Uklanjanje fosfata iz vode adsorpcijom na modificiranu ljusku bundeve

Popijač, Dijana

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:109:948827

Rights / Prava: Attribution-ShareAlike 4.0 International/Imenovanje-Dijeli pod istim uvjetima 4.0 međunarodna

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

REPOZITORIJ PTFOS PREHRAMBENO-TEHNOLOŠKI FAKULTET OSIJEK dabar

Repository / Repozitorij:

Repository of the Faculty of Food Technology Osijek

zir.nsk.hr

SVEUČILIŠTE JOSIPA JURJA STROSSMAYERA U OSIJEKU

dabar DIGITALNI AKADEMSKI ARHIVI I REPOZITORIJI

SVEUČILIŠTE JOSIPA JURJA STROSSMAYERA U OSIJEKU
PREHRAMBENO-TEHNOLOŠKI FAKULTET OSIJEK

Dijana Popijač

UKLANJANJE FOSFATA IZ VODE ADSORPCIJOM NA MODIFICIRANU LJUSKU BUNDEVE

DIPLOMSKI RAD

Osijek, rujan, 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 (broj sjednice) redovitoj sjednici Fakultetskog vijeća Prehrambeno-tehnološkog fakulteta Osijek u akademskoj godini (npr. 2010./2011.) održanoj (npr. 20. veljače 2011.).
Mentor: *izv. prof. dr. sc. Mirna Habuda-Stanić*
Pomoć pri izradi: *mag.ing. Ana Tutić*

Uklanjanje fosfata iz vode adsorpcijom na modificiranu ljusku bundeve

Dijana Popijač, 0113143618

Sažetak: Fosfor u vodeni ekosustav dolazi u obliku ortofosfata, polifosfata i fosfora vezanog u organskim tvarima. Velike količine fosfora i dušika prisutnih u vodi dovode do pretjeranog nagomilavanja organskih tvari koje ekosustav ne može nepovratno ukloniti tj. do eutrofikacije (cvjetanje vode). Kako bi se smanjilo cvjetanje vode različitim tehnikama i metodama uklanja se fosfor iz voda (kemijskim taloženjem, naprednim biološkim uklanjanjem fosfora, membranskom tehnologijom i adsorpcijom). Obzirom na primjenjive metode, adsorpcija se pokazala kao vrlo obećavajuća metoda za visokoučinkovito uklanjanje fosfata u vrlo niskim koncentracijama, izvrsnoj selektivnosti, niskim troškovima, te jednostavnoj primjeni. Za potrebe adsorpcije moguće je upotrijebiti različite adsorpcijske materijale, poput, silikagela, otpada prehrambene industrije, aktivnog ugljena i polimera. Svojstva adsorpcije ovise o vrsti adsorpcijskog materijala, modifikaciji metala, načinima pripreme adsorbensa te uvjetima provođenja adsorpcije. Veliku pažnju zbog izvrsnih svojstava, ekološke prihvatljivosti, niske cijene i jednostavnosti, privlači upotreba jeftinih adsorbensa (nusproizvoda prehrambene industrije). Zadatak ovog rada bio je ispitati uspješnost i mogućnost primjene modificirane ljuske bundeve za uklanjanje fosfora iz vode. Učinkovitost uklanjanja fosfora pratila se u ovisnosti o sljedećim čimbenicima: početnoj masenoj koncentraciji fosfora, početnoj pH vrijednosti otopine, vremenu adsorpcije i masi adsorbensa.

Ključne riječi: fosfor, adsorpcija, ljuska bundeve, otpadne vode

Rad sadrži: 44 stranica
14 slika
13 tablica
30 literaturnih referenci

Jezik izvornika: hrvatski

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

1.	izv. prof. dr. sc. *Dajana Gašo-Sokač*	predsjednik
2.	izv. prof. dr. sc. *Mirna Habuda-Stanić*	član-mentor
3.	doc. dr. sc. *Valentina Bušić*	član
4.	prof. dr. sc. *Lidija Jakobek Barron*	zamjena člana

Datum obrane: 29. rujan 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 ...

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. (...) held on (date, e.g. July 10, 2011).
Mentor: *Mirna Habuda-Stanić*, PhD, prof.
Technical assistance: *Ana Tutić*, mag.ing.

Removal of Phosphates from Water by Adsorption on Modified Pumpkin Shell

Dijana Popijač, 0113143618

Summary: Phosphorus in the aquatic ecosystem comes in the form of orthophosphate, polyphosphate and phosphorus bound in organic matter. Large amounts of phosphorus and nitrogen present in water lead to an excessive accumulation of organic substances that cannot be irreversible eliminated by the ecosystem, i.e. to eutrophication (water bloom). In order to reduce water blooms, phosphorus is removed from the water by various techniques and methods (chemical precipitation, enhanced biological phosphorus removal, membrane technology and adsorption). Considering to the applicable methods, adsorption has proven to be a very promising method for highly efficient phosphate removal at very low concentrations, excellent selectivity, low cost, and ease of application. For adsorption purposes it it possible to use different adsorption materials, such as silica gel, food waste, activated carbon and polymers. Adsorption properties depend on the type of adsorption material, metal modification, methods of adsorbent preparation and conditions. High attention due to the excellent properties, environmental friendliness, low cost and simplicity, attracts the use of cheap adsorbents (by-products of the food industry). The aim of this study was the examine the efficiency and possibility of using a modified pumpkin shell to remove phosphorus from water. Phosphorus removal efficiency was monitored depending on the following factors: initial phosphorus mass concentration, initial solution pH value, adsorption time and adsorbent mass.

Key words: phosphorus, adsorption, pumpkin shell, waste water

Thesis contains: 44 pages
14 figures
13 tables
30 references

Original in: Croatian

Defense committee:

1. *Dajana Gašo-Sokač*, PhD, associate prof. — chair person
2. *Mirna Habuda-Stanić*, PhD, associate prof. — supervisor
3. *Valentina BušićName,* PhD, assistant prof. — member
4. *Lidija Jakobek Barron*, PhD, prof. — stand-in

Defense date: month, day, year (e.g. February 20, 2011)

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

Veliku zahvalnost dugujem u prvom redu svojoj mentorici izv. prof. dr. sc. Mirni Habudi-Stanić i mag.ing. Ani Tutić. Navedene su mi omogućile svu potrebnu pomoć i savjete prilikom izrade diplomskog rada.

Nadalje ovom prilikom, zahvaljujem se svim svojim prijateljicama, prijateljima, kolegama, koji su uvijek bili uz mene i pružili mi potporu tijekom studiranja.

Posebnu zahvalnost iskazujem svojoj obitelji koja me je tijekom cijelog školovanja podupirala, podržavala i usmjeravala na pravi put.

Veliko HVALA svima !

Sadržaj

1. UVOD 1

2. TEORIJSKI DIO 3

2.1. BUNDEVA 4

2.2. FOSFOR 5

2.2.1. Eutrofikacija 5

2.3. OTPADNE VODE 6

2.3.1. Industrijske otpadne vode 6

2.3.2. Pokazatelji kakvoće komunalnih otpadnih voda 7

2.4. PROČIŠĆAVANJE OTPADNIH VODA 8

2.4.1. Stupnjevi pročišćavanja otpadnih voda 8

2.4.2. Preliminarni ili prethodni stupanj pročišćavanja 9

2.4.3. Primarni stupanj pročišćavanja otpadne vode 9

2.4.4. Sekundarni stupanj pročišćavanja otpadnih voda 10

2.4.5. Tercijarni stupanj pročišćavanja otpadnih voda 11

2.5. UKLANJANJE FOSFORA IZ OTPADNIH VODA 11

2.5.1. Biološko uklanjanje fosfora 11

2.5.2. Kemijsko uklanjanje fosfora 12

2.6. ANALIZA OTPADNIH VODA 12

2.6.1. Petodnevna biokemijska potrošnja kisika 12

2.6.2. Indeks kemijske potrošnje kisika (KPK) u vodi 12

2.6.3. Određivanje ukupnog fosfora – spektrofotometrijska metoda 13

2.7. ADSORPCIJA 15

3. EKSPERIMENTALNI DIO 17

3.1. ZADATAK 18

3.2. MATERIJALI I METODE 18

3.2.1. Priprema standardne otopine fosfora 18

3.2.2. Modifikacija lignocelulozno materijala 18

3.3. ADSORPCIJA FOSFATA NA MODIFICIRANU LJUSKU SJEMENKI BUNDEVE 19

3.4. DIGERIRANJE UZORAKA 20

3.5. ODREĐIVANJE KONCENTRACIJE FOSFATA U VODI 20

3.5.1. Utjecaj početne masene koncentracije fosfata na adsorpciju fosfata 21

3.5.2. Utjecaj pH vrijednosti na adsorpciju fosfata 21

3.5.3. Utjecaj vremena na adsorpciju fosfata 21

3.5.4. Utjecaj mase adsorbensa na adsorpciju fosfata 22

4. REZULTATI I RASPRAVA 23

4.1. ADSORPCIJA ORTOFOSFATNOG IONA (PO_4^{3-}) NA MODIFICIRANU LJUSKU SJEMENKI BUNDEVE 24

4.1.1. Utjecaj početne koncentracije fosfata na adsorpciju fosfata 24

4.1.2. Utjecaj pH vrijednosti na adsorpciju fosfata 27

4.1.3. Utjecaj vremena na adsorpciju fosfata 29
4.1.4. Utjecaj mase adsorbensa na adsorpciju fosfata 31
4.2. RASPRAVA 34
4.2.1. Utjecaj početne koncentracije fosfata na učinak adsorpcije fosfata na modificiranu ljusku sjemenki bundeve 34
4.2.2. Utjecaj početne pH vrijednosti na adsorpciju fosfata na modificiranu ljusku sjemenki bundeve . 34
4.2.3. Utjecaj vremena na adsorpciju fosfata na modificiranu ljusku sjemenki bundeve 35
4.2.4. Utjecaj mase adsorbensa na adsorpciju fosfata na modificiranu ljusku sjemenki bundeve 35
5. ZAKLJUČCI 37
6. LITERATURA 41

Popis oznaka, kratica i simbola

PTF	Prehrambeno-tehnološki fakultet Osijek
HAH	Hrvatska agencija za hranu
EBPR	Poboljšano biološko uklanjanje fosfora
KPK	Kemijska potrošnja kisika
BPK_5	Biokemijska potrošnja kisika
TOC	Total organic carbon
UV	Ultraljubičasto zračenje
VIS	Vidljivo zračenje
PAO	Polifosfat akumulirajući organizimi
EM	Elektromagnetsko zračenje
PHA	Unutarstanični poli-*β*-hidroksi-alkanoat
I_0	Intezitet ulaznog EM zračenja
I	Intezitet propuštenog EM zračenja
ε	Molarni apsorpcijski koeficijet
l	Duljina puta svjetlosti kroz uzorak
c	Koncentracija otopljene tvari u otopini
A	Apsorbancija
c_e	Ravnotežna masena koncentracija fosfata
A_{sr}	Srednja adsorpcija dviju paralela
q_e	Ravnotežni adsorpcijski kapacitet
c_0	Početna masena koncentracija fosfata
c_e	Ravnotežna masena koncentracija fosfata
V	Volumen modelne otopine fosfata
m_{ads}	Masa adsorbensa
R	Udio uklonjenog fosfora
c_0	Početna masena koncentracija fosfora

c_e	Ravnotežna masena koncentracija fosfora
t	Vrijeme adsorpcije
T	Temperatura adsorpcije
R	Učinkovitost adsorbcije
q_e	Adsorpcijski kapacitet

1. UVOD

Voda je osnovna komponenta za opstanak i razvoj civilizacije bez koje je nemoguće zamisliti svijet. Porastom civilizacije povećala se potreba za pitkom vodom, ali se također povećala i količina otpadne vode. Da bi se zaštitila kakvoća prirodnih vodnih sustava dolazi do razvoja tehnologije obrade otpadnih voda. Danas su zahtjevi društva vezani uz uređaje za obradu otpadnih voda uznapredovali i to od zaštite javnog zdravlja preko zaštite vodnih resursa i okoliša. Primjenom velikog broja različitih metoda uklanjaju se onečišćenja iz otpadnih voda, te osigurava voda odgovarajuće kvalitete. Izbor metode za pročišćivanje otpadnih voda ovisi o tipu onečišćenja, ponovnoj upotrebi pročišćene vode, ali i o ekonomskim čimbenicima. Kao najučinkovitija i najjednostavnija metoda uklanjanja teških metala iz otpadnih voda koristi se adsorpcija. Adsorpcija je proces pri kojem se na površini krute tvari (adsorbensa) adsorbiraju molekule plina ili otopljene tvari iz otopine (adsorbant) formirajući molekulski ili atomski film (adsorbat). Najčešće korišteni adsorbensi su aktivni ugljen, silikagel, zeoliti, mada sve više se koriste i još uvijek istražuju nusproizvodi koji nastaju tijekom proizvodnih procesa prehrambene industrije zbog niske nabavne cijene i odličnih znanstvenih rezultata. Jeftine adsorbense klasificiramo prema (Šubarić i sur.,2019):

- dostupnosti adsorbensa (prirodni materijali, industrijski/poljoprivredni/kućanski otpad i sintetizirani biosorbensi)
- njihove prirode (organski materijali, anorganski materijali).

Zadatak ovoga rada je ispitati učinkovitost modificirane ljuske sjemenke bundeve kao nusproizvoda prehrambene industrije na uklanjanje fosfora iz voda mijenjajući pritom određene parametre.

2. TEORIJSKI DIO

2.1. BUNDEVA

Bundeva (*Cucurbita spp.*) je jednogodišnja povrtnica sa puzavom stabljikom koja može narasti i do 10 m. Listovi mogu biti veliki, hrapavi i srcolikog/okruglog oblika, dok je plod oblika kugle i ponekad rebrast. Unutar ploda nalaze se sjemenke koje su ovalnog oblika i spljoštene. Postoje više vrsta bundeva od kojih su najpoznatije: buča smokvolisna, stočna tikva, uljna tikva, buča zimska, bijela buča i prinčeva kruna.

Bundeva se bere kasno u jesen i može se skladištiti preko zime na hladnom i suhom mjestu. Bere se kada je skroz zrela provjerom boje koja mora biti narančasta te kucanjem prstima po njoj tako da se čuje zvonak, a ne tupi zvuk dok peteljka mora biti suha i uvenula (Pleh i sur., 1997).

Također bundeva je poznata po svojim ljekovitim svojstvima jer zadrži hranjive tvari, vitamine i minerale koji jačaju imunitet te štite organizam od slobodnih radikala i sprječavaju razvoj tumora (Klir i sur., 2017)

Danas se u Hrvatskoj i svijetu sve više uzgaja uljna bundeva **Slika 1** (*Cucurbita pepo* L. var. *oleifera* Pietsch) čija je isplativost uzgoja visoka, a litra ulja doseže i do 50 kn (Besek i sur.,2012).



Slika 1 *Cucurbita papo* L. var. *oleifera* Pietsch (web 1)

2.2. FOSFOR

Fosfor se u otpadnim vodama ne nalazi u elementarnom stanju već se veže na organske spojeve (polifosfati, ortofosfati) (Velić,2020). Fosfati predstavljaju restriktivne nutrijente za rast fitoplanktona, gdje se pri koncentraciji većoj od 0,02 mg/L u površinskim vodama potiče rast algi i povećava vjerojatnost za puno veći problem u vidu cvjetanja vode (algi). Kako bi se minimaliziralo moguće cvjetanje algi pristupa se uklanjanju fosfata prije otpuštanja otpadnih voda u ekosustav. Neke od metoda za uklanjanje fosfata uključuje napredno biološko uklanjanje fosfata (*eng. Enhanced biological phosphorus removal*, EBPR), kemijsko taloženje, razmjena iona, membranska tehnologija te adsorpcija.

2.2.1. Eutrofikacija

Eutrofikacija nastaje zbog prevelike prisutnosti dušika i fosfora u otpadnim vodama. Dolazi do ubrzavanja proizvodnje organskih tvari koje ekosustav ne može potrošiti ili nepovratno ukloniti iz okoliša. Prirodno stanje vodenog ekosustava počinje se mijenjati tako što alge rastu, smanjuje se količina kisika, životinjske vrste izumiru te jezera i mora mijenjaju boju u tamnosmeđu i smeđu **Slika 2**.



Slika 2 Prikaz eutrofikacije vodenog ekosustava (web 2)

2.3. OTPADNE VODE

Otpadne vode obuhvaćaju sve vode koje dolaze iz raznih vodoopskrbnih sustava za pojedine namjene, podrijetlom iz kućanstva, stočnih uzgajališta, industrije i odlagališta smeća (Glancer-Šoljan i sur.,2002). U otpadne vode svrstavaju se:

- industrijske otpadne vode - nastale upotrebom vode u procesu rada i proizvodnje, industrijskih i drugih proizvodnih pogona, te vode koje koristi industrija za rashlađivanje uređaja
- oborinske otpadne vode – nastale od oborina koje se onečišćuju u dodiru s nižim slojevima atmosfere, krovovima i sl.
- sanitarne otpadne vode – nastale uporabom sanitarnih trošila vode u kućanstvima, apartmanima i sl., te također industrijama i ostalim pogonima koji imaju napravljene sanitarne čvorove za radnike

Sve tri gore spomenute osnovne grupe čine sastav komunalnih otpadnih voda, te im se pridružuju procjedne vode (tekućina koja procuri kroz odloženi otpad i ispušta se ili skuplja u tijelu odlagališta) (Tušar,2004).

2.3.1. Industrijske otpadne vode

Tehnološki procesi industrija se mnogo razlikuju, pa se i otpadne vode industrija razlikuju po svome sastavu. Takve otpadne vode industrija dijelimo u dvije skupine:

- biološki razgradive ili kompatibilne vode (npr. iz nekih prehrambenih industrija) koje se mogu miješati s gradskim otpadnim vodama, tj. odvoditi zajedničkom kanalizacijom
- biološki nerazgradive ili inkompatibilne (npr. iz kemijske ili metalne industrije) koje se moraju podvrgnuti određenom prethodnom postupkom pročišćavanja prije miješanja s gradskom otpadnom vodom

U praksi industrijske otpadne vode često se dijele u grupu onečišćene vode i uvjetno čiste. Uvjetno čiste vode su otpadne vode koje nisu pretrpjele značajnije promjene fizikalnih i kemijskih svojstava, te se mogu bez prethodnog postupka obrade uključiti u gradski kanalizacijski sustav ili ispustiti u prijamnik.

Svaka industrija po temeljnim sastojcima u otpadnoj vodi čini specifičan problem, te stoga otpadne vode pojedinih industrija mogu sadržavati sastojke koji su toksični i opasni za živi svijet okoliša (teški metali, nafta i naftni derivati, masti i mineralna ulja, lužine).

2.3.2. Pokazatelji kakvoće komunalnih otpadnih voda

Za određivanje kakvoće komunalnih otpadnih voda najčešće se koriste pokazatelji navedeni u **Tablica 1** čije se vrijednosti ustanovljuju uzrokovanjem i analizom vode za svako naselje posebno.

Tablica 1 Pokazatelj sastava komunalnih otpadnih voda (Tušar,2009)

POKAZATELJ			KONCENTRACIJA (mg/L)	
			RASPON	UOBIČAJENA VRIJEDNOST
FIZIKALNI				
KRUTINE	ukupne		300 – 1200	700
	taložive		50 – 200	100
	suspendirane		100 – 500	220
	raspršene		250 – 850	500
KEMIJSKI				
ORGANSKE TVARI		BPK5	100 – 400	250
		KPK	200 – 1000	500
		TOC	100 – 400	250
DUŠIK		ukupni (N)	15 – 90	40
		organski	5 – 40	25
		amonijak	10 – 50	25
		nitriti		
		nitrati		
FOSFOR		ukupni (P)	5 – 20	12
		organski	1 – 5	2
		anorganski	5 – 15	10
pH			7 – 7,5	7
KALCIJ			30 – 50	40
KLORIDI			30 – 85	50
SULFATI			20 – 60	15

2.4. PROČIŠĆAVANJE OTPADNIH VODA

Pročišćivanje otpadnih voda je postupak uklanjanja onečišćujućih i štetnih tvari (suspendirane i koloidne tvari, otopljene anorganske i organske tvari) pomoću fizikalnih, kemijskih, fizikalno – kemijskih i bioloških postupka prije ispuštanja u prirodni recipijent. Izbor postupaka pročišćavanja ovisi o sastavu i količini otpadne vode, te o zahtijevanoj kakvoći vode na mjestu spuštanja.

2.4.1. Stupnjevi pročišćavanja otpadnih voda

Pročišćavanje otpadnih voda je tehnološki proces koji se ostvaruje na uređajima za pročišćavanje. Stupnjevi pročišćavanja otpadnih voda dijele se na (Državni plan za zaštitu voda, NN 8/99):

- Prethodni stupanj pročišćavanja su radnje i procesi kojim se iz otpadnih voda uklanjaju krupne raspršene i plutajuće otpadne tvari.
- Prvi stupanj pročišćavanja je primjena fizikalnih i/ili kemijskih procesa čišćenja otpadnih voda kojima se iz otpadne vode uklanja najmanje 50 posto suspendiranih tvari, a vrijednost BPK_5 smanjuje barem za 20 posto u odnosu na vrijednost ulazne vode (influenta).
- Drugi stupanj pročišćavanja je primjena bioloških i/ili drugih procesa čišćenja kojima se u otpadnim vodama smanjuje koncentracija suspendirane tvari i BKP_5 influenta za 70 do 90 posto a koncentracija KPK (kemijska potrošnja kisika) za najmanje 75 posto.
- Treći stupanj pročišćavanja je primjena fizikalno-kemijskih, bioloških i drugih procesa, kojima se u otpadnim vodama naselja smanjuje koncentracija hranjivih tvari influenta za najmanje 80 posto odnosno uklanjaju i drugi posebni pokazatelji otpadnih voda, u granicama vrijednosti koje nije moguće postići primjenom drugog stupnja čišćenja.

2.4.2. Preliminarni ili prethodni stupanj pročišćavanja

Rešetke

Rešetke se postavljaju na dotoku otpadne vode s ciljem sprečavanja nagomilavanja i začepljenja dijelova uređaja raznim predmetima i otpadcima. Ovisno o veličini uređaja za pročišćavanje i kanalizacijskom sustavu primjenjuju se rešetke različitih oblika, različitih načina čišćenja i s dodatnom opremom za prihvat otpadne vode. Prema širini razmaka šipaka rešetke se mogu podijeliti:

- fine ili uske rešetke – s razmakom šipki od 3 mm do 10 mm
- srednje fine rešetke – s razmakom štapova od 10 mm do 25 mm
- na grube ili široke rešetke – s razmakom štapova od 25 mm do 100 mm

Na velikim uređajima za pročišćavanje obično se koristi gruba i fina rešetka, a na malim i srednji uređajima fina ili uska.

Sita

Sitima se iz otpadnih voda uklanjaju plutajuće tvari i čestice manjih dimenzija. Sita se obično izvode oblikom valjka koji se okreće oko horizontalne osi. Razlikuju se makrosita i mikrosita otvora od 0,3 mm do 3,0 mm. Sita se mogu čistiti zrakom, ali najčešće mlazom vruće vode. Ovisno o vrsti i konstrukciji sita može se ukloniti od 10 do 80 posto suspendiranih tvari.

2.4.3. Primarni stupanj pročišćavanja otpadne vode

Pjeskolov

Pjeskolovima se iz otpadnih voda uklanjanju šljunak, pijesak i druge krute tvari (anorganske tvari) koje nisu biorazgradive i imaju veću brzinu taloženja. Pjeskolovi se postavljaju iza rešetaka na samom početku postupka pročišćavanja, i to obavezno kada se radi o mješovitom kanalizacijskom sustavu. Primjenjuje se više vrsta pjeskolova , od kojih su najčešći :

- pjeskolov s horizontalnim tokom ili uzdužni,

- pjeskolov s kružnim tokom ili radijalni pjeskolov,
- prozračeni ili aerirani pjeskolov.

Mastolov

Mastolovi ili flotatori su uređaji u kojima dolazi do isplivavanja čestica raspršenih u vodi čija je gustoća manja od gustoće vode (masti, ulja i razne plivajuće nečistoće uglavnom organskog podrijetla). Mastolove dijelimo prema procesu isplivavanja na:

- mastolove prirodnog isplivavanja
- jednokomorne, dvokomorne ili višekomorne mastolove umjetnog isplivavanja
- aerirane mastolove
- kombinaciju mastolova i pjeskolova.

Primarni taložnik

Primarni taložnik primjenjuje se u tehnološkim linijama pročišćavanja otpadne vode gdje se uklanjaju suspendirane čestice, te se također smanjuje BPK_5. S obzirom na oblik dijelimo ih na:

- kružne ili radijalne taložnike
- pravokutne ili uzdužne taložnike
- dvokatne taložnike
- ljevkaste ili vertikalne taložnike.

2.4.4. Sekundarni stupanj pročišćavanja otpadnih voda

Sekundarni stupanj pročišćavanja otpadne vode naziva se još i biološko pročišćavanje koji obuhvaća razgradnju organskih otpadnih tvari pomoću mikroorganizama kojima te tvari služe kao izvor hrane, te se zahvaljujući njihovom razmnožavanju i rastu te tvari prevode u biomasu (aktivni mulj). Aktivni mulj je mikrobna zajednica bakterija, algi, gljiva, protozoa i metazoa koje su povezane u nakupine , odnosno flokule ili pahuljice (Velić,2020.). Učinkovitost biološkog pročišćavanja otpadnih voda iznosi od 70 do 95 posto, dok učinkovitost BPK_5 iznosi od 80 do 90 posto u odnosu na raspršene tvari (EU Direktiva za pročišćavanje otpadnih voda naselja 91/271/EEC).

2.4.5. Tercijarni stupanj pročišćavanja otpadnih voda

Tercijarni stupanj pročišćavanja otpadnih voda koristi fizikalne, kemijske i biološke postupke, a vrši se ukoliko je nužan visok stupanj pročišćavanja otpadne vode i to u sljedećim slučajevima:

- ako otpadne vode nakon drugog stupnja pročišćavanja svojom kakvoćom ne odgovaraju propisanim pokazateljima
- ako je osjetljiv prijamnik na sadržaj hranjivih soli i organskih tvari koji se ispuštaju iz uređaja, jer njihova prevelika količina izaziva eutrofikacijski proces i tako smanjuje kakvoću vode i njezinu ponovnu upotrebu
- ako se pročišćene otpadne vode ponovno koriste kao tehnološka voda ili u poljodjelske svrhe.

2.5. UKLANJANJE FOSFORA IZ OTPADNIH VODA

Fosfor prisutan u sirovim otpadnim vodama koje dolaze na uređaj za pročišćavanje prisutan je u obliku polifosfata, ortofosfata i fosfora vezanog u organskim tvarima. U prethodnom taložniku fosfor se uklanja u veoma maloj količini oko 10 posto, a nakon primarnog i sekundarnog stupnja obrade otpadne vode još uvijek zaostaje oko 0,6 mg do 15 mg P/l ortofosfata što može dovesti do pojave eutrofikacije.

2.5.1. Biološko uklanjanje fosfora

Biološko uklanjanje je postupak koji koristi mikroorganizme pod različitim okolišnim uvjetima da bi se fosfor uklonio iz otpadne vode. Najučinkovitija metoda uklanjanja fosfora je upravo biološka te se kao takva najčešće koristi. Zasniva se na procesima adsorpcije i ugradnji fosfora u biomasu.

Poboljšano biološko uklanjanje fosfora

Poboljšano biološko uklanjanje fosfora (EBPR) sve više se koristi u svijetu zbog visoke učinkovitosti uklanjanja fosfora, manjeg nastanka mulja, te niskih operativnih postupaka (Mino i sur., 1998). EBPR provodi se pomoću polifosfat akumulirajućih organizama (PAO) koji mogu ukloniti veće količine fosfora unutarstaničnom akumulacijom polifosfata

(Wentzel i sur., 2008). PAO su heterotrofni organizmi , te u anaerobnim uvjetima koriste unutarstanično pohranjen polifosfat za dobivanje potrebne energije (ATP) radi pohrane biološki lako razgradive organske tvari. Takav pohranjeni PHA kasnije se koristi u aerobnim uvjetima za sintezu glikogena, rast i održavanje biomase, te za poboljšano apsorbiranje fosfora.

2.5.2. Kemijsko uklanjanje fosfora

Kemijsko uklanjanje fosfora izvodi se dodatkom metalnih soli (soli željeza, aluminija i kalcija) koje zajedno s otopljenim fosfatima stvaraju metalni fosfatni talog (Tutić i sur.,2021.). Ova metoda je vrlo jednostavna i brza te ima široku primjenu za uklanjanje fosfora iz voda. Kod ovog postupka izdvajanja fosfora nastaje mulj koji se može koristiti u poljoprivredne svrhe.

2.6. ANALIZA OTPADNIH VODA

Uzimanjem uzoraka i analizom otpadnih voda provjerava se kakvoća vodenih sustava na mjestima ispusta. Zahtjevi za kakvoćom otpadne vode i vode za piće u europskim zemljama i svijetu bivaju sve složeniji, te zbog toga Hrvatska uvodi dokument pod nazivom Državni plan za zaštitu voda (NN 8/9) i Uredbu o klasifikaciji voda (NN 77/98).

2.6.1. Petodnevna biokemijska potrošnja kisika

Biokemijska potrošnja kisika (BPK_5) je parametar koji pokazuje uspješnost rada uređaja za obradu otpadnih voda, te njihovu količinu opterećenja organskom tvari. BPK_5 je količina kisika koju mikroorganizmi potroše u jedinici vremena za razgradnju organske tvari (Velić,2020).

2.6.2. Indeks kemijske potrošnje kisika (KPK) u vodi

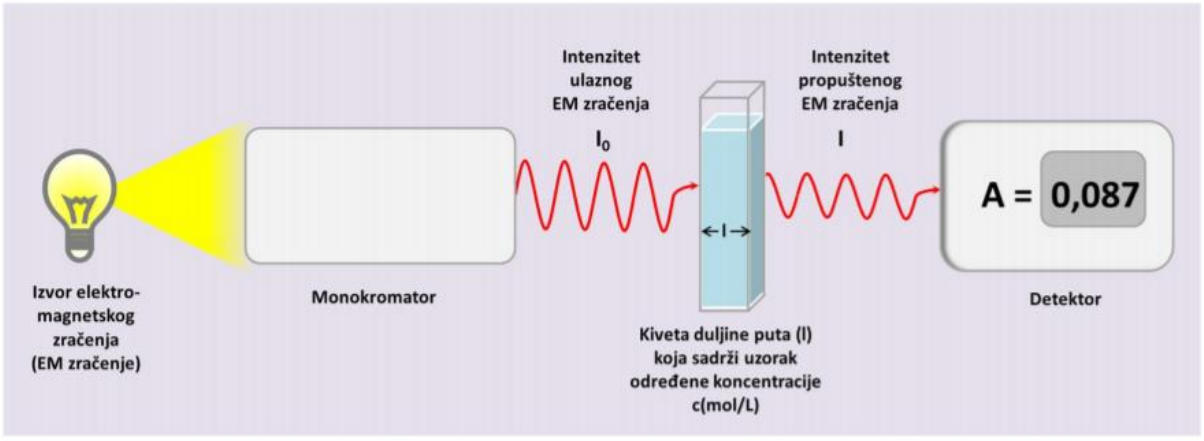
KPK je osnovni parametar koji mjeri onečišćenje ili stupanj opterećenja otpadnih voda, a najveći udio opterećenja je opterećenje organskom tvari. Definira se kao količina kisika koja je potrebna da se razgradi organska ili ne organska tvar u otopini uzorka (Velić,2020).

2.6.3. Određivanje ukupnog fosfora – spektrofotometrijska metoda

Spektrofotometrija je kolorimetrijska metoda koja umjesto filtera koristi rešetke ili prizme za dobivanje monokromatske svijetlosti. Prilikom mjerenja dolazi do interakcije uzoraka s elektromagnetskim zračenjem gdje ispitni uzorak emitira (apsorbira) točno određenu količinu zračenja koja se potom mjeri. Najčešće primjenjiva metoda za kvantitativnu i kvalitativnu analizu otpadnih voda koristi se UV/VIS adsorpcijska spektrofotometrija (190-900 nm). Instrumenti za mjerenje apsorbancije nazivaju se spektrofotometri.

Spektrofotometar

Spektrofotometar je optički instrument koji generira energiju koja dolazi u interakciju s uzorkom i posljedicu interakcije detektira detektorom i mjeri. Princip rada **Slika 3**: Izvor svjetlosti, u ovom slučaju žarulja, odašilje elektromagnetske (EM) zrake koje potom ulaze u monokromat. Monokromat propušta samo točno određene valne duljine, te samo one prolaze kroz uzorak koji se nalazi u kiveti. Uzorak apsorbira jedan dio EM zraka, dok se drugi dio zrake propušta. Neapsorbirani dio EM zraka se mjeri na detektoru i izražava kao apsorbancija (A).



Slika 3 Shematski prikaz osnovnih dijelova i principa rada spektrofotometra. (Strelec, 2013.)

Osnovni dijelovi spektrofotometra:

a) Izvor zračenja – kontinuirani jer emitira zračenje svih valnih duljina. Najčešće se koristi deuterijeva (UV) i volframova (VIS) lampa.

b) Selektor valnih duljina – skraćuje mjerno zračenje do uske crte koju uzorak apsorbira ili emitira. U UV/VIS području koriste se monokromati koji proizvode snop zračenja visoke spektralne čistoće, te daju mogućnost mijenjanja izlazne valne duljine. Postoje dva tipa monokromata: monokromat s prizmom i monkromat sa difrakcijskom rešetkom.

c) Spremnik za uzorke – koriste se kivete izrađene od različitih materijala, pa tako se u UV području koriste kvarcne kivete, dok se u VIS području primjenjuju silikatno staklo i plastika.

d) Detektor – pretvaraju kemijsku ili fizičku veličinu u električni signal (napon, naboj ili struju) u obliku broja koji označava veličinu početnog signala. Kao detektor u UV i VIS području koriste se fotonski detektori koji se temelje na međudjelovanju zračenja s reaktivnom površinom pri čemu ili nastaju elektroni (fotoemisija) ili prelaze u energijska stanja u kojima mogu voditi elektricitet (fotovodljivost). Kao fotonski detektori koriste se fotoćelije, fotocijevi, fotomultiplikatori i silicijske diode.

e) Procesor signala (uređaj za očitavanje) – pojačava signal iz detektora koji se preko monitora očitava kao vrijednost apsorbancije (Primorac, 2012).

Kvantitativna analiza zasniva se na primjeni Beerovog zakona koji je dan izrazom **Jednadžba 1,** te kalibracijskoj krivulji **Slika 4** :

$$log\frac{I_0}{I} = A = \varepsilon * c * l \qquad \textbf{(1)}$$

Pri čemu je: I_0 – intezitet ulaznog EM zračenja

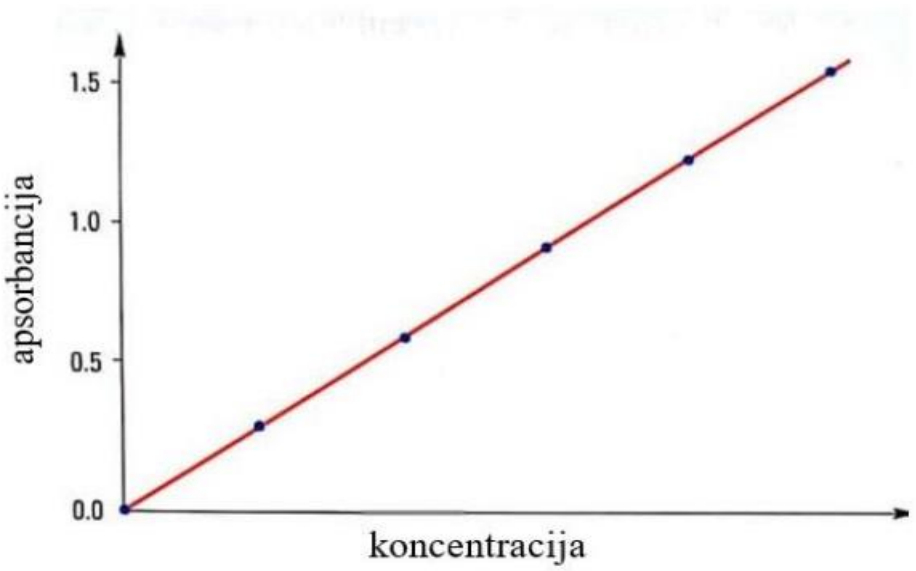
I – intezitet propuštenog EM zračenja

ε – molarni apsorpcijski koeficijet (L mol/cm)

l – duljina puta svjetlosti kroz uzorak (cm)

c – koncentracija otopljene tvari u otopini (mol/L)

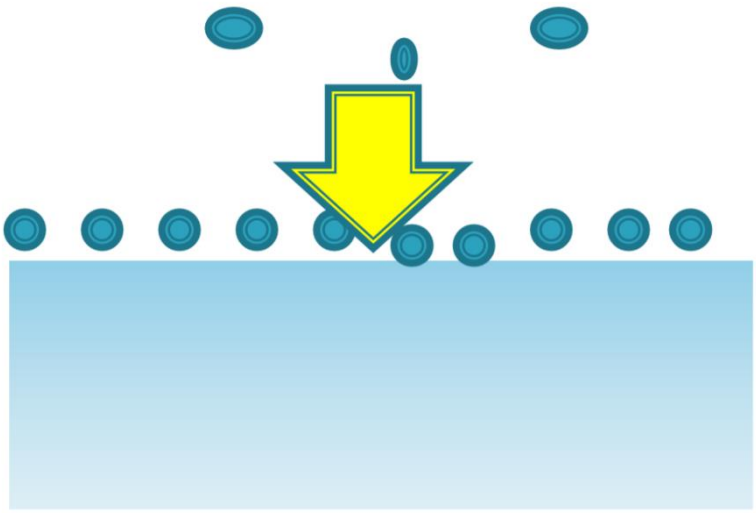
A – apsorbancija (predstavlja mjeru količine apsorbiranog zračenja).



Slika 4 Dijagram ovisnost inteziteta apsorbancije otopine molekula o koncentraciji molekula u otopini (Žanko, 2020).

2.7. ADSORPCIJA

Adsorpcija **Slika 5** je sposobnost neke čvrste tvari (adsorbensa) da na svojoj graničnoj površini veže (adsorbira) molekule plina ili otopljenje tvari iz otopina (adsorbans), dok se film koji se stvara na adsorbensu naziva adsorbat.



Slika 5 Prikaz adsorpcije (Jakobek,2020).

Kao adsorbensi koriste se prirodni materijali, poljoprivredni i industrijski, a najčešće aktivni ugljen, zatim silikagel, zeoliti, drveni ugljen i ostali. Postoje tri tipa adsorpcije:

- fizikalna adsorpcija – čestice su vezane slabim Van der Waalsovim silama
- kemijska adsorpcija – čestice su vezane jakim kovalentnim vezama
- ionska adsorpcija – odvija se sve dok se ne postigne ravnotežno stanje (Jakobek, 2020.).

Adsorpcija je proces koji se odvija u četiri koraka:

- transport adsorbata kroz otopinu
- difuzija adsorbata preko tekućeg filma koji okružuje česticu adorbensa
- difuzija adsorbata do pora i kroz pore adsorbensa (međustanična difuzija)
- adsorpcija i desorpcija adsorbata s površine adsorbensa

Sva se četiri koraka provode sve dok se ne uspostavi adsorpcijska ravnoteža.

Danas se ova metoda uspješno koristi za pročišćavanje otpadnih voda zbog ekonomičnosti, jednostavnosti i sigurnosti, nema nastanka mulja, postoji mogućnost regeneracije i ponovne upotrebe adsorbensa, može se provoditi kontinuirano i diskontinuirano, te se mogu ukloniti anorganska i organska onečišćenja iz vode u vrlo malim koncentracijama.

3. EKSPERIMENTALNI DIO

3.1. ZADATAK

Cilj ovog diplomskog rada bio je ispitati učinkovitost uklanjanja anorganskog oblika fosfora iz vode primjenom ljuske sjemenki bundeve koja nastaje kao nusproizvod prehrambene industrije. Ljuska je prethodno modificirana kemijskim postupkom. Učinkovitost adsorpcije fosfata na modificiranu ljusku bundeve promatrala se u ovisnosti o početnoj masenoj koncentraciji fosfata, vremenu adsorpcije, pH vrijednosti modelnih otopina fosfata, te masi adsorbensa.

3.2. MATERIJALI I METODE

3.2.1. Priprema standardne otopine fosfora

Otopili smo 4,3940 g KH_2PO_4 u 1 L demineralizirane vode da dobijemo standardnu otopinu fosfatnog iona PO_4^{3-} koncentracije 1 g/L, te smo ju takvu razrjeđivali demineraliziranom vodom i dobili masene koncentracije standardne otopine (5, 15, 25, 35, 45, 50 i 90 mg/L) koje smo dalje koristili u istraživanju.

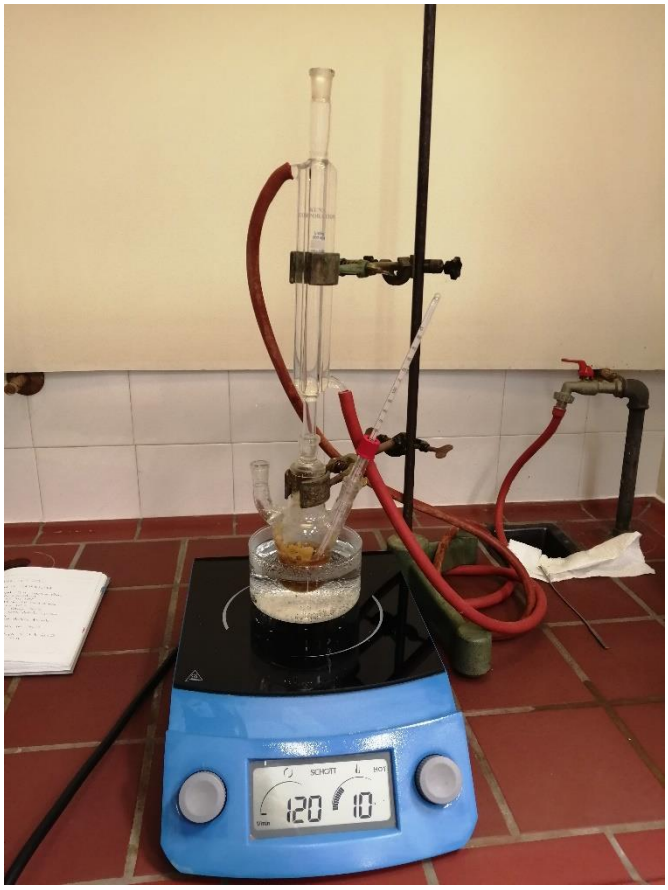
Svim otopinama podesili smo pH vrijednost na 7,5 uz pomoć otopina HCl-a (0,025, 0,05, 0,01 i 1 mol/L) i NaOH (0,025, 0,05, 0,1 i 1 mol/L).

3.2.2. Modifikacija lignoceluloznog materijala

Modifikacija sirove ljuske sjemenki bundeve kemijskim postupkom započinje mljevenjem sirove ljuske bundeve na frakciju promjera čestica 315 μm koje potom izvažemo (2g) i prebacimo u trogrlu tikvicu spojenom na Liebigovo hladilo. Aparaturu postavimo kao na slici **Slika 6**. U tikvicu dodajemo 13 mL epiklorhidrina (Acros Organics, SAD) i 16 mL *N,N*-dimetilformamida *p.a.* (Gram Mol, Hrvatska).

Cjelokupni sadržaj tikvice uronjen u vodenu kupelj zagrijavamo na 70°C uz neprestano miješanje na magnetskoj mješalici, gdje održavamo navedenu temperaturu 45 min. Završetkom vremena (45 min) dodajemo 2,5 mL etilen-diamina p.a. (Sigma Aldrich, SAD) i nastavimo miješati još 45 min na navedenoj temperaturi. Kada vrijeme istekne dodajemo 13 mL trietilamina *p.a.* (Fisher Chemical, UK) i potom nastavimo miješati još 120 min na 70°C.

Kada je postupak završen sadržaj tikvice ispiremo 1L demineralizirane vode vakuum filtracijom, te sušimo na 105 °C 24 h .



Slika 6 Korištena aparatura za modifikaciju sirove ljuske bundeve

3.3. ADSORPCIJA FOSFATA NA MODIFICIRANU LJUSKU SJEMENKI BUNDEVE

Pomoću termostatske tresilice Polytest 20 (Bioblock Scientific) provodimo adsorpciju kako bi se povećala dodirna površina između adsorbensa i fosfata u vodi na način da određenu masu ispitivanog adsorbensa dodamo u Erlenmeyerove tikvice, a u jednu tikvicu dodamo 50 mL modelne otopine poznate koncentracije (određena s obzirom na ispitivanje). Kod određivanja utjecaja pH na adsorpciju fosfata pomoću pH metra Seven Easy (Mettler Toledo, Švicarska) i otopina HCl i NaOH podešavamo pH vrijednost. Na temperaturama 25, 35 i 45 °C u termostatsku tresilicu postavljamo Erlenmeyerove tikvice na određenom vremenu trešnje (120 potresanja u minuti). Nakon isteka vremena uzorci su profiltrirani primjenom filter papira otvora 0,45 nm.

3.4. DIGERIRANJE UZORAKA

Digeriranje uzoraka provodimo kako bi se svi oblici fosfata u otopini preveli u ortofosfatni oblik na način da profiltrirani uzorak dobiven adsorbcijom stavimo u Erlenmeyerovu tikvicu od 200 mL, potom dodamo 5 mL reagensa za digeriranje, kuglice za vrenje i lijevak. Sav sadržaj uparava se do pojave bijelih para SO_3, nakon čega dodajemo nekoliko kapi 30 % - tnog vodikovog peroksida i 5 mL destilirane vode čiji sadržaj ponovno uparavamo do pojave masnih kapljica. Zatim sadržaj skidamo s grijaće ploče i tek kada temeperatura padne dodamo nekoliko kapi destilirane vode kako bismo izbjegli kristalizaciju.

Kada je sadržaj tikvice ohlađen dodamo 20 mL destilirane vode i 1 kap fenoftaleina, te neutraliziramo 10 %-tnim NaOH sve dok ne uočimo slabocrvenu boju. Sadržaj prebacimo u odmjerne tikvice od 50 mL i nadopunimo do oznake demineraliziranom vodom.

3.5. ODREĐIVANJE KONCENTRACIJE FOSFATA U VODI

Spektrofotometrijska metoda

Dodano je po 25 mL ispitivanog uzorka u Erlenmeyerove tikvice od 100 mL i 25 mL uzorka za slijepu probu (provodimo u dvije paralele). U svaki uzorak dodajemo po 3 mL smjese molidben-sumporne kiseline i 1 mL 2%-tne askorbinske kiseline (2 g askorbinske kiseline stavimo u odmjernu tikvicu, nadopunimo ju demineraliziranom vodom do oznake i promješamo). Sve uzorke potom dobro promiješamo i nakon 10 min očitavamo apsorbanciju na 720 nm u kivetama od 50 mm. Zbog manjih rezidualnih koncentracija (svjetlija boja) kod promatranja utjecaja vremena na adsorpciju fosfata korištena je kiveta od 10 mm. Mjerenje apsorbancije provodilo se UV/VIS spektrofotometrom Lambda 20, Perkin Elmer.

Ravnotežne koncentracije fosfata računate su prema **jednadžbama (2)** i **(3)**:

$c_{e=\frac{A_{Sr}-0,0014}{2,1793}}$, za upotrebljenu kivetu 50 mm **(2)**

$c_{e=\frac{A_{Sr}}{0,1028}}$, za upotrebljenu kivetu 10 mm. **(3)**

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

A_{sr} – srednja adsorpcija dviju paralela

Adsorpcijski kapacitet primijenjenog adsorbensa, q_e, računat je prema **jednadžbi 4**:

$$q_{e=\frac{(c_0-c_e)*V}{m_{ads}}} \quad \textbf{(4)}$$

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

c_0 – početna masena koncentracija fosfata (mg/L)

c_e – ravnotežna masena koncentracija fosfata (mg/L)

V – volumen modelne otopine fosfata (L)

m_{ads} – masa adsorbensa (g)

Učinkovitost postupka adsorpcije fosfora na adsorbens računa se prema **jednadžbi 5**:

$$R = \frac{(c_0-c_e)}{c_0} * 100\% \quad \textbf{(5)}$$

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

Ispitivanje adsorpcije fosfata u ovisnosti o početnim koncentracijama fosfata primjenjeno je na početnim koncentracijama 2, 5, 10, 15, 25, 35 i 50 mg/L na pripremljeni adsorbens, gdje je svima masa bila jednaka (0,1 g) ,na temperaturama od 25, 35 i 45 °C tokom 120 min na 120 potresanja u minuti.

3.5.2. Utjecaj pH vrijednosti na adsorpciju fosfata

Utjecaj pH vrijednosti na učinkovitost uklanjanja fosfata iz vode ispitano je pri pH vrijednostima: 2, 4, 6, 7 i 8 na pripremljeni adsorbens mase 0,1 g, početne masene koncentracije 23,89 mg/L, na temperaturama od 25, 35 i 45 °C tokom 120 min na 120 potresanja u minuti.

3.5.3. Utjecaj vremena na adsorpciju fosfata

Uklanjanje fosfata adsorpcijom u ovisnosti o vremenu obavljeno je na 5, 15, 30 i 60 min na pripremljeni adsorbens mase 0,1 g, početne masene koncentracije 27,17 mg/L, na temperaturama od 25, 35 i 45 °C tokom 120 min na 120 potresanja u minuti.

3.5.4. Utjecaj mase adsorbensa na adsorpciju fosfata

Učinkovitost uklanjanja fosfata adsorpcijom u ovisnosti o masi adsorbensa (modificirana ljuska sjemenki bundeve) ispitana je na sljedećim odvagama: 0,015, 0,025, 0,05, 0,075, 0,01, 0,125 i 0,25 na temperaturama 25, 35 i 45 °C, početnoj masenoj koncentraciji fosfata 10, 8122 mg/L tijekom 120 min na 120 potresanja u minuti.

4. REZULTATI I RASPRAVA

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

Sirovu ljusku sjemenki bundeve preveli smo kemijskim postupkom u modificiran oblik što je objašnjeno u poglavlju 3.2.2. Ispitana mogućnost primjene modificirane ljuske sjemenki bundeve za uklanjanje fosfora iz vode u ovisnosti o sljedećim parametrima: početnoj pH vrijednosti, masi adsorbensa, vremenu adsorpcije i početnoj koncentraciji fosfata. Ovisnost adsorpcijskog kapaciteta s obzirom na promatrane parametre i učinka na ispitane parametre na temperaturama 25, 35, 45 °C prikazana je u **Tablicama 2-13** i **Slikama 7-14**.

4.1.1. Utjecaj početne koncentracije fosfata na adsorpciju fosfata

Tablica 2: Adsorpcija ortofosfatnog iona (PO_4^{3-}) na modificiranu ljusku sjemenki bundeve prema početnoj koncentraciji. Uvjeti u eksperimentu: m(ads)=0,1 g, T=25 °C, t=120 min, V(uz)=50 mL, rpm=120/min, pH=7,5

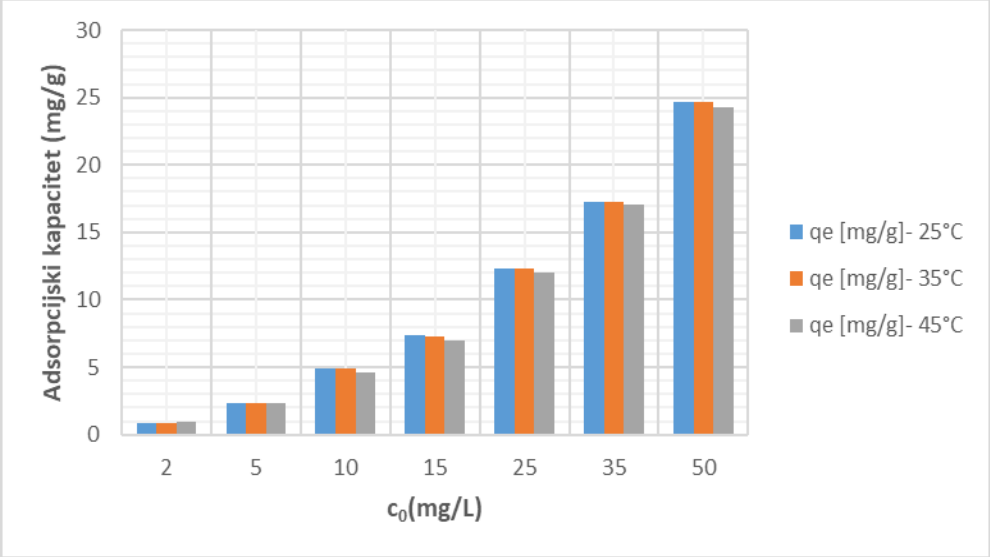
T [°C]	c_0 [mg/L]	A 720		A sr	kiveta	ce [mg/L]	R [%]	qe [mg/g]
25	2	0,5689	0,4688	0,5189	50 mm	0,2374	88,13	0,8813
	5	0,7508	0,6375	0,6942	50 mm	0,3179	93,64	2,3411
	10	0,6178	0,6207	0,6193	50 mm	0,2835	97,16	4,8582
	15	0,6888	0,7953	0,7421	50 mm	0,3399	97,73	7,3301
	25	0,9163	0,8670	0,8917	50 mm	0,4085	98,37	12,2957
	35	1,2341	1,2501	1,2421	50 mm	0,5693	98,37	17,2153
	50	1,5159	1,5195	1,5177	50 mm	0,6958	98,61	24,6521

Tablica 3: Adsorpcija ortofosfatnog iona (PO_4^{3-}) na modificiranu ljusku sjemenki bundeve prema početnoj koncentraciji. Uvjeti u eksperimentu: m(ads)=0,1 g, T=35 °C, t=120 min, V(uz)=50 mL, rpm=120/min, pH=7,5

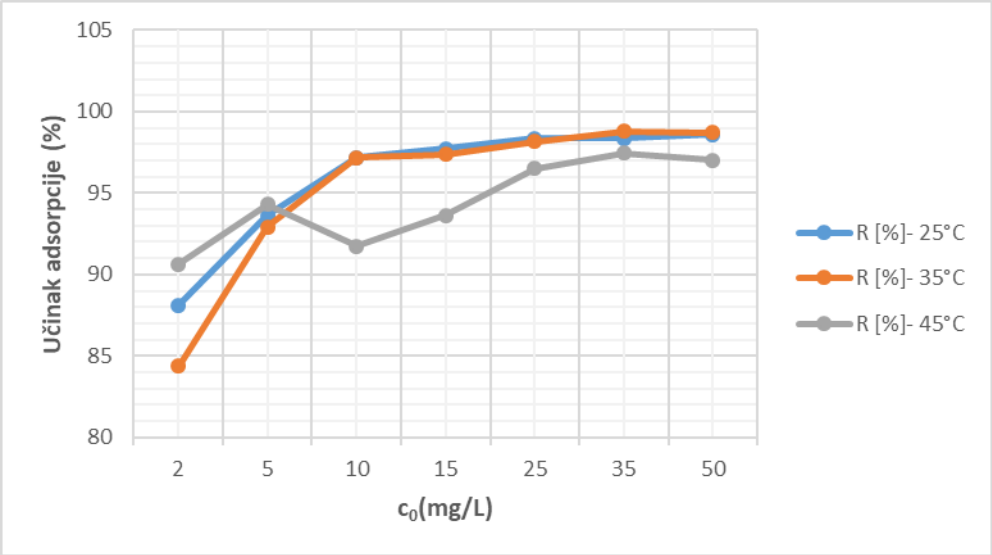
T [°C]	c_0 [mg/L]	A 720		A sr	kiveta	ce [mg/L]	R [%]	qe [mg/g]
35	2	0,6812	0,6842	0,6827	50 mm	0,3126	84,37	0,8437
	5	0,6833	0,8624	0,7729	50 mm	0,3540	92,92	2,3230
	10	0,6968	0,5365	0,6167	50 mm	0,2823	97,18	4,8588
	15	0,8996	0,8086	0,8541	50 mm	0,3913	97,39	7,3044
	25	1,0150	0,9935	1,0043	50 mm	0,4602	98,16	12,2699
	35	0,8655	0,9944	0,9300	50 mm	0,4261	98,78	17,2870
	50	1,6112	1,2298	1,4205	50 mm	0,6512	98,70	24,6744

Tablica 4: Adsorpcija ortofosfatnog iona (PO_4^{3-}) na modificiranu ljusku sjemenki bundeve prema početnoj koncentraciji. Uvjeti u eksperimentu: m(ads)=0,1 g, T=45 °C, t=120 min, V(uz)=50 mL, rpm=120/min, pH=7,5

T [°C]	c_0 [mg/L]	A 720		A sr	kiveta	ce [mg/L]	R [%]	qe [mg/g]
45	2	0,3954	0,4250	0,4102	50 mm	0,1876	90,62	0,9062
	5	0,0440	0,0146	0,0293	10 mm	0,2850	94,30	2,3575
	10	0,1843	0,1791	0,1817	50 mm	0,8273	91,73	4,5863
	15	0,2394	0,1794	0,2094	50 mm	0,9544	93,64	7,0228
	25	0,1915	0,1913	0,1914	50 mm	0,8718	96,51	12,0641
	35	0,2019	0,1886	0,1953	50 mm	0,8895	97,46	17,0552
	50	0,2824	0,3699	0,3262	50 mm	1,4902	97,02	24,2549



Slika 7 Adsorpcijski kapaciteti modificirane ljuske sjemenki bundeve s izračunatim početnim koncentracijama fosfata na nekoliko temperatura



Slika 8 Učinak adsorpcije fosfata iz vode modificiranom ljuskom sjemenke bundeve s različitim početnim koncentracijama fosfata na nekoliko temperatura

4.1.2. Utjecaj pH vrijednosti na adsorpciju fosfata

Tablica 5: Adsorpcija ortofosfatnog iona (PO_4^{3-}) na modificiranu ljusku sjemenki bundeve prema pH. Uvjeti u eksperimentu: m(ads)=0,1 g, T=25 °C, t=120 min, V(uz)=50 mL, rpm=120/min, c_0=23, 89 mg/L

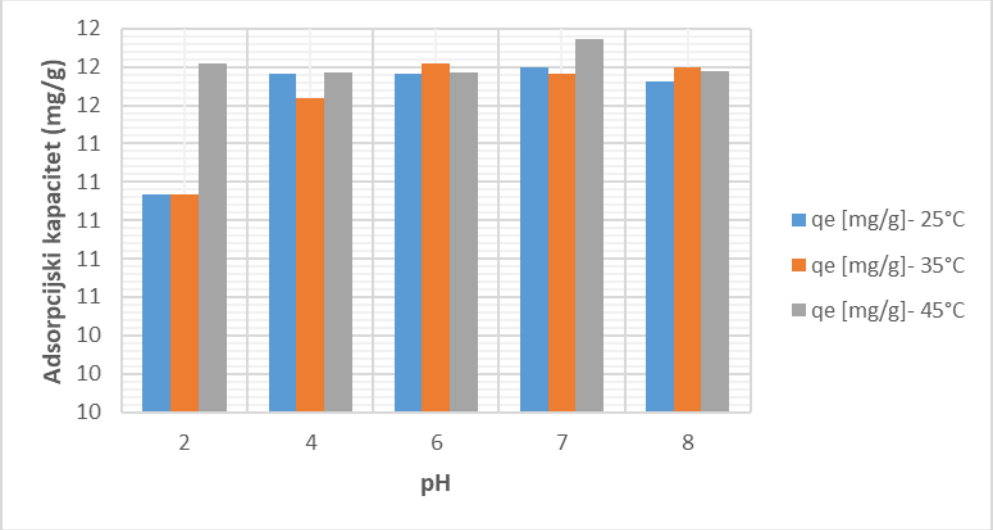
T [°C]	pH	A 720		A sr	kiveta	ce [mg/L]	R [%]	qe [mg/g]
25	2	3,5383	3,5469	3,5426	50 mm	1,6249	93,20	11,1325
	4	0,8014	0,7866	0,7940	50 mm	0,3637	98,48	11,7632
	6	0,7253	0,8348	0,7801	50 mm	0,3573	98,50	11,7664
	7	0,6312	0,6750	0,6531	50 mm	0,2990	98,75	11,7955
	8	0,9145	1,0175	0,9660	50 mm	0,4426	98,15	11,7237

Tablica 6: Adsorpcija ortofosfatnog iona (PO_4^{3-}) na modificiranu ljusku sjemenki bundeve prema pH. Uvjeti u eksperimentu: m(ads)=0,1 g, T=35 °C, t=120 min, V(uz)=50 mL, rpm=120/min, c_0=23, 89 mg/L

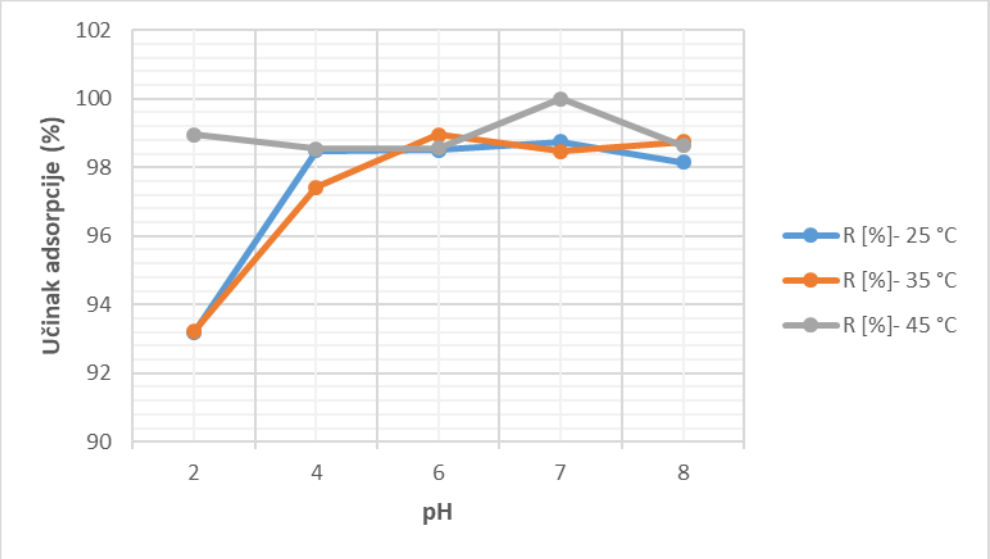
T [°C]	pH	A 720		A sr	kiveta	ce [mg/L]	R [%]	qe [mg/g]
35	2	3,5161	3,5306	3,5234	50 mm	1,6161	93,24	11,1370
	4	1,2123	1,4827	1,3475	50 mm	0,6177	97,41	11,6362
	6	0,4671	0,6260	0,5466	50 mm	0,2501	98,95	11,8199
	7	0,7767	0,8309	0,8038	50 mm	0,3682	98,46	11,7609
	8	0,5484	0,7575	0,6530	50 mm	0,2990	98,75	11,7955

Tablica 7: Adsorpcija ortofosfatnog iona (PO_4^{3-}) na modificiranu ljusku sjemenki bundeve prema pH. Uvjeti u eksperimentu: m(ads)=0,1 g, T=45 °C, t=120 min, V(uz)=50 mL, rpm=120/min, c_0=23, 89 mg/L

T [°C]	pH	A 720		A sr	kiveta	ce [mg/L]	R [%]	qe [mg/g]
45	2	0,5339	0,5593	0,5466	50 mm	0,2502	98,95	11,8199
	4	0,7265	0,7923	0,7594	50 mm	0,3478	98,54	11,7711
	6	0,7333	0,7692	0,7513	50 mm	0,3441	98,56	11,7730
	7	0,0000	0,0000	0,0000	50 mm	0,0000	100,00	11,9450
	8	0,7137	0,7199	0,7168	50 mm	0,3283	98,63	11,7809



Slika 9 Adsorpcijski kapaciteti modificirane ljuske sjemenki bundeve s više početnih pH na nekoliko temperatura



Slika 10 Učinak adsorpcije fosfata iz vode modificiranom ljuskom sjemenki bundeve s različitim početnim pH vrijednostima na nekoliko temperatura

4.1.3. Utjecaj vremena na adsorpciju fosfata

Tablica 8: Adsorpcija ortofosfatnog iona (PO_4^{3-}) na modificiranu ljusku sjemenki bundeve prema vremenu adsorpcije. Uvjeti u eksperimentu: m(ads)=0,1 g, T=25 °C, t=120 min, V(uz)=50 mL, rpm=120/min, c_0=27, 17 mg/L, pH=7,5

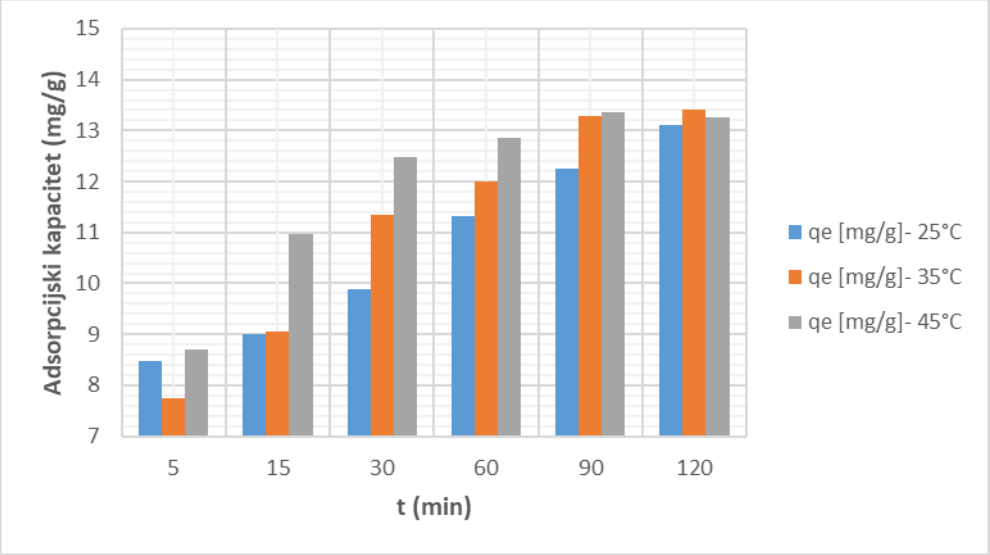
T [°C]	t [min]	A 720		A sr	kiveta	ce [mg/L]	R [%]	qe [mg/g]
25	5	1,0308	1,0750	1,0529	10 mm	10,2422	62,30	8,4639
	15	0,9390	0,9443	0,9417	10 mm	9,1600	66,29	9,0050
	30	0,7502	0,7662	0,7582	10 mm	7,3755	72,85	9,8973
	60	0,4925	0,4385	0,4655	10 mm	4,5282	83,33	11,3209
	90	0,2955	0,2510	0,2733	10 mm	2,6581	90,22	12,2560
	120	0,1219	0,0715	0,0967	10 mm	0,9407	96,54	13,1147

Tablica 9: Adsorpcija ortofosfatnog iona (PO_4^{3-}) na modificiranu ljusku sjemenki bundeve prema vremenu adsorpcije. Uvjeti u eksperimentu: m(ads)=0,1 g, T=35 °C, t=120 min, V(uz)=50 mL, rpm=120/min, c_0=27, 17 mg/L, pH=7,5

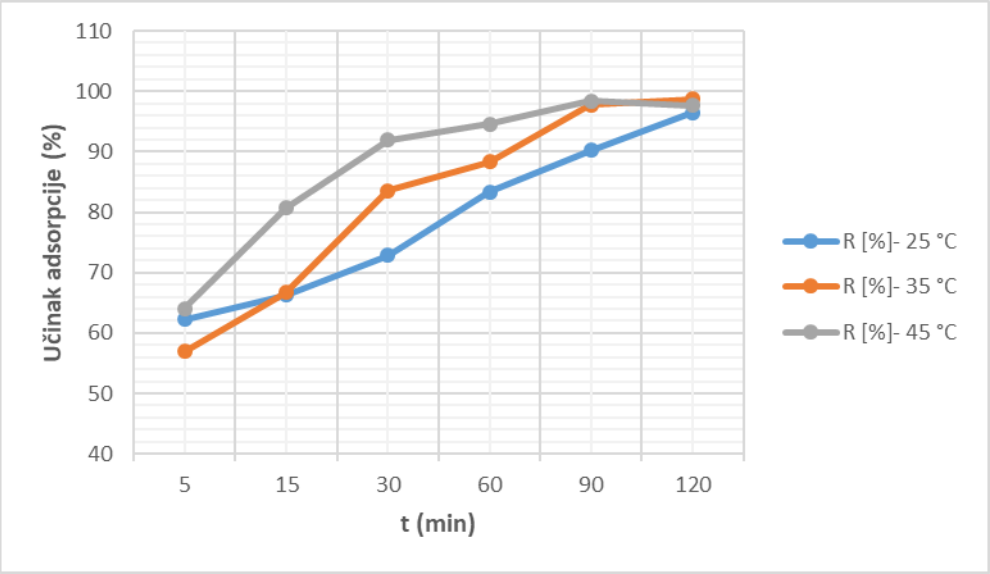
T [°C]	t [min]	A 720		A sr	kiveta	ce [mg/L]	R [%]	qe [mg/g]
35	5	1,1799	1,2251	1,2025	10 mm	11,6975	56,95	7,7363
	15	0,9032	0,9571	0,9302	10 mm	9,0482	66,70	9,0609
	30	0,4743	0,4413	0,4578	10 mm	4,4533	83,61	11,3583
	60	0,3418	0,3088	0,3253	10 mm	3,1644	88,35	12,0028
	90	0,0571	0,0697	0,0634	10 mm	0,6167	97,73	13,2766
	120	0,0339	0,0367	0,0353	10 mm	0,3434	98,74	13,4133

Tablica 10: Adsorpcija ortofosfatnog iona (PO_4^{3-}) na modificiranu ljusku sjemenki bundeve prema vremenu adsorpcije. Uvjeti u eksperimentu: m(ads)=0,1 g, T=45 °C, t=120 min, V(uz)=50 mL, rpm=120/min, c_0=27, 17 mg/L, pH=7,5

T [°C]	t [min]	A 720		A sr	kiveta	ce [mg/L]	R [%]	qe [mg/g]
45	5	1,0001	1,0053	1,0027	10 mm	9,7539	64,10	8,7081
	15	0,5183	0,5597	0,5390	10 mm	5,2432	80,70	10,9634
	30	0,2258	0,2261	0,2260	10 mm	2,1980	91,91	12,4860
	60	0,1508	0,1526	0,1517	10 mm	1,4757	94,57	12,8472
	90	0,0422	0,0464	0,0443	10 mm	0,4309	98,41	13,3695
	120	0,0599	0,0688	0,0644	10 mm	0,6260	97,70	13,2720



Slika 11 Adsorpcijski kapaciteti modificirane ljuske sjemenki bundeve s različitim vremenom adsorpcije na nekoliko temperatura



Slika 12 Učinak adsorpcije fosfata iz vode modificiranom ljuskom sjemenki bundeve s različitim vremenom adsorpcije na nekoliko temperatura

4.1.4. Utjecaj mase adsorbensa na adsorpciju fosfata

Tablica 11: Adsorpcija ortofosfatnog iona (PO_4^{3-}) na modificiranu ljusku sjemenki bundeve prema masi adsorbensa. Uvjeti u eksperimentu: T=25 °C, t=120 min, V(uz)=50 mL, rpm=120/min, c_0=10, 8122 mg/L, pH=7,5

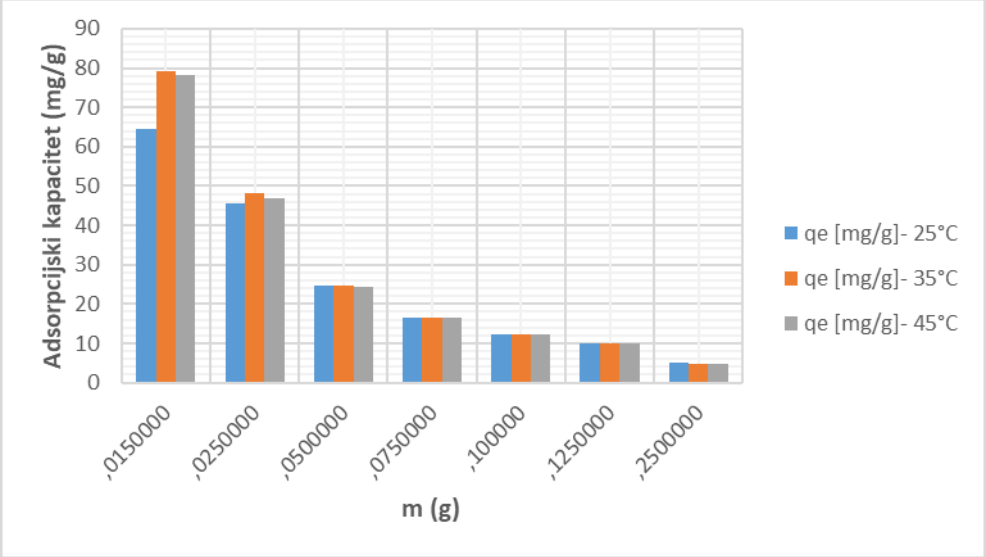
T [°C]	m [g]	A 720		A sr	kiveta	ce [mg/L]	R [%]	qe [mg/g]
25	0,0150	0,5649	0,5874	0,5762	10 mm	5,6046	77,58	64,6514
	0,0250	0,2246	0,2348	0,2297	10 mm	2,2344	91,06	45,5311
	0,0500	0,6498	0,7825	0,7162	50 mm	0,3280	98,69	24,6720
	0,0750	0,7732	0,7637	0,7685	50 mm	0,3520	98,59	16,4320
	0,1000	0,6055	0,6129	0,6092	50 mm	0,2789	98,88	12,3606
	0,1250	0,6261	0,6587	0,6424	50 mm	0,2941	98,82	9,8823
	0,2500	0,7860	0,8083	0,7972	50 mm	0,3651	98,54	4,9270

Tablica 12: Adsorpcija ortofosfatnog iona (PO_4^{3-}) na modificiranu ljusku sjemenki bundeve prema masi adsorbensa. Uvjeti u eksperimentu: T=35 °C, t=120 min, V(uz)=50 mL, rpm=120/min, c_0=10, 8122 mg/L, pH=7,5

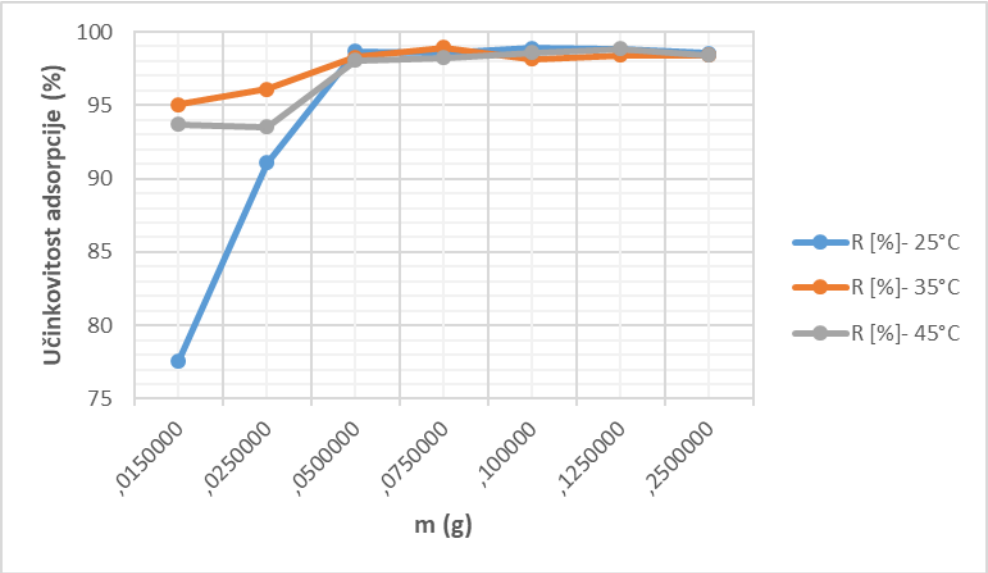
T [°C]	m [g]	A 720		A sr	kiveta	ce [mg/L]	R [%]	qe [mg/g]
35	0,0150	2,9776	2,4153	2,6965	50 mm	1,2367	95,05	79,2111
	0,0250	2,4908	1,7798	2,1353	50 mm	0,9792	96,08	48,0417
	0,0500	0,9484	0,9086	0,9285	50 mm	0,4254	98,30	24,5746
	0,0750	0,5821	0,5917	0,5869	50 mm	0,2687	98,93	16,4876
	0,1000	1,0363	0,9655	1,0009	50 mm	0,4586	98,17	12,2707
	0,1250	0,7928	0,9464	0,8696	50 mm	0,3984	98,41	9,8406
	0,2500	1,1140	0,6006	0,8573	50 mm	0,3927	98,43	4,9215

Tablica 13: Adsorpcija ortofosfatnog iona (PO_4^{3-}) na modificiranu ljusku sjemenki bundeve prema masi adsorbensa. Uvjeti u eksperimentu: T=45 °C, t=120 min, V(uz)=50 mL, rpm=120/min, c_0=10, 8122 mg/L, pH=7,5

T [°C]	m [g]	A 720		A sr	kiveta	ce [mg/L]	R [%]	qe [mg/g]
45	0,0150	3,3788	3,4901	3,4345	50 mm	1,5753	93,70	78,0823
	0,0250	3,5152	3,5474	3,5313	50 mm	1,6197	93,52	46,7605
	0,0500	1,0013	1,1282	1,0648	50 mm	0,4879	98,05	24,5121
	0,0750	0,9544	0,9685	0,9615	50 mm	0,4405	98,24	16,3730
	0,1000	0,7702	0,7854	0,7778	50 mm	0,3563	98,57	12,3219
	0,1250	0,6321	0,6426	0,6374	50 mm	0,2918	98,83	9,8833
	0,2500	0,9067	0,8386	0,8727	50 mm	0,3998	98,40	4,9200



Slika 13 Adsorpcijski kapaciteti modificirane ljuske sjemenki bundeve s različitim masama adsorbensa na nekoliko temperatura



Slika 14 Učinkovitost adsorpcije fosfata iz vode modificiranom ljuskom sjemenki bundeve s različitom masom adsorbensa na nekoliko temperaturama

Pri čemu je:

c_e – očitana koncentracija fosfata (mg/L)

c_0 – početna koncentracija fosfata (mg/L)

m_{ad} – masa adsorbensa (g)

q_e – adsorpcijski kapacitet (mg/g)

R – učinkovitost adsorpcije (%)

T – temperatura adsorpcije (°C)

t – vrijeme adsorpcije (min)

V – volumen uzorka (mL)

4.2. RASPRAVA

4.2.1. Utjecaj početne koncentracije fosfata na učinak adsorpcije fosfata na modificiranu ljusku sjemenki bundeve

Adsorpcija fosfata na modificiranu ljusku sjemenki bundeve u ovisnosti o početnoj koncentraciji fosfata provedena je pri konstantnim eksperimentalnim uvjetima (m(ads)=0,1 g, t=120min, V(uz)=50 mL, rpm=120/min, pH=7,5) pri temperaturnim vrijednostima od 25, 35 i 45 °C. Početne vrijednosti koncentracije fosfata bile su: 2, 5, 10, 15, 25, 35 i 50 mg/L. Dobiveni podaci su prikazani u **Tablicama 2-4** i **Slikama 7** i **8** (Poglavlje 4.1.1.) gdje su tablično prikazani rezultati koncentracije fosfata nakon očitane adsorbancije i grafički prikazana količina vezanog fosfata na primijenjenu masu adsorbensa 0,1g.

Dobiveni rezultati ukazuju da se povećavanjem početne masene koncentracije fosfata u otopini povisuje adsorpcijski kapacitet na svim temperaturama što može se vidjeti na **Slici 7**. Najveći adsorpcijski kapacitet je pri temperaturi od 35°C koncentracije 50 mg/L i iznosi 24,6744 mg/g, dok je najmanji na 45 °C (c_0=50 mg/L) i iznosi 24, 2549 mg/g.

Između ostalog, rezultati pokazuju da veće početne masene koncentracije fosfata adsorbiraju veće količine fosfata na adsorbens. Na **Slici 8.** vidimo da je učinkovitost adsorpcije najveća na temperaturi od 35 °C (c_0=50 mg/L) i iznosi 98,70 %, a najmanja na 45°C (c_0=50 mg/L) i iznosi 97,02 %.

4.2.2. Utjecaj početne pH vrijednosti na adsorpciju fosfata na modificiranu ljusku sjemenki bundeve

Utjecaj početne pH vrijednosti na učinkovitost adsorpcije fosfata na modificiranu ljusku sjemenki bundeve analiziran je pri konstantnim uvjetima (m(ads)=0,1 g, t=120min, V(uz)=50 mL, rpm=120/min, c_0=23, 89 mg/L) na temperaturama 25, 35 i 45 °C. Vrijednosti pH iznosile su 2, 4, 6, 7 i 8. Dobivene vrijednosti prikazane su **Tablicama 5-7** i **Slikama 9** i **10** (Poglavlje 4.1.2.) na kojima je praćen adsorpcijski kapacitet, učinkovitost adsorpcije i koncentracija fosfata.

Na temelju dobivenih rezultata uočavamo da porastom pH raste adsorpcijski kapacitet. Na **Slici 9** vidimo da je adsorpcijski kapacitet na temperaturi od 35°C i pH 8 najveći (q_e=11,7955 mg/g), dok je pr temperaturi od 25°C i pH 8 najmanji (q_e=11,7235 mg/g).

Slika 10 prikazuje da učinkovitost adsorpcije također raste povećanjem pH vrijednosti, te je najveća učinkovitost adsorpcije na temperaturi od 35°C i pH 8 (R=98,75 %), a najmanja na temperaturi od 25°C i pH 8 (R=98,15%).

4.2.3. Utjecaj vremena na adsorpciju fosfata na modificiranu ljusku sjemenki bundeve

Utjecaj vremena na adsorpciju fosfata na modificiranu ljusku sjemenki bundeve praćena je pri vremenu od 5, 15, 30, 60, 90 i 120 min pri konstantnim eksperimentalnim uvjetima (m(ads)=0,1 g, t=120min, V(uz)=50 mL, rpm=120/min, c_0=27, 17 mg/L, pH=7,5) i temperaturama od 25, 35 i 45 °C čiji su rezultati prikazani u **Tablicama 8-10** i **Slikama 11** i **12** (Poglavlje 4.1.3.) gdje je praćena učinkovitost adsorpcije, količina fosfata nakon očitane adsorbancije i kapacitet adsorpcije modificirane ljuske sjemenki bundeve.

Adsorpcijski kapacitete raste porastom vremena, gdje na **Slici 11** vidimo da je najveći pri temperaturi od 35°C i vremenu 120 min (q_e=13,4133 mg/g), dok je sukladno tome najmanji na 25°C pri vremenu od 120 min (q_e=13,1147 mg/g).

Porastom vremena raste učinkovitost adsorpcije, a **Slika 12** pokazuje najveću vrijednost na temperaturi od 35°C i vremenu 120 min (R=98,74 %), a najmanju vrijednost na temperaturi od 25°C i vremenu 120 min (R=96,54 %)

4.2.4. Utjecaj mase adsorbensa na adsorpciju fosfata na modificiranu ljusku sjemenki bundeve

Ispitivanjem utjecaja mase adsorbensa na adsorpciju fosfata na modificiranu ljusku bundeve uzete su vrijednosti mase adsorbensa 0,015, 0,025, 0,05, 0,075, 0,1, 0,1250, 0,2500 g pri konstantnim eksperimentalnim uvjetima (t=120min, V(uz)=50 mL, rpm=120/min, c_0=10, 8122 mg/L, pH=7,5) i temperaturama 25, 35 i 45 °C. Rezultati su prikazani u **Tablicama 11-13** i **Slikama 13** i **14** (Poglavlje 4.1.4.) gdje je praćena količina fosfata nakon očitane adsorbancije, adsorpcijski kapacitet i učinkovitost adsorpcije.

Slika 13 prikazuje da se povećanjem mase smanjuje adsorpcijski kapacitet, te da je najveći kod temperature od 35°C i mase 0,0150 g (q_e=79,2111 mg/g). Najmanji adsorpcijski kapacitet iznosi 64,6514 mg/g na 25°C mase 64,6514 g.

Učinkovitost adsorpcije raste povećanjem mase gdje na **Slici 14** vidimo najveću vrijednost na 25 °C mase 0,2500 g (R=98,54 %) , a najmanju na 45°C mase 0,2500g (R=98,40 %).

5. ZAKLJUČCI

U ovom radu ispitana je uspješnost i mogućnost primjene modificirane ljuske sjemenki bundeve za uklanjanje fosfora iz vode koji se u njoj nalazi u anorganskom obliku. Učinkovitost uklanjanja fosfora pratila se u ovisnosti o sljedećim početnim čimbenicima: masenoj koncentraciji fosfora, pH vrijednosti otopine, vremenu adsorpcije i masi adsorbensa.

Obzirom na rezultate provedenih istraživanja mogu se donijeti sljedeći zaključci:

1. Nusproizvod prehrambene industrije, u ovom slučaju modificirani lignocelulozni materijal uspješno uklanja anorganski fosfor iz vodenih otopina. Kakva će biti učinkovitost adsorpcije i adsorpcijski kapacitet uvelike ovisi o parametrima koje smo primijenili tokom istraživanja.

2. Analizirajući učinkovitost uklanjanja fosfora pri različitim početnim koncentracijama vidimo da višom početnom koncentracijom raste i adsorpcijski kapacitet. Najveći adsorpcijski kapacitet zabilježen je na 35°C (c_0=50 mg/L) te iznosi 24, 6744 mg/g, dok je najmanji na 45°C (c_0=50 mg/L) te iznosi 24,2549 mg/g. Također, povećanjem početne koncentracije fosfata povećava se učinkovitost adsorpcije, te je najveća na 35°C (c_0=50 mg/L) te iznosi 98,70 %, a najmanja na 45°C (c_0=50 mg/L) iznosi 97,02 %.

3. Ispitivanjem utjecaja pH na uklanjanje fosfora iz voda pokazalo se da se povećanjem pH vrijednosti povećava učinak adsorpcije i adsorpcijski kapacitet. Najveći adsorpcijski kapacitet bio je na 35°C i pH6 (q_e=11,7955 mg/g), a najmanji na 25°C i pH6 (q_e=11,7237 mg/g). Što se tiče učinka adsorpcije najveći je na 35°C i pH6 (R=98,75 %), a najmanji na 25°C i pH6 (R=98,15%)

4. Analiza utjecaja trajanja adsorpcije na učinkovitost uklanjanja fosfata iz voda pokazuje da se adsorpcijski kapacitet i učinak adsorpcije povećavaju s porastom vremena. Adsorpcijski kapacitet je najveći na 35°C i vremenu od 120 min (q_e=13,4133 mg/g), a najmanji na 25°C i vremenu od 120 min (q_e=13,1147 mg/g). Učinak adsorpcije je najveći na 35 °C i vremenu od 120 min (R=98,74%), a najmanji na 25°C i vremenu od 120 min (R=96,54 %).

5. Rezultati ispitivanja mase adsorbensa pokazuju da se povećanjem mase adsorbensa adsorpcijski kapacitet smanjuje, a učinkovitost adsorpcije povećava. Najveći adsorpcijski kapacitet pokazao se na 35°C (m=0,0150 g) te iznosi 79,2111 mg/g, dok je najmanji na 25°C

(m=0,0150 g) te iznosi 64, 6514 mg/g. Učinak adsorpcije najveći je na 25°C i masi od 0,2500 g (R=98,54 %), a najmanji na 45°C i masi od 0,2500 g (R=98,40 %).

6. Na temelju analize svih podataka najučinkovitija adsorpcija fosfata primjenom modificirane ljuske sjemenki bundeve pokazala se pri početnoj koncentraciji fosfata (50mg/L), pH 6 (R=98,75%), vremenu 120 min (R=98,74%) to sve na temperaturi od 35°C, te masi adsorbensa 0,2500g na temperaturi od 25°C.

7. Ovim istraživanjem i analizom podataka može se zaključiti da su nusproizvodi prehrambene industrije (modificirana ljuska sjemenki bundeve) pokazali uspješnost uklanjanja fosfora iz voda, osim uspješnosti ekološki su prihvatljiviji, jednostavni, te im je cijena nabavka niska.

6. LITERATURA

Apalović U: Primjena adsorpcije u pročišćavanju otpadnih voda. Završni rad. Sveučilište u Zagrebu, Metalurški fakultet, Zagreb, 2020.

Besek Z: Primjena kemijskih mjera u suzbijanju korova u uljnoj bundevi. Znanstveni članak. 2012.

Drummond L: Determination of phosphorus in aqueous solution via formation of the phosphoantimonylmolybdenum blue complex Re-examination of optimum conditions for the analysis of phosphate. Water Research Centre, University of Canberra, Australia, 1994.

Filipović A: Utjecaj natrijeva acetata na rast mikroorganizama koji akumuliraju fosfor iz otpadne vode. Diplomski rad. Sveučilište u Zagrebu, Prehrambeno-biotehnološki fakultet, 2018.

Glancer-Šoljan: Biološka obrada otpadnih voda. Znanstveni članak. 2002.

Herceg N: Eksperimentalne metode u obradi otpadnih voda. IWA Publishing, Zagreb, 2016.

Hrvatske vode, Hrvatske vode u zaštiti okoliša i prirode, Opatija, 2019.

Jendričko V: Pročićavanje otpadnih voda. Završni rad. Veleučilište u Karlovcu, Karlovac, 2015.

Kučić Grgić D: Obrada otpadnih tokova nastalih tijekom proizvodnje maslinova ulja. Znanstveni rad. Sveučilište u Zagrebu, Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije, Zagreb, 2017.

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

Maher W: Procedures for the storage and digestion of natural waters for the determination of filterable reactive phosphorus, total filterable phosphorus and total phosphorus. CRC for Freshwater Ecology, University of Canberra, Applied Ecology Research Group, Canberra, Australia, 1998.

Marić M: Uklanjanje amoksicilina s H_2SO_4 - funkcionaliziranim aktivnim ugljenom od ljuske oraha. Diplomski rad. Sveučilište Josipa Jurja Strossmayera u Osijeku, Prehrambeno-tehnološki fakultet Osijek, 2019.

Pleh M: Sjemenarstvo bundeva. Stručni rad. Agronomski fakultet sveučilišta u Zagrebu, 1998.

Robards K: Determination of carbon, phosphorus, nitrogen and silicon species in waters. School of Science and Technology, Charles Stun University-Riverina, Australia, 1994.

Skupina autora: Hrvatske vode u zaštiti okoliša i prirode. Hrvatske vode, Opatija, 2019.

Strelec I: Praktikum iz biokemije. Sveučilište Josipa Jurja Strossmayera u Osijeku, Prehrambeno-tehnološki fakultet Osijek, 2013.

Šubarić D: *Neke mogućnosti iskorištavanja nusproizvoda prehrambene industrije*. Sveučilište

Tušar B: *Ispuštanje i pročišćavanje otpadne vode*. CROATIAKNJIGA, Zagreb, 2004.

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

Tutić A: Uklanjanje i oporaba fosfora iz otpadnih voda. Znanstveni rad. Hrvatske vode, 2021.

Tadaharu U: Determination of Phosphorus Based on the Formation of a Reduced Keggin-Type 12-Molybdophosphate Complex in an Aqueous-Organic Solution. Department of Material Science, Faculty of Science, Kochi University, Japan 2001.

Worsfold P: Determination of phosphorus in natural waters: A historical review. Biogeochemistry Research Centre, Plymouth University, Plymouth, Devon, UK, 2016.

Worsfold J. P: Characterisation and quantification of organic phosphorus and organic nitrogen components in aquatic systems. School of Earth, Ocean and Environmental Sciences, University of Plymouth, UK, 2008.

Xiangyu Z: Recent advances in the determination of phosphate in environmental water samples: Insights from practical perspectives. State Key Laboratory of Marine Environmental Science, Fujian Provincial Key Laboratory for Coastal Ecology and Environmental Studies, Dongshan Swire Marine Station, College of the Environment and Ecology, China, 2020.

Ziyue J: Adsorption removal and reuse of phosphate from wastewater using a novel adsorbent of lanthanum-modified platanus biochar. National Engineering Laboratory for

Advanced Municipal Wastewater Treatment and Reuse Technology, Beijing University of Technology, Beijing, China, 2020.

Žanko T: Spektrofotometrijsko određivanje ukupnih fenola u uzorcima algi. Završni rad. Sveučilište u Splitu, Kemijsko-tehnološki fakultet, Split, 2020.

Željka K: Upotreba bundeve u hranidbi domaćih životinja. Znanstveni članak. 2017.

https://www.fluencecorp.com/what-is adsorption/#:~:text=The%20term%20is%20used%20to,treatment%2C%20and%20i%20groundwater%20remediation (10.08.2021.)

https://emis.vito.be/en/bat/tools-overview/sheets/adsorption-techniques (10.08.2021.)

https://antropocene.it/en/2020/11/20/cucurbita-pepo-var-oleifera/ (11.08.2021.)

https://m-kvadrat.ba/adsorpcija-aktivnog-uglja/ (11.08.2021.)

adsorpcija.pdf (lzmk.hr) (12.08.2021.)

https://antropocene.it/en/2020/11/20/cucurbita-pepo-var-oleifera/ (12.08.2021)