuje ispiranjem zemljišta pri čemu štetne tvari mogu dospjeti i u podzemne vode, a uslijed kruženja vode u prirodi završavaju i u rijekama, jezerima i morima. Onečišćenje voda ima i indirektno posljedice na čovjeka jer čovjek takvu vodu ne smije koristiti niti za piće niti za navodnjavanje. Kako bi se takva voda dovela u stanje mogućnosti ponovnog korištenja, nužno je provesti postupke pročišćavanja vode u koje je potrebno uložiti mnogo energije i financijskih sredstava (Kitanović i sur., 2013).

2.3. PROČIŠĆAVANJE OTPADNIH VODA

Pročišćavanje otpadnih voda postupak je uklanjanja štetnih i onečišćujućih tvari iz vode koja se ispuštaju iz kućanstava i industrije kao i putem oborinskih voda. Uklanjanje štetnih i onečišćujućih tvari obično uključuje mehaničke, biološke i kemijske postupke te njihove

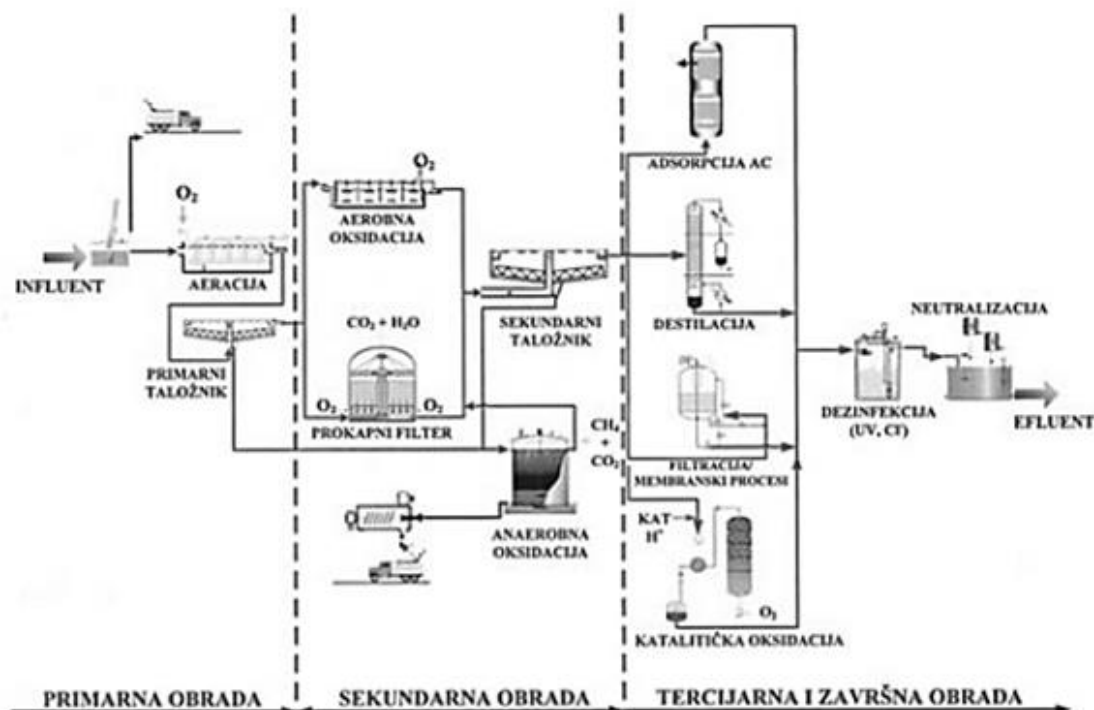
kombinacije koji se primjenjuju u cilju uklanjanja onečišćenja prije ispuštanja takve vode u prirodni recipijent. Najveći dio otpadnih voda (približno 50 %) pročišćava se samo mehaničkim postupcima, dok zabrinjava podatak da se više od četvrtine otpadnih voda ispušta u okoliš bez ikakve prethodne obrade. U pravilu, svaki novije izgrađeni industrijski pogon koji je priključen na sustav javne odvodnje ima uređaje za prethodno pročišćavanje, tada takva voda može, zajedno s komunalnom otjecati na komunalne uređaje gdje se dodatno obrađuje (Višić i sur., 2015).

2.3.1. Stupnjevi pročišćavanja otpadnih voda

U ovisnosti o sastavu i zahtijevanoj kakvoći pročišćene vode koja se ispušta u okoliš, provode se postupci pročišćavanja koje se dijele na fizikalne, kemijske i biološke. Navedeni postupci obuhvaćaju sljedeće faze pročišćavanja otpadne vode:

- prethodnog ili preliminarnog stupnja pročišćavanja
- primarnog ili mehaničkog stupnja pročišćavanja
- sekundarnog ili biološkog stupnja pročišćavanja
- tercijarnog stupnja pročišćavanja

Navedeni faze prikazani su shematski na **Slici 4**.



Slika 4: Shematski prikaz postupaka za obradu otpadnih voda (Višić i sur., 2015)

2.3.2. Prethodni ili preliminarni stupanj pročišćavanja otpadne vode

Najvažnija svrha prethodnog pročišćavanja otpadne vode je izdvajanje krupnih čestica i plutajućih tvari (papira, listića, plastike...) kako bi se zaštitila procesna oprema, crpke i drugi dijelovi uređaja korišteni u cijelom procesu pročišćavanja te kako bi se olakšalo odvijanje procesa koji slijede. U cilju postizanja navedenih ciljeva, provodi se proces rešetanja pomoću rešetki i sita. U praksi se koriste još i uređaji za drobljenje i mljevenje kako bi se izbjegao zastoj u radu crpki i drugih uređaja zbog prisutnosti čestica većih dimenzija. Također, na nekim mjestima, zbog velikog pritoka oborina, može se koristiti i postupak izjednačavanja kako ne bi došlo do promjene sastava otpadne vode, a samim time i dinamike njezinog pročišćavanja (Tedeschi, 1997).

Rešetke

S obzirom na brzinu dotoka otpadne vode na uređaj za pročišćavanje, koji minimalno iznosi 0,3 m/s, na ulazu vode u pogon se postavljaju rešetke kako bi se uklonili predmeti i otpadci koji dolaze kanalizacijom te kako isti, u konačnici ne bi stvorili opasnost od začepljenja i

nagomilavanja na uređajima. S obzirom na veličinu uređaja i niz drugih procesnih uvjeta, izabire se širina i razmak šipki rešetke. Obično se na uređajima koji količinski pročišćavaju manju količinu otpadne vode izabiru fine ili uske rešetke, čiji je razmak šipki od 3 do 10 mm, dok se na velikim uređajima za pročišćavanje izabire grube ili široke rešetke s razmakom štapova od 25 mm do 100 mm. Najčešći tipovi uređaja rešetke koji se primjenjuje na uređajima za pročišćavanje otpadnih voda su ravna i rotacijska rešetka (Tušar, 2004).

Sita

Plutajuće tvari i čestice manje veličine se uklanjaju pomoći sita. Ovisno o vrsti i otvorima na situ, ona mogu biti makrosita i mikrosita s veličinom otvora od 0,3 mm do 3,0 mm. Tijekom procesa pročišćavanja otpadne vode, sita se čiste pomoću mlaza vruće vode ili zrakom. Ovim postupkom moguće je ukloniti od 10 do 80 % suspendirane tvari koja je u ovisnosti o izboru i konstrukciji sita. Najčešće korištena sita na uređajima za pročišćavanje otpadnih voda su tlačno i spiralno sito (Tušar, 2009).

2.3.3. Primarni stupanj pročišćavanja otpadne vode

Nakon prethodnog stupnja, slijedi fizikalni postupak i primarni stupanj pročišćavanja otpadne vode kojim se iz vode izdvajaju zrnate, plivajuće i suspendirane čestice kako bi se izbjegla njihova sedimentacija u biološkim reaktorima, a što se postiže pomoću taloženja. Udio čestica koje se izdvoje ovih načinom iznosi 50 -70 %. (Kuveždić, 2016). Primarni stupanj pročišćavanja otpadne vode sastoji se od sustava u koji se ubraja pjeskolov, mastolov i primarni taložnik.

2.3.3.1. Pjeskolovi

U pjeskolovima, koji se smještaju odmah iza rešetki, odstranjuju se zrnate čestice, poput pijeska i šljunka, a koje nisu biorazgradive i imaju veliku brzinu taloženja. Primjenjuju se pjeskovi više vrsta, od kojih su najpoznatiji: pjeskolov s horizontalnim tokom, pjeskolov s kružnim tokom i aerirani pjeskolov.

2.3.3.2. Mastolovi

Plivajuće čestice i one raspršene u vodi kojima je gustoća manja od gustoće vode, kao što su masti i ulja, iz otpadne vode se odvajaju u sustavima mastolova (flotatora) u kojem dolazi do njihovog isplivavanja. Stoga, prema navedenog procesu, mastolovi se mogu podijeliti na:

- mastolovi prirodnog isplivavanja
- jednokomorne, dvokomorne ili višekomorne mastolove umjetnog isplivavanja
- aerirani mastolovi
- kombinacija pjeskolova i mastolova

Također, i isplivavanje plivajućih čestica i suspendiranih čestica istih svojstava se može ubrzati unosom stlačenog zraka s dna spremnika gdje se one izdvajaju na površini u vidu sloja smjese zrak/čestice. Voda se u mastolovima zadržava od tri do pet minuta, dok je brzina protjecanja oko 0,015 m/s. (Tušar, 2009.)

2.3.3.3. Primarni taložnik

Primarni taložnik je dio sustava primarne obrade otpadnih voda u kojem se izdvajaju suspendirane čestice, a primjenjuje se u tehnološkim linijama. Najčešće se izrađuju od betona, a dijele se s obzirom na oblik na četiri glavne skupine i to:

- pravokutne taložnike
- kružne taložnike
- ljevkaste taložnike
- dvokatne taložnike

Vrijeme zadržavanja otpadne vode u primarnom taložniku iznosi od 1 do 2 sata. Primarni mulj koje je dobiven taloženjem potrebno je ukloniti i daljnje obraditi ili odložiti. U tu svrhu u bazenima se postavljaju tzv. zgrtači mulja. Taloženje taloživih čestica može se ubrzati flokulacijskim ili koagulacijskim postupkom, a neka od koagulacijskih sredstava su:

- aluminijev sulfat ($\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 14\text{H}_2\text{O}$)
- željezov sulfat ($\text{Fe}(\text{SO}_4)_3, \text{FeSO}_4$)
- željezov klorid (FeCl_3)

- vapno (Ca(OH)_2) (Velić, 2020.)

2.3.4. Sekundarni stupanj pročišćavanja otpadne vode

Nakon prethodnog i primarnog stupnja obrade, slijedi biološka obrada u kojoj se koloidne ili otopljene organske i anorganske tvari podvrgavaju biološkoj razgradnji pomoću mikroorganizama kojima navedene tvari služe kao hrana te se njihovim rastom i razmnožavanjem navedene tvari prevode u biomasu ili plinove. Spomenuta biomasa naziva se aktivni mulj, a mikrobna zajednica koja ju čini su: bakterije, alge, gljive, protozoe i metazoe, povezana je u nakupine koje nazivamo pahuljice ili flokule. Ovaj stupanj oponaša procese u prirodi te se u nekim literaturama naziva i kao proces samopročišćavanja. Samo neke od prednosti biološkog postupka obrade nad konvencionalnim su te što se ne koriste kemijske tvari koje otežavaju postupke odlaganja i zbrinjavanja, a sam postotak uklonjenih nečistoća je visok i iznosi 98 % (Tušar, 2009). Samim mikroorganizmima potrebno je osigurati optimalne uvjete za njihov rast i razvoj, kao što su pH, temperatura, hranjive tvari i kisik. S obzirom na potrebu za kisikom mikroorganizmi se razvrstavaju u sljedeće skupine:

- obvezatni aerobi- potreban im je kisik za biokemijsku aktivnost
- fakultativni anaerobi- mogu živjeti i bez prisustva kisika i brzo se prilagođavaju uvjetima i koncentraciji otopljenog kisika
- anaerobi- ne upotrebljavaju kisik te imaju različiti odnos prema njemu
- striktni ili obvezatni anaerobi- ne upotrebljavaju kisik za svoju biokemijsku aktivnost jer on djeluje na njih toksično

2.3.4.1. Aerobni procesi

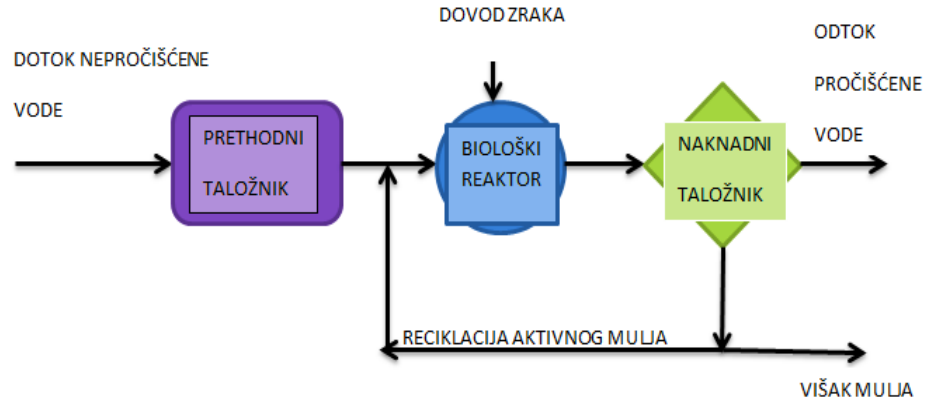
Prilikom obrade otpadnih voda, najzastupljenija je razgradnja organskih tvari pomoću aktivnog mulja aerobnim procesom, odnosno uz prisustvo kisika u kojemu odabrani mikroorganizmi prilikom razgradnje organske tvari oslobađaju energiju, a kao produkt nastaje sintetizirana biomasa. Sam proces je u ovisnosti o početnoj koncentraciji supstrata, koncentraciji mikroorganizama, vremenu u kojem su u kontaktu supstrat i mikroorganizmi te količina kisika koji je na raspolaganju. Kao što je već spomenuto, kako aerobni biološki proces oponaša proces pročišćavanja voda u prirodi koji se odvija u okolišu, isti se najčešće i primjenjuje u lagunama i stabilizacijskim barama. Na uređajima za pročišćavanje otpadnih

voda najčešće se koristiti biološki postupak s aktivnim muljem jer je pokazao najveći učinak pročišćavanja otpadnih voda (Višić i sur., 2015; Tušar, 2009).

Proces pročišćavanja otpadnih voda tehnologijom aktivnog mulja

Ovaj proces prvi puta je korišten 1914. godine u Engleskoj gdje se primjenjivao u obradi otpadne vode iz kućanstva. U današnje vrijeme najčešći je oblik aerobnog biološkog postupka pročišćavanja zbog svoje ekonomičnosti, učinkovitosti i jednostavnosti vođenja procesa te jer oponaša proces samopročišćavanja voda u prirodi. Aktivni se mulj definira kao nakupine pahuljica ili flokula sastavljene od različitih skupina organizama (bakterija, gljiva, algi, protozoa i metazoa) koji su povezani na temelju različitog naboja sa suspendiranim česticama. Sam proces prikazan je na **Slici 5**, a odvija se na sljedeći način:

- ulazak otpadne vode u biološki reaktor uz dovod zraka i miješanje zajedno sa suspendiranim mikroorganizmima kako bi se spriječilo taloženje i povećala dodirna površina adsorpcijom
- tako nastala smjesa stanica odvodi se u naknadni taložnik
- u naknadnom taložniku dio istaloženog mulja recirkulira ponovno u proces kao povratni mulj pri tome povećavajući koncentraciju mikroorganizama u samom procesu
- višak aktivnog mulja izvodi se iz procesa, obrađuje i odlaže



Slika 5: Jednostavna shema obrade otpadne vode aktivnim muljem (Velić, 2020.)

2.3.4.2. Anaerobni procesi pročišćavanja otpadne vode

Anaerobni procesi obrade otpadne vode provode se primjenom anaerobnim mikroorganizmima kojima nije potreban kisik za život. Primjenjuju se pri obradi organski visoko opterećene otpadne vode te za denitrifikacijske procese. Tehnološkim rječnikom, navedeni procesi se nazivaju i procesi truljenja u kojem nastaje bioplin (smjesa CH_4 i CO_2), a odvijaju se u tri faze:

- I. faza - hidroliza u kojoj se razgrađuju nerazgrađeni sastojci složene kemijske strukture (proteini, ugljikohidrati, masti)
- II. faza - kiselinska fermentacija u kojoj se razgrađeni spojevi pretvaraju u alkohole, aldehide, organske kiseline
- III. faza - metanska fermentacija gdje se pomoću bakterija metanskog vrenja stvara metan i CO_2 (Tušar, 2009)

Nakon primjene navedene tehnologije pročišćavanja zaostaje mulj koji sadrži velike količine vode. Navedena voda prisutna u mulju i dalje sadrži visoke koncentracije hranjivih sastojaka, odnosno spojeve dušika i fosfora jer ih se u malim količinama utroši tijekom rasta anaerobnih bakterija. Stoga je vodu izdvojenu iz ostatnog mulja potrebno odvoditi na početak procesa pročišćavanja otpadne vode. Ako se odabere ovakva vrsta obrade otpadne vode, nužna je primjena i prethodnog i naknadnog taložnika (Tušar, 2009).

2.3.5. Tercijarni stupanj pročišćavanja otpadne vode

Tercijarni stupanj pročišćavanja otpadne vode primjenjuje se kao dodatni tretman nakon primarnog i sekundarnog pročišćavanja otpadnih voda u cilju postizanja kvalitete vode koja udovoljava strožim zakonskim propisima prilikom ispusta u prirodne vodne sustave, a u svrhu smanjivanja organskog opterećenja, uklanjanja metala i toksičnih tvari te suspendiranih i hranjivih tvari kao što su dušik i fosfor. Kako stoji u Pravilniku o graničnim vrijednostima emisija otpadnih voda (NN 26/2020) Ministarstva zaštite okoliša i energetike, treći stupanj pročišćavanja definiran je kao 'obrada komunalnih otpadnih voda postupkom kojim se, uz drugi stupanj pročišćavanja još dodatno uklanja fosfor za 80 % i/ili dušik za 70 – 80 %'. U većini slučajeva, tercijarni stupanj pročišćavanja otpadne vode uključuje fizikalno-kemijske postupke kao što su membranska filtracija, adsorpcija organskog ugljika na aktivnom ugljenu, reverzna osmoza, ionska izmjena te dezinfekcija i deklorinacija (Gerba i Pepper, 2019).

Dezinfekcija otpadne vode

Tijekom primarne, sekundarne pa čak i tercijarne obrade otpadnih voda, nemoguće je ukloniti sve onečišćujuće tvari i mikroorganizme. Stoga se provodi nekoliko dodatnih tretmana i metoda obrade otpadnih voda koji se mogu primijeniti za postizanje veće kvalitete. Dezinfekcija je jedna od tih postupaka, a primjenjuje se za uništavanje patogenih mikroorganizama. Uz dezinfekciju vode, uklanjanje mikroorganizama iz otpadne vode može se provesti i primijenim sterilizacije vode. Dezinfekcija otpadnih voda može se provoditi fizikalnim metodama (toplinom, UV svjetlom), kemijskim metodama (upotrebom klora, ozona, joda), zračenjima (gama zrakama, elektronskim zračenjem) te membranskom tehnologijom. Dugi niz godina, kao primarna metoda dezinfekcije otpadnih voda primjenjivalo se kloriranje otpadne vode jer se postizala visoka učinkovitost uklanjanja patogena, no nakon što je znanstvenim istraživanjima utvrđena toksičnost efluenta dezinficiranog klorom po ribe i biljke. Također prilikom primjene klora postoji mogućnost od eksplozije prilikom skladištenja, a i sam klor djeluje opasno na ljudski organizam. Dezinfekcija klorom je sve više u praksi zamijenjena s dezinfekcijom vode UV lampama i ozonom koje pokazuju dobre karakteristike i prihvatljivu isplativost (Muralikrishna i sur., 2017).

2.4. UKLANJANJE FOSFORA IZ OTPADNIH VODA

Da bi se izbjegao negativan utjecaj na ekosustav kakav stvara eutrofikacija nužno je prije ispuštanja u okoliš iz otpadnih voda ukloniti u što većoj mjeri spojeve fosfora. Prosječno u praksi, nakon primjene I. i II. stupnja pročišćavanja otpadne vode, postotak uklonjenog fosfora iznosi 20 %, dok na ispustu najčešće zaostaje količina od 6 do 15 mg P/l. Kako stoji u Pravilniku o graničnim vrijednostima emisije otpadnih voda (NN 26/2020), granične vrijednosti za ukupni fosfor prilikom ispuštanja pročišćene otpadne vode u prijemnik osjetljivog područja iznosi 2 mg P/l za područje od 10 000 do 100 000 ekvivalent stanovnika te 1 mg P/l za područje veće od 100 000 ekvivalent stanovnika. Najmanji udio smanjenja opterećenja fosfora u otpadnim vodama treba iznositi 80 %. Spojevi fosfora se iz otpadne vode najčešće uklanjaju primjenom jednog od tri načina uklanjanja fosfora iz otpadnih voda, a to su fizikalne metode, biološke metode koje su u praksi pokazale visoku učinkovitost te kemijske metode primjenom kemijske precipitacije (Chripim i sur., 2019).

2.4.1. Biološko uklanjanje fosfora

Proces biološkog uklanjanja obuhvaća uklanjanje fosfora iz otpadne vode pravilnom upotrebom mikroorganizama pod različitim okolišnim uvjetima. Biološko uklanjanje češće se koristi u odnosu na kemijsko zbog svoje jednostavnosti i učinkovitosti pri čemu se proces oslanja na sposobnost pojedinih vrsta mikroorganizama da adsorbiraju i povećaju unos fosfata u obliku polifosfata u svoju biomasu. Stoga se tehnologija koja je nastala na navedenim temeljima naziva napredno biološko uklanjanje fosfora (*eng. EBPR*). I naposljetku, uklanjanje spojeva fosfora iz otpadnih voda moguće je postići i biljnim uređajima za pročišćavanje, naročito kod manjih industrijskih pogona, farmi i manjih industrija gdje se drugi načini pročišćavanja nisu pokazali isplativima.

2.4.1.1. Napredno biološko uklanjanje fosfora

Napredno biološko uklanjanje fosfora podrazumijeva primjenu tehnologije koja se koristi širom svijeta pri obradi otpadnih voda kojom se aktivni mulj obogaćuje mikroorganizmima tzv. polifosfat akumulirajućim organizmima (PAOs). Tijekom cijelog trajanja procesa obrade otpadne vode dolazi do izmjene aerobnih i anaerobnih uvjeta. Tijekom trajanja anaerobnog

procesa PAOs koriste lako razgradive organske tvari i nakupljaju ih u metabolizam u obliku poli- β -hidroksialkanoata (PHA), pri čemu za njihovo nakupljanje troše energiju iz glikogena i polifosfata u obliku ADP-a i ATP-a gdje dolazi do njihove hidrolize. Kada je sav ATP potrošen, metaboliti se ispuštaju iz stanice u obliku otopljenog fosfata. Kasnije, u aerobnoj fazi u organizmu nakupljeni PHA koriste kao izvor ugljika i energije za svoj rast i razvoj. Dobivena energije se koristi za adsorpciju većih količina fosfata iz vode u odnosu na prethodno otpuštanje u anerobnoj fazi te dolazi do nakupljanja polifosfata unutar stanica koji se izdvajaju u mulj. Jedan dio mulja obogaćen fosfatima odlazi kao višak aktivnog mulja i tako biva uklonjen iz vode, dok se drugi dio reciklacijom vraća na početak procesa. Ovim putem PAOs imaju sposobnost prosječnog uklanjanja 0,38 mg fosfata po mg ukupno organski suspendiranih tvari (Wentzel i sur, 2008).

2.4.2. Kemijsko uklanjanje fosfora

Kemijski postupak uklanjanja fosfora uključuje dodavanje metalnih soli koji reagiraju s otopljenim fosfatima i na taj način stvaraju metalni fosfatni talog (Tutić i sur., 2021.).

Najčešće korištene soli su:

- soli željeza
- soli aluminija
- soli kalcija

Potrebna doza metalnih soli se procjenjuje na temelju koncentracije otopljenog fosfora u ulaznoj otpadnoj vodi. Kod početnih koncentracija fosfata u otpadnoj vodi iznad 2 mg/L, dovoljna je doza od 1,0 mola soli aluminija ili željeza po molu fosfora. Međutim, za niže početne koncentracije fosfora (u rasponu od 0,3 - 1,0 mg/L), primjenjuju se doze soli u rasponu od 1,2 do 4,0 mola soli aluminija ili željeza po molu fosfora.

Vrijednost pH je također važan čimbenik za učinkovito uklanjanje fosfora jer značajno utječe na topljivost taloga. Uklanjanje fosfora kemijskim postupcima je najučinkovitije u rasponu pH 5 do 7, za soli aluminija i 6,5 do 7,5 za soli željeza, jer se tada njihovi talozi neće lako otopiti i, na taj način, ponovno vratiti fosfor u otopinu (Minnesota Pollution Control Agency, 2006). Nastale taloge najčešće se iz otpadne vode izdvaja taloženjem ili flotacijom.

Učinkovitost uklanjanja fosfora kemijskim putem ovisi o dva čimbenika:

- kemijskoj ravnoteži koncentracije fosfora prisutnog u otpadnoj vodi koja sadrži fosfor i soli koja se dodaje te
- postupcima pročišćavanja koji se događaju prije i nakon kemijskog uklanjanja, a koji izravno utječu na učinkovitost provedbe.

Nedostatak kemijske metode izdvajanja fosfora iz otpadnih voda je nastanak većih količina otpadnog mulja s visokim sadržajem metala, stoga je njegova ponovna uporaba ograničena, a moguća je pojava i sekundarnog onečišćenja. Nakon provedbe obrade vode potrebno je provesti i postupak neutralizacije što dodatno povećava već značajno visoke procesne i operativne troškove (Muisa i sur., 2020; Tutić i sur., 2021).

2.5. ODREĐIVANJE KVALITATIVNIH I KVANTITATIVNIH ZNAČAJAKA OTPADNE VODE

Tijekom posljednjih godina porasla je svijest i briga za okoliš, a usporedno s time, postrožene su i zakonske odredbe koje reguliraju kvalitetu ispuštenih pročišćenih otpadnih voda u prijemnike s obzirom na stupanj pročišćavanja koji se koristio tijekom procesa. Uzimajući u obzir osjetljivost područja u kojem se nalazi prijemnik razlikuju se:

- vrlo osjetljiva područja – područja u kojima nije dopušteno ispuštati otpadnu vodu, bez obzira kojim se ona stupnjem pročišćenja tretirala
- osjetljiva područja – područja u kojima je dopušteno ispuštanje pročišćene otpadne vode samo ako je ona pročišćena trećim stupnjem pročišćavanja
- manje osjetljiva područja - područja u kojima je dopušteno, uz odgovarajući stupanj pročišćavanja, ispuštanje otpadne vode (Tušar, 2004).

2.5.1. Uzorkovanje otpadne vode

Prilikom planiranja izgradnje uređaja za pročišćavanje ili samog rješenja oblika odvodnje koji će se koristiti, nužno je ispitati osobine i karakteristike sastava otpadne vode. Otpadna voda za svako naselje ima specifičan sastav koji je uvjetovan nizom različitih čimbenika, stoga je uzorkovanje glavni i prvi zadatak prilikom ispitivanja kvalitete vode. Važno je uzeti reprezentativan uzorak koji će, prilikom ispitivanja, prikazati pravu sliku sastava i kvalitete

otpadne vode. Prilikom uzorkovanja valja voditi brigu o samim pokazateljima koji se mogu promijeniti tijekom vremena, odnosno, do dolaska u laboratorij, stoga se o svakom uzorku vodi evidencija u kojoj se upisuje:

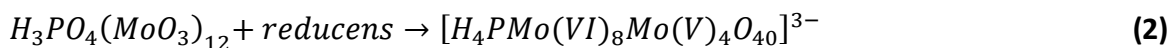
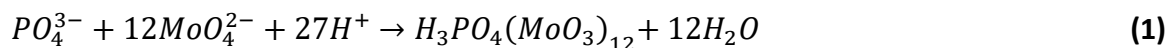
- vrsta i svrha zahtijevane analize
- vrsta vode
- oznaka mjesta uzimanja uzorka
- datum, dan i sat uzorkovanja
- oznaka uzorka
- temperatura zraka, atmosferski tlak i vrijeme za vrijeme uzorkovanja
- način uzorkovanja i uvjeti
- boja, miris i izgled vode
- način konzerviranja uzorka
- količina uzorka
- ime i potpis osobe koja je obavila uzorkovanje (Tušar, 2009).

Najjednostavniji i najčešći pribor korišten za uzorkovanje otpadne vode je posuda koja je pričvršćena na dugački štap kojim se može dosegnuti željeno mjesto uzorkovanja. Osim nje, koriste se još i Fridingerov uzorkivač na ispiranje i Mayerova boca za uzorkovanje, dok se u novije vrijeme koriste automatski uzorkivači (Tušar, 2009).

2.5.2. Spektrofotometrijska metoda određivanja koncentracije fosfata u otpadnim vodama

Spektrofotometrija je nedvojbeno najčešće korištena metoda za određivanje koncentracije fosfata u otpadnim vodama. Iako se u novije vrijeme pažnja pridodaje i kolorimetrijskim sensorima na bazi nanomaterijala, reakcija stvaranja plavog fosfomolibden kompleksa je i nadalje najčešće korištena analitička metoda (Pinyorospatum i sur., 2019). Metoda se bazira na kemijskoj reakciji ortofosfata s molibden-sumpornom kiselinom u kojoj nastaje kompleks 12-fosfomolibdensumporna kiselina, a koja se naknadno reducira u

fosfomolibdenski kompleks plave boje, kao što je prikazano jednadžbama (1) i (2) (Nagul i sur., 2015).



Do danas je objavljeno nekoliko modifikacija ove metode gdje se obično upotrebljavaju različiti reducensi i viša koncentracija kiseline s ciljem poboljšanja selektivnosti, a metode koje se danas najčešće koriste za šaržne i automatizirane analize određivanja fosfora temelje se na istraživanju Murphya i Rileya koji koriste askorbinsku kiselinu kao reducens. Upotreba askorbinske kiseline kao reducensa za apsorbanciju na 880 nm i kivetom veličine 5 cm može detektirati fosfate u koncentracijama od 0,01 mg/L. Prilikom provedbe spektrofotometrijske metode važno je razlikovati stručne pojmove koji se često spominjaju u literaturi, a vezani za vrste određivanog fosfora. Frakcije fosfora koji reagiraju s molibdenskom kiselinom, bez prethodne hidrolize ili digestije, nazivaju se molibden reaktivni fosfor. Prethodno filtrirane uzorke (obično filtrirane na porama membrana veličine 0,45 μm) definiramo kao topljivi reaktivni fosfor koji uglavnom uključuje i ortofosfate te mali dio kondenziranog anorganskog fosfata, zajedno s koloidnim frakcijama u filtratu (Jarvie i sur., 2002.; Rittmann i sur., 2011). Kondenzirani fosfat ne stvara reakcijom molibdenfosfate te je potrebno prethodno podvrgavanje reaktivne smjese digestiji.

2.6. ADSORPCIJA

Proces adsorpcije se definira kao promjena u koncentracijama nekih od komponenata na graničnoj površini heterogenog sustava, gdje tekuća ili plinovita faza dolaze u kontakt s čvrstom površinom i tada, posljedično, komponente adsorbanta migriraju na površinu ili u unutrašnjost adsorbensa (Ergović Ravančić, 2014).

2.6.1. Mehanizam adsorpcije

Mehanizam adsorpcije važan je za razumijevanje i kontroliranje cjelokupnog procesa. Slijedom toga, učinkovitost adsorpcije možemo kontrolirati čimbenicima kao što je početna koncentracija fosfata, temperatura, vrijeme reakcije, količina adsorbensa i pH vrijednost.

Navedeni čimbenici izravno utječu jedan na drugi te, na taj način, i na samu provedbu i učinkovitost procesa. Stoga je nužno na pravilan način optimirati samu reakciju kako bi dobili što veću učinkovitost uklanjanja nepoželjne onečišćujuće tvari što, u konačnici, dovodi i do ekonomske isplativosti procesa (Ergović Ravančić, 2014).

Tijekom primjene materijala s poroznom strukturom, proces adsorpcije se odvija kroz sljedeće četiri faze (Habuda-Stanić, 2011):

1. faza - difuzija ili turbulentno miješanje - adsorbant dolazi do graničnog sloja koji je okružen adsorbensom
2. faza - u ovisnosti o duljini, debljini i površini graničnog sloja ovisi brzina difuzije i prolaska adsorbanta kroz granični sloj do površine adsorbensa
3. faza - nakon prolaska kroz granični sloj, adsorbant je slobodan doći do adsorpcijski aktivnih mjesta kroz pore
4. faza – vezanje tvari na površini na slobodna adsorpcijska mjesta.

2.6.2. Prirodni materijali kao adsorbensi

Znanstvena istraživanja ukazuju kako je koncentracija fosfata iznad 0,02 mg/L u površinskoj vodi dovoljna da se stimulira rast algi i potakne njihovo cvjetanje (Li i sur., 2016). Stoga je uklanjanje fosfata iz otpadnih voda prije ispuštanja u ekosustav jedan od važnijih koraka u zaštiti vodenog okoliša. Trenutno su usvojene mnoge tehnologije uklanjanja, poput prethodno opisanog naprednog biološkog uklanjanja fosfora, kemijskog taloženja, izmjene iona, membranske tehnologije i adsorpcije (Yang i sur., 2016; Xu i sur., 2019).

Među nabrojanim metodama, adsorpcija se smatra najperspektivnijom metodom zbog velike učinkovitosti uklanjanja fosfata pri njihovim niskim koncentracijama u otpadnim vodama, visoke selektivnosti adsorpcije, niske cijene, jednostavnog i stabilnog rada (Li i sur., 2016). Tijekom godina, razvijeni su različiti adsorpcijski materijali koji se široko koriste za uklanjanje fosfata iz otpadnih voda, poput poroznih materijala na osnovi modificiranog silicija, biougljena i modificiranog biougljena te kompozitnih materijala poput kompleksa metalnih hidroksida/oksida te polimerni materijali.

Današnji ekološki trendovi u znanosti nalažu nužan razvoj i primjenu adsorbensa koji će biti jeftin, visoko učinkovit i jednostavni za pripremu i regeneraciju. Posljednjih godina sve veću pozornost privlači korištenje adsorbensa iz bioloških izvora, kao što su otpadni biološki materijali. Karakteriziraju ih brojne prednosti, a neke od najznačajnijih su: ekološka prihvatljivost, niska cijena, jednostavnost rada i rukovanje (Huang i sur., 2020).

Jedna od trenutno najzanimljivijih skupina baznih jeftinih materijala koji se sa ili bez dodatnih modifikacija istražuju za moguću primjenu u vidu adsorpcijskih materijala u preradi voda su nusproizvodi poljoprivredne i prehrambene industrije. Upravo jedan od tih nusproizvoda prehrambene industrije, ljuske sjemenke suncokreta, korištene su u ovom radu kao bazni materijal za pripravu adsorbensa čije se učinkovitost uklanjanja fosfora ispitana ovisno o vrijednostima najznačajnijih procesnih parametara obrade vode adsorpcijom.

3.EKSPERIMENTALNI DIO

3.1. ZADATAK

Zadatak ovog diplomskog rada bio je primjenom nusproizvoda prehrambene industrije, modificirane ljuske suncokreta, ispitati učinkovitost uklanjanja anorganskog oblika fosfora iz vode. Prije samog ispitivanja, ljuske suncokreta modificirane su kemijskim postupkom. Učinkovitost uklanjanja fosfata uz primjenu navedenog adsorpcijskog materijala pratila se u ovisnosti o sljedećim čimbenicima:

- početnoj masenoj koncentraciji fosfata
- pH vrijednosti modelnih otopina fosfata
- vremenu adsorpcije
- masi adsorbensa.

3.2. MATERIJALI I METODE

3.2.1. Priprema standardne otopine fosfora

Standardna otopina fosfatnog iona PO_4^{3-} koncentracije 1 g/L dobivena je otapanjem 4,3940 g KH_2PO_4 u 1 L demineralizirane vode. Standardna otopina dalje je razrjeđivana demineraliziranom vodom te su konačne masene koncentracije fosfata u standardnoj otopini, koje su se koristile u ovom radu, iznosile 5, 15, 25, 35, 45, 50 i 90 mg/L.

Pomoću otopina HCl-a (0,025, 0,05, 0,1 i 1 mol/L) i NaOH (0,025, 0,05, 0,1 i 1 mol/L) podešavana je početna pH vrijednost svim otopinama na pH 7,5.

3.2.2. Modifikacija uzoraka lignoceluloznog materijala

Kemijska modifikacija sirove ljuske suncokreta provedena je na sljedeći način: sirove ljuske suncokreta mljevene su na frakciju promjera čestica 315 μm . Potom je odvagano 2 g sirove ljuske suncokreta u trogrlu tikvicu koja je, potom, spojena na Liebigovo hladilo. Aparatura je postavljena na način koji prikazuje **Slika 4**. Potom je u tikvicu dodano 16 ml *N,N*-dimetilformamida p.a. (Gram Mol, Hrvatska) i 13 mL epiklorhidrina (Acros Organics, SAD).

Cjelokupni sadržaj tikvice uronjen je u vodenu kupelju i zagrijavan do 70 °C. Uz neprestano miješanje na magnetskoj miješalici, navedena temperatura smjese je održavana u vremenu od 45 min. Nakon 45 min dodano je 2,5 mL etilendiamina p.a. (Sigma Aldrich, SAD) te se cjelokupni sadržaj nastavio miješati još 45 min. Nakon isteka navedenog vremena dodano je još 13 mL trietilamina p.a. (Fisher Chemical, UK). Nakon dodavanja trietilamina, sadržaj u tikvici je nadalje miješan još 120 minuta na 70°C. Modificirana ljuska suncokreta, kao krajnji proizvod, isprana je s 1 L demineralizirane vode i sušena 24 h na 105 °C (Nujić, 2017). **Slika 5** prikazuje konačni proizvod, modificiranu ljusku suncokreta.



Slika 6: Aparatura korištena za kemijsku modifikaciju ljuske suncokreta



Slika 7: Modificirana ljuska suncokreta

3.3. ADSORPCIJA FOSFATA NA MODIFICIRANU LJUSKU SUNCOKRETA

Kako bi se povećala dodirna površina između u vodi prisutnih fosfata i površine adsorbensa, adsorpcija je provedena pomoću termostatske tresilice Polytest 20 (Bioblock Scientific). Postupak adsorpcije proveden je na sljedeći način: u Erleyenmeyerove tikvice dodana je određena masa ispitivanog adsorbensa koja se ispitivala te po 50 mL modelne otopine fosfata poznate koncentracije koja je bila određena s obzirom na ispitivanje. Pri određivanju utjecaja pH vrijednosti na adsorpciju fosfata, pH je podešen s otopinama HCl i NaOH te praćen pomoću laboratorijskog pH metra Seven Easy (Mettler Toledo, Švicarska). Erlenmayerove tikvice postavljene su u termostatsku tresilicu na temperaturama od 25°C, 35°C i 45°C. Nakon određenog vremena trešnje, pri 120 protresanja po minuti, uzorci su filtrirani pomoću filter papira otvora 0,45 µm.

3.4. DIGERIRANJE UZORAKA

Kako bi se svi, u otopini prisutni, oblici fosfata preveli u ortofosfatni oblik, čiju je koncentraciju moguće odrediti korištenom analitičkom metodom, u Erlemayerovu tikvicu od 200 mL dodan je filtrirani uzorak. Nakon toga je u uzorak je dodano 5 mL reagensa za digeriranje, stavljeni su lijevci i cjelokupni sadržaj je uparavan do pojave bijelih para SO_3 . Nakon pojave bijelih para, dodano je par kapi 30%-tnog vodikovog peroksida i 5 mL destilirane vode te je sve zajedno ponovno uparavano na rešou do pojave masnih kapljica. Nakon toga, tikvica je skinuta s grijača te je sadržaju u tikvici, nakon hlađenja, dodano nekoliko kapi destilirane vode kako bi se izbjegla kristalizacija.

U ohlađeni sadržaj tikvice dodano je 20 mL destilirane vode, 1 kap fenoftaleina i neutralizirano sa 10%-tnim NaOH do pojave slabocrvene boje. Nakon toga, cjelokupni sadržaj prebačen je u odmjerenu tikvicu i dopunjen do oznake s demineraliziranom vodom.

3.5. ODREĐIVANJE KONCENTRACIJE FOSFATA U VODI

Spektrofotometrijska metoda

U Erlenmayerove tikvice od 100 mL dodano je po 25 mL željenog ispitivanog uzorka i 25 mL uzorka za slijepu probu. Ispitivanje je provedeno u dvije paralele. Zatim je dodano po 3 mL smjese molibden- sumporne kiseline i 1 mL 2%-tne askorbinske kiseline. Askorbinska kiselina pripremljena je tako što se u tikvicu od 100 mL dodalo 2 g askorbinske kiseline te je odmjerna tikvica dopunjena do oznake s demineraliziranom vodom. Cjelokupni sadržaj je promiješan te je nakon 10 minuta očitavana apsorbancija nastale boje otopine na 720 nm u kivetama od 50 mm. Kivete od 10 mm su korištene samo u slučaju promatranja utjecaja vremena na adsorpciju fosfata zbog njihovih malih rezidualnih koncentracija. Ispitivanje se provodilo na UV/VIS spektrofotometru Lambda 20, Perkin Elmer. Ravnotežne masene koncentracije fosfata računaju se prema **jednadžbama (3) i (4)**:

$$c_e = \frac{A_{sr} - 0,0014}{2,1793}, \text{ za korištenu kivetu od 50 mm} \quad (3)$$

$$c_e = \frac{A_{sr}}{0,1028}, \text{ za korištenu kivetu od 10 mm.} \quad (4)$$

Pri čemu je: c_e - ravnotežna masena koncentracija fosfata (mg/L)

A_{sr} -srednja adsorbancija dviju paralela

Adsorpcijski kapacitet primijenjenog adsorbensa, q_e , računat je prema **jednadžbi 5**:

$$q_e = \frac{(c_o - c_e) * V}{m_{ads}} \quad (5)$$

Pri čemu je: q_e – ravnotežni adsorpcijski kapacitet (mg/g)

c_o – početna masena koncentracija fosfata (mg/L)

c_e – ravnotežna masena koncentracija fosfata (mg/L)

V – volumen modelne otopine fosfora (L)

m_{ads} – masa adsorbensa (g)

Učinkovitost postupka adsorpcije fosfora na adsorbens računa se prema **jednadžbi 6**:

$$R = \frac{c_o - c_e}{c_o} * 100\% \quad (6)$$

Pri čemu je : R- udio uklonjenog fosfora (%)

c_0 – početna masena koncentracija fosfora (mg/L)
 c_e – ravnotežna masena koncentracija fosfora (mg/L)

3.5.1. Utjecaj početne masene koncentracije fosfata na adsorpciju fosfata

Pri početnim koncentracijama od 2, 5, 10, 15, 25, 35 i 50 mg/L provedeno je ispitivanje učinkovitosti adsorpcije fosfata na priređeni adsorbens. Masa adsorbensa u ovom setu pokusa je bila jednaka pri svim ispitivanjima i iznosila je 0,1 g. Utjecaj početnih masenih koncentracija fosfata na učinkovitost adsorpcije ispitan je na temperaturama od 25°C, 35°C i 45°C tijekom 120 minuta uz 120 protresanja u minuti.

3.5.2. Utjecaj pH vrijednosti na adsorpciju fosfata

Uklanjanje fosfata adsorpcijom u ovisnosti o pH vrijednosti ispitan je pri sljedećim početnim pH vrijednostima. 2, 4, 6, 7 i 8. Masa adsorbensa iznosila je 0,1 g, a početna masena koncentracija fosfata bila je 23,89 mg/L. Utjecaj pH vrijednosti na adsorpciju fosfata provodio se na temperaturama od 25°C, 35°C i 45°C tijekom 120 minuta uz 120 protresanja u minuti.

3.5.3. Utjecaj vremena na adsorpciju fosfata

Ispitivanje adsorpcije fosfata u ovisnosti o vremenu adsorpcije provedeno je na sljedećim vremenskim intervalima: 5, 15, 30 i 60 min. Masa adsorbensa bila je stalna i iznosila je 0,1 g, dok je početna masena koncentracija fosfata bila 27,17 mg/L. Ispitivanje adsorpcije fosfata u ovisnosti o vremenu adsorpcije provedeno je na temperaturama od 25°C, 35°C i 45°C.

3.5.4. Utjecaj mase adsorbensa na adsorpciju fosfata

Utjecaj mase adsorbensa na učinkovitost uklanjanja fosfata iz vode ispitan je sljedećim odvagama kemijski modificiranih ljusaka suncokreta: 0,015, 0,025, 0,05, 0,075, 0,1, 0,125 i 0,25 g. Početna masena koncentracija fosfata bila je 10,8122 mg/L. Utjecaj mase adsorbensa na adsorpciju fosfata provodilo se na temperaturama od 25°C, 35°C i 45°C tijekom 120 min uz 120 protresanja u minuti.

4. REZULTATI

4.1. ADSORPCIJA ORTOFOSFATNOG IONA (PO_4^{3-}) NA MODIFICIRANU LJUSKU SUNCOKRETA

Postupak modifikacije lignoceluloznog materijala, ljuske suncokreta, opisan je u poglavlju 3.2.2. Učinkovitost dobivenog adsorbensa pri uklanjanju fosfata iz vode ispitana je u ovisnosti o najznačajnijim procesnim parametrima (početna masena koncentracija fosfata, početna pH vrijednost, masa adsorbensa i vrijeme adsorpcije). Dobiveni rezultati prikazani su u **Tablicama 2-13** te na **Slikama 8 - 15** koji prikazuju ovisnosti adsorpcijskog kapaciteta o ispitanim parametrima te učinka adsorpcije s obzirom na promatrane parametre pri temperaturama od 25 °C, 35°C i 45 °C.

4.1.1. Utjecaj početne masene koncentracije fosfata na adsorpciju fosfata

Tablica 2: Adsorpcija ortofosfatnog iona (PO_4^{3-}) na modificiranu ljusku suncokreta ovisno o početnoj koncentraciji. Eksperimentalni uvjeti: $m(\text{ads})= 0,1 \text{ g}$, $T=25 \text{ °C}$, $t=120 \text{ min}$, $V(\text{uz})= 50 \text{ mL}$, $\text{rpm}= 120/\text{min}$, $\text{pH}= 7,5$)

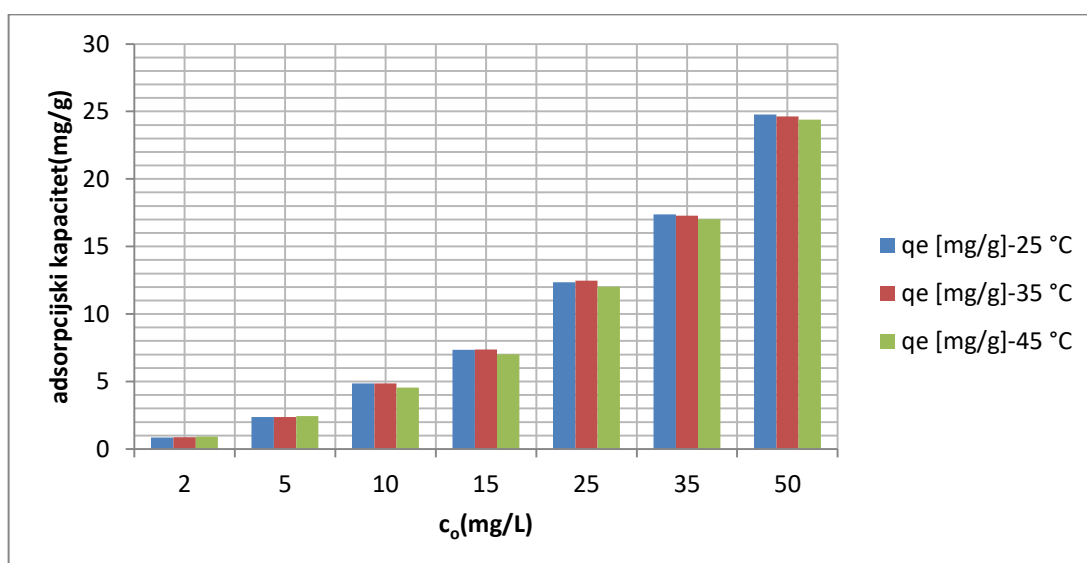
T [°C]	c_0 [mg/L]	A 720	A sr	kiveta	c_e [mg/L]	
25	2	0,6534	0,6419	0,6477	50 mm	0,2965
	5	0,6159	0,6393	0,6276	50 mm	0,2873
	10	0,5830	0,5980	0,5905	50 mm	0,2703
	15	0,6790	0,6049	0,6420	50 mm	0,2939
	25	0,7033	0,5934	0,6484	50 mm	0,2969
	35	0,3505	0,7070	0,5288	50 mm	0,2420
	50	0,9571	1,0350	0,9961	50 mm	0,4564

Tablica 3: Adsorpcija ortofosfatnog iona (PO_4^{3-}) na modificiranu ljusku suncokreta ovisno o početnoj koncentraciji. Eksperimentalni uvjeti: $m(\text{ads})= 0,1 \text{ g}$, $T=35 \text{ }^\circ\text{C}$, $t=120 \text{ min}$, $V(\text{uz})= 50 \text{ mL}$, $\text{rpm}= 120/\text{min}$, $\text{pH}= 7,5$)

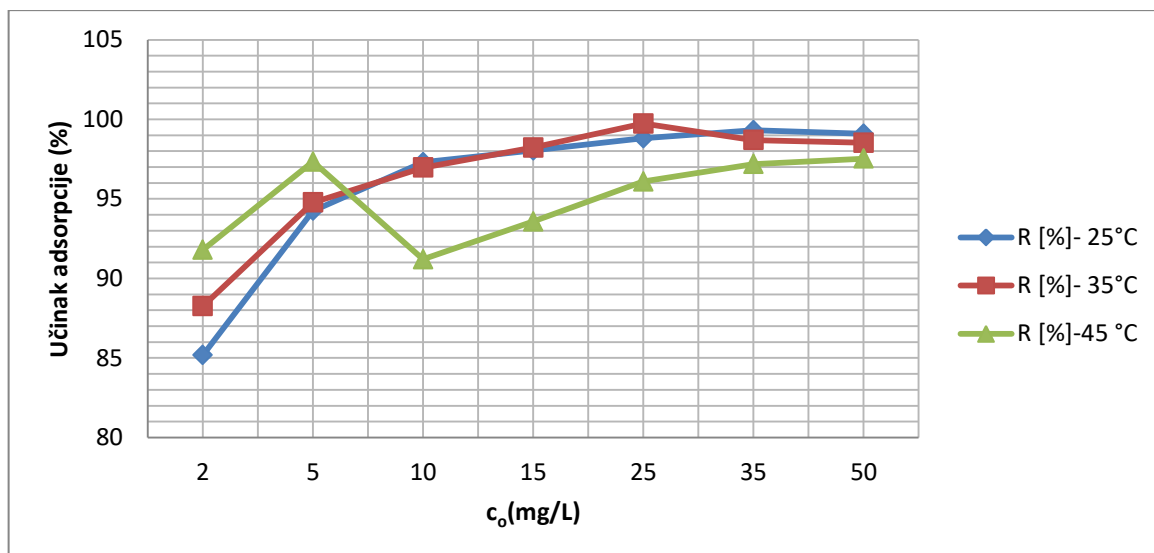
T [$^\circ\text{C}$]	c_0 [mg/L]	A 720		A sr	kiveta	c_e [mg/L]
	2	0,4977	0,5287	0,5132	50 mm	0,2348
	5	0,5907	0,5522	0,5715	50 mm	0,2616
35	10	0,6847	0,6413	0,6630	50 mm	0,3036
	15	0,6579	0,5071	0,5825	50 mm	0,2666
	25	0,1493	0,1420	0,1457	50 mm	0,0662
	35	1,1048	0,8794	0,9921	50 mm	0,4546
	50	1,6462	1,5686	1,6074	50 mm	0,7369

Tablica 4: Adsorpcija ortofosfatnog iona (PO_4^{3-}) na modificiranu ljusku suncokreta ovisno o početnoj koncentraciji. Eksperimentalni uvjeti: $m(\text{ads})= 0,1 \text{ g}$, $T=45 \text{ }^\circ\text{C}$, $t=120 \text{ min}$, $V(\text{uz})= 50 \text{ mL}$, $\text{rpm}= 120/\text{min}$, $\text{pH}= 7,5$)

T [$^\circ\text{C}$]	c_0 [mg/L]	A 720		A sr	kiveta	c_e [mg/L]
	2	0,4175	0,3001	0,3588	50 mm	0,1640
	5	0,3022	0,2812	0,2917	50 mm	0,1332
45	10	0,2162	0,1701	0,1932	50 mm	0,8799
	15	0,2199	0,2027	0,2113	50 mm	0,9632
	25	0,2014	0,2268	0,2141	50 mm	0,9760
	35	0,2614	0,1698	0,2156	50 mm	0,9829
	50	0,2539	0,2870	0,2705	50 mm	1,2346



Slika 8: Adsorpcijski kapaciteti modificirane ljuske suncokreta pri različitim početnim koncentracijama fosfata i različitim temperaturama



Slika 9: Učinkovitost adsorpcije fosfata iz vode modificiranom ljuskom suncokreta pri različitim početnim koncentracijama fosfata i različitim temperaturama

4.1.2. Utjecaj pH vrijednosti na adsorpciju fosfata

Tablica 5: Adsorpcija ortofosfatnog iona (PO_4^{3-}) na modificiranu ljusku suncokreta ovisno o pH. Eksperimentalni uvjeti: $m(\text{ads}) = 0,1 \text{ g}$, $T = 25^\circ\text{C}$, $t = 120 \text{ min}$, $V(\text{uz}) = 50 \text{ mL}$, $\text{rpm} = 120/\text{min}$, $c_0 = 23, 89 \text{ mg/L}$

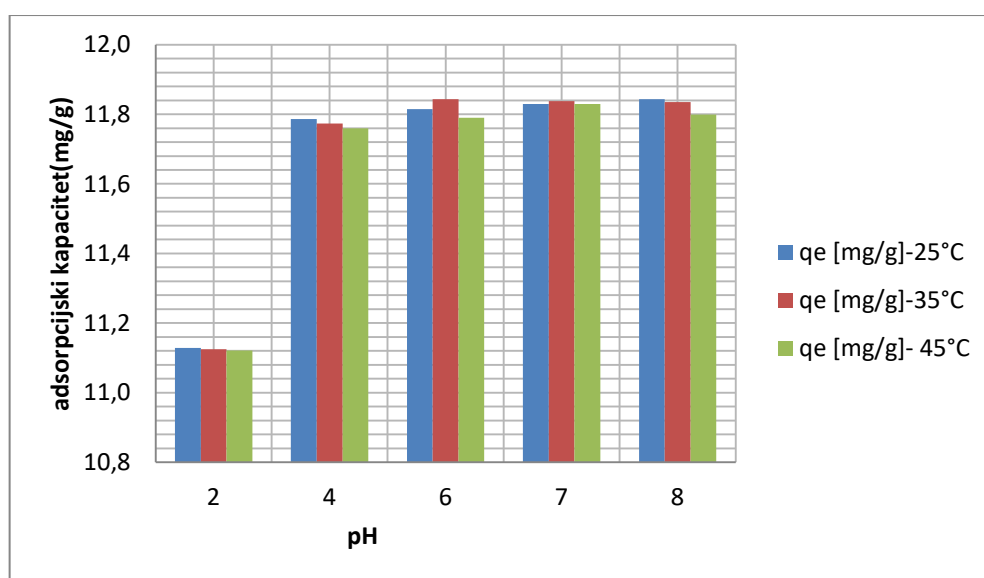
T [°C]	pH	A 720	A sr	kiveta	c_e [mg/L]	
25	2	3,5798	3,5395	3,5597	50 mm	1,6327
	4	0,7539	0,6360	0,6950	50 mm	0,3182
	6	0,5826	0,5596	0,5711	50 mm	0,2614
	7	0,5338	0,4759	0,5049	50 mm	0,2310
	8	0,4489	0,4424	0,4457	50 mm	0,2038

Tablica 6: Adsorpcija ortofosfatnog iona (PO_4^{3-}) na modificiranu ljusku suncokreta ovisno o pH. Eksperimentalni uvjeti: $m(\text{ads}) = 0,1 \text{ g}$, $T = 35^\circ\text{C}$, $t = 120 \text{ min}$, $V(\text{uz}) = 50 \text{ mL}$, $\text{rpm} = 120/\text{min}$, $c_0 = 23, 89 \text{ mg/L}$

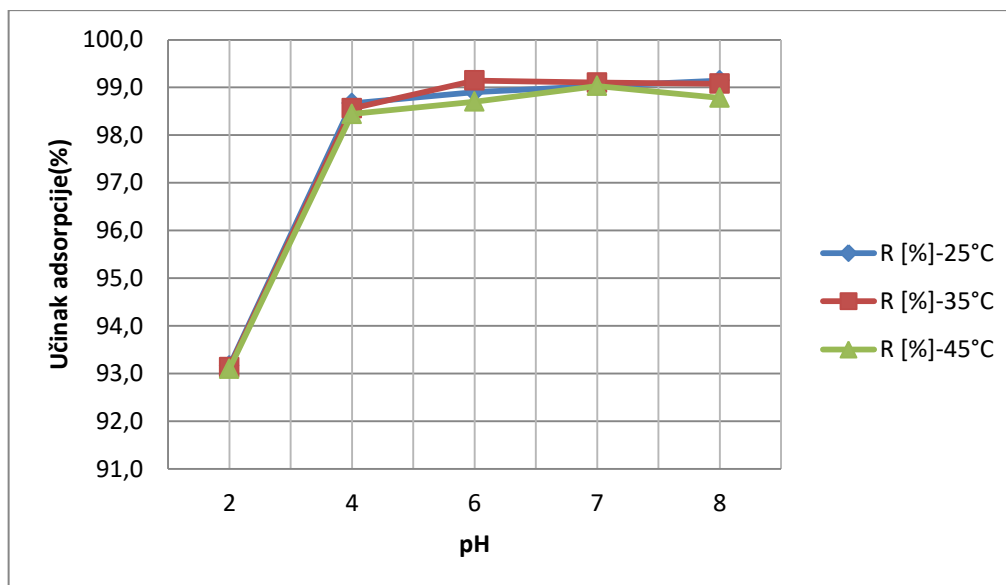
T [°C]	pH	A 720	A sr	kiveta	c_e [mg/L]	
35	2	3,5874	3,5651	3,5763	50 mm	1,6404
	4	0,7558	0,7439	0,7499	50 mm	0,3434
	6	0,4344	0,4567	0,4456	50 mm	0,2038
	7	0,4646	0,4745	0,4696	50 mm	0,2148
	8	0,5040	0,4566	0,4803	50 mm	0,2197

Tablica 7: Adsorpcija ortofosfatnog iona (PO_4^{3-}) na modificiranu ljusku suncokreta ovisno o početnoj pH vrijednosti. Eksperimentalni uvjeti: $m(\text{ads}) = 0,1 \text{ g}$, $T = 45^\circ\text{C}$, $t = 120 \text{ min}$, $V(\text{uz}) = 50 \text{ mL}$, $\text{rpm} = 120/\text{min}$, $c_0 = 23,89 \text{ mg/L}$

T [$^\circ\text{C}$]	pH	A 720	A sr	kiveta	c_e [mg/L]	
45	2	3,6070	3,5792	3,5931	50 mm	1,6481
	4	0,7842	0,8381	0,8112	50 mm	0,3716
	6	0,6840	0,6711	0,6776	50 mm	0,3103
	7	0,5045	0,5051	0,5048	50 mm	0,2310
	8	0,6459	0,6251	0,6355	50 mm	0,2910



Slika 10: Adsorpcijski kapaciteti modificirane ljuske suncokreta pri različitim početnim pH vrijednostima i različitim temperaturama



Slika 11: Učinkovitost adsorpcije fosfata iz vode modificiranom ljuskom suncokreta pri različitim početnim pH vrijednostima i različitim temperaturama

4.1.3. Utjecaj vremena na adsorpciju fosfata

Tablica 8: Adsorpcija ortofosfatnog iona (PO_4^{3-}) na modificiranu ljusku suncokreta ovisno o vremenu adsorpcije. Eksperimentalni uvjeti: pH = 7,5, T = 25°C, V(uz) = 50 mL, rpm = 120/min, $c_0 = 27,17$ mg/L

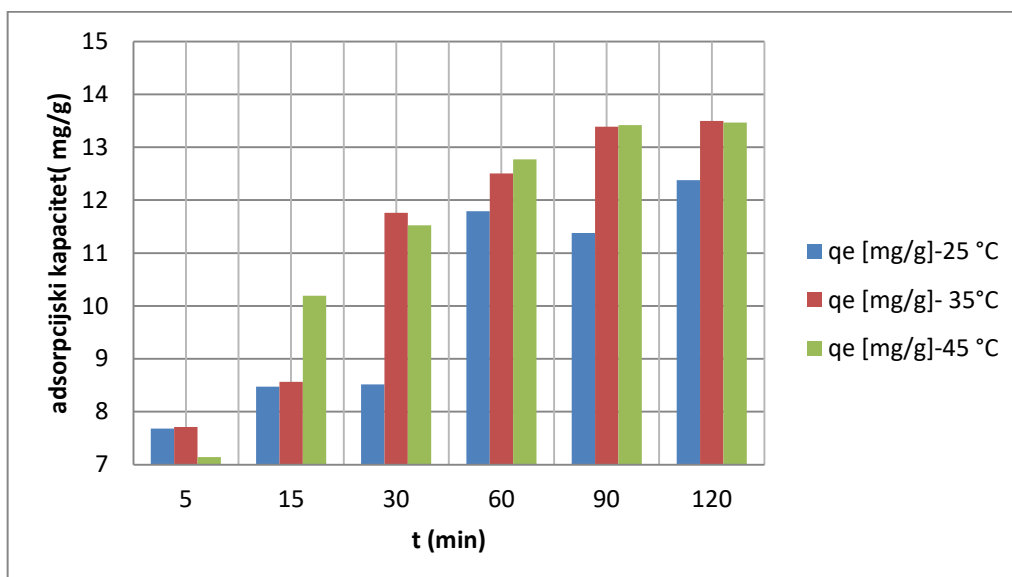
T [°C]	t [min]	A 720	A sr	kiveta	c_e [mg/L]	
25	5	1,2001	1,2271	1,2136	10 mm	11,8054
	15	1,0396	1,0623	1,0510	10 mm	10,2232
	30	1,0351	1,0483	1,0417	10 mm	10,1333
	60	0,3785	0,3607	0,3696	10 mm	3,5953
	90	0,4541	0,4540	0,4541	10 mm	4,4168
	120	0,2535	0,2423	0,2479	10 mm	2,4115

Tablica 9: Adsorpcija ortofosfatnog iona (PO_4^{3-}) na modificiranu ljusku suncokreta ovisno o vremenu adsorpcije. Eksperimentalni uvjeti: pH = 7,5, T = 35°C, V(uz) = 50 mL, rpm = 120/min, $c_0 = 27,17$ mg/L

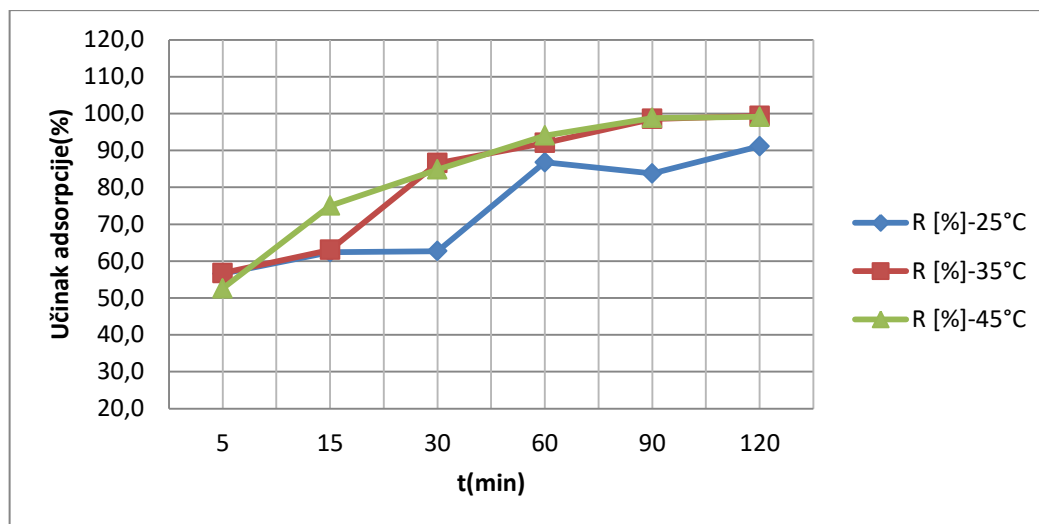
T [°C]	t [min]	A 720	A sr	kiveta	c_e [mg/L]	
35	5	1,2418	1,1742	1,2080	10 mm	11,7510
	15	1,0358	1,0281	1,0320	10 mm	10,0384
	30	0,4132	0,3381	0,3757	10 mm	3,6542
	60	0,2304	0,2140	0,2222	10 mm	2,1615
	90	0,0420	0,0400	0,0410	10 mm	0,3988
	120	0,0238	0,0129	0,0184	10 mm	0,1785

Tablica 10: Adsorpcija ortofosfatnog iona (PO_4^{3-}) na modificiranu ljusku suncokreta ovisno o vremenu adsorpcije. Eksperimentalni uvjeti: $\text{pH} = 7,5$, $T = 35^\circ\text{C}$, $V(\text{uz}) = 50 \text{ mL}$, $\text{rpm} = 120/\text{min}$, $c_0 = 27,17 \text{ mg/L}$

T [°C]	t [min]	A 720	A sr	kiveta	c_e [mg/L]	
	5	1,4335	1,2147	1,3241	10 mm	12,8804
	15	0,7180	0,6781	0,6981	10 mm	6,7904
45	30	0,4752	0,3732	0,4242	10 mm	4,1265
	60	0,1749	0,1597	0,1673	10 mm	1,6274
	90	0,0449	0,0229	0,0339	10 mm	0,3298
	120	0,0266	0,0234	0,0250	10 mm	0,2432



Slika 12: Adsorpcijski kapaciteti modificirane ljuske suncokreta pri različitim vremenu adsorpcije i različitim temperaturama



Slika 13: Učinkovitost adsorpcije fosfata iz vode modificiranom ljuskom suncokreta pri različitom vremenu adsorpcije i različitim temperaturama

4.1.4. Utjecaj mase adsorbensa na adsorpciju fosfata

Tablica 11: Adsorpcija ortofosfatnog iona (PO_4^{3-}) na modificiranu ljusku suncokreta ovisno o masi adsorbensa. Eksperimentalni uvjeti: pH = 7,5, T = 25°C, t = 120 min, V(uz) = 50 mL, rpm = 120/min, c_0 = 10, 8122 mg/L

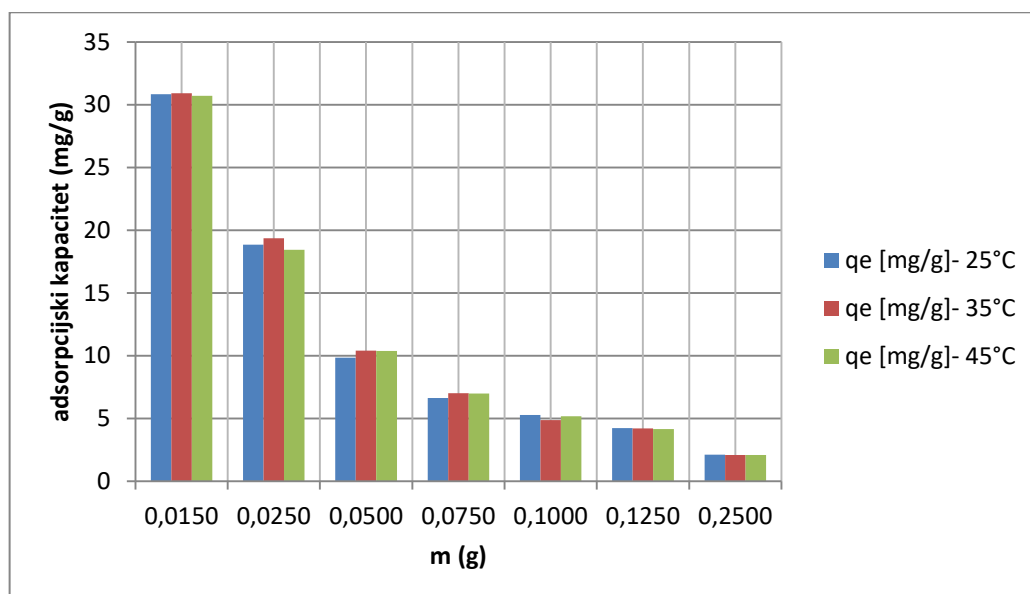
T [°C]	m [g]	A 720	A sr	kiveta	c_e [mg/L]	
25	0,0150	3,4822	3,3462	3,4142	50 mm	1,5660
	0,0250	2,7893	3,3045	3,0469	50 mm	1,3975
	0,0500	2,0394	2,2063	2,1229	50 mm	0,9735
	0,0750	1,9182	1,9216	1,9199	50 mm	0,8803
	0,1000	0,4964	0,6035	0,5500	50 mm	0,2517
	0,1250	0,6049	0,6168	0,6109	50 mm	0,2797
	0,2500	0,5454	0,4304	0,4879	50 mm	0,2232

Tablica 12: Adsorpcija ortofosfatnog iona (PO_4^{3-}) na modificiranu ljusku suncokreta ovisno o masi adsorbensa. Eksperimentalni uvjeti: pH = 7,5, T = 35°C, t = 120 min, V(uz) = 50 mL, rpm = 120/min, c_0 = 10, 8122 mg/L

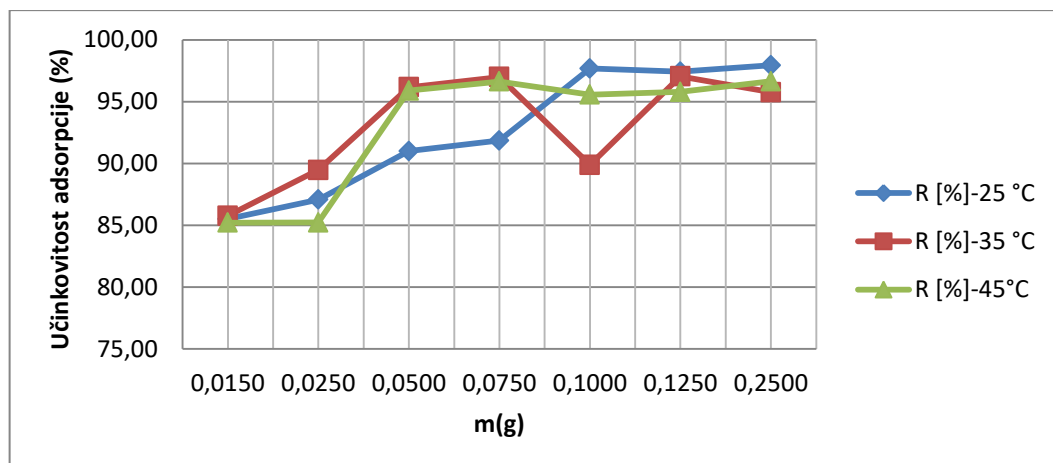
T [°C]	m [g]	A 720	A sr	kiveta	c_e [mg/L]	
35	0,0150	3,3178	3,3927	3,3553	50 mm	1,5390
	0,0250	2,5011	2,4623	2,4817	50 mm	1,1381
	0,0500	0,8973	0,9124	0,9049	50 mm	0,4146
	0,0750	0,7156	0,7024	0,7090	50 mm	0,3247
	0,1000	2,3661	2,4058	2,3860	50 mm	1,0942
	0,1250	0,7382	0,6591	0,6987	50 mm	0,3199
	0,2500	1,2971	0,7033	1,0002	50 mm	0,4583

Tablica 13: Adsorpcija ortofosfatnog iona (PO_4^{3-}) na modificiranu ljusku suncokreta ovisno o masi adsorbensa. Eksperimentalni uvjeti: pH = 7,5, T = 45°C, t = 120 min, V(uz) = 50 mL, rpm = 120/min, c_0 = 10,8122 mg/L

T [°C]	m [g]	A 720	A sr	kiveta	c_e [mg/L]	
45	0,0150	3,4485	3,5220	3,4853	50 mm	1,5986
	0,0250	3,4966	3,4680	3,4823	50 mm	1,5973
	0,0500	1,0066	0,9334	0,9700	50 mm	0,4445
	0,0750	0,7334	0,8579	0,7957	50 mm	0,3645
	0,1000	1,0543	1,0397	1,0470	50 mm	0,4798
	0,1250	1,0039	0,9836	0,9938	50 mm	0,4554
	0,2500	0,7916	0,7929	0,7923	50 mm	0,3629



Slika 14: Adsorpcijski kapaciteti modificirane ljuske suncokreta pri različitim masama adsorbensa i različitim temperaturama



Slika 15: Učinkovitost adsorpcije fosfata iz vode modificiranom ljuskom suncokreta pri različitim masama adsorbensa i različitim temperaturama

Pri čemu je:

m_{ad} - masa adsorbensa (g)

V – volumen uzorka (mL)

t – vrijeme adsorpcije (min)

T – temperatura adsorpcije (°C)

c_0 – početna koncentracija fosfata (mg/L)

c_e – očitana koncentracija fosfata (mg/L)

R – učinkovitost adsorpcije (%)

q_e – adsorpcijski kapacitet (mg/g)

5. RASPRAVA

Cilj ovoga diplomskog rada bio je ispitati učinkovitost uklanjanja fosfata iz vode modificiranom ljuskom suncokreta, nusproizvodom prehrambene industrije. Ljuska suncokreta je ekološki prihvatljiviji i cjenovno povoljniji bazni materijal, koji je široko dostupan. Ispitivanje učinkovitosti uklanjanja fosfata iz vode adsorpcijom provedeno u ovisnosti o početnoj koncentraciji fosfata, pH vrijednostima vodenih otopina, masi adsorbensa i vremenu adsorpcije.

5.1. Utjecaj početne koncentracije fosfata na učinak adsorpciju fosfata na modificiranu ljusku suncokreta

Utjecaj početne masene koncentracije fosfata na učinkovitost adsorpcije modificiranom ljuskom suncokreta, ispitana je pri konstantnim eksperimentalnim uvjetima ($t=120$ min, $m_{ad}=0,1$ g, $V_{uz}=50$ mL, rpm=120/min) na temperaturama od 25 °C, 35 °C i 45 °C. Početne masene koncentracije fosfata u vodenoj otopini iznosile su 2, 5, 10, 15, 25, 35 i 50 mg/L. Rezultati dobiveni tijekom ispitivanja prikazani su tablično gdje je praćena koncentracija fosfata nakon očitane adsorbancije (c_e) te na slikama gdje su prikazani učinci uklanjanja fosfata (R) i količina vezanog fosfata na primijenjenu masu adsorbensa od 0,1 g. Dobiveni rezultati prikazani su u **Tablicama 2-4 i Slikama 8 i 9** (Poglavlje 4.1.1).

Analizom dobivenih rezultata može se zaključiti da se kod viših početnih koncentracija adsorbira više fosfata na adsorbens. Sa **Slike 9** vidljivo je da je najveće uklanjanje fosfata postignuto pri početnoj koncentraciji od 25 mg/L fosfata pri 35 °C i iznosilo je 99,74 %. Sukladno tome, najmanji postotak uklanjanja zabilježen je pri koncentraciji fosfata od 2 mg/L na temperaturi od 25 °C i iznosio je 85,17 %.

Također, utvrđeno je da adsorpcijski kapacitet raste s porastom početne masene koncentracije fosfata u otopini, što je vidljivo na **Slici 8** s 0,8517 mg/g koji je ujedno i najmanje dobiveni rezultat, na 24,7718 mg/g za temperaturu od 25°C, od 0,8826 mg/g do 24,6315 mg/g na 35 °C i od 0,9180 mg/g na 24,3827 mg/g na temperaturi od 45°C. Najveći adsorpcijski kapacitet utvrđen je na temperaturi od 25 °C pri koncentraciji fosfata od 50 mg/L te iznosi 24,7718 mg/g.

5.2. Utjecaj početne pH vrijednosti na adsorpciju fosfata na modificiranu ljusku suncokreta

Adsorpcija fosfata na modificiranu ljusku suncokreta ovisno o početnoj pH vrijednosti ispitana je pri početnoj koncentraciji fosfata od 23,89 mg/L. Ispitivanje je provedeno pri konstantnim eksperimentalnim uvjetima, $m_{ads} = 0,1$ g, $t = 120$ min, $V(uz) = 50$ mL, rpm = 120/min i pri temperaturama od 25°C, 35 °C i 45°C. pH vrijednosti su podešene na 2; 4; 6; 7 i 8.

Rezultati su prikazani u **Tablicama 5-7 i Slikama 10 i 11** (Poglavlje 4.1.2.), gdje je praćena koncentracija fosfata i učinkovitost adsorpcije te adsorpcijski kapacitet modificirane ljuske suncokreta.

Dobiveni rezultati ukazuju kako adsorpcijski kapacitet raste porastom pH. Na **Slici 10** vidljivo je da je najveći adsorpcijski kapacitet zabilježen je pri temperaturi od 35 °C i iznosi 11,8431 mg/g pri pH vrijednosti 6, a najmanji pri pH vrijednosti 2 na 45 °C i iznosi 11,1210 mg/g. Učinkovitost adsorpcije prikazana **Slici 11** također raste porastom pH vrijednosti, te se neznatno smanjuje na pH vrijednostima 7 i 8. Najveća učinkovitost primijećena je kod temperature od 35 °C i pH vrijednosti 6, a iznosila je 99,15 %, dok je najmanja pri pH 2 na temperaturi od 45 °C i iznosi 93,10 %.

5.3. Utjecaj vremena na adsorpciju fosfata na modificiranu ljusku suncokreta

Adsorpcija fosfata na modificiranu ljusku suncokreta provodila se pri vremenu od 5, 15, 30, 60, 90 i 120 min. Pokusi su vođeni pri konstantnim uvjetima koji su određeni sa pH vrijednosti od 7,5; $m_{ads} = 0,1$ g; rpm=120/min; $V_{uz} = 50$ mL, te početna koncentracija fosfata od 27,12 mg/L. Istraživanja su se provodila pri temperaturama od 25°C, 35°C i 45°C. Rezultati su prikazani u **Tablicama 8-10 i Slikama 12 i 13** (Poglavlje 4.1.3.), gdje se pratila količina fosfata nakon očitane adsorbancije, učinkovitost adsorpcije te adsorpcijski kapacitet modificirane ljuske suncokreta. Rezultati ukazuju kako učinkovitost uklanjanja fosfata pomoću modificirane ljuske suncokreta raste s porastom vremena adsorpcije, iz **Slike 13** vidljivo je da dostiže najveći iznos od 99,34 % pri 120 min na temperaturi od 35 °C.

U ovisnosti s ovim zapažanjem, porastom vremena adsorpcije raste i adsorpcijski kapacitet. Iz **Slike 12** očitane su najveće izmjerene vrijednosti prilikom 35 °C na 120 min i iznosi 13,4957 mg/g. Iz svega navedenog, da se zaključiti da se povećanjem vremena tijekom kojega su u kontaktu adsorbens i adsorbant usporedno povećava i sama učinkovitost adsorpcije.

5.4. Utjecaj mase adsorbensa na adsorpciju fosfata na modificiranu ljusku suncokreta

U promatranju utjecaja mase adsorbensa na adsorpciju fosfata na modificiranu ljusku suncokreta mase su iznosile 0,0150; 0,0250; 0,0500; 0,0750; 0,1000; 0,1250 i 0,2500 g. Pokusi su provedeni pri eksperimentalnim uvjetima za koje vrijedi: pH= 7,5, t= 120 min, $V_{uz}= 50$ mL, početnoj koncentraciji fosfata u otopini od 10,8122 mg/L te temperaturama od 25 °C, 35 °C i 45 °C. Rezultati su prikazani u **Tablicama 11-13 i Slikama 14 i 15** (Poglavlje 4.1.4.) kroz količinu fosfata nakon očitane adsorbancije, adsorpcijski kapacitet i učinkovitost adsorpcije. Ispitivanje učinkovitosti adsorpcije s obzirom na različitu masu adsorbensa prikazuje da se povećanjem mase, adsorpcijski kapacitet smanjuje. Kako prikazuje **Slika 14**, najveća razlika je vidljiva na temperaturi od 35 °C gdje je, za masu adsorbensa od 0,0150 g adsorpcijski kapacitet iznosio 30,9108 mg/g, dok je pri najvećoj korištenoj masi od 0,2500 g iznosio 2,0708 g. S druge strane, iz **Slika 15** uočeno je kako učinkovitost adsorpcije raste porastom mase adsorbensa. Najveća učinkovitost očitana je na temperaturi od 25 °C, pri masi adsorbensa od 0,2500 g i ona iznosi 97,94 %.

6. ZAKLJUČCI

U ovom radu ispitana je učinkovitost uklanjanja anorganskog oblika fosfora iz vode primjenom nusproizvoda prehrambene industrije, modificirane ljuske suncokreta. Učinkovitost uklanjanja fosfata ispitana je u ovisnosti o sljedećim čimbenicima: početnoj masenoj koncentraciji fosfata, početnoj pH vrijednosti otopine, vremenu adsorpcije i masi adsorbensa.

Na temelju rezultata dobivenih eksperimentalnim ispitivanjima u ovom diplomskom radu mogu se dati sljedeći zaključci:

- Modificirani lignocelulozni materijal, otpad prehrambene industrije, sjemenke suncokreta učinkovito uklanja anorganski fosfor iz vodenih otopina pri čemu učinkovitost i adsorpcijski kapaciteti ovise o primijenjenima procesnim parametrima.
- Ispitivanje učinkovitosti uklanjanja fosfata pri različitim početnim koncentracija fosfata ukazuju da se povećanjem masenih koncentracija fosfata povećava i adsorpcijski kapacitet te najveći iznosi 24, 7718 mg/g pri temperaturi od 25 °C i koncentraciji fosfata od 50 mg/L. Najmanji adsorpcijski kapacitet od 0,8517 mg/g zabilježen je na temperaturi od 25 °C i početnoj koncentraciji fosfata od 2 mg/L.
- Najveći postotak učinka adsorpcije zabilježen je pri početnoj koncentraciji fosfata od 25 mg/L, pri 35 °C i iznosi 99, 74 %, dok je najniži bio pri 25°C i iznosio je 85,17 % pri najnižoj koncentraciji fosfata koja je ispitivana od 2 mg/L.
- Ispitivanjem utjecaja početne pH vrijednosti na uklanjanje fosfata u rasponu pH od 2 do 8, utvrđeno je kako porastom pH vrijednosti i temperature tijekom provođenja adsorpcije raste i učinkovitost adsorpcije i adsorpcijski kapacitet. Najveći učinak adsorpcije zabilježen je kod temperature od 35 °C pri pH 6 te je iznosio 99, 15 %, dok je najmanji učinak (93,10 %) zabilježen pri pH 2 na 45 °C. Najveći adsorpcijski kapacitet od 11,8431 mg/g zabilježen je pri pH 6 i 35 °C.
- Ispitivanjem utjecaja vremena adsorpcije na učinkovitost adsorpcije fosfata i adsorpcijski kapacitet, najveći učinak je zabilježen kod vremena adsorpcije od 120 min na 35 °C te dostiže vrijednost od 99,34% i adsorpcijski kapacitet od 13,4957 mg/g pri jednakoj temperaturi i vremenu trajanja adsorpcije. Iz dobivenih rezultata se

može zaključiti da se najveće količine fosfata uklanjaju pri dužem vremenu adsorpcije uslijed duljeg vremena kontakta adsorbensa i adsorbanta.

- Promatrajući korištenu masu adsorbensa rezultati pokazuju da se porastom mase adsorbensa povećava i učinak adsorpcije. Najviši učinak adsorpcije iznosio je 97,94 % pri 25 °C i masi adsorbensa od 0,2500 g. Primjenom veće mase adsorbensa zabilježeno je smanjenje adsorpcijskog kapaciteta. Tako je adsorpcijski kapacitet pri masi od 0,0150 g adsorbensa iznosio 30, 9108 mg/g, dok je pri masi adsorbensa od 0,2500 g i jednakim reakcijskim uvjetima i na 35 °C zabilježen najmanji adsorpcijski kapacitet od 2,0708 mg/g.

Primjenom kemijski modificirane ljuske suncokreta, najučinkovitija adsorpcija fosfata dobivena je pri sljedećim uvjetima: pH 6(99,15%), masi adsorbensa od 0,2500 g, početnoj masenoj koncentraciji fosfata (50 mg/L) i vremenu adsorpcije od 120 min (99,34 %).

S obzorom na dobivene rezultate može se zaključiti da su ljuske sjemenki suncokreta, kao nusproizvod prehrambene industrije, jeftin, ekološki prihvatljiv te iznimno učinkovit bazni materijal za dobivanje adsorbensa pogodnog za uklanjanje fosfata iz vode.

7. LITERATURA

Baird C., *Environmental Chemistry*, Freeman and Company, New York, 1999.

Baird R.D., Eaton A.N.D., Rice E.W.: *Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater*, 23rd ed., American Public Health Association, Washington D.C., 2017.

Baker, James L.: *Phosphorus and Surface Water Quality*, Proceedings of the Integrated Crop Management Conference 22, 1999. <https://lib.dr.iastate.edu/icm/1999/proceedings/22> [30.04.2020.]

Benitez-Nelson C.R.: The biogeochemical cycling of phosphorus in marine systems, *Earth Science Review* 51:109-135, 2020 [https://doi.org/10.1016/S0012-8252\(00\)00018-0](https://doi.org/10.1016/S0012-8252(00)00018-0) [2.5.2021]

Carpenter, S.R.; Bennett, E.M.: *Reconsidering the planetary boundary for phosphorus*. Environmental Research Letters, 2011, <https://iopscience.iop.org/article/10.1088/1748-9326/6/1/014009/meta> [3.5.2021.]

Chrispim, C. M., Scholz M.; Nolasco M., A.: Phosphorus recovery from municipal wastewater treatment: Critical review of challenges and opportunities for developing countries. *Journal of Environmental Management* 248, 109-268., 2019.

Codd, G.A.: Cyanobacterial toxins: occurrence, properties and Biological significance. *Water Science and Technology* 32, 149-156, 1995.

Conley, D.J.: Biogeochemical nutrient cycles and nutrient management strategies. *Hydrobiologia* 410, 87-96, 2000.

Dodds, W.K.; Bouska, W.W.; Eitzman, J.L.; Pilger, T.J.; Pitts, K.L.; Riley, A.J.; Schloesser, J.T.; Thornbrugh, D.J. : Eutrophication of U.S. freshwaters: Analysis of potential economic damages. *Environmental Science and Technology* 43, 12–19, 2009.

Ergović Ravančić M., Određivanje brzine i mehanizama adsorpcije fluorida iz vode aktivnim ugljenom pomoću ravnotežnih i kinetičkih modela. *Doktorska disertacija*. Prehrambeno- tehnološki fakultet, Osijek, 2014.

Gerba C.P., Pepper I.L.: *Municipal Wastewater Treatment*, Environmental and Pollution Science, 393–418, 2019.

Gimbert L.J., Worsfold P.J., Haygarth P.M.: Processes affecting transfer of sediment and colloids, with associated phosphorus, from intensively farmed grasslands: colloid and sediment characterization methods, *Hydrological Processes* 21: 275-279, 2007.

Habuda-Stanić, M.: Uklanjanje aniona arsena iz podzemne vode na funkcionaliziranim adsorbensima. *Doktorska disertacija*. Prehrambeno-tehnološki fakultet, Osijek, 2011.

Huang Y.M., Lee X.Q., Grattieri M., Yuan M.W., Cai R., Macazo F.C., Minteer S.D.: Modified biochar for phosphate adsorption in environmentally relevant conditions. *Chemical Engineering Journal* 380, 122-375, 2020.

Ibanez J.G., Hernandez-Esparza M., Doria-Serrano C., Fregoso-Infante A., Singh M.M.; *Environmental Chemistry- Fundamentals*, Springer, Mexico, 2007.

Institute for Sustainable Futures, University of Technology: Life's Bottleneck: Sustaining the World's Phosphorus for a Food Secure Future, *Annual Review Environment Resources* 39: 161-188. , 2014. <https://doi.org/10.1146/annurev-environ-010213-113300> [2.5.2021.]

Jarvie H.P., Withers J.A, Neal C.: Review of robust measurement of phosphorus in river water: sampling, storage, fractionation and sensitivity: *Hydrology and Earth System Science* 6:113-131, 2002. <https://doi.org/10.5194/hess-6-113-2002> [5.5.2021.]

Kazlagić A., Ljubijankić S., Kadić S., Begić S., Ljubijankić N.; Properties and ecotoxicology of phosphorus, *Sixth international scientific conference "June 5th - World environment day"*, str. 66-68, University of Bihać Biotechnical Faculty, Bihać, 2018

Kitanović R. N., Šušterić V. M.: Tretman otpadnih voda, *Vojnotehnički glasnik*, 122-140, 2013.

Kuveždić Z.: Utjecaj godišnjih doba na učinkovitost biološke obrade otpadnih voda grada Vinkovaca. *Specijalistički rad*. Sveučilište Josipa Jurja Strossmayera u Osijeku, 2016.

Li R.H., Wang J.J., Zhou B.Y., Awasthi M.K., Ali A., Zhang Z.Q., Lahori A.H., Mahar A.: Recovery of phosphate from aqueous solution by magnesium oxidedecorated magnetic biochar and its potential as phosphate-based fertilizer sub-stitute. *Bioresource Technology* 215: 209–214., 2016.

Macintosh K.A., Mayer B.K., McDowell R.W., Powers S.M., Baker L.A, Boyer T.H, Rittmann B.E, Managing diffuse phosphorus at the source versus at the sink, *Environmental Science and Technology* 52: 11995-12009, 2018 <https://doi.org/10.1021/acs.est.8b01143> [1.5.2021.]

Minnesota Pollution Control Agency: : Phosphorus Treatment and Removal Technologies, 2006.

Ministarstvo zaštite okoliša i energetike, *Pravilnik o graničnim vrijednostima emisija otpadnih voda*, NN 26/2020

Monbet P., McKelvie I.D., Worsfold P.J., Dissolved organic phosphorus speciation in the waters of the Tamar estuary , *Geochimica et Cosmochimica Acta* 73: 1027-1038, 2009.

Muisa, N.; Nhapi, I.; Ruziwa, W.; Manyuchi, M. M.: Utilization of alum sludge as adsorbent for phosphorus removal in municipal wastewater: A review. *Journal of Water Process Engineering* 35, 101-187, 2020.

Muralikrishna I.V., Manickam, V.: Wastewater Treatment Technologies, *Environmental Management*, 249 – 293, 2017.

Murphy J. i Riley J.P.: A Modified Single Solution Method for the Determination of Phosphate in Natural Waters: *Analytica Chimica Acta*, 27: 31-36, 1962.

Nagul E.A, McKelvie I.D, Worsfold P., Kolev S.D.: The molybdenum blue reaction for the determination of orthophosphate revisited: opening the black box, *Analytica Chimica Acta* 890: 60-82, 2015. <https://doi.org/10.1016/j.aca.2015.07.030> [4.5.2021.]

Nujić M.:Uklanjanje nitrata iz otpadnih voda modificiranim nusproizvodima prehrambene industrije. *Doktorska disertacija*. Prehrambeno-tehnološki fakultet Osijek, 2017.

Paytan A.,McLaughlin K., The oceanic phosphorus cycle, *Chemical Reviews* 107: 563-576., 2007.
<https://doi.org/10.1021/cr0503613> [30.04.2021.]

Pinyorospatum C.,Rattanarat P.,Chaiyo S., Siangproh W.,Chailapakul O.: Colorimetric sensor for determination of phosphate ions using antiaggregation of 2-mercaptoethanesulfonate-modified silver nanoplates and europium ions, *Sensors and Actuators B: Chemical* 290: 226-232, 2019.
<https://doi.org/10.1016/j.snb.2019.03.059> [5.5.2021.]

Plavšić, F., Žuntar, I, *Uvod u analitičku toksikologiju*, Školska knjiga d.d., Zagreb, 2006.

Pretty, J.N.; Mason, C.F.; Nedwell, D.B.; Hine, R.E.; Leaf, S.; Dils, R. Environmental costs of freshwater eutrophication in England and Wales. *Environmental Science and Technology* 32, 201–208, 2003.

Rabalais, N.N., Diaz R.J., Levin L.A., Turner R.E., Gilbert D., Zhang, J.: Dynamics and distribution of natural and human-caused hypoxia: *Biogeoscience* 7, 585–619, 2010.

Rittmann B.E, Mayer B., Westerhoff P., Edwards M.: Capturing the lost phosphorus, *Chemosphere* 84 :846-853, 2011. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2011.02.001> [6.5.2021.]

Segneanu A.E., Orbeci C., Lazau C., Sfirloaga P., Vlazan P.,Bandas C., Grozescu I.: Waste Water Treatment Methods. U *Water Treatment*, Intechopen, Rumunjska, 2013.,
<http://dx.doi.org/10.5772/53755> (19.6.2021.)

Smith, S.V.; Swaney, D.P.; Talaue-McManus, L.; Bartley, J.D.; Sandhel, P.T.; McLaughlin, C.J.; Dupra, V.C.; Crossland, C.J.; Buddemeier, R.W.; Maxwell, B.A.; Wulff F.: Humans, hydrology, and the distribution of inorganic nutrient loading to the ocean. *Bioscience* 53, 235–245, 2003.

Sofilić, T.: *Zdravlje i okoliš*, Sveučilište u Zagrebu, Metalurški fakultet, Sisak, 2015.

Tedeschi S., Graditeljstvo i zaštita okoliša. U *Građevinski godišnjak'96*, str. 113-160, Hrvatsko društvo građevinskih inženjera, Zagreb, 1996.

Tušar B.: *Ispuštanje i pročišćavanje otpadne vode sa zakonskom regulativom*, Croatia knjiga, Zagreb, 2004.

Tušar B.: *Pročišćavanje otpadnih voda*, Kigen d.o.o., Zagreb, 2009.

Tutić A, Zeko-Pivač A., Landeka Dragičević T., Šiljeg M., Habuda-Stanić M.: Uklanjanje i uporaba fosfora iz otpadnih voda, *Hrvatske vode* 29, 115 33-41, 2021.

Velić N.: Procesi obrade otpadnih voda, *Nastavni materijali*, Prehrambeno-tehnološki fakultet, Osijek, 2020.

Višić K., Vojnović B., Pušić T.: Problematika zbrinjavanja i pročišćavanja otpadnih voda- zakonski propisi, *Tekstil* 64, 109-121, 2015.

Vollenweider R.A.: *Scientific fundamentals of the eutrophication of lakes and flowing waters, with particular reference to nitrogen and phosphorus as factors in eutrophication*, Organisation for Economic Cooperation and Development, Paris, 1968.

Wentzel, M.C., Comeau, Y., Ekama, G., van Loosdrecht, C.M., Brđanović, D.: Enhanced Biological Phosphorus Removal. U *Biological Wastewater Treatment: Principles, Modelling and Design*, IWA Publishing, London, str. 155-220., 2008.

Worsfold P., McKelvie I., Monbet P.: Determination of phosphorus in natural waters: A historical review, *Analytica Chimica Acta* 918: 8-20, 2016.

Wright, D. A., Welbourn P. *Environmental toxicology*, Cambridge environmental chemistry series, Cambridge, 2002.

Xu Q.Y., Chen Z.B., Wu Z.S., Xu F., Yang D.X., He Q., Li G., Chen Y.: Novellanthanum doped biochars derived from lignocellulosic wastes for efficient phosphate removal and regeneration. *Bioresource Technology* 289: 121-600, 2016.

Yang S.J., Jin P.K., Wang X.C., Zhang Q.H., Chen X.T.: Phosphate recovery through adsorption assisted precipitation using novel precipitation material developed from building waste: behavior and mechanism. *Chemical Engineering Journal* 292:246–254, 2016.

Yuan Z., Jiang S., Sheng H., Liu X., Hua H., Liu X., Zhang Y.: Human perturbation of the global phosphorus cycle: changes and consequences, *Environmental Science and Technology* 52: 2438-2450, 2018. <https://doi.org/10.1021/acs.est.7b03910> [1.5.2021.]

<http://www.chemspider.com/Chemical-Structure.1032.html> (26.5.2021.)

<https://img.thecorporatedictionary.com/img/ciencia/287/Eutrofizacin.jpg> (9.5.2021.)