

IZVORI TEŠKIH METALA I METODE NJIHOVOG UKLANJANJA IZ OKOLIŠA

Novosel, Dominik

Undergraduate thesis / Završni rad

2024

Degree Grantor / Ustanova koja je dodijelila akademski / stručni stupanj: **Karlovac University of Applied Sciences / Veleučilište u Karlovcu**

Permanent link / Trajna poveznica: <https://um.nsk.hr/um:nbn:hr:128:224381>

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

Download date / Datum preuzimanja: **2024-07-30**



VELEUČILIŠTE U KARLOVCU
Karlovac University of Applied Sciences

Repository / Repozitorij:

[Repository of Karlovac University of Applied Sciences - Institutional Repository](#)



zir.nsk.hr



DIGITALNI AKADEMSKI ARHIVI I REPOZITORIJI

Veleučilište u Karlovcu

Odjel sigurnosti i zaštite

Stručni prijediplomski studij sigurnosti i zaštite

Dominik Novosel

**IZVORI TEŠKIH METALA I METODE
NJIHOVOG UKLANJANJA IZ OKOLIŠA**

ZAVRŠNI RAD

Karlovac, 2024.

Karlovac University of Applied Sciences
Safety and protection department
Professional undergraduate study of Safety and Protection

Dominik Novosel

**SOURCES OF HEAVY METALS AND
METHODS OF THEIR REMOVAL FROM
THE ENVIRONMENT**

Final paper

Karlovac, 2024.

Veleučilište u Karlovcu
Odjel sigurnosti i zaštite
Stručni prijediplomski studij sigurnosti i zaštite

Dominik Novosel

IZVORI TEŠKIH METALA I METODE NJIHOVOG UKLANJANJA IZ OKOLIŠA

ZAVRŠNI RAD

Mentor:

Dr.sc. Jasna Halambek, v.pred

Karlovac, 2024.



**VELEUČILIŠTE
U KARLOVCU**
Karlovac University
of Applied Sciences

VELEUČILIŠTE U KARLOVCU
KARLOVAC UNIVERSITY OF APPLIED SCIENCES
Trg J.J.Strossmayera 9
HR-47000, Karlovac, Croatia
Tel. +385 - (0)47 - 843 - 510
Fax. +385 - (0)47 - 843 - 579



VELEUČILIŠTE U KARLOVCU

Stručni/specijalistički studij: **STRUČNI PRIJEDIPLOMSKI STUDIJ SIGURNOSTI I
ZAŠTITE**

Usmjerenje: **ZAŠTITA NA RADU**

Karlovac, 2024.

ZADATAK ZAVRŠNOG RADA

Student: **Dominik Novosel**

Matični broj: **0248075856**

Naslov: **IZVORI TEŠKIH METALA I METODE NJIHOVOG UKLANJANJA IZ
OKOLIŠA**

Opis zadatka:

Opasne tvari u okolišu predstavljaju veliki problem za okoliš i prirodu u kojoj se nalazimo. Problem su za ljudsko zdravlje, te je potrebno razmišljati o odlaganju teških metala kao i metodama njihovog uklanjanja iz okoliša. U završnom radu obraditi će se najčešći teški metali koje možemo pronaći u okolišu, te obrazložiti metode koje se koriste za njihovo uklanjanje iz okoliša.

Zadatak zadan:

Rok predaje rada:

Predviđeni datum obrane:

09/2023

03/2024

05/2024

Mentor:

Predsjednik Ispitnog povjerenstva

dr.sc. Jasna Halambek, v.pred.

Lidija Jakšić, mag.ing.cheming., pred.

PREDGOVOR

Izjavljujem da sam svoj završni rad pod naslovom „Izvori teških metala i metode njihovog uklanjanja iz okoliša“ napisao samostalno, koristeći navedenu stručnu i znanstvenu literaturu, stečeno znanje tokom studija te znanje i činjenice s kojima sam se susretao tijekom rada na poslovima zaštite na radu.

Ovom prilikom bih se zahvalio svim profesorima, asistentima i djelatnicima Veleučilišta u Karlovcu, a posebno mentorici dr.sc. Jasni Halambek na uloženom strpljenju i vremenu te korisnim savjetima kojima je olakšala nastanak ovog rada kao i zadnje trenutke velikog dijela studiranja.

Također, želio bih se zahvaliti obitelji na podršci tokom studiranja i na motivaciji koju su mi pružali kada je bilo najteže. Zahvaljujem svim prijateljima i kolegama koje sam upoznao tokom studiranja te onima koje sam upoznao putem posla, koji su svojim znanjem olakšali donošenje odluke da se posvetim i prihvatim ovu struku kao nešto u čemu se vidim i u budućnosti.

SAŽETAK

Teški metali u našem neposrednom okruženju i prirodi postoje oduvijek. Međutim poljoprivreda (organska i mineralna gnojiva, pesticidi), urbana područja (trafostanice, plinska i ostala energetska postrojenja, odlagališta otpada), industrija (nuklearne i termoelektrane, rudarstvo i prerada ruda, metalurgija, kemijska i elektronička industrija, skladištenje), incidentne situacije (ratovi, streljivo, plinovi, eksplozije, industrijske nesreće), uvelike utječu na zagađenje tla teškim metalima koji preko hrane koju unosimo dolaze u ljudski organizam i time ugrožavaju zdravlje ljudi.

Obuka osoblja uključenog u rukovanje teškim metalima te njihovo sigurno odlaganje i zbrinjavanje ključan je aspekt sigurnosti, potreban kako teški metali ne bi dospjeli u naš organizam i time ugrozili zdravlje.

Cilj ovog završnog rada je definirati teške metale, njihov utjecaj na zdravlje čovjeka, te prikazati metode njihovog uklanjanja iz okoliša.

Ključne riječi: teški metali, okoliš, zagađenje, zdravlje, obuka, odlaganje, zbrinjavanje.

SUMMARY

Heavy metals have always existed in our immediate environment and nature. However, agriculture (organic and mineral fertilizers, pesticides), urban areas (substations, gas and other energy plants, waste disposal sites), industry (nuclear and thermal power plants, mining and ore processing, metallurgy, chemical and electronic industry, storage), incident situations (wars, ammunition, gases, explosions, industrial accidents), greatly affect soil pollution with heavy metals that enter the human body through the food we eat and thus endanger people's health.

Training of personnel involved in the handling of heavy metals and their safe disposal and disposal is a key aspect of safety, necessary so that heavy metals do not enter our body and thereby endanger health.

The goal of this final paper is to define heavy metals, their impact on humans health, and to show the methods of their removal from the environment.

Keywords: heavy metals, environment, pollution, health, training, disposal, disposal.

Sadržaj

| | |
|---|-----------|
| PREDGOVOR..... | II |
| SAŽETAK..... | III |
| SUMMARY | IV |
| 1. Uvod..... | 1 |
| 2. Pojava teških metala u neposrednom okruženju..... | 2 |
| 2.1. Prirodni izvori teških metala..... | 4 |
| 2.2. Antropogeni izvori teških metala..... | 4 |
| 3. Teški metali u okolišu..... | 6 |
| 3.1. Arsen..... | 7 |
| 3.2. Bakar | 9 |
| 3.3. Kadmij..... | 11 |
| 3.4. Olovo..... | 12 |
| 3.5. Živa | 14 |
| 4. Metode uklanjanja teških metala..... | 17 |
| 4.1. Metode uklanjanja teških metala iz tla | 17 |
| 4.1.1. Bioremedijacija..... | 18 |
| 4.1.2. Kemijska remedijacija | 19 |
| 4.1.3. Fitoremedijacija..... | 20 |
| 4.1.4. Obrada opasnog otpada u ciklonu | 21 |
| 4.1.5. Ustakljivanje | 22 |
| 4.2. Metode uklanjanja teških metala iz vode..... | 23 |
| 4.2.1. Kemijsko taloženje | 23 |
| 4.2.2. Koagulacija/flokulacija | 24 |
| 4.2.3. Flotacija otopljenim zrakom | 24 |
| 4.2.4. Ionska izmjena..... | 25 |
| 4.2.5. Membranski procesi..... | 25 |
| 4.2.6. Adsorpcija | 26 |
| 4.2.7. Elektrokemijski postupci | 26 |
| 5. Literatura..... | 29 |
| 6. Popis slika i tablica | 31 |

1. Uvod

Teški metali prirodno su rasprostranjeni oko nas, a smatramo ih glavnim uzročnicima onečišćenja okoliša. Ubrzani način života koji sa sobom donosi promjene u društvu, kao i industrijalizacija, mehanizacija, rudarenje, vojni pogoni, odlagališta otpada, urbanizacija, razvoj cestovnog prometa i poljoprivredna gnojiva sve više utječu na kvalitetu tla, a time i na cjelokupni život ljudi. Možemo reći da ljudske djelatnosti na izravan ili neizravan način djeluju na količinu metala u tlu što direktno utječe na kvalitetu zemlje i vode, a time i hrane koju svakodnevno unosimo u organizam.

Izvore teških metala dijelimo na prirodne i antropogene. Prirodni izvori oduvijek su dio prirode i kao takvi nisu opasni za zdravlje ljudi, za razliku od antropogenih koji nastaju u proizvodnim procesima i dođu li u kontakt sa tлом, zrakom ili u vodu mogu uvelike naštetiti ne samo prirodi i našem okruženju nego i nama.

Velike koncentracija teških metala koje dopijevaju u prirodu, ulaze u tlo i upravo zato su razvijene brojne metode za njihovo uklanjanje.

U prvom dijelu rada govoriti će se o teških metalima u neposrednom okruženju. Drugi dio bazira se na izvorima teških metala u okolišu, te njihovom djelovanju na ljudski organizam. Treći dio pojasnit će metode koje se koriste za uklanjanje teških metala iz okoliša, te načinima pročišćavanja tla i vode.

2. Pojava teških metala u neposrednom okruženju

Metali predstavljaju grupu elemenata koji se razlikuju po nekim karakterističnim svojstvima od ostalih elemenata. Te ostale elemente nazivamo nemetalima.

Svi metali pokazuju karakterističan metalni sjaj. Osim zlata i celzija koji su žute boje i bakra koji je crvene boje, metali su obično srebrno – sive boje. Zajednička osobina metala je kruto agregatno stanje, osim kod žive koja je na normalnoj temperaturi tekuća, ali kod $-38,83^{\circ}\text{C}$ i ona prelazi u kruto stanje.

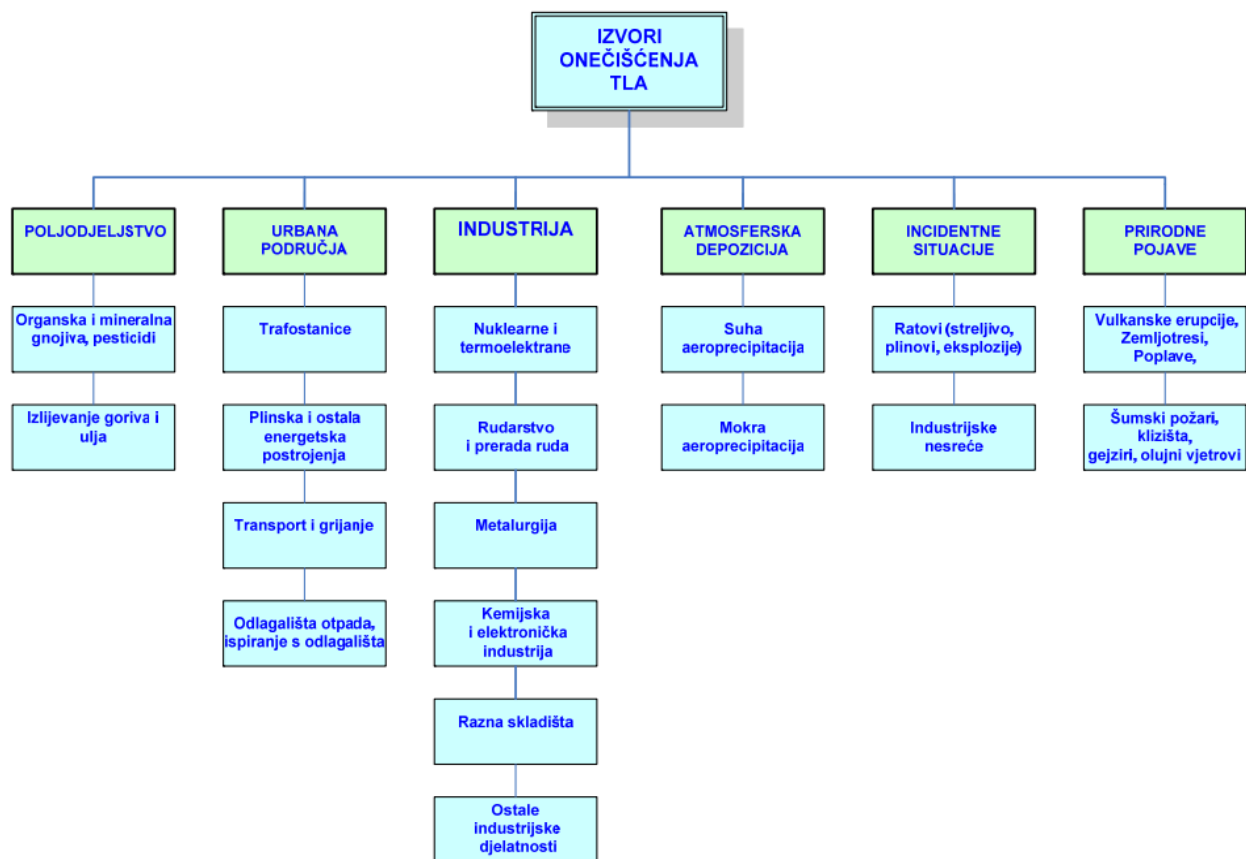
Neki metali su naročito tvrdi, npr.: volfram, kobalt, krom, molibden, dok su neki drugi naročito mekani, skoro kao vosak, npr. kalij, natrij [1].

S obzirom na položaj u periodnom sustavu i karakteristična svojstva metali se mogu podijeliti u 3 skupine :

- Alkalijski metali (metali Ia skupine);
- Zemnoalkalijski metali (IIa skupina metala);
- Prijelazni metali.

Kako bismo što bolje razumjeli problem pojave teških metala u prirodi krenut ćemo od same definicije. Pod pojmom teški metali podrazumijevaju se metali gustoće veće od 5 g/cm^3 . Većina je tih metala, u obliku elemenata u tragu, neophodna za čovjekov metabolizam, što se očituje pojavom različitih simptoma prilikom njihovog nedostatka. Ipak, neki od teških metala imaju toksično djelovanje te, ovisno o količini, različito djeluju na organizam. Teški metali prisutni su posvuda u prirodi, a dijele se na one koji su neophodni za normalno funkcioniranje metabolizma tzv. esencijalni– bakar, cink, mangan i željezo i one koji su toksični – olovo, živa, kadmij, arsen, aluminij, kositar, kobalt, paladij, platina [2, 3].

S obzirom da proizvodnja metala, prerada i primjena svakodnevno raste, raste i njihova koncentracija u zraku, vodi i tlu, što povećava rizik od njihovog štetnog djelovanja na žive organizme [3].



Slika 1. Izvori onečišćenja tla [4].

Teški metali su također i svi metalni elementi koji imaju proporcionalno visoku gustoću, nisu biorazgradivi, a otrovni su u malim koncentracijama. Otpuštanje teških metala dijeli se na prirodne i antropogene izvore. Izvori onečišćenja tla prikazani su na slici 1.

2.1. Prirodni izvori teških metala

Pod prirodne izvore svrstavamo materijale koji koriste ljudska bića i koji dolaze iz prirode. U tu skupinu možemo svrstati biljke, životinje ili pak zemljinu koru, rude i geološke naslage. Mogu biti biotički, oni koji dolaze od živih bića. Na primjer, drvo, pamuk, pulpa, med, koža i vuna su prirodni materijali jer potječu iz biljaka i životinja [5].

Najveći prirodni izvori teških metala su erozije stijena i ispiranje tla. Ispiranjem tla teški metali odlaze u mora, rijeke i oceane gdje se sedimentiraju. Isparavanjem vode iz rijeka, mora i oceana ti metali se vraćaju u atmosferu i zrakom se prenose na velike udaljenosti. Atmosferska prašina sadržava velike količine olova, mangana, nikla i kroma. Vulkani su još jedan veliki prirodni izvor teških metala. Vulkani erupcijom izbace velike količine pepela na Zemljinu površinu, no bitna stvar je to što je većina vulkana već neko vrijeme u stanju mirovanja [3].

Teški metali nemaju zatvoren proces kruženja u prirodi, ne razgrađuju se već kemijski reagiraju s drugim elementima pri čemu često nastaju još toksičniji spojevi (npr. metil živa). U neesencijalne se ubrajaju živa, olovo, kadmij, arsen, nikal i kositar i oni nemaju poznatu funkciju u organizmu te mogu biti štetni za zdravlje živog bića, a njihovi štetni učinci ovise o unesenoj količini (dozi), oksidacijskom stanju i kemijskom obliku [6].

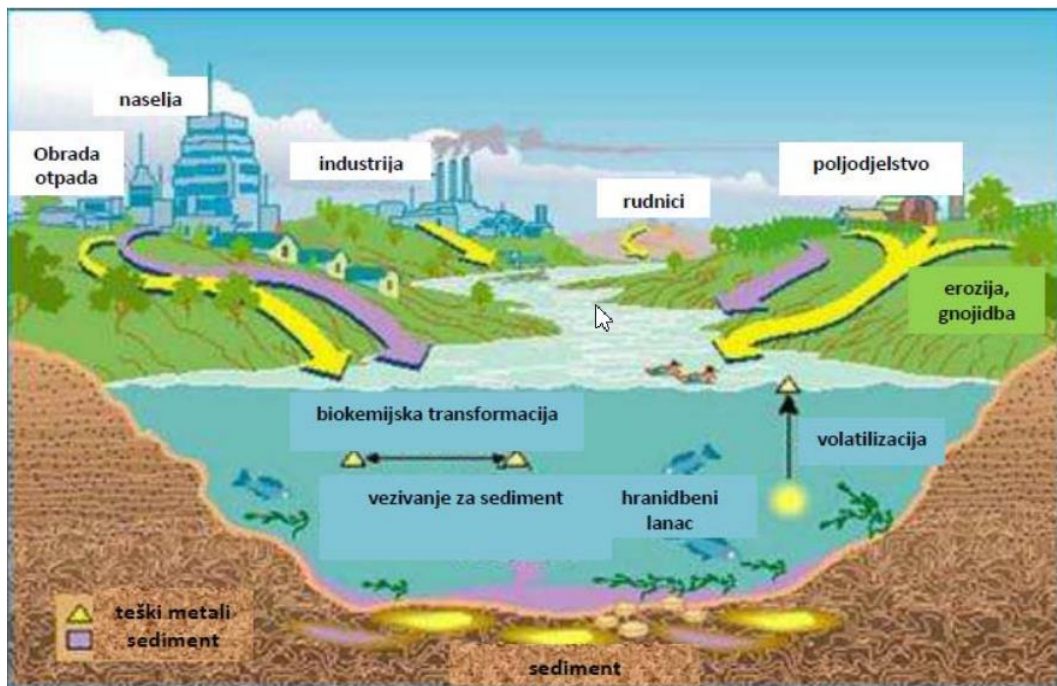
2.2. Antropogeni izvori teških metala

Usred različitih tehnoloških procesa gdje se velika količina teških metala nema gdje sigurno zbrinuti ili se zbrinjava na način da se odlaže u prirodu, sve više do izražaja dolazi problem zbrinjavanja otpada.

Povećane koncentracije teških metala u atmosferi rezultat su antropogenog utjecaja, a naročito su zastupljeni u urbanim industrijskim područjima. U tlu i vodama može doći do oksidacije nekih minerala (sfalerit, kalkopirit) što uvjetuje oslobađanje teških metala [7].

Premda je dio teških metala u poljoprivrednom tlu geogenog podrijetla, dakle naslijeđen iz matičnog supstrata, jedan dio dolazi iz antropogenih izvora. To je obično taloženje iz atmosfere kao posljedica transporta čestica onečišćujućih tvari i aerosola od izgaranja fosilnih goriva i sličnih izvora, zatim organskih onečišćujućih tvari koje predstavljaju ostatke sredstava za zaštitu bilja (herbicidi i pesticidi), mineralnih gnojiva i sl. Najveći su izvor teških metala kao nečistoća među mineralnim gnojivima fosfatna gnojiva, tj. sirovi fosfati kao pojedinačna gnojiva ili kao sirovina za proizvodnju pojedinačnih i složenih mineralnih gnojiva. Oni u pravilu sadrže povišenu koncentraciju kadmija u fosfatnim mineralima, ali mogu sadržati i fluor i klor kao onečišćenja [3].

Izgaranjem fosilnih goriva u okoliš oslobađaju se i teški metali (olovo u benzinu; bor, arsen i selen u ugljenu). Pepeo ugljena značajan je izvor kroma. Metalurška i elektronička industrija također su izvori onečišćenja okoliša teškim metalima (elektroničke komponente, poluvodiči i sl.). Najčešće u onečišćenju sudjeluju Cd, Cr, Cu, Hg, Ni, Pb i Zn. Pristupačnost teških metala u svezi je s njihovom topivosti, oslobađanjem iz stijena te reakcijom adsorpcije i taloženjem [7]. Glavni izvori metala u okolišu prikazani su na slici 2.



Slika 2. Izvori metala u okolišu [3].

3. Teški metali u okolišu

Teški metali svrstavaju se u grupu najopasnijih anorganskih zagađivača zbog bionerazgradivosti i sklonosti bioakumulaciji i toksičnom efektu čak i pri niskim koncentracijama. Osim toga imaju sposobnost ugradnje u hranidbeni lanac [8].

Pojam teških metala obuhvaća prijelazne metale, neke metaloide, lantanide i aktinide. Još od trenutka nastanka svijeta u prirodi i okolišu su prisutni teški metali. Oni se nalaze u Zemljinoj atmosferi, biosferi, litosferi i hidrosferi. Teški metali se ne razgrađuju, nego kruže u prirodi u različitim oblicima [9].

Tablica 1. Izvori teških metala [3].

| Teški metal | Izvor |
|-------------|--|
| Arsen | Morski proizvodi, biljke, dodatni minerali |
| Kadmij | Mineralni dodaci, stočna hrana, žitarice, fosilna gnojiva, kanalizacija, mulj. |
| Olovo | Onečišćeno tlo, olovne boje, bakterije, olovo je prirodni onečišćivač kalcijeva karbonata (vapnenca) |
| Živa | Antropogeno onečišćenje, riblje brašno |

Teški metali poput olova, arsena, bakra, antimona, žive i kadmija u okoliš dospijevaju iz antropogenih i prirodnih izvora. Zbog toga ih se može naći u tlu, vodi, zraku, prehrambenom lancu, biljnim i životinjskim namirnicama. U tablici 1. dani su najčešći teški metali koji mogu biti prisutni u okolišu. Jedan od akutnih problema ekotoksikologije jest trovanje teškim metalima, a među njima posebnu pozornost zaslužuje olovo koje se desetljećima otpušta ispušnim cijevima motora s unutarnjim sagorijevanjem benzina u atmosferu, a otuda taloži u tlo. Osim olova, u zrak dospijevaju i dušični oksidi koji u različitim fotokemijskim reakcijama s nesagorivim ugljikovodicima stvaraju perokside iz kojih nastaje prizemni ozon. Taj spoj u većim koncentracijama negativno djeluje na rast biljaka i zdravlje ljudi [10].

Najveći onečišćivači okoliša su olovo, cink, kadmij, željezo, molibden, arsen, kobalt, mangan i živa, a njihovi glavni izvori su industrijska proizvodnja, obrada metala, prometnice,

vozila, pigmenti i baterije. Izgaranjem fosilnih goriva dolazi do onečišćenja atmosfere česticama teških metala te se njihovim taloženjem zagađuju voda, tlo, biljke i ribe [3].

Velikim problemom zagađenja, smatra se zagađenje voda. Najviše teških metala u vodu dospijeva iz industrijskih otpadnih voda koje su pune kemikalija, metala, ostacima prerade nafte, itd. Onečišćivači voda su čeličane, željezare, metalna industrija, industrija plastičnih masa, lijekova, razne flotacije ruda i sl. Otrovi deponirani u tlima, a topivi u vodi, znatnim se dijelom apsorbiraju kroz korijen u biljku i deponiraju u pričuvnoj tvari plodova, Dio otrovnih tvari prelazi u biljku kroz lišće. Najčešće su to sredstva za zaštitu biljaka, tj. pesticidi, mineralna gnojiva, nitriti i teški metali [10].

Upotrebom opasnih radnih tvari u proizvodnim pogonima površinske zaštite metala (cinčanje, niklanje, kromiranje i anodna oksidacija), i uporabu opasnih radnih tvari u pogonu za obradu otpadnih kiselina i lužnatih voda (kemijske neutralizacije), Zakon o zaštiti okoliša uvjetuje način rada, skladištenje i uporabu opasnih tvari, te zbrinjavanje opasnih tvari [11].

Što sve može biti opasan otpad? To su pesticidi koji se svakodnevno koriste za zaštitu bilja i uništavanje štetočina, stare baterije, stari lijekovi, ostaci boja i lakova, sredstva za rastvaranje, sredstva za zaštitu i impregnaciju drvene građe, kemikalije i sredstva za čišćenje, otpatci koji sadrže živu (termometri, neke baterije) i druge teške metale, te brojim ostali anorganski i organski spojevi. Opasan otpad nastaje u brojnim industrijskim procesima (prerada nafte, kemijska industrija, proizvodnja i prerada metala), pri spaljivanju otpada, vojnim aktivnostima, uslužnim djelatnostima i u tisućama ostalih malih i srednjih poduzetničkih poslova. Osim toga u brojnim se odlagalištima nekada odlagao i opasan otpad koji je danas velika prijetnja okolišu i ljudskom zdravlju [12].

3.1. Arsen

Ime mu najvjerojatnije potječe od arsenikon, grčko ime za žuti mineral auripigment. Postoji u tri alotropske modifikacije: sivi arsen nalazi se u prirodi, krt je i metalnoga sjaja, provodi električnu struju; žuti arsen dobiva se naglim hlađenjem arsenovih para, mekan je poput voska, nepostojan, ne vodi električnu struju, djelovanjem svjetlosti i topline prelazi u sivu modifikaciju; amorfni arsen nastaje kondenzacijom arsenovih para na temperaturi 100 do 200 °C, tvrd je i crna sjaja. Arsen se može dobiti iz rude arsenopirita, FeAsS , zagrijavanjem bez pristupa zraka, pri čemu arsen sublimira. Tehnički se proizvodi iz otpadnih ruda iskorištenih za dobivanje drugih elemenata, i to prevođenjem u oksidni oblik te redukcijom arsenova oksida u elementarni arsen s pomoću ugljika [13,14].

Općenito se smatra da je smrtonosna doza arsenovog oksida iznad 100 miligrama. Svoje otrovno djelovanje pokazuje vezivanjem na enzime koji sadrže sumpor i sprečava njihovo djelovanje, ali tijelo se lako može riješiti tog elementa. Ako se dijagnosticira trovanje arsenom, mogu se ukloniti i veće količine, jer postoje vrlo uspješni protuotrovi. Simptomi trovanja arsenom su povraćanje, grčevi, proljev i dehidracija. S opasnim dozama simptomi se pojačavaju: koža postaje hladna i ljepljiva, žrtva može pasti u komu, može se očekivati otežan rad srca, a smrt nastupa za dan ili dva [13].

Dobiva se sublimacijom nečistog prirodnog arsena, ili grijanjem rude arsenopirita bez prisustva zraka. Arsen se dodaje metalima da bi ih učinio tvrdim, pa služi za pravljenje sačme i tiskarskih slova. Spojevi mu služe kao sredstva protiv biljnih štetočina, za proizvodnju brojnih otrova, u medicini i dr. [15]

Arsenovi se spojevi još uvijek koriste u proizvodnji posebnih vrsta stakla, za zaštitu drva (kao bakreni kromov arsenat) i u najnovije vrijeme kao poluvodič galijev arsenid, koji ima sposobnost pretvaranja električne struje u lasersku svjetlost. Plin arsenovodik, AsH_3 , bitan je dopant u proizvodnji mikročipova, iako se zahtjeva stroga kontrola zbog njegove izrazite otrovnosti. Dodaje se u malenim količinama tako da se mali broj arsenovih atoma ugrađuje u mikročip, čime se određuju njegova poluvodička svojstva [13]. U tablici 2. dane su koncentracije arsena prisutne u okolišu.

Tablica 2. Arsen u okolišu, izrada prema [13].

| | |
|---------------|---|
| Zemljina kora | 1.5 ppm Arsen je 53. element po rasprostranjenosti |
| Tlo | 1 – 10 ppm |
| Morska voda | 1,6 ppb |
| Atmosfera | U tragovina, ali više u blizini tvornica koje koriste ugljen i elektrana na ugljen. |

3.2. Bakar

Bakar je poslije željeza najbitniji metal s kojim se svakodnevno susrećemo. Kemijski element Cu dolazi od latinskog imena Cyprium aey, što znači metal s Cipra. Cipar je bio glavni izvoznik bakra daleko prije nego je taj otok postao dijelom Rimskog carstva [13]

Bakar je metal svijetle crvenosmeđe boje (slika 3.), kubične plošno centrirane kristalne rešetke. Nije polimorfan. U čistom stanju relativno je mekan, ali vrlo žilav i rastezljiv. Lako se kuje, valja (na hladno i vruće) i izvlači u vrlo tanke žice. Može se meko i tvrdo lemiti i zavarivati. Odlično provodi električnu struju i toplinu. Relativno je postojan na zraku, a izlaganjem utjecaju atmosferilija dobiva zeleno-bijelu patinu (malahit) koja ga štiti od daljnje oksidacije. Patina može biti i drukčijeg kemijskog sastava (hidroksisulfat, hidroksiklorid), ovisno o čistoćama u atmosferi. Patina se često i umjetno stvara na raznim predmetima (npr. bakrenim krovovima i skulpturama) radi zaštite od utjecaja atmosfere [16].

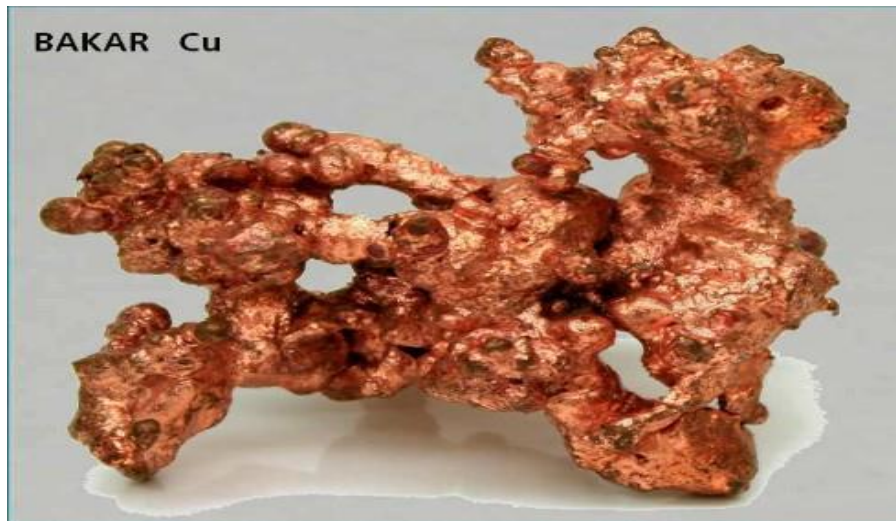
Ekološki je prihvatljiv, prirodni materijal, otporan na ultraljubičasto zračenje, nije zapaljiv, te je izrazito dekorativan.

Bakar se dodaje u razne legure. Miješa se i sa srebrom i zlatom što u znatnoj mjeri poboljšava njihove mehaničke osobine. U građevinarstvu se bakar koristi kao krovni pokrivač i za izradu oluka, a od skora i kao materijal za oblaganje fasada. Prijatna i nježna zelena boja njegove patine, kao i velika trajnost, čine ga gotovo idealnim, iako skupim, građevinskim materijalom. Na zraku ne podliježe koroziji, ali dugim stajanjem na njemu bakar se prevlači zelenom patinom baznih soli bakra (hidroksi karbonata, hidroksisulfata ili hidroksihlorida). Ako se u zraku nalazi velika količina sumpordioksida umjesto zelene patine stvara se crni sloj bakar sulfida [17].

Najveći dio proizvedenog elementarnog bakra upotrebljava se u elektrotehnici, ponajprije za električne vodiče, te u gradnji generatora, motora i transformatora. Čisti bakar služi i za izradbu spremnika, cijevi, izmjenjivača topline i drugih uređaja za kemijsku i prehrambenu industriju i kućanstvo, a bakrenim limom pokrivaju se i krovovi [18]. Vrlo je pogodan za izradu električnih žica, može se izvući u tanke žice, a odličan je vodič električne struje. Bakar se krije u različitoj primjeni u domaćinstvima, prodavaonicama, poslovnim prostorijama i automobilima. Najčešće je nevidljiv u električnim uređajima, cijevima, vijcima, okovima i bravama.

Mogućnost recikliranja i ponovna upotrebe bakra bez ikakve promjene njegovih svojstva (sa minimalnim gubitcima prilikom postupka recikliranja cca. 0,01%) je jedno od

njegovih glavnih karakteristika. Na osnovu podataka Europskog Instituta za bakar, prema trenutno dostupnim podacima, od 15.000.000 tona bakra koliko se godišnje utroši u svijetu - gotovo 40% (ili 6.000.000 tona) dolazi od recikliranja otpadnog bakra. Postupak recikliranja je, ujedno, i vid uštede. Sa stajališta potrošnje energije i iskorištavanja materijalnih resursa, recikliranje (u odnosu na kompletan postupak proizvodnje od rude do metala) predstavlja najjeftiniji način dolaska do bakra. Oko 80% bakra, ikada proizvedenog, još uvek je u upotrebi [18].



Slika 3. Bakar [19].

Izvor: <http://www.koval.hr/blogeky/minerali/minerali/bakar.html>

Bakar je esencijalni metal za sve žive vrste u sastavu enzima. U većim količinama je otrovan, osobito za beskralješnjake. U ljudskom tijelu (70 kg) nalazi se prosječno 150 mg, raspoređenih u jetri, bubrezima i mozgu. Toksični unos je 85 g metala; 20 g CuSO_4 . Smrtonosna doza može biti u iznosu od 30-60 g CuSO_4 (oralno, testirano na štakorima) = 300 mg kg^{-1} , ako se proguta. Za čovjeka su topljivi spojevi bakra slabo otrovni, ali su zato ioni bakra vrlo jaki otrovi za niže organizme, posebno za bakterije, gljive, alge, kukce i druge biljne štetočine, zbog čega se spojevi bakra naširoko koriste kao fungicidi [19].

3.3. Kadmij

Ime je izvedeno iz latinskog *cadmia*, naziv za mineral kalamini (naziv na arapskom kalamine često je označavao smjesu dviju cinkovih ruda: karbonata i silikata [13]). Kadmij je srebrnobijel, prilično mekan i plastičan metal koji se može rezati nožem, vući u žice i kovati u listiće. Prilikom savijanja kadmija nastaje karakterističan škripavi zvuk. Izomorfan je sa cinkom i ima gustu heksagonsku kristalnu rešetku. Prirodni kadmij sadrži osam stabilnih izotopa s masenim brojevima: 106, 108, 110, 114 i 116. Pri sobnoj temperaturi je stabilan. Zagrijavanjem se površina kadmija oksidira postajući svijetložute do tamnosmeđe boje, a ako se zagrije do vrelišta gori žuto-crvenim plamenom i prelazi u smeđi kadmijev oksid (CdO) [20].

Kadmij, kadmijevi spojevi i njihove otopine vrlo su otrovni, približno kao živa ili olovo. Međutim, njegova se otrovnost zapazila relativno kasno, otprilike prije 50 godina, a tek je nedavno postalo očito kolika opasnost prijeteći od kadmija i njegovih spojeva u njihovoj proizvodnji i upotrebi, te u mogućnosti zagađivanja čovječje okoline. Velika otrovnost kadmija potencirana je i njegovom dobrom hlapljivošću i na temperaturama nižim od temperature vrelišta. Naročito su otrovne pare kadmij-oksida, CdO . Nakon kratkog udisanja tih para, i u maloj koncentraciji, opažaju se prve smetnje: povišena tjelesna temperatura, mučnina i jak nadražaj dišnih putova, a već nakon 12 sati može doći do plućnog edema i smrti [21].

Kadmijev sulfid (CdS) široko se upotrebljavao kao boja, poznata kao kadmijevo žutilo, iako, ovisno o odnosu sumpora i selena, može biti bilo što od žute preko narančaste i crvene do smeđe boje. Svijetložuti kadmijev sulfid dodavao se u boje, slikarske boje, gumu, plastiku, tiskarske boje i stakleni emajl. Sada je gotovo sva ta upotreba zabranjena. Dok se upotreba kadmija napušta zbog opasnosti za okoliš i ljudsko zdravlje (tablica 4.), u nekim slučajevima ona osvaja svoje mjesto, kao što su, na primjer, nikal-kadmijeve baterije, koje su prijateljske za okoliš, jer se mogu puniti i nanovo upotrijebiti tisuću i više puta [13].

Tablica 3. Kadmij u okolišu [13].

| | |
|---------------|--|
| Zemljina kora | 0,1 ppm, Kadmij je 65. element po rasprostranjenosti. |
| Tlo | Velike razlike, u prosjeku 1 ppm, ali neka onečišćenja tla mogu imati čak 1500 ppm |
| Morska voda | 0,1 ppb, ali samo 1 ppt u površinskim slojevima |
| Atmosfera | Malo; između 1 i 50 nanograma u kubičnom metru zraka; ovisi o mjestu; najviše ga ima u industrijskim gradovima |

3.4. Olovo

Kemijski simbol Pb potječe od plumbum, latinske riječi koja znači metal.

Olovo je uz živu i kadmij, teški metal izrazito otrovnih svojstava. To je težak, mekan, metal plavičasto sive boje. Na svježem prerezu potamni srebrnastobijeli trag zbog stvaranja sloja oksida. Iz rastaljenog olova ishlapljuju i daleko ispod vrelišta znatne količine otrovnih para [10]. Zbog male tvrdoće i velike rastezljivosti lako se savija, valja u limove i izvlači u žice. Ima veliku gustoću i nisko talište. U odnosu na druge metale relativno je loš vodič električne struje i topline. Rastaljeno se olovo na zraku najprije pokriva sivim oksidnim slojem ("olovni pepeo") koji daljnjim zagrijavanjem prelazi u žutu olovnu gledu (PbO), a zatim u crveni minij (Pb_3O_4). U destiliranoj vodi i u vodi bez kisika olovo se ne otapa. Ako je u vodi prisutan kisik, kao u prirodnim vodama, olovo se otapa zbog elektrokemijskih procesa (korozija olova) [22].

Zbog čega je olovo opasno za zdravlje? Olovo se apsorbira u krvi gdje zaustavlja djelovanje enzima koji proizvode hemoglobin. Posljedica je stvaranje molekula aminolevulinske kiseline, koja izaziva različite znakove trovanja olovom. Ona paralizira crijeva, zbog čega izaziva grčeve i zatvor; posljedica je višak tekućine u mozgu, zbog čega se javljaju glavobolja i gubitak sna, a to djeluje na reprodukciju, posljedica su neplodnost i pobačaj. Duga izloženost olovu konačno završava slabokrvnošću, uz sve probleme koja ona donosi [13].

Iza željeza i cinka olovo je najjeftiniji tehnički metal. Upotrebljava se za akumulatore, električne osigurače, olovne komore, cijevi, kao zaštitni materijal od radioaktivnog zračenja, za različitu ambalažu itd. [15]. Najviše se olova troši za proizvodnju olovnih akumulatora, za pripremu tetraetil-olova, izradu olovnih cijevi i lima, za kanalizacijske instalacije u domaćinstvu. Vrlo dobro zaustavlja ionizirajuća zračenja (rengenske i gama-zrake), pa se od

olova izrađuju zaštitne radiološke obloge, blokovi, cigle, pregače, rukavice i sl. Velike količine olova se troše za izradu municije. Tvrdo olovo legura je s 1-12% antimona (Sb). Ove legure imaju dobra mehanička svojstva i otporne su na koroziju. Upotrebljavaju se za izradu plašteva energetskih kablova, olovnih cijevi i akumulatorskih ploča (legiran s 1-5% Sb), za zaštitu od radioaktivnog zračenja (2-9% Sb), za tiskarske legure (16-25% Sb), itd. Legure olova sa sadržajem 40-60% kositra (eutektiktička smjesa sadrži 61,9% Sn) koriste se kao materijali za meko lemljenje te za presvlačenje željeznih površina olovom za zaštitu od korozije. Ternarni eutektik, koji sadrži 84% Pb, 12% Sb i 4% Sn, upotrebljava se kao materijal za lemljenje, za lijevanje pod tlakom te kao ležajne i tiskarske legure [22]. Koncentracije olova prisutne u okolišu prikazane su u tablici 4.

Tablica 4. Olovo u okolišu [13].

| | |
|---------------|--|
| Zemljina kora | 14 ppm. Olovo je 6. element po rasprostranjenosti |
| Tlo | Oko 23 ppm, mijenja se od 2 do 190 ppm |
| Morska voda | 2 ppt |
| Atmosfera | U tragovima |

Glavni izvor onečišćenja olovom su ispušni plinovi motornih vozila. Donedavno je u jednoj litri običnog benzina bilo od 0,5 do 1,1 g tetraetil olova- koje se dodaje gorivu kao antidetonacijsko sredstvo. Posebni izvor onečišćenja okoliša olovom su rudnici i topionice olova, proizvodnja akumulatora i baterija, proizvodnja plastičnih masa, neki herbicidi starije generacije na bazi olovnog arsenata itd. [10].

3.5. Živa

Živa, simbol Hg (lat. hydrargyrum) (slika 4.), kemijski element (atomski broj 80, relativna atomska masa 200,59), sa sedam stabilnih izotopa (maseni brojevi 196, 198 do 202, 204), od kojih je najobilniji ^{202}Hg (29,80%), te s više radioizotopa (najstabilniji je ^{194}Hg). Živa se ubraja među rijetke elemente, ali se na razmjerno malobrojnim mjestima nakupila u većem udjelu, te je bila poznata već u starom vijeku. Osim što je rijetko samородna, raspršena u stijenama u finim kapljicama, pojavljuje se u spojevima, od kojih je za njezino dobivanje važan samo mineral cinabarit. Elementarna živa jedan je od dvaju elemenata (uz brom) i jedini metal koji se na običnoj (sobnoj) temperaturi nalazi u tekućem stanju. Talište je žive $-38,87\text{ }^{\circ}\text{C}$, vrelište $356,57\text{ }^{\circ}\text{C}$ [23].

Prirodno se nalazi u okolišu u kojem ne predstavlja rizik. Pod utjecajem ljudskog djelovanja živa se ispušta u okoliš gdje se zadržava tisućama godina. Glavni razlog za zabrinutost je živa u vodi u kojoj se ona izrazito toksična, a životinje je mogu unijeti u hranidbeni lanac. Živa je srebrno-bijeli metal koji je na sobnoj temperaturi tekuć, s visokim tlakom isparavanja od 0,002 mm Hg. U okolišu se nalazi u elementarnom obliku te u različitim anorganskim i organskim spojevima. Elementarna živa i njezini anorganski i organski spojevi otrovni su za životinje i čovjeka. Otrovanje živom naziva se merkurijalizam [10]. Fizikalna svojstva žive prikazana su na slici 5.

Prolazom električne struje kroz razrijeđene živine pare nastaje svjetlost bogata ljubičastim i ultraljubičastim spektralnim linijama pa se upotrebljava za izradu kvarcnih svjetiljki i živinih žarulja za rasvjetu. Živine svjetiljke koriste izboj u parama pod visokim tlakom (u kvarcnom žišku stvara se plazma) koji generira isti spektar, ali intenzivnijih linija. Ultraljubičasto zračenje pretvara se u vidljivu svjetlost posredstvom fluorescentnog nanosa na staklenom balonu cijevi. Živine pare niskog tlaka na isti način generiraju zračenje u standardnim fluorescentnim cijevima [10].

Da je živa otrovna, a pogotovo da su otrovni njezini spojevi, odavno je bilo poznato. Tek današnja kemija pronalazi živinim spojevima prikladnu zamjenu, a postupke sa živom zamjenjuje drugim postupcima. Ipak, u pojedinim primjenama nema joj zamjene, pa se pri upotrebi žive i njezinih spojeva mora učiniti sve da se otkloni opasnost od njezina štetna djelovanja na ljude i okoliš [24].



Slika 4. Živa

Izvor: https://ekospark.com/info/09_hemija/hg_ziva_detaljnije/hg_ziva_detaljnije.html

Živa se još uvijek upotrebljava u nekim električnim uređajima. U nekadašnjoj upotrebi u termometrima, prekrivanju metalnih ploča, štavljenju, bojenju, kao i sredstvo za uništavanje kukaca zamijenjena je drugim sredstvima. Mnogo manje se upotrebljava i u baterijama za široku potrošnju i fluorescentnim cijevima, ali još uvijek nije potpuno zamijenjena.

Živin(I) sulfat, Hg_2SO_4 , i *živin(II) sulfat*, HgSO_4 , bezbojne su soli topljive u vodi, služe kao katalizatori (npr. za oksidaciju naftalena u ftalnu kiselinu ili sintezu acetaldehida iz acetilena i vode). *Živin(I) nitrat*, $\text{Hg}_2(\text{NO}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, upotrebljava se kao analitički reagens u određivanju bjelančevina koje sadrže tirozin. *Živin(II) fulminat*, $\text{Hg}(\text{ONC})_2$, zagrijavanjem ili udarom žestoko eksplodira, pa se prije mnogo rabio kao inicijalni eksploziv, tzv. praskava živa (danas uglavnom zamijenjen olovnim azidom). *Živini organski spojevi* (organoživini spojevi), danas zabranjeni, služili su za zaštitu žitnoga sjemenja, kao fungicidi, baktericidi, u manjoj mjeri i kao herbicidi [23].

| <i>Svojstvo</i> | <i>Vrijednost</i> |
|---|--------------------------------------|
| Kritična temperatura | ~1480 °C |
| Kritični tlak | ~1150 bar |
| Kritična gustoća | 4,60 g/cm ³ |
| Talište | -38,87 °C |
| Vrelište | 356,57 °C |
| Gustoća (25 °C) | 13,534 g/cm ³ |
| Toplina taljenja | 2,367 kJ/mol |
| Toplina isparivanja (pri vrelištu) | 59,455 kJ/mol |
| Specifični toplinski kapacitet, C_p (0 °C) | 0,1397 J/(gK) |
| Toplinska provodnost (17 °C) | 0,082 J/(cm s K) |
| Koeficijent linearnog toplinskog istezanja (0...100 °C) | $1,826 \cdot 10^{-4} \text{ K}^{-1}$ |
| Električna otpornost (20 °C) | $95,76 \cdot 10^8 \Omega \text{ m}$ |
| Magnetna susceptibilnost (25 °C) | $-1,6 \cdot 10^{-7}$ |
| Površinska napetost (25 °C) | $4,84 \cdot 10^{-3} \text{ N/cm}$ |
| Viskoznost (20 °C) | $1,554 \cdot 10^{-3} \text{ Pa s}$ |
| Topljivost: u vodi (25 °C) | 0,6 µg/100 g |
| u benzenu (20 °C) | 0,20 µg/100 g |
| u <i>n</i> -heksanu (40 °C) | 0,27 µg/100 g |
| u metanolu (63 °C) | 0,36 µg/100 g |
| u dioksanu (25 °C) | 0,70 µg/100 g |

Slika 5. Fizikalna svojstva žive

Izvor: <https://tehnika.lzmk.hr/tehnickaenciklopedija/ziva.pdf>

Jedan od najgorih primjera onečišćenja okoliša bila je 1950-ih godina katastrofa u zaljevu Minamata u Japanu. Tamo je tijekom 30 godina lokalna kemijska kompanija puštala živu u zaljev u količini od 100 tona na godinu, a ona se ugradila u sedimente zaljeva do te mjere da su ribe iz zaljeva imale visoku razinu organskih živinih spojeva u mesu, tako da je u nekim ribama bilo 0,2% žive. Te su ribe jeli mnogi od onih koji su živjeli u blizini. Posljedica je da je 10 000 ljudi oboljelo, što je u osnovi bilo trovanje središnjeg živčanog sustava organskim živinim spojevima [13].

4. Metode uklanjanja teških metala

Glavni problem zagađenja okoliša je onečišćenje teškim metalima. Toksičnost, ne razgradivost, te pretjerana rasprostranjenost uvelike utječu na naš eko sustav, ali i na naše zdravlje.

Ostaci otrova u okolišu i biosferi predmet su istraživanja znanstvenika počevši od šezdesetih godina prošlog stoljeća. Ustanovilo se da upotreba mnogih kemikalije kojima se rukovalo neoprezno i bez dovoljno znanja ima niz posljedica po žive organizme i djeluje štetno često i u vrlo malim tzv. subtoksičnim dozama na zdravlje ljudi i ostalih živih organizama [25].

4.1. Metode uklanjanja teških metala iz tla

Uklanjanje opasnih tvari iz tla klasičnim postupkom je financijski vrlo zahtjevan zahvat jer se onečišćeno tlo prvo mora iskopati, a zatim termički obraditi. Osim toga ovim se postupkom uništavaju korisni organizmi u tlu. Druga mogućnost je unošenje velikog volumena vode u onečišćeni dio tla te se onečišćenje postupkom razrjeđivanja i ekstrakcije izdvaja iz tla. Ovaj postupak ne mora uvijek dati dobre rezultate. Ekstrakcija vodenom parom također nije jednostavna, a osim toga prisutni su i veliki financijski troškovi. Kod bioremedijacije onečišćenog okoliša koriste se bakterije i drugi mikroorganizmi za razgradnju opasnih spojeva. Također se razvijaju i postupci očvršćivanja opasnog otpada u različite materijale [12].

Općenito, podjela tehnologije remedijacije tla (tablica 5.) se temelji na metodama koju su pedobiološki prihvatljive, neprihvatljive ili dvojbene. Pedobiološki prihvatljive metode uključuju biološku remedijaciju koja po svojim karakteristikama ima pozitivan učinak na okoliš, dok su neprihvatljive metode uglavnom termičke koje će uništiti štetne tvari, ali imati i negativni utjecaj na okolni biljni i životinjski svijet. Dvojbene metode uključuju razne kemijske i fizikalne tretmane, koji mogu ukloniti štetne tvari, ali također se ne isključuje mogućnost štetnog utjecaja na neku od sastavnica okoliša [26].

Tablica 5. Tehnologija remedijacije/sanacije tla [4].

| Biološka remedijacija | Kemijska remedijacija | Fizikalna remedijacija | Termalna remedijacija |
|--|---|-------------------------------|--|
| Bioremedijacija tla | Elektrokemijska remedijacija | Kapsuliranje tla | Spaljivanje tla |
| Bioventilacija tla: <ul style="list-style-type: none"> ✓ ubrizgavanje oksidirajućih reagensa u tlo ✓ dodavanje ogranskih tekućih gnojiva u tlo | Poravnavanje tla | Iskop tla | Vitrifikacija tla/ postakljivanje tla |
| Fitoremedijacija tla: <ul style="list-style-type: none"> ✓ fitoekstrakcija/ fitoakumulacija ✓ fitostabilizacija ✓ fitovolatizacija | Ispiranje tla | Miješanje tla | Solarna-fotokemijska razgradnja tla |
| | Solidifikacija/ stabilizacija tla | | |
| | Prirodno slabljenje/ smanjenje onečišćenja tla | | |

4.1.1. Bioremedijacija

Bioremedijacija, odnosno bioobnova, je razgradnja onečišćujućih i opasnih spojeva s mikroorganizmima koji su prisutni u onečišćenom okolišu. Mikroorganizmi često koriste ove spojeve kao izvor hranjivih tvari, čime u potpunosti provode toksične spojeve u osnovne, CO₂ i H₂O u procesu poznatom kao mineralizacija. Bioremedijacija (bioobnova) omogućuje učinkovit i ekonomičan način uklanjanja onečišćujućih i opasnih spojeva iz okoliša, pri čemu se za njihovu razgradnju koriste autohtone ili unesene prilagođene kulture mikroorganizama.

Od posebnog je značaja otpornost mikrobne populacije, što podrazumijeva sposobnost populacije da prenese maksimalnu koncentraciju opasnog spoja u svojem okolišu. Izolirani mikroorganizmi su sposobni transformirati ili razgraditi različite anorganske i organske onečišćujuće tvari kao primjerice arsen, olovo, živa, nitrat, pektrloran, radionuklidi, pesticidi,

naftni derivati, eksplozivna sredstva (trinitrotoluen – TNT i slični spojevi) do razine koja ne utječe na zdravstveni standard.

Prednost bioremedijacije u usporedbi s fizikalno-kemijskim procesima remedijacije (obnove) okoliša je u tome što je to prirodan proces i ekonomski je povoljniji od mnogih drugih tehnologija saniranja onečišćenog okoliša [12].

4.1.2. Kemijska remedijacija

Elektrokemijska remedijacija tla je proces izdvajanja teških metala, organskih onečišćenja ili radionuklida iz tla djelovanjem slabe istosmjerne struje ili napona kroz mrežu katoda i anoda u onečišćenom tlu, a u svrhu pokretanja naponskog gradijenta. Ova metoda je novija metoda remedijacije i smatra se relativno jeftinom i održivom in-situ tehnikom posebice za uklanjanje teških metala iz tla.

Poplavljanje tla – remedijacija onečišćenog tla uporabom različitih otopina (voda, kiselina, lužina, deterdženti i sl.). Tehnologija poplavljanja je in-situ metoda koja se može primijeniti na tla onečišćenih metalima (Cr^{+6} , As^{+3} , As^{+5} , Pb, Cd), a nedostatak metode je taj što može doći do ispiranja upotrjebljenih kemijskih sredstava.

Ispiranje tla – ex-situ metoda koja se temelji na ispiranju onečišćujućih tvari tretiranjem sa različitim aditivima. Princip pranja tla temelji se na vezanju onečišćujuće tvari na fino-zrnate čestice tla (gline i muljevi), što dovodi do odvajanja onečišćene frakcije od čiste krupnozrnate frakcije tla (pijeska i šljunka).

Solidifikacija i stabilizacija tla – imobilizacija onečišćujućih tvari u tlu upotrebom reagensa. Ovi procesi se uglavnom temelje na sorpciji, taloženju ili ugradnji štetnih tvari u kristalnu rešetku reagensa. Ovom metodom uspješno se može provoditi remedijacija tla onečišćenog teškim metalima, jer će u ovom procesu topljivi teški metali imobilizirati i vezati na reagens i na taj način će postati inertan. Stabilizacijom topljivi metali prijeći će u manje pokretljive i inertne oblike kao što su hidroksidi, sulfat, fosfati i silikati teških metala.

Prirodno slabljenje /smanjenje onečišćenosti tla - in-situ metoda u kojoj se prirodnim procesima tijekom dužeg perioda provodi remedijacija onečišćenog tla, gdje s vremenom dolazi do smanjenja koncentracija štetnih tvari, uslijed prirodnih procesa samo pročišćavanja [4].

4.1.3. Fitoremedijacija

Riječ fitoremedijacija dolazi od grčke riječi "phyto" što znači biljka i latinskog sufiksa "remedium" što znači sposoban za liječiti ili obnoviti. Fitoremedijacija je tehnologija koja biljkama i rizosferom pretvara i/ili stabilizira organske i anorganske spojeve u tlu, sedimentima, podzemnim vodama i atmosferi. Neodrživa poljoprivredna proizvodnja onečišćuje okoliš primjenom gnojiva, pesticida i raznih poboljšivača tla unoseći u tlo teške metale poput bakra koji se koristi u zaštiti vinograda, ili kadmija koji se nalazi u nekim mineralnim gnojivima. Fitoremedijacija se pokazala učinkovitom u dekontaminaciji navedenih tvari, a primjenjuje se i za čišćenje tla od naftnih ugljikovodika i eksploziva [27].

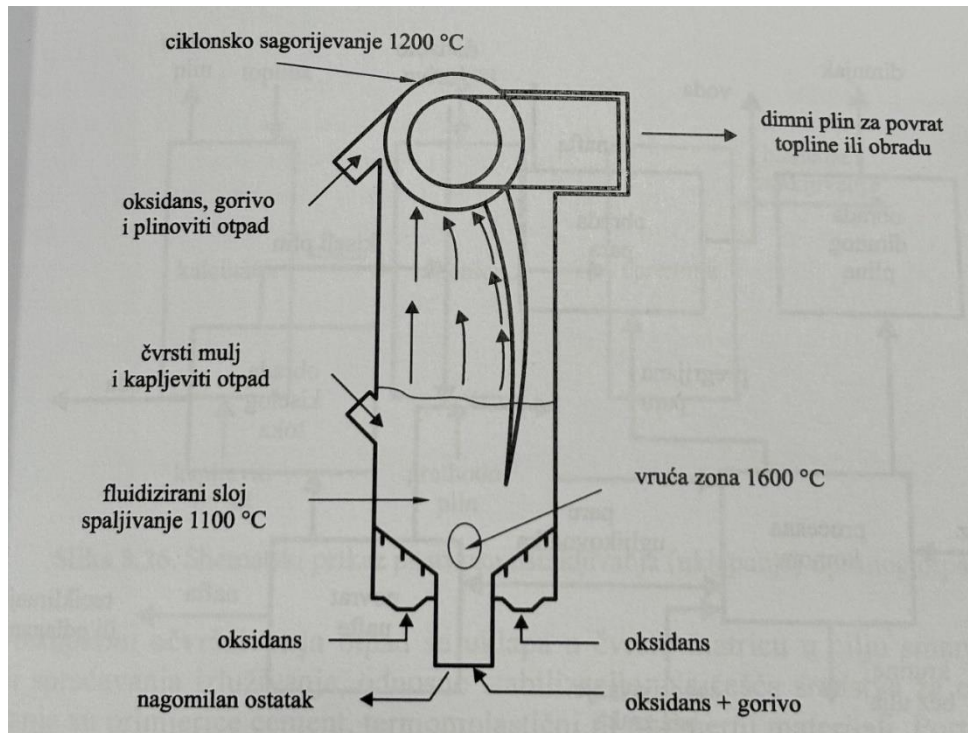
Fitoremedijacija je uporaba močvarnih i viših biljaka koje tijekom vegetacijskog razdoblja apsorbiraju i akumuliraju opasne tvari iz onečišćenog tla. Kasnije se te biljke pokupe i termički obrade ili odlažu u odlagalište za opasan otpad.

Ovaj postupak je danas još u povoju, međutim zna se da je na taj način moguće ukloniti trinitrotolen (TNT), radiokativni stroncij i uran, selen, olovo, te druge teške metale [12].

- **Fitostabilizacija** - Biljka korijenskim sustavom stabilizira onečišćivače i sprječava njihovo otjecanje. Korijen imobilizira teške metale čime se smanjuje njihova dostupnost, a time i štetnost za okoliš. Biljke koje se koriste u ovoj tehnologiji tolerantne su na velike količine teških metala, imaju visoku sposobnost produkcije korijenske biomase i mogućnost vezanja polutanata na korijen. Ovom se metodom najčešće saniraju tla onečišćena minama.
- **Fitofiltracija/rizofiltracija**. Filtriranje vode kroz korijensku masu radi uklanjanja otrovnih tvari. Otrovi se akumuliraju u korijenju.
- **Fitoekstrakcija**. Procesom hiperakumulacije biljka akumulira metale i redistribuira ih u nadzemne dijelove. Fitoekstrakcija se može potpomoći dodavanjem tvari koje utječu na topljivost ili pokretljivost toksina.
- **Fitotransformacija**. Korištenjem ove metode biljka kemijski izmjenjuje onečišćivač u nekakvu netoksičnu tvar. Najčešće se koristi za štetne organske tvari, pesticide, eksplozive, otapala. Također i mikroorganizmi u simbiozi s korijenom biljaka imaju sposobnost metaboliziranja polutanata. Biljke iz roda *Canna*, koriste se za ovu metodu [28].

4.1.4. Obrada opasnog otpada u ciklonu

Opasni se otpad može termički obraditi u sustavu taljenja u ciklonu (slika 6.), infracrvenom oksidacijom, plazma postupkom, pirolizom, termičkom destilacijom i ustakljavanjem. Sustav taljenja u ciklonu termički obrađuje opasnu prašinu i kapljevine pretvarajući ih u staklo koje se ne smije odlagati u odlagalište.

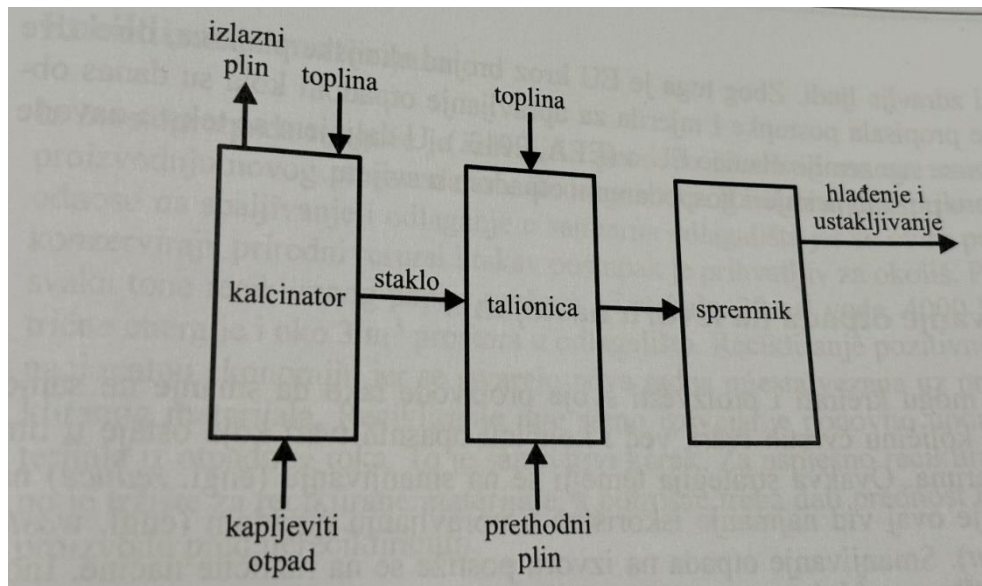


Slika 6. Shematski prikaz termičke obrade opasnog otpada u ciklonu [12].

Opasni otpad, kao primjerice prašina od električnih lukova, talionički otpad koji sadrže teške metale i ostali slični otpadni tokovi prethodno se melju u fini prah i uvode u ciklon koji služi kao komora za sagorijevanje. Proces se odvija pri 1600°C uz uvođenje zraka ili kisikom obogaćenog zraka. Zbog visoke temperature dolazi do taljenja većine nehlapivih tvari, uključujući i pijesak, a nakon hlađenja se staklasti materijal istaloži na dnu komore. Pri ovom procesu potrebno je praćenje izlaznih dimnih plinova, a otpadno procesno gnojivo može se poslužiti kao energent [12].

4.1.5. Ustakljivanje

Ustakljivanje je tehnika koja koristi visoke temperature za uklanjanje opasnog otpada u staklasti čvrsti materijal iz kojeg se opasni materijal ne može izlučiti (slika 7.). Ovaj postupak je pogodan za čvrsti otpad koji sadrži teške metale. Ipak zbog visoke temperature potrebni su odgovarajući vatrootporni materijali za izgradnju postrojenja pa je to financijski zahtjevan postupak.



Slika 7. Shematski prikaz postupka ustakljivanja opasnog otpada [12].

Prilikom očvršćivanja otpad koji se uklapa u čvrstu matricu u cilju smanjivanja ili sprečavanja izlučivanja, odnosno stabilizacije. Najčešća sredstva za očvršćivanje su primjerice cement, termoplastični ili polimerni materijali. Organski su se polimeri pokazali učinkovitima za otpadna otapala i naftu, otpadne tokove iz glavanizacije i čvrsti otpad koji sadrži teške metale.

4.2. Metode uklanjanja teških metala iz vode

Možemo povezati onečišćenje tla sa onečišćenjem vode, jer se onečišćenja tla mogu proširiti u površinske ili podzemne vode.

Podzemne vode zbog svoje osjetljivost, a i zbog toga što predstavljaju vrijedni izvor pitke vode, zahtijevaju poseban monitoring, osobito oko industrijskih područja i zona oko odlagališta otpada. Procjedne vode su smeđa do crna kompleksna obojenja koja nastaju procjeđivanjem oborinskih voda kroz razna onečišćena područja, npr. odlagališta otpada, industrija i slično. Takve vode većinom sadrže teške metale, anorganske i organske spojeve, ksenobiotke i mikroorganizme [29].

Najveće količine iona teških metala nalaze se u otpadnim vodama u koje se ubrajaju i procjedne vode odlagališta otpada, te su do sada razvijene različite tehnike njihovog pročišćavanja kako bi se smanjila količina proizvedene otpadne vode i poboljšala kvaliteta pročišćene vode.

Za uklanjanje teških metala iz onečišćene otpadne vode najčešće se upotrebljavaju različiti postupci kao što su kemijsko taloženje, koagulacija/flokulacija, flotacija, ionska izmjena, adsorpcija, membranska filtracija i dr., a svaki od njih ima svoje prednosti, ali i ograničenja u primjeni.

4.2.1. Kemijsko taloženje

Taloženje je kemijski proces u kojem se nepoželjni metalni ioni uklanjaju iz vode i otpadne vode prevođenjem u netopljivi oblik. Postupak uključuje primjenu određenih reagensa koji sa ionima metala stvara netopljivi talog koji se zatim lako može ukloniti.

Kemijsko taloženje je jedna od najčešćih metoda uklanjanja teških metala iz otpadnih voda. Talog se iz vode može odvojiti sedimentacijom ili filtracijom, a pročišćena voda se zatim dekantira i na odgovarajući način ispušta ili ponovo koristi. Postotak uklanjanja metalnih iona u otopini može se poboljšati izborom optimalnih uvjeta kao što su pH, temperatura, naboj iona i drugi.

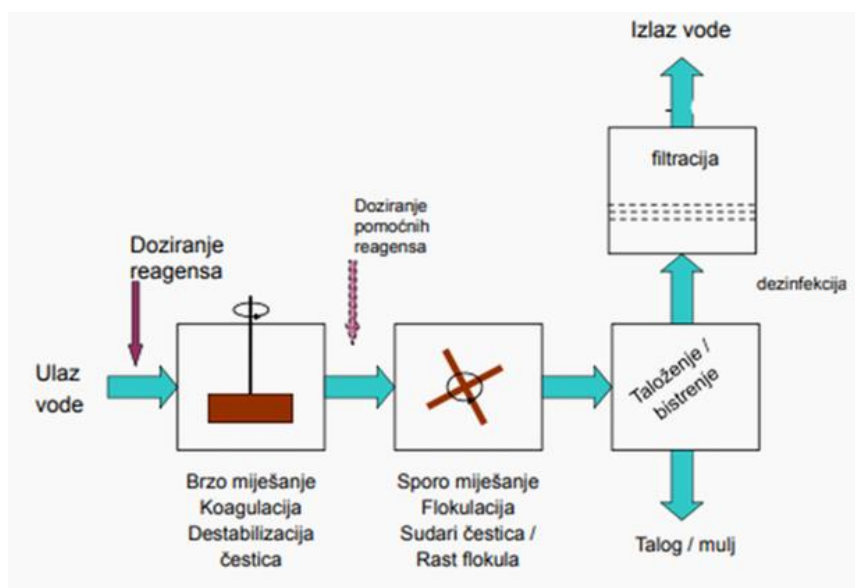
Iako je ova metoda pročišćavanja učinkovita i relativno jednostavna, zbog upotrebe velike količine kemijskih reagensa i nastanka otpadnog mulja koji zahtjeva naknadnu obradu, taloženje se ubraja u skupe i ekološki neprihvatljive metode.

4.2.2. Koagulacija/flokulacija

Koagulacija i flokulacija su međusobno ovisni procesi (slika 8.). Flokulacija je proces oblikovanja velikih flokula od sitnih, destabiliziranih koloidnih čestica. Koagulacija i flokulacija podrazumijevaju primjenu organskih tvari poput polimera ili anorganskih tvari kao što su mineralne soli polivalentnih kationa kojima se narušava stabilnost sustava što rezultira nastankom flokula i taloženjem. Važni parametri procesa koagulacije/flokulacije podrazumijevaju veličinu i oblik posude, brzinu i vrijeme miješanja, pH vrijednost otopine te koncentraciju koagulacijskog sredstva.

Općenito se ovim postupkom može pročišćavati otpadna voda s koncentracijom metala manjom od 100 mg/L ili većom od 1000 mg/L. Također je utvrđeno da je pH u rasponu od 11,0 do 11,5 učinkovit za poboljšanje uklanjanja teških metala procesom koagulacije/flokulacije.

Prednost koagulacije/flokulacije je njeno relativno jednostavno izvođenje i brzo vrijeme provođenja procesa, dok je glavni nedostatak nastajanje velike količine mulja koji predstavlja sekundarni otpad i potrebna su dodatna financijska sredstva za njegovo zbrinjavanje [30].



Slika 8. Shematski prikaz koagulacije i flokulacije

4.2.3. Flotacija otopljenim zrakom

Flotacija je proces odvajanja suspendiranih tvari (čvrstih i kapljevitih) podizanjem na površinu uz pomoć mjehurića, odnosno tzv. metoda otplinjavanja. Mjehurići se vežu na čestice tvari i uzrokuju njihovo podizanje na površinu gdje se skupljaju kao pjena koja se uklanja s vrha flotacijske jedinice. Taj postupak odvajanja suspendiranih tvari pogodan je za tvari manje

gustoće od gustoće vode, ali se mogu odvojiti i tvari veće gustoće. Flotacija se često koristi kao alternativna metoda drugim separacijskim postupcima kao što su sedimentacija, separacija centrifugama, filtracija i slično jer je često efikasnija ili ekonomski prihvatljivija od tih metoda.

4.2.4. Ionska izmjena

Ionska izmjena je proces u kojem tvari poput ionskih smola imaju sposobnost zamjene svojih iona s ionima iz otpadne vode. Ionske smole su krute tvari koje mogu biti u obliku kuglica, vlakana, cijevi ili membrana, te se uobičajeno smještaju u cilindrične posude preko kojih se propušta otpadna voda. U ovom procesu dolazi do reverzibilne izmjene iona između čvrste i tekuće faze gdje netopiva tvar (smola) uklanja pozitivno ili negativno nabijene ione iz elektrolitske otopine vežući ih na sebe. Pozitivno nabijeni ioni u kationskim smolama kao što su vodik i natrij zamjenjuju se pozitivno nabijenim ionima iz otopine, kao što su ioni nikla, bakra i cinka.

Za razliku od kemijskog taloženja kod ionske izmjene nema zbrinjavanja mulja jer ne nastaje ovim postupkom, pa se na taj način smanjuju troškovi vezani uz zbrinjavanje opasnog metalnog taloga. Nedostatak ove metode je što se ne može primjeniti na koncentriranim otopinama metala jer se matrica brzo onečisti organskim i drugim tvarima koje se nalaze u vodi. Isto tako, prije ionske izmjene potrebna je predobrada otpadne vode kako bi se uklonile suspendirane krute tvari [30].

4.2.5. Membranski procesi

Postoji velik broj membranskih procesa koji se mogu koristiti za obradu voda, a neki od njih su mikrofiltracija, ultrafiltracija, nanofiltracija i reverzna osmoza. Navedeni procesi imaju različite karakteristike, različitu primjenu, koriste različite vrste membrana i membranskih materijala, rade kod različitih tlakova, a različiti su im i troškovi obrade te kvaliteta obrađene vode. Tako npr. membrana kod ultrafiltracije propušta vodu i otopljene tvari niske molekulske mase, a zadržava makromolekule, koje su veće od pora membrane. Nanofiltracija i reverzna osmoza s druge strane koriste se kada iz otapala treba ukloniti niskomolekulne tvari kao što su anorganske soli i male organske molekule kao što su šećeri. Reverzna osmoza je separacijski proces kod koje tlak uzrokuje prolazak vode kroz polupropusnu membranu pri čemu otopljene tvari zaostaju na jednoj strani, a čista voda prolazi na drugu stranu.

4.2.6. Adsorpcija

Adsorpcija je jedna od najčešće korištenih tehnika za uklanjanje teških metala iz otpadnih voda. Proces karakterizira činjenica da je pogodan čak i kada su metalni ioni prisutni u niskoj koncentraciji (1mg/L). Ovim postupkom također dolazi do smanjenja kemijskog i biološkog mulja, visoke učinkovitosti, mogućnosti regeneracije metala, a najvažnije da je proces jednostavnog dizajna. Osim toga, adsorpcija može biti i reverzibilna pa postoji mogućnost regeneracije adsorbensa prikladnim procesom desorpcije.

Kao adsorbens za uklanjanje teških metala najviše se koristi aktivni ugljen zbog svoje velike aktivne površine. Adsorpcija teških metala na konvencionalnim adsorbensima kao što je aktivni ugljen danas se upotrebljava za mnoge primjene, ne samo za procese adsorpcije u uklanjanju teških metala iz vode, već i za razne druge onečišćivače koji dospijevaju u vodu. Isto tako, aktivni ugljen proizveden karbonizacijom organskih materijala je najviše korišteni adsorbens, no usprkos tome visoki troškovi aktivacije ograničavaju njegovu upotrebu u obradi otpadnih voda. Iz tog razloga sve se više istražuje upotreba jeftinih i lako dostupnih adsorbensa za uklanjanje teških metala, a koji mogu biti izvedeni iz poljoprivrednog otpada, industrijskih nusproizvoda i otpada ili prirodnih materijala [31].

4.2.7. Elektrokemijski postupci

Elektrokemijski postupci karakteristični su po tome što se njihovom primjenom metali mogu prevesti u elementarno stanje te ih se na taj način može regenerirati. Za primjenu elektrokemijskih metoda u obradi otpadnih voda potrebne su velike investicije, ali su veliki i troškovi zbog opskrbe električnom energijom pa ove metode nisu široko istražene

U pravilu za uklanjanje teških metala mogu se koristiti procesi kao što su elektrokoagulacija, elektroflotacija i elektrodijaliza, a podrazumijevaju primjenu električnog polja u svrhu uklanjanja anorganskog, organskog i mikrobiološkog onečišćenja prisutnog u vodi.

Elektrokoagulacija i elektroflotacija od klasične koagulacije i flotacije ne razlikuju se po mehanizmu pročišćavanja već po tome što se potrebne tvari za provođenje postupka generiraju u reaktoru. Elektrodijaliza je s druge strane elektrolitički proces pomoću kojeg se iz vodenih otopina uklanjaju kationi i anioni primjenom električnog polja i ion-selektivne membrane. Membrane su zapravo tanki listići polimernog materijala s anionskim ili kationskim karakteristikama. Kada otopina koja sadrži ionske vrste prolazi kroz pregrade ćelije, anion putuju prema anodi, a kationi putuju prema katodi, prolazeći kroz anion-izmjenjivačku i kation-izmjenjivačku membranu.

U tablici 6. prikazani su nedostaci uklanjanja teških metala iz otpadnih voda.

Tablica 6. Nedostaci metoda uklanjanja teških metala iz otpadnih voda [31].

| Metoda obrade | Nedostaci |
|-----------------------------|--|
| Kemijsko taloženje | Proces je spor, taloženje je loše, visoki su operativni troškovi, visoki troškovi obrade mulja prije odlaganja, kao i upotrebljenih kemikalija |
| Kolagulacija/flukulacija | Nastajanje velike količine mulja, visoki operativni troškovi zbog upotrebljenih kemikalija i odlaganja mulja |
| Flotacija otopljenim zrakom | Loš učinak uklanjanja, visoki operativni troškovi |
| Ionska izmjena | Visoki kapitalni troškovi, mala površina |
| Membranska filtracija | Visoki operativni troškovi i troškovi održavanja, visoka potrošnja energije, onečišćenje membrana |
| Elektrokemijska obrada | Visoka potrošnja energije, visoki operativni troškovi |

5. Zaključak

Teške metale ubrajamo u grupu najopasnijih anorganskih zagađivača zbog svoje nerazgradivosti u okolišu i sklonosti bioakumulaciji, ali i toksičnom efektu čak i pri niskim koncentracijama. Zbog svojstva bioakumulacije imaju vrlo negativan utjecaj na sve sastavnice okoliša.

Nagla industrijalizacija, razvoj cestovnog prometa i poljoprivreda imaju najveći utjecaj na onečišćenje teškim metalima. Nakon što teški metali dospiju u okoliš, mogu se akumulirati u tlu, vodi i biljkama te se postepeno prenose kroz prehrambeni lanac, što dovodi do povećanja njihove koncentracije u organizmima, te u konačnici štetnog djelovanja na zdravlje ljudi.

Posebice su opasni teški metali poput arsena, kadmija, bakra, olova i žive, koji u određenim koncentracijama mogu izazvati različite zdravstvene probleme kod ljudi, uključujući oštećenje jetre, bubrega, živčanog sustava, pluća i kardiovaskularnog sustava. Oni također mogu biti kancerogeni i imati negativan utjecaj na reproduktivni sustav.

Isto tako neadekvatno rukovanje i skladištenje teških metala, odnosno neprihvatljivo odlaganje otpada koji sadrži teške metale može dovesti do velikih katastrofa, čije posljedice će utjecati i na buduće generacije.

Nakon što teški metali dospiju u okoliš mogu se određenim metodama ukloniti iz njega, pa se tako iz tla najčešće uklanjaju postupkom kemijske remedijacije, bioremedijacije i fitoremedijacije, dok se iz otpadnih voda uklanjaju postupcima kao što su kemijsko taloženje, koagulacija/flokulacija, flotacija otopljenim zrakom, membranskim procesima, ionskom izmjenom i elektrokemijskom obradom.

5. Literatura

1. Društvo energetičara Sisak: *Tehnologija energetske struke*, 2013.
2. Hrvatska enciklopedija, mrežno izdanje. Leksikografski zavod Miroslav Krleža, Metali, 2013 – 2024. Pristupljeno 1.2.2024. <<https://enciklopedija.hr/clanak/metali>>.
3. Sofilić T.: *Ekotoksikologija*, Metalurški fakultet, Sisak, 2014.
4. Kisić, I.: *Sanacija onečišćenog tla*, Agronomski fakultet sveučilišta u Zagrebu, 2012.
5. Thpanorama, *Znanost, kultura, obrazovanje, psihologija, sport i zdrav način života*, preuzeto sa: <https://hr.thpanorama.com/articles/cultura-general/50-materiales-naturales-y-sus-caractersticas.html> , Pristupljeno: 07. 10. 2023.
6. Krnić, H.: *Teški metali u tlu*, Stercoratio, preuzeto sa: <https://stercoratio.hr/vijesti/teski-metali-u-tlu/> , Pristupljeno 08. 10. 2023
7. Špoljar, A.: *Gospodarenje okolišom*, Pisana predavanja, Visoko gospodarsko učilište u Križevcima, Križevci, 2008.
8. Sharma, S.: *Heavy Metals in Water*, Royal Society of Chemistry, Cambridge, 2015.
9. Andlar, K.: *Metode uklanjanja teških metala iz otpadnih voda*, Diplomski rad, Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije, Zagreb, 2016.
10. Springler O., Springler D.: *Otrovani modrozeleni planet*, Meridijani, Samobor, 2008.
11. Jurac Z.: *Otpadne vode*, Veleučilište u Karlovcu, Karlovac, 2009.
12. Briški F.: *Zaštita okoliša*, Sveučilište u Zagrebu fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije, 2016.
13. Emsley J.: *Vodič kroz elemente*, Izvori, Zagreb, 2005.
14. Hrvatska enciklopedija, mrežno izdanje. Leksikografski zavod Miroslav Krleža, 2021. preuzeto sa: <https://www.enciklopedija.hr/natuknica.aspx?ID=4002>, pristupljeno 22. 10. 2023.
15. Grlić Lj.: *Mali kemijski leksikon*, Naprijed, Zagreb, 1992.
16. Svojstva bakra, preuzeto sa: <http://www.pse.pbf.hr/hrvatski/elementi/cu/spojevi.html>, pristupljeno 28. 10. 2023.
17. Upotreba bakra, preuzeto sa: <https://www.neotehnika.rs/blog/item/7-bakar-bronza-mesing-legure>, pristupljeno 28. 10. 2023.
18. Bakar, Enciklopedija, preuzeto sa: <https://www.enciklopedija.hr/natuknica.aspx?ID=5344>, pristupljeno 28. 10. 2023.

19. Biološka uloga bakra, preuzeto sa:
<http://www.koval.hr/blageky/minerali/minerali/bakar.html>, pristupljeno 28. 10. 2023.
20. Kadmij, preuzeto sa: <http://www.pse.pbf.hr/hrvatski/elementi/cd/spojevi.html>, pristupljeno 25. 10. 2023.
21. Kadmij, preuzeto sa: <https://tehnika.lzmk.hr/tehnickaenciklopedija/kadmij.pdf>, pristupljeno 25. 10. 2023.
22. Svojtva i upotreba olova, preuzeto sa:
<http://www.pse.pbf.hr/hrvatski/elementi/pb/spojevi.html>, pristupljeno 28. 10. 2023.
23. Živa, Enciklopedija, preuzeto sa:
<https://www.enciklopedija.hr/natuknica.aspx?ID=67759>, pristupljeno 28. 10. 2023
24. Živa, Tehnička enciklopedija, preuzeto sa:
<https://tehnika.lzmk.hr/tehnickaenciklopedija/ziva.pdf>, pristupljeno 28. 10. 2023
25. Đikić D., Glavač H., Glavač V., Hršak V., Jelavić V., Njegač D., Simončić V., P. Springler, Tomašković I., Vojvodić V.: *Ekološki leksikon*, Sveučilišna tiskara, Zagreb, 2001.
26. Gosar M.: *Environmental impacts of metal mining*, Geol S Slo. 51 (4) (2004) 2097-2107.
27. Fitoremedijacija tla, preuzeto sa: <https://gospodarski.hr/rubrike/nove-tehnologije/sto-je-fitoremedijacija/>, pristupljeno 05. 11. 2023
28. Vrste Fitomedijacije, preuzeto sa: <https://www.agroklub.com/eko-proizvodnja/fitoremedijacija-bilje-spasava-covjecanstvo/14210/>, pristupljeno 05. 11. 2023.
29. Pravilnik o zaštiti poljoprivrednog zemljišta od onečišćenja, Narodne novine (NN 39/2013), 2013.
30. Vujević, D., Mikić, A., Lenček, S., Dogančić, D., Zavrtnik, S., Premur, V., Vučinić, A. A., Integralni pristup rješavanju problematike industrijskih otpadnih voda, Inženjerstvo okoliša, 1 (2014) 25-32.
31. Halnor, S., Removal of Heavy Metals from wastewater: A review, International Journal of Application or Innovation in Engineering and Management, 4 (2015) 19-22.

6. Popis slika i tablica

| | |
|---|----|
| Slika 1. Izvori onečišćenja tla [4]. | 3 |
| Slika 2. Izvori metala u okolišu [3]. | 5 |
| Slika 3. Bakar [19]. | 10 |
| Slika 4. Živa | 15 |
| Slika 5. Fizikalna svojstva žive | 16 |
| Slika 6. Shematski prikaz termičke obrade opasnog otpada u ciklonu [12]. | 21 |
| Slika 7. Shematski prikaz postupka ustakljivanja opasnog otpada [12]. | 22 |
| Slika 8 Shematski prikaz koagulacije i flokulacije. | 24 |
| | |
| Tablica 1. Izvori teških metala [3]. | 6 |
| Tablica 2. Arsen u okolišu, izrada prema [13]. | 8 |
| Tablica 3. Kadmij u okolišu [13]. | 12 |
| Tablica 4. Olovo u okolišu [13]. | 13 |
| Tablica 5. Tehnologija remedijacije/sanacije tla [4]. | 18 |
| Tablica 6. Nedostaci metoda uklanjanja teških metala iz otpadnih voda [31]. | 27 |