Uklanjanje arsena iz vode aktivnim ugljenom zasićenim trovalentnim željezom

Marcikić, Božena

Master's thesis / Diplomski rad

2016

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:109:353634

Rights / Prava: In copyright / Zaštićeno autorskim pravom.

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

REPOZITORIJ PTFOS PREHRAMBENO-TEHNOLOŠKI FAKULTET OSIJEK dabar DIGITALNI AKADEMSKI ARHIVI I REPOZITORIJI

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

Božena Marcikić

UKLANJANJE ARSENA IZ VODE AKTIVNIM UGLJENOM ZASIĆENIM TROVALENTNIM ŽELJEZOM

DIPLOMSKI RAD

Osijek, siječanj 2016.

TEMELJNA DOKUMENTACIJSKA KARTICA

DIPLOMSKI RAD

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

Znanstveno područje: Biotehničke znanosti
Znanstveno polje: Prehrambena tehnologija
Nastavni predmet: Tehnologija vode i obrade otpadnih voda
Tema rada je prihvaćena na I. redovitoj sjednici Fakultetskog vijeća Prehrambeno-tehnološkog fakulteta Osijek u akademskoj godini 2015./2016. održanoj 26. listopada 2015.
Mentor: doc. dr. sc. *Mirna Habuda-Stanić*

UKLANJANJE ARSENA IZ VODE AKTIVNIM UGLJENOM ZASIĆENIM TROVALENTNIM ŽELJEZOM

Božena Marcikić, 258-DI

Sažetak: Toksičnost arsena poznata je već desetljećima, a u novije vrijeme dokazana je i njegova kancerogenost. Proveden je velik broj istraživanja koja povezuju povišene koncentracije arsena u vodi za piće i pojave karcinoma kože, pluća i ostalih oblika karcinoma. Stoga se pojavljuje sve veći interes za istraživanjem metoda uklanjanja, odnosno smanjenja koncentracije arsena u vodi, što rezultira poboljšanjem postojećih i uvođenjem novih tehnologija u preradi vode za piće. Cilj ovog diplomskog rada bio je ispitati mogućnost adsorpcije arsena na aktivni ugljen koji je proizveden karbonizacijom ljuske lješnjaka te modificiran zasićenjem s željezovim(III) kloridom. Učinkovitost uklanjanja arsena iz vode promatrana je u ovisnosti o početnoj koncentraciji arsena, vremenu adsorpcije, pH i mase adsorbensa. Ovisnost navedenih parametara praćena je u korelaciji s promjenom temperature te su eksperimenti provedeni u termostatiranoj tresilici. Rezultati istraživanja pokazali su da je postotak uklonjenog arsena proporcionalan s početnim koncentracijama arsena te masom adsorbensa, a temperatura u tom slučaju nije utjecala na rezultate. Dulje vrijeme adsorpcije nije utjecalo na količinu uklonjenog arsena, dok su niže pH-vrijednosti pogodovale adsorpciji istoga.

Ključne riječi: arsen, aktivni ugljen, adsorpcija, trovalentno željezo

Rad sadrži: 48 stranica
24 slika
4 tablica
23 literaturnih referenci

Jezik izvornika: hrvatski

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

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

Datum obrane: 20. siječnja 2016.

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 Chemistry and Ecology
Franje Kuhača 20, HR-31000 Osijek, Croatia

Scientific area: Biotechnical sciences
Scientific field: Food technology
Course title: Water Technology and Wastewater Treatment
Thesis subject was approved by the Faculty of Food Technology Osijek Council at its session no. I. held on 26th of October 2015.
Mentor: *Mirna Habuda-Stanić*, PhD, prof.

REMOVING ARSENIC FROM WATER WITH ACTIVATED CARBON SATURATED WITH TRIVALENT IRON

Božena Marcikić, 258-DI

Summary: The toxicity of arsenic has been known for decades, and recently its carcinogenicity has also been proven. A large number of researches have been carried out linking increased concentrations of arsenic in drinking water with skin cancer, lung cancer and other types of cancer. Thus there is a growing interest in exploring methods of removing or reducing the concentration of arsenic in water, which is resulting in the improvement of existing and introduction of new technologies in water treatment. The aim of this master thesis was to examine the adsorption of arsenic on activated carbon which is produced by carbonization of hazelnuts shells and modified by saturation with iron(III) chloride. The efficiency of arsenic removal from water was monitored in relation to the initial arsenic concentration, adsorption time, pH and mass of the adsorbent. The dependence of mentioned parameters was monitored in correlation with temperature, so the experiments were performed in a thermostatted shaker. Research results showed that the percentage of the removed arsenic is proportional to the initial arsenic concentrations and the mass of adsorbent, but in this case temperature did not affect the results. Extended period of adorbtion also did not affect the amount of removed arsenic, while lower pH favored the arsenic adsorption.

Key words: arsenic, activated carbon, adsorption, trivalent iron

Thesis contains: 48 pages
24 figures
4 tables
23 references

Original in: Croatian

Defense committee:

1.	*Dajana Gašo-Sokač*, PhD, prof.	chair person
2.	*Mirna Habuda-Stanić*, PhD, prof.	supervisor
3.	*Lidija Jakobek*, PhD, associate prof.	member
4.	*Maja Molnar*, PhD, prof.	stand-in

Defense date: January 20, 2016

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

Cijenjenoj mentorici, doc. dr. sc. Mirni Habuda-Stanić, iskreno zahvaljujem na razumijevanju, strpljenu, savjetima i potpori tijekom izrade ovog diplomskog rada.
Asistentici Mariji Nujić, iskreno hvala na trudu, razumijevanju i neiscrpnim savjetima kojima mi je uvelike pomogla.

Tehničarki Ivanki zahvaljujem na ugodnoj atmosferi u labosu i pomoći tijekom izrade eksperimentalnog dijela diplomskog rada.

Ovaj diplomski rad posvećujem mami Gordani. Zbog toga što si vjerovala u mene, omogućila mi studiranje u predivnom Osijeku i bila mi bezuvjetna podrška i potpora u svemu!

Veliko hvala i mom braci Josipu koji je uvijek bio tu za mene! <3

Hvala svima koji su mi na bilo koji način pomogli tijekom studiranja.

Naravno i svim mojim prijateljima koji su mi studentske dane učinili nezaboravnima ☺

*te Vanji, Mariji i Daliji - zato što vas imam! :**

Sadržaj

1. UVOD ... 1

2. TEORIJSKI DIO ... 4

2.1. ARSEN ... 5

2.1.1. Pojavljivost arsena ... 5
2.1.2. Toksičnost arsena ... 7
2.1.3. Promjene u organizmu ... 8

2.2. TEHNOLOŠKI POSTUPCI UKLANJANJA ARSENA ... 9

2.2.1. Koagulacija ... 9
2.2.2. Membranske metode ... 10
2.2.3. Ionska izmjena ... 13
2.2.4. Adsorpcija ... 14
2.2.4.1 Vrste adsorpcija ... 15
2.2.4.2 Uklanjanje arsena ... 15

2.3. AKTIVNI UGLJEN ... 16

2.3.1. Kemijska struktura aktivnog ugljena ... 17
2.3.2. Proizvodnja aktivnog ugljena ... 18
2.3.3. Oblici aktivnog ugljena ... 19
2.3.3.1 Praškasti aktivni ugljen ... 19
2.3.3.2 Granulirani aktivni ugljen ... 19
2.3.3.3 Modificirani aktivni ugljen ... 21

3. EKSPERIMENTALNI DIO ... 23

3.1. ZADATAK ... 24

3.2. MATERIJALI I METODE ... 24

3.2.1. Otopine i kemikalije ... 24
3.2.2. Priprava standardnih otopina ... 24
3.2.3. Priprava aktivnog ugljena ... 25
3.2.4. Adsorpcija arsena iz modelnih otopina ... 26
3.2.5. Mjerenje koncentracije arsena ... 28

4. REZULTATI ... 29

4.1. UTJECAJ POČETNE KONCENTRACIJE MODELNIH OTOPINA ARSENA NA UČINAK ADSORPCIJE ARSENA NA AKTIVNI UGLJEN PRIPRAVLJEN OD LJUSKE LJEŠNJAKA I ZASIĆEN TROVALENTNIM ŽELJEZOM ... 30

4.2. UTJECAJ VREMENA ADSORPCIJE NA UČINAK ADSORPCIJE ARSENA NA AKTIVNI UGLJEN PRIPRAVLJEN OD LJUSKE LJEŠNJAKA I ZASIĆEN TROVALENTNIM ŽELJEZOM ... 32

4.3. UTJECAJ PH-VRIJEDNOSTI NA UČINAK ADSORPCIJE ARSENA NA AKTIVNI UGLJEN PRIPRAVLJEN OD LJUSKE LJEŠNJAKA I ZASIĆEN TROVALENTNIM ŽELJEZOM ... 34

4.4. UTJECAJ MASE ADSORBENSA NA UČINAK ADSORPCIJE ARSENA NA AKTIVNI UGLJEN PRIPRAVLJEN OD LJUSKE LJEŠNJAKA I ZASIĆEN TROVALENTNIM ŽELJEZOM ... 37

5. RASPRAVA ... 39

5.1. UTJECAJ POČETNE KONCENTRACIJE MODELNIH OTOPINA ARSENA NA UČINAK ADSORPCIJE ARSENA NA AKTIVNI UGLJEN PRIPRAVLJEN OD LJUSKE LJEŠNJAKA I ZASIĆEN TROVALENTNIM ŽELJEZOM 40
5.2. UTJECAJ VREMENA ADSORPCIJE NA UČINAK ADSORPCIJE ARSENA NA AKTIVNI UGLJEN PRIPRAVLJEN OD LJUSKE LJEŠNJAKA I ZASIĆEN TROVALENTNIM ŽELJEZOM 41
5.3. UTJECAJ PH-VRIJEDNOSTI NA UČINAK ADSORPCIJE ARSENA NA AKTIVNI UGLJEN PRIPRAVLJEN OD LJUSKE LJEŠNJAKA I ZASIĆEN TROVALENTNIM ŽELJEZOM 41
5.4. UTJECAJ MASE ADSORBENSA NA UČINAK ADSORPCIJE ARSENA NA AKTIVNI UGLJEN PRIPRAVLJEN OD LJUSKE LJEŠNJAKA I ZASIĆEN TROVALENTNIM ŽELJEZOM 42
6. ZAKLJUČAK 43
7. LITERATURA 46

Popis oznaka, kratica i simbola

AOX	Adsorbirani organski halogen
ASV	Anodna striping voltametrija
As (uk)	Ukupni arsen
DNA	Deoksiribonukleinska kiselina
MF	Mikrofiltracija
NF	Nanofiltracija
RO	Reverzna osmoza
SAD	Sjedinjene Američke Države
UF	Ultrafiltracija
WHO	World Health Organisation, Svjetska zdravstvena organizacija

1. UVOD

Problem onečišćenja prirode i okoliša je izrazito pojačan posljednjih nekoliko desetljeća, što je posljedica konstantnog povećanja populacije na Zemlji te sve veće industrijske i poljoprivredne proizvodnje.

Arsen u ljudski organizam može dospjeti putem zraka, vode i hrane. Značajan izvor kontaminacije arsenom je putem vode za piće, pogotovo kada se koriste podzemne vode na područjima gdje je arsen prirodno prisutan, a geokemijski uvjeti pogoduju otapanju arsena.

Arsen se u prirodnim vodama nalazi u dva oblika, kao organski i anorganski arsen, s tim što su anorganski spojevi arsena otrovniji od organskih. Trovanje arsenom može biti dvojako – akutno i kronično. Akutno trovanje arsenom javlja se ukoliko osoba u organizam unosi visoke koncentracije arsena u kratkom vremenskom periodu, dok je kronično trovanje posljedica dugog perioda izloženosti pojedinca niskim koncentracijama arsena. Arsen koji se nalazi u vodi za piće uglavnom dovodi do kroničnog trovanja. Letalna doza arsena za odrasli dio populacije iznosi 1-4 mg As/kg tjelesne težine.

Uklanjanje arsena iz vode za piće predstavlja globalni problem, a prije svega što je tijekom proteklog desetljeća u većini zemalja najveća dopuštena koncentracija arsena u vodi za piće sa 50 μgL^{-1} smanjena na 10 μgL^{-1} i to prema preporuci Svjetske zdravstvene organizacije i Direktivi Europske Unije te odredbama Pravilnika o zdravstvenoj ispravnosti vode za piće Republike Hrvatske, odnosno Pravilniku o parametrima sukladnosti i metodama analize vode za ljudsku potrošnju (NN 125/2013). Arsen se može izdvojiti mnogobrojnim metodama, kao što su taložne metode, metode ionske izmjene, membranske te adsorpcijske metode. Među navedenim metodama, adsorpcijske tehnike, osim što su jednostavne, pogodne su i zbog niske cijene, ne stvaraju otpadni mulj, a adsorpcijski materijal je uglavnom moguće regenerirati.

U ovom diplomskom radu ispitana je sposobnost izdvajanja arsena aktivnim ugljenom pripravljenim od ljuske lješnjaka koji je prethodno zasićen u acetatnom puferu s željezovim(III) kloridom ($FeCl_3$) te aktiviran 98%-tnom sumpornom kiselinom (H_2SO_4). Praćena je promjena koncentracije modelnih otopina arsena u ovisnosti o početnoj koncentraciji arsena, pH-vrijednosti otopine, količini primijenjenog adsorbensa, vremenu te

temperaturi adsorpcije. Uzorci su zatim analizirani anodnom striping voltametrijom (ASV), kojom su određene početne i ravnotežne koncentracije arsena u uzorcima.

2. TEORIJSKI DIO

2.1. ARSEN

Elementarni arsen je polumetal koji se u periodnom sustavu elemenata nalazi u V. (dušikovoj) skupini zajedno s dušikom, fosforom, antimonom i bizmutom. Atomski broj mu je 33, a relativna atomska masa 74,922. Elektronska konfiguracija arsena je $3d^{10}\ 4s^2\ 4p^3$. Arsen se javlja u dvije alotropske modifikacije: nestabilnoj žutoj heksagonskoj strukturi i stabilnoj sivoj sa slojevitom strukturom (Petrak i Pavlović, 2015).

Široko je rasprostranjen element u zemljinoj kori s prosječnom koncentracijom 3,4 mg/kg. U prirodi se najčešće nalazi u formi minerala, kao što su arsenopirit (FeAsS), realgar (As_4S_4) i orpiment (As_2S_3) koji su ujedno i najznačajniji rudni minerali (Oreščanin i sur., 2010).

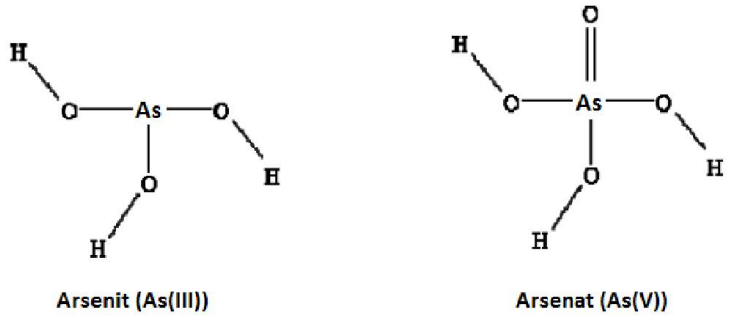
2.1.1. Pojavljivost arsena

Čisti arsen se vrlo rijetko nalazi u prirodi, a u malim količinama se pojavljuje kao mikrokristalična masa u Sibiru, Njemačkoj, Francuskoj, Italiji, Rumunjskoj i SAD-u. Izvori arsena u okolišu mogu biti prirodnog ili antropogenog porijekla, pri čemu oni antropogeni imaju daleko veći udio u ukupnom opterećenju okoliša arsenom. Najznačajniji antropogeni izvori arsena u okolišu su antifungalna sredstava za zaštitu drveta, proizvodi na bazi arsena u farmaceutskoj industriji i industriji stakla, u proizvodnji legura, sredstava protiv nametnika na ovcama, za obradu kože, pigmenti i protuobraštajne boje na bazi arsena, otrovi za nametnike na bazi arsena te u manjoj mjeri agrokemikalije na bazi arsena. Spojevi arsena u manjoj mjeri se također koriste u mikroelektronici i optičkoj industriji. Visoke razine arsena u zraku mogu se naći u radnoj sredini i okolišu u blizini talionica obojenih metala te elektrana na ugljen (pogotovo onih koje koriste nekvalitetan smeđi ugljen) te spalionica otpada (Orešćanin, 2013).

Arsen, bilo prirodnog ili antropogenog porijekla, u tlu se nalazi u relativno stabilnom (imobilnom) stanju čineći netopljive komplekse s oksidima željeza, aluminija i mangana. Međutim, u reduktivnim uvjetima dolazi do otpuštanja arsena te njegovog izlučivanja u podzemne i/ili površinske vode (Orešćanin, 2013).

U vodenim sustavima, anorganski arsen se pojavljuje prvenstveno u dva oksidacijska stanja, kao As(V) i As(III) (**Slika 1**). Oba oblika mogu koegzistirati, iako As(V) prevladava u oksidativnim, a As(III) u reduktivnim uvjetima. Arsen u prirodnim vodama može stupati u

brojne reakcije kao što su: oksidacijsko- redukcijski procesi, vezanje za različite anorganske i organske ligande, taloženje i biotransformacija. Te reakcije značajno ovise o Eh-pH uvjetima, koncentraciji metalnih sulfida i sulfidnih iona, koncentraciji željeza, temperaturi, salinitetu te mikrobiološkim čimbenicima.



Slika 1 Molekularne konfiguracije arsenita i arsenata

(Chen i sur., 2007)

Arsen ispušten u zrak iz procesa izgaranja u pravilu se javlja u obliku vrlo topljivih oksida. Ove čestice, ovisno o jačini i smjeru vjetra, se prenose na određene udaljenosti od izvora, a suhim i mokrim taloženjem dospijevaju u tlo i površinske vode. Spojevi arsena ispušteni u atmosferu kao posljedica mikrobiološke aktivnosti se oksidiraju u nehlapljive oblike koji također u konačnici završavaju u tlu ili površinskim vodama. Obzirom da je arsen prirodni sastojak zemljine kore, može ga se u određenom rasponu koncentracija naći u svim sastavnicama okoliša. Atmosferske razine arsena u područjima neopterećenim ljudskom aktivnošću se najčešće kreću u rasponu od 1 do 3 ng m^{-3}, dok su koncentracije u urbanim područjima najčešće u rasponu od 20 do 100 ng m^{-3}. Koncentracije arsena u vodama su najčešće <10 mg L^{-1}, iako se više vrijednosti mogu pojaviti u prirodnim mineralnim vodama, u podzemnim vodama reduktivnih vodonosnika te podzemnim/površinskim vodama onečišćenim arsenom iz različitih antropogenih izvora. Prirodna razina arsena u tlu obično se kreće u rasponu od 1 do 40 mg kg^{-1}, dok se značajno više koncentracije mogu pojaviti u rudarskim područjima, neposredno uz odlagališta otpada, u blizini rudnih ležišta arsena ili u tlima opterećenim pesticidima na bazi arsena (Orešćanin, 2013).

2.1.2. Toksičnost arsena

Arsen je u prirodi zastupljen u organskim i anorganskim spojevima u različitim valentnim stanjima (-3, 0, +3, +5). Relativno je mobilan i ima ga u tragovima u svim materijalima. Prisustvo arsena u životnoj sredini, čak i u niskim koncentracijama, ugrožava zdravlje ljudi i životinja. U organizam arsen najčešće dospijeva vodom ili putem hrane. Pojava povećanih koncentracija arsena u podzemnim vodama koje se koriste kao izvori vode za piće je aktualan nacionalni, ali i svjetski problem. Permanentno praćenje i kontrola arsena (koncentracije i oblika) u različitim ekosustavima je od velikog značenja za zaštitu zdravlja ljudi i životne sredine (Jovanović, 2011).

Toksičnost arsena ovisi o obliku u kojem se arsen nalazi. Izrazito toksičan je As(III) koji je topljiv u vodi i teško se izolira, ali lako oksidira pomoću MnO_2. Pri trovanju arsenom ljudski organizam prolazi kroz nekoliko stadija; prva faza se manifestira povećanom koncentracijom arsena u krvi, urinu, kosi i noktima, a druga faza pojavom kožnih lezija. U tijelo se arsen može unijeti udisanjem (pojava zapažena u rudnicima u Francuskoj, SAD-u, Švedskoj) i apsorpcijom kroz kožu i širenjem na ostale unutrašnje organe (jetra, bubrezi, pluća itd.). Potpuni mehanizam djelovanja arsena u organizmu još nije poznat. Ovisno o količinama, anorganski arsen unesen u ljudski organizam može imati kronični ili akutni učinak. Akutni učinak podrazumijeva unos većih količina arsena, pri čemu veće doze mogu imati i letalni učinak, dok se kroničnim učinkom smatraju negativne posljedice na ljudsko zdravlje nastale unosom manjih količina arsena kroz duži vremenski period, ono može biti rezultat nakupljanja spojeva arsena u organizmu, kao posljedica konzumiranja vode s povećanom koncentracijom arsena, iako su trovanja zabilježena i pri nižim koncentracijama (oko 2 $\mu g L^{-1}$) (Habuda-Stanić i Kuleš, 2002).

Za razliku od anorganskog arsena, arsen koji se nalazi u obliku organskih spojeva često je u velikim količinama zastupljen u morskim plodovima, no manje je štetan po zdravlje ljudi i brže se izlučuje iz tijela (WHO, 2006).

2.1.3. Promjene u organizmu

Najčešće promjene u organizmu uzrokovane unosom arsena su:

- inaktivacija enzima; arsenit ima sklonost prema -SH skupinama proteina, pri čemu dolazi do inaktivacije enzima,
- kromosomske promjene; ukoliko se arsen pojavljuje u vrijeme replikacije DNA, ometa popravke DNA enzima, vezanjem za -SH skupinu,
- vezanje na proteine, što je dokazano izolacijom proteina afinitetnom kolonom s *p*-aminofenilarsin-oksidom,
- oštećenje funkcije jetre, što je uočeno mjerenjem jetrenih proba, odnosno aktivnosti alanin transaminaza (ALT) i aspatrat transaminaza (AST), glutamat transaminaza (GGT) i aktivnosti alkalne fosfataze koja je u vezi s povećanjem ukupnog arsena u urinu,
- pojava arsena u krvi, kosi i urinu pri koncentraciji arsena u vodi za piće višoj oko 100 $\mu g\ L^{-1}$,
- *Diabetes mellitus*, metaboličku bolest s karakterističnom trajnom hiperglikemijom i nizom drugih poremećaja (komplikacije s očima, bubrezima, živcima i krvnim žilama),
- hipertenzija, pri čemu je sistolički tlak viši od 140 mmHg, a dijastolički viši od 90 mmHg,
- periferna vaskularna oboljenja (“bolest crnih stopala”) koja rezultiraju gangrenom zahvaćenih ekstremiteta,
- melanoze koje smanjenjem koncentracije arsena u vodi mogu nestati,
- bolest “groznica crne kože” karakteriziranu keratozama i kvržicama na dlanovima i tabanima,
- karcinom kože, pluća i unutrašnjih organa (mokraćnog mjehura, bubrega, jetre). Unos arsena hranom i vodom može rezultirati nastankom karcinoma mokraćnog mjehura. Karcinogenost arsena se učestalo ispituje kao i učestalost smrtnosti uzrokovane karcinomom kao posljedica konzumacije vode s arsenom. Uz konzumaciju vode od 2 $L\ d^{-1}$ s koncentracijom arsena od 0,5 $\mu g\ L^{-1}$ rizik nastajanja karcinoma je u omjeru 1:10000, da bi povećanjem koncentracije na 5 $\mu g\ L^{-1}$ iznosio 1:1000, odnosno za koncentraciju 50 $\mu g\ L^{-1}$, 1:100 (Habuda-Stanić i Kuleš, 2002).

Maksimalno dopuštena koncentracija arsena u vodi namijenjenoj za ljudsku potrošnju u Republici Hrvatskoj je propisana Pravilnikom o parametrima sukladnosti i metodama analize vode za ljudsku potrošnju (NN 125/2013) i iznosi 10 μg L^{-1}.

2.2. TEHNOLOŠKI POSTUPCI UKLANJANJA ARSENA

Pri odabiru optimalne tehnologije uklanjanja arsena iz vode za ljudsku potrošnju, potrebno je imati u vidu najznačajnije čimbenike kao što su jednostavnost, sigurnost i učinkovitost metode, što manju naknadnu štetnost te nezanemarivu ekonomsku prihvatljivost. Pri tome, primijenjenim tehnološkim rješenjima potrebno je dobiti vodu za piće zadovoljavajućih fizikalno-kemijskih i mikrobioloških svojstava, odnosno rezidualna koncentracija arsena u vodi nakon obrade mora udovoljavati zahtjevima Pravilnikom o parametrima sukladnosti i metodama analize vode za ljudsku potrošnju (NN 125/2013) (Habuda-Stanić, 2006.; Habuda-Stanić, 2011).

Za uklanjanje arsena iz vode primjenjuju se različite metode i postupci. U konvencionalne postupke ubrajaju se koagulacija i flokulacija, adsorpcija, ionska izmjena, a u suvremene membranske metode. Alternativne metode kao što su: oksidacija ozonom, bioremedijacija i elektrokemijski tretman se također koriste, ali ovi postupci zahtijevaju detaljna istraživanja prije šire primjene u sustavima za uklanjanje arsena (Jovanović i sur., 2011).

2.2.1. Koagulacija

Koagulacija i flokulacija s filtracijom jedna je od metoda koje su najčešće primjenjivane za obradu vode za piće u svijetu. Metoda se temelji na uklanjanju otopljenih koloida i suspendiranih tvari (gline, proteina, hidrometalnih oksida, bakterija, celuloznih vlakana) promjenjujući fizikalna i/ili kemijska svojstava, a koloidi i suspendirane tvari pri tome aglomeriraju tvoreći flokule čijom je naknadnom precipitacijom i filtracijom omogućeno lakše izdvajanje arsena iz vode. Osnovni cilj ove metode je destabilizacija čestica malih dimenzija koje su suspendirane ili otopljene u sirovoj vodi, zbog čijeg im je negativnog električnog naboja otežano izdvajanje iz vode. Stoga se koagulacija i flokulacija provode kako

bi došlo do destabilizacije otopljenih i koloidnih tvari te naknadne aglomeracije istih. Destabilizacija koloida u vodi postiže se dodatkom kemijskih sredstava tzv. koagulanata. Zbog velikog se električnog naboja kao koagulanti najčešće koriste soli željeza ($FeCl_3$ i $FeSO_4$) i soli aluminija ($Al_2(SO_4)_3$ i $NaAlO_2$) koje hidroliziraju u vodi (Habuda-Stanić, 2006; Habuda-Stanić, 2011).

Soli željeza i aluminija mogu se učinkovito primijeniti u cilju uklanjanja arsena iz vode za piće, te se istraživanjem utvrdilo da se proces uklanjanja arsena koagulacijom i filtracijom sastoji od tri glavne faze:

(1) precipitacije - nastaju netopljive molekule $Al(AsO_4)$ ili $Fe(AsO_4)$ koje se talože,

(2) koprecipitacija - topljivi spojeva arsena uklapaju se u rastuće flokule metalnih hidroksida,

(3) adsorpcija - topljivi spojevi arsena elektrostatski se vežu na površinu netopljivih metalnih hidroksida (Edwards, 1994).

Najznačajniji parametri u procesu uklanjanja arsena metodom koagulacije i filtracije su pH-vrijednost sirove vode, vrsta i količina koagulacijskog sredstva, početna koncentracija i oksidacijski oblik arsena, te prisutnost drugih tvari u vodi (Habuda-Stanić, 2006.; Habuda-Stanić, 2011).

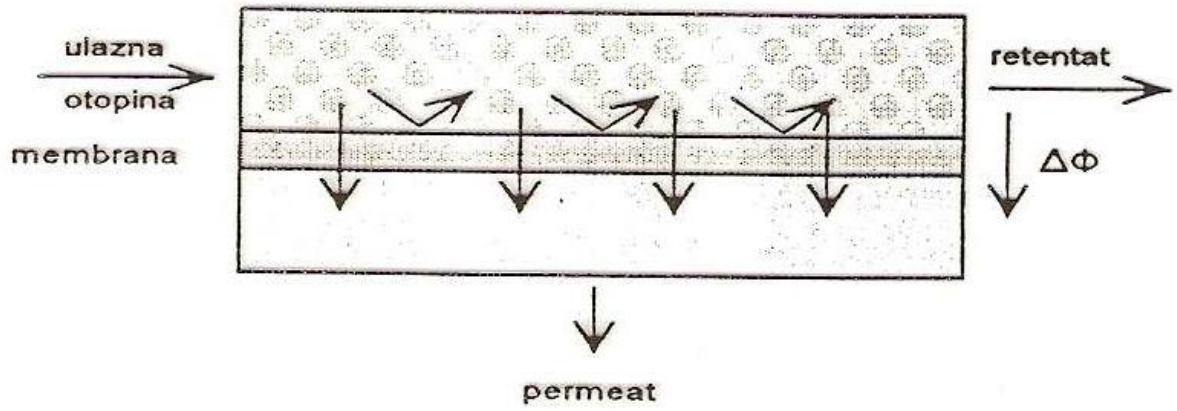
Optimizacija navedenih procesnih parametara najčešće se obavlja u laboratoriju primjenom Jar-testa kojim se simuliraju pogonski uvjeti i određuje optimalna, odnosno najmanja doza oksidansa, koagulanta i pomoćnog flokulacijskog sredstva kojima se postiže zadovoljavajuća učinkovitost procesa. Pojedini autori studija razvili su modele kojima je na osnovi ulaznih parametara i doziranja aluminijevih, odnosno željezovih soli moguće predvidjeti učinkovitost metode (Habuda-Stanić, 2011).

2.2.2. Membranske metode

Upotreba membrana odnosno membranske filtracije, zauzela je posljednjih nekoliko desetljeća vrlo važno mjesto u tehnologiji vode i danas se upotrebljava za velik broj procesa obrade vode. Membranska filtracija polako istiskuje u praksi do sada dominantne tehnologije flokulacije, ionske izmjene i druge zahvaljujući mnogo boljim tehnološkim karakteristikama kao što su kvaliteta obrađene vode, jednostavnost procesa, sposobnost obrade različitih tipova voda, smanjena upotreba kemikalija, smanjenje dimenzija postrojenja itd. Povećanje

broja i kapaciteta membranskih postrojenja stalno raste pa se s pravom može reći da su membranski procesi budućnost tehnologije obrade vode (Mijatović i Matošić, 2007).

Membranski procesi se zasnivaju na primjeni semipermeabilnih membrana koje selektivno propuštaju odnosno zadržavaju određene molekule i ione. Membranskim procesima zajedničko je postojanje membrane kao tankog sloja koji razdvaja dvije tekuće faze (fluida) i omogućava selektivni transport tvari kroz membranu djelovanjem pogonske sile (**Slika 2**). Dok permeat predstavlja dio vodenog medija koji je prošao kroz membranu, koncentrat je dio ulazne otopine u kojem zaostaju koncentrirane otopljene tvari.

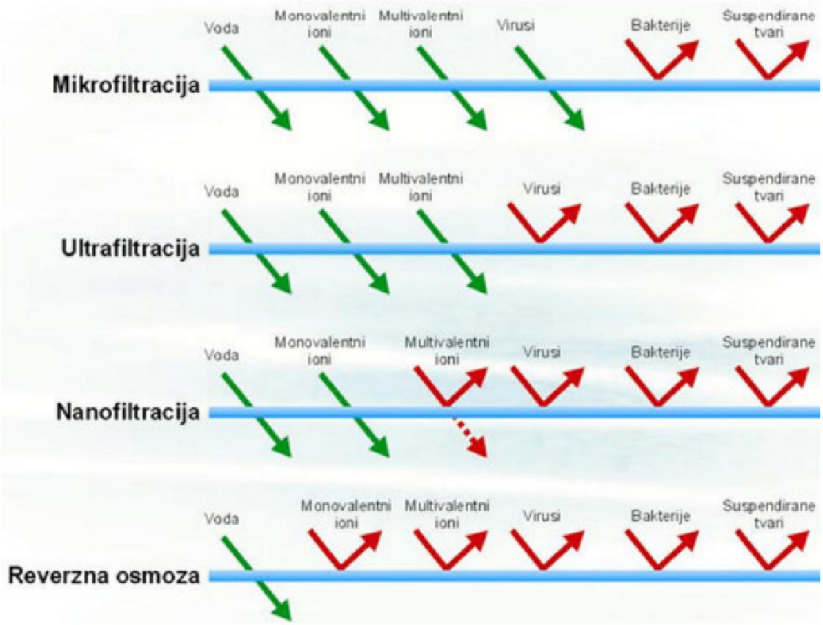


Slika 2 Princip rada membranskih procesa

S obzirom na veličinu pora i propusnost membrana najznačajniji membranski procesi koji imaju primjenu u prehrambenoj industriji su:

- Reverzna osmoza (RO)
- Nanofiltracija (NF)
- Ultrafiltracija (UF)
- Mikrofiltracija (MF)

(Pozderović, 2013)



Slika 3 Karakteristike membranskih procesa (Ercegovac, 2009)

Budući da kod primjene membranske tehnologije je korisni dio većinom permeat, prema cilju separacije membranske procese moguće je grupirati na procese membranske filtracije koji služe za:

- Pročišćavanje: uklanjanje nepoželjnih nečistoća (npr. uklanjanje soli ili organskih tvari iz vode)
- Koncentriranje: željena komponenta u smjesi je prisutna u niskoj koncentraciji, pa se otapalo treba ukloniti i komponentu koncentrirati (npr. koncentriranje arome voćnih sokova)
- Odjeljivanje: smjesa treba biti razdvojena u dva ili više željenih dijelova (npr. razdvajanje komponenti sirutke u tehnologiji mlijeka)
- Posredovanje pri reakciji: provođenje kemijske ili biokemijske reakcije s kontinuiranim odvođenjem produkta kroz membranu da bi se povećala brzina reakcije (npr. membranski bioreaktor za obradu otpadnih voda) (Mijatović i Matošić, 2007).

Uspješna primjena membranskih metoda pri uklanjanju arsena ovisi o pravilnom izboru membrane koja mora odgovarati karakteristikama vode koja se obrađuje, obliku u kojem arsen dolazi (As(III) ili As(V)); otopljen ili zasebno te prisutnosti drugih organskih i/ili

anorganskih tvari. Pri uklanjanju As(III) i As(V) pogodne su dvije metode i to reverzna osmoza (RO) i nanofiltracija (NF) uz prethodnu oksidaciju. Obje metode su jednako učinkovite pri uklanjanju As(V), oko 95%, dok se As(III) uklanja RO oko 87%, a NF od 40 do 74%, na to utječe veličina i naboj molekula te brzina protjecanja vode kroz sustav (Habuda-Stanić i Kuleš, 2002).

2.2.3. Ionska izmjena

Ionska izmjena podrazumijeva fizikalni postupak međusobne izmjene iona između krute (ionskog izmjenjivača) i tekuće faze (dobavne struje sirove vode), bez trajne izmjene kemijskog sastava krute faze. Ionski izmjenjivači mogu biti anorganskog ili organskog podrijetla, odnosno prirodni ili umjetni. Od prirodnih tvari, najbolja izmjenjivačka svojstva pokazale su različite vrste zeolita, dok su od sintetičkih ionskih izmjenjivača, uslijed dobrih karakteristika, najčešće u upotrebi ionski izmjenjivači na bazi stirena i divinil benzena, odnosno makromolekularni spojevi koji su zapravo kruti oblik kiselina, baza ili soli, sa sposobnošću izmjene iona. Ionske izmjenjivače sintetičkog podrijetla karakteriziraju međusobno povezani polimerni matriksi, na koje su kovalentnim vezama povezane funkcionalne skupine. Ovisno o vrsti funkcionalne skupine, ionski izmjenjivači mogu biti jako ili slabo kiseli, odnosno jako ili slabo bazični. Primjena pojedine vrste ionskog izmjenjivača ovisi o željenoj kakvoći obrađene vode. Kod uklanjanja spojeva arsena iz vode metodom ionske izmjene, kao i u većini navedenih tehnologija, učinak ovisi o oksidacijskom obliku arsena. Kako se metoda temelji na reakciji između iona izmjenjivača i iona u dobavnoj struji vode, bolji učinak se postiže kod uklanjanja protoniziranih spojeva peterovalentnog arsena, dok uslijed neutralnog naboja trovalentni spojevi prolaze kroz izmjenjivač. Stoga su, uz električni naboj arsenovih spojeva, važni čimbenici metode pH-vrijednost, selektivnost ionskog izmjenjivača prema određenim ionima, vrsta izmjenjivačke smole, te koncentracija arsena u dobavnoj struji (Habuda-Stanić, 2006).

Prema rezultatima ispitivanja, arsen se može ukloniti iz vode primjenom jako bazične ionske smole, u području pH-vrijednosti od 6,5 - 9,0. Izvan navedenog područja učinkovitost uklanjanja arsena značajno se smanjuje. Pojedini ioni u dobavnoj struji vode negativno utječu na uklanjanje arsenovih spojeva zbog selektivnosti ionskog izmjenjivača prema pojedinim ionima. Selektivnost jako bazičnog ionskog izmjenjivača opada u slijedećem nizu:

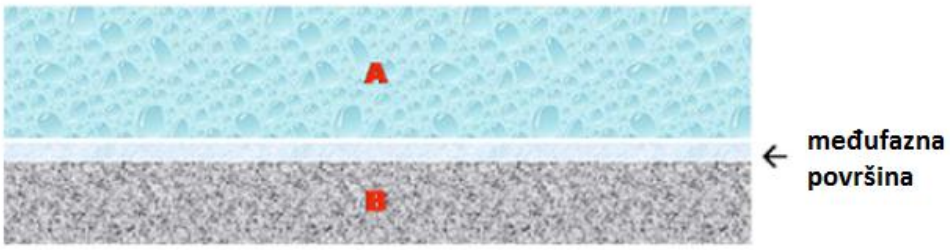
$SO_2^{2-} > HAsO_4^{2-} > NO_3^- > HCO_3^- > Cl^- > H_2AsO_4^- > F^- > OH^-$

Stoga će povećana koncentracija sulfata u dobavnoj struji smanjiti relativno visoki afinitet bazične anionske smole prema arsenu u obliku arsenata ($HAsO_4^{2-}$), odnosno sulfatni ioni će istisnuti ione arsenaste kiseline prethodno vezane na ionski izmjenjivač. Uz sulfate, negativan utjecaj na uklanjanje arsena ima i povećana koncentracija trovalentnog željeza u vodi s kojim arsen stvara kompleksirajuće spojeve što sprječava vezanje arsena na ionski izmjenjivač. Značajni rezultati pri uklanjanju arsena postignuti su modificiranim oblicima ionskih izmjenjivača, odnosno zasićenjem izmjenjivača sa željezovim kompleksima, pri čemu se postiže smanjenje za više od 90 % od početne koncentracije arsena u vodi (Habuda-Stanić, 2006).

2.2.4. Adsorpcija

Adsorpcija je proces pri kojemu se koncentracija neke od komponenata na graničnoj površini heterogenog sustava mijenja. Zasniva se na kontaktu tekuće ili plinovite faze s čvrstom površinom (adsorbensom) pri čemu se događa migracija komponenti adsorbanta na površinu ili u unutrašnjost adsorbensa (Habuda-Stanić, 2011 ; Ergović Ravančić, 2014).

Uspješnost adsorpcijskog procesa ovisi o aktivnoj specifičnoj površini adsorbensa. Trodimenzionalna površina između faza, u kojoj su molekule u interakciji zove se međufazna površina (**Slika 4**). Sile koje djeluju na površini krute tvari privlače molekule, atome i ione iz tekućine ili plina, pokušavajući ih zadržati na sebi. Do pojave adsorpcije dolazi spontano, što znači da se na međufaznoj površini (na granici faza) adsorbiraju one komponente sustava čijim prisustvom se smanjuje specifična površinska energija sustava (Veličković, 2013).



Slika 4 Shematski prikaz graničnog sloja dviju faza u procesu adsorpcije

2.2.4.1 Vrste adsorpcija

Adsorpcija se temelji na vrstama i prirodi interakcija između adsorbensa i čestica adsorbata. U ovisnosti o vrsti interakcija, adsorpcija može biti fizikalna i kemijska. Fizisorpcija se bazira na van der Wallsovim silama, dok kemijske sile kod kemisorpcije podrazumijevaju interakcije elektronskih oblaka uz preraspodjelu elektrona i uspostavljanje kemijskih veza. Najbitnije razlike između fizisorpcije i kemisorpcije su nadalje definirane:

Fizisorpcija je fenomen s niskim stupnjem specifičnosti, dok je kemisorpcija bazirana na kemijskoj reakciji između adsorbensa i adsorbata iz otopine;

Kemisorbirane čestice su vezane za reaktivna mjesta na površini adsorbensa pretežno u monosloju, dok su kod fizikalne adsorpcije čestice vezane u više adsorpcijskih slojeva;

Fizisorbirane čestice zadržavaju svoj kemijski identitet, to jest, početnu kemijsku strukturu tako da se desorpcijom mogu vratiti u svoje originalno stanje u otopini (reverzibilan proces). Nasuprot tome, kemisorbirane čestice podliježu kemijskoj promjeni (kemijska reakcija ili disocijacija) čime gube svoje kemijske karakteristike i ne mogu se vratiti u otopinu običnom desorpcijom (Momčilović, 2012; Veličković, 2013).

Energija kemisorpcije je istog reda veličine kao i prosječna kemijska reakcija i kreće se u rasponu od 40 do 400 KJ/mol. Energija fizisorpcije nije značajno veća od energije same kondenzacije adsorbata (10 do 20 KJ/mol);

Kod kemisorpcije je zastupljen klasičan reakcijski put koji podrazumijeva određenu energiju aktivacije. Stoga na nižim temperaturama sustavu može nedostajati toplinska energija da bi se dostigla termodinamička ravnoteža. Fizisorpcijska ravnoteža se postiže relativno brzo osim ukoliko limitirajući korak procesa nije transport mase. Hoće li u određenom slučaju prevladati fizisorpcija ili kemisorpcija ovisi o prirodi adsorbata, prirodi adsorbensa, kao i temperaturi sustava. U slučaju da nije poznato koji se od ovih procesa odvija, ili ako se oba odvijaju u značajnoj mjeri, koristi se termin sorpcija (Momčilović, 2012).

2.2.4.2 Uklanjanje arsena

Visoka učinkovitost, jednostavnost primjene i ekonomska prihvatljivost razlozi su kontinuiranog razvoja i velike primjene adsorpcije kao metode obrade vode, jer uporabom

različitih vrsta adsorpcijskih materijala nisu zahtijevane velike investicije u već postojećim pogonima (Habuda-Stanić, 2006).

Istraživanja provedena u cilju uklanjanja arsena iz vode su pokazala da je, uz optimalne uvjete, primjenom pojedinih adsorpcijskih materijala, moguće postići visoki učinak uklanjanja. Tako su, između ostalih, ispitana adsorpcijska svojstva slijedećih materijala: različite vrste aktivnog ugljena, granulirani željezov hidroksid, modificirani prirodni ili umjetni polimerni materijali, prirodni i sintetički zeoliti, aktivirani aluminijev oksid, titanov dioksid, manganov zeleni pijesak, „*low cost*“ adsorbensi koji su najčešće poljoprivredni ili industrijski nusprodukti (Habuda-Stanić, 2011).

Nekoliko je autora svojim studijama dokazalo povećanje adsorpcijskog kapaciteta adsorbenasa čija je površina kemijski modificirana na način da je impregnirana pozitivno nabijenim metalnim multivalentnim kationima kao što su La^{4+}, Al^{3+}, Zr^{4+}, Fe^{3+} i Ce^{3+} (Ergović Ravančić, 2014).

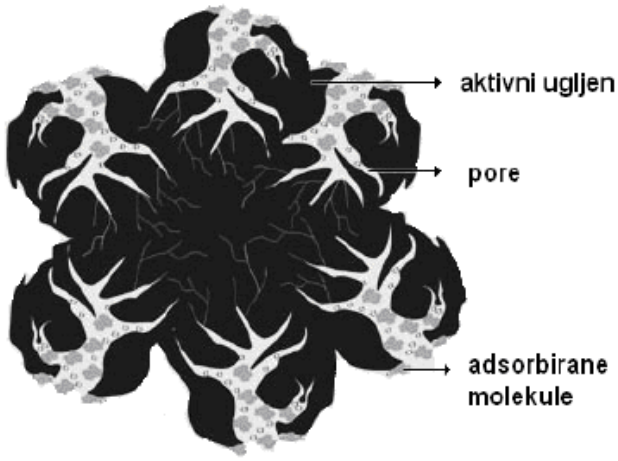
2.3. AKTIVNI UGLJEN

Pod pojmom aktivni ugljen definira se grupa materijala (tvari koje sadrže ugljik) koja ima razvijenu veliku unutrašnju površinu i poroznost te velik kapacitet adsorpcije spojeva u plinovitom ili tekućem mediju. Aktivni ugljen je amorfna tvar koja posjeduje mikrokristlnu strukturu, koja se razlikuje od mikrokristalne strukture grafita u udaljenosti te u orijentaciji između slojeva. Ta udaljenost je veća, odnosno orijentacija slojeva manje uređena kod aktivnog ugljena zbog postojanja heteroatoma kao što su kisik i vodik (**Slika 5**) (Bansal i Goyal, 2005).



Slika 5 Prikaz strukture grafita i aktivnog ugljena

Aktivni ugljen se može proizvesti iz gotovo svih ugljikom bogatih materijala kao što su drvo, lignit, treset, antracit, ljuske raznog voća i povrća te ostalih sirovih materijala. Njegova adsorptivna svojstva rezultat su velike unutarnje površine, odgovarajuće veličine pora, širokog raspona aktivnih skupina te velike mehaničke snage. Aktivni ugljen ima važnu ulogu kod uklanjanja boja, mirisa i drugih nepoželjnih organskih i anorganskih onečišćivača iz vode za piće, kao i u pročišćavanju otpadnih voda iz industrije. Koristi se za pročišćavanje zraka prostorijama, restoranima, industriji hrane, kemijskoj i farmaceutskoj industriji. Nadalje, primjena aktivnog ugljena je sve više zastupljena i u medicini, a koristi se za sprječavanje širenja bakterija, za adsorpciju određenih toksina i otrova, a sve češće se koristi i za pročišćavanje krvi. Oko 80% ukupno proizvedenog aktivnog ugljena se koristi kao adsorbens u tekućinama, dok tek oko 20% nalazi primjenu u plinovitim fazama (Nwabanne i Igbokwe, 2012).



Slika 6 Pojednostavljen prikaz vezanja tvari u porama aktivnog ugljena

2.3.1. Kemijska struktura aktivnog ugljena

Elementarni sastav aktivnog ugljena najčešće čini: 88% C, 0,5% H, 0,5% N, 1% S i 6 do 7% O, a ostatak predstavlja pepeo anorganskog podrijetla. Sadržaj kisika varira između 1 i 20%, ovisno o vrsti materijala iz kojeg je dobiven i samom procesu pripreme, koji uključuje aktivaciju i naknadne tretmane. Najčešće korišten aktivni ugljen ima specifičnu aktivnu površinu od 800-1500 m^2/g i pore volumena 0.2-0.6 cm^3/g (Bensal i Goyal, 2005).

Sposobnost adsorpcije aktivnog ugljena ovisi o njegovoj kemijskoj strukturi. Najznačajnije i najčešće grupe koje utječu na površinska i adsorptivna svojstva aktivnog ugljena su funkcijske skupine koje sadrže kisik te njihovo prisustvo povećava adsorpciju polarnih spojeva. Te površinske aktivne skupine mogu nastati tijekom procesa aktivacije ili mogu postepeno biti uvedene tijekom procesa proizvodnje. Različite funkcijske skupine koje sadrže kisik određuju kiseli ili bazični karakter površine ugljena. Međutim važniji parametri koji određuju i utječu na adsorpciju metalnih iona iz vodenih otopina su ugljik-kisik funkcijske skupine prisutne na površini ugljena i pH otopine (Nwabanne i Igbokwe, 2012).

2.3.2. Proizvodnja aktivnog ugljena

Današnja tehnologija omogućava proizvodnju različitih vrsta aktivnog ugljena s određenim karakteristikama za svaku pojedinačnu primjenu. Općenito, aktivni ugljen koji se koristi mora imati adekvatan adsorpcijski kapacitet, mehaničku snagu, kemijsku čistoću itd. Nadalje, sve bi te karakteristike trebale koegzistirati s niskim proizvodnim troškovima. Aktivni ugljen može biti pripremljen u laboratoriju od različitih i mnogobrojnih materijala. Najčešće korišteni su treset, ugljen, lignit, drvo i poljoprivredni nusproizvodi. Dokazano je da aktivni ugljen dobiven iz poljoprivrednih nusproizvoda može biti više preferiran u usporedbi s aktivnim ugljenom korištenim u industriji, unatoč njihovim adsorpcijskim svojstvima.

Proizvodnja karbonatnih adsorbenasa temelji se na selektivnom uklanjanju određenih grupa spojeva ili komponenti iz odgovarajućeg materijala koji sadrži ugljik te nastanak visoko poroznog matriksa koji sadržava mikropore velike unutarnje površine. Produkt karbonizacije, odnosno pirolize početnog materijala bez prisustva zraka i bez dodatka kemikalija, obično je inaktivni materijal sa specifičnom unutarnjom površinom od nekoliko m^2/g. Nakon karbonizacije raspored kristalita je nepravilan, tako da ostaju šupljine među njima, koje se popunjavaju i blokiraju kao rezultat taloženja ili raspadanja katrana, odnosno ugljika te takvi materijali imaju mali kapacitet adsorpcije. Da bi ugljen imao veliki kapacitet adsorpcije mora doći do aktivacije s vodenom parom, ugljikovim dioksidom i drugim plinom na temperaturama višim od 900°C. Drugi način aktivacije uključuje upotrebu kemijskih agenasa prije postupka karbonizacije. Najčešće korišteni aktivirajući agensi su cinkov klorid, fosforna kiselina te natrijeve i magnezijeve soli itd. Ovisno kakva svojstva proizvoda želimo, ova dva postupka mogu se kombinirati (sa ili bez kemijske aktivacije) (Balci i sur., 1994).

2.3.3. Oblici aktivnog ugljena

Aktivni ugljen se prema granulaciji dijeli na praškasti i granulirani aktivni ugljen. Vrsta aktivnog ugljena je od izuzetnog značenja za specifične primjene kao što je to slučaj s kolonskim ispunama. Tip i količina aktivnog ugljena, kao i vrijeme kontakta, ovise o željenom stupnju pročišćavanja.

2.3.3.1 Praškasti aktivni ugljen

Veličina čestica praškastog aktivnog ugljena kreće se od 0,015 do 0,1 mm (**Slika 7**), a praškasti aktivni ugljen se najčešće upotrebljava ukoliko se žele izbjeći mogući problemi u difuziji fluida od transportnih pora do mikropora te gdje bi upotreba granuliranog aktivnog ugljena zahtijevala puno vremena za postizanje ravnoteže.

Njihova primjena je najčešća kod pročišćavanja industrijskih i komunalnih otpadnih voda, u industriji šećera gdje se upotrebljava za obezbojenje, u prehrambenoj i farmaceutskoj industriji te za uklanjanje žive i dioksina u dimnjacima. Praškasti aktivni ugljen se dodaje u čvrstom ili suspendiranom obliku u prosječnoj dozi od 10 do 15 mg/L, a nakon procesa se izdvaja filtracijom ili taloženjem.

Primarne prednosti praškastih aktivnih ugljena su niski investicijski troškovi i mogućnost mijenjanja doze u ovisnosti o kvaliteti polazne sirove vode što je od velikog značenja za postrojenja koja ga ne trebaju tijekom cijele godine. Nedostatak primjene praškastih aktivnih ugljena predstavlja regeneracija koja je često ekonomski neisplativa, nizak stupanj uklanjanja ukupnog organskog ugljika, mogući problemi sa odlaganjem nakon upotrebe, a ponekad se javljaju i teškoće s njegovim potpunim uklanjanjem iz tretirane vode (Ergović Ravančić, 2014; Momčilović, 2012).

2.3.3.2 Granulirani aktivni ugljen

Granulirani aktivni ugljeni obično ima veličine čestica od 1 do 5 mm, a dijele se na neoblikovane (lomljene) (**Slika 8a**) i oblikovane (**Slika 8b**). Specifično oblikovani aktivni ugljen može se dobiti pelatizacijom ili ekstruzijom praškastog aktivnog ugljena s određenim sredstvima u svrhu njegovog povezivanja, kao što je katran. Postupak proizvodnje aktivnog ugljena temelji se na predoksidaciji pri nižim temperaturama radi stabilizacije katrana pri čemu dolazi do uspostavljanja veza između grafenskih slojeva kako bi došlo do kristalizacije i

kako bi se spriječila kompletna piroliza katrana. Visokotemperaturnom aktivacijom vodenom parom se nakon stabilizacije ekstrudata razvija porozna struktura aktivnog ugljena te se povećavaju gustoća i tvrdoća. Lomljeni je aktivni ugljen načinjen od nepravilnih čestica te se kod njega granulacija određuje jednostavnim metodama kao što je prosijavanje (Wang i sur., 2005).

Osnovna prednost granuliranih nad praškastim aktivnim ugljenima leži u znatno nižem tlaku proboja pri upotrebi u kolonskim protočnim sustavima te mogućnosti regeneracije i reaktivacije.

Određene vrste komercijalnih aktivnih ugljena, u praškastom ili granuliranom obliku, vrlo često se upotrebljavaju u postupcima obrade vode za piće. Kako bi se postigla odgovarajuća čistoća vode za piće, potrebno je primijeniti aktivni ugljen pogodan za određenu namjenu. To uključuje odgovarajuću poroznost za uklanjanje onečišćenja različitih dimenzija molekula kao što su pesticidi i određene toksične tvari (Ergović Ravančić, 2014; Momčilović, 2012).



Slika 7 Praškasti aktivni ugljen



Slika 8a Granulirani aktivni ugljen



Slika 8b Peletirani aktivni ugljen

2.3.3.3 Modificirani aktivni ugljen

Veliko zanimanje za primjenu adsorpcijskih materijala od strane stručnjaka, potaknuto je jednostavnošću njihove primjene, kao i postignutim zadovoljavajućim rezultatima pri uklanjanju arsena. Velikim brojem studija dokazano je da se nanošenjem različitih oblika spojeva željeza na bazni adsorpcijski materijal postižu značajni rezultati. Budući da se željezni oksidi većinom nalaze u obliku praha, što otežava njegovo izdvajanje u procesu obrade vode, mnogobrojna istraživanja usmjerena su nanošenju željeznih oksida na druge materijale. Među mnogobrojnim ispitanim materijalima, također je ispitan i aktivni ugljen te je istraživan i mehanizam vezanja arsena na obrađeni sorpcijski materijal (Habuda-Stanić, 2011).

Modifikacija površine aktivnog ugljena obuhvaća promjenu postojećih ili stvaranje novih funkcijskih skupina radi poboljšanja adsorpcijskog kapaciteta i njegove što šire primjene (Ergović Ravančić, 2014).

Neki znanstvenici potvrđuju postojanje dva mehanizma zasićenja aktivnog ugljena ionima željeza:

a) neselektivna adsorpcija koja se odvija nasumično po cijeloj površini te

b) ionskom izmjenom i kompleksiranjem koje se odvija na zasićenim kiselim skupinama koje se nalaze na rubovima aromatskih ugljikovodičnih lanaca (Habuda-Stanić, 2011).

Aktivni ugljen prethodno tretiran otopinama željeznih soli pokazao se kao dobra modifikacija te je povećana adsorpcija arsena pri čemu je često postignuto povećanje adsorpcijskog kapaciteta i do deset puta u odnosu na netretirani aktivni ugljen. Također je utvrđeno da vrsta soli i koncentracija, pH te vrijeme tretiranja značajno utječu na kapacitet adsorpcije. Ioni željeza su adsorbirani i izdvajanje arsena je povećano stvaranjem arsenatnih kompleksa. Znanstvenici Huang i Fu ispitali su kapacitet vezanja As(V) na 15 vrsta aktivnog ugljena u širokom rasponu pH-vrijednosti. Zaključili su da su vrsta aktivnog ugljena, ukupna koncentracija As(V) i pH glavni parametri koji utječu na adsorpciju As(V) (Mohan i Pittman, 2007).

Znanstvenici Huang i Vane (1989.) su ispitali utjecaj impregnacije aktivnog ugljena ionima Fe(II) na njegov adsorpcijski kapacitet te je zaključeno da se adsorpcijski kapacitet aktivnog ugljena povećao deset puta.

Znanstvenik Műniz (2009.) u svom se radu bavio vezanjem specija arsena iz vode na modificirane aktivne ugljene. Zaključio je da ukoliko se adsorpcija arsena provodi pri nižoj pH-vrijednosti od pH-vrijednosti medija pri kojoj površina adsorbensa ima neutralni naboj, postiže se bolje vezanje aniona arsena. Pri navedenim uvjetima događa se nasumična adsorpcija arsena te ona ovisi o veličini aktivne površine adsorbensa. Isti autor također navodi da je koncentracija otopine $FeCl_3$ korištena za modifikaciju aktivnog ugljena utjecala na učinak istoga. Kada su korištene niže koncentracije navedene otopine, postignuta je bolja impregnacija iona željeza u poroznoj strukturi te na površini aktivnog ugljena, što je općenito rezultiralo boljim zasićenjem ionima $FeCl_3$. Nasuprot tome, više koncentracije rezultirale su većim nakupljanjem na površini aktivnog ugljena te je postignuta lošija impregnacija unutar same strukture (Habuda-Stanić, 2011; Műniz, 2009).

3. EKSPERIMENTALNI DIO

3.1. ZADATAK

Zadatak ovog diplomskog rada je odrediti utjecaj promjene određenih procesnih parametara na adsorpciju arsena iz modelnih otopina na modificirani aktivni ugljen proizveden od ljusaka lješnjaka karbonizacijom te zasićen trovalentnim željezom, odnosno željezovim(III) kloridom ($FeCl_3$), nakon čega je aktiviran 98%-tnom sumpornom kiselinom (H_2SO_4). Ispitan je utjecaj sljedećih procesnih parametara: temperature (25, 35 i 45 ^oC), početne koncentracije arsena u modelnim otopinama (5, 10, 20, 30, 50 i 100 µg), pH (4-9), vrijeme adsorpcije (30, 60, 120, 180, 240 i 1440 min) te količine adsorbensa (0,1-2 g).

3.2. MATERIJALI I METODE

3.2.1. Otopine i kemikalije

U ovom radu korištene su slijedeće kemikalije i materijali:

- Natrijev arsenat heptahidrat (Sigma-Aldrich, Njemačka),
- Sumporna kiselina, H_2SO_4, konc., 98%,
- Klorovodična kiselina, HCl,
- Natrijev hidroksid, NaCl,
- Željezov(III) klorid, $FeCl_3$,
- Aktivni ugljen lješnjaka.

3.2.2. Priprava standardnih otopina

Standardna otopina peterovalentnog arsena pripravljena je otapanjem 0,416 g natrijeva arsenata heptahidrata ($Na_2HAsO_4 \cdot 7H_2O$, Sigma-Aldrich, Njemačka), koji je prethodno osušen na 105°C, u 1 litri deionizirane vode. U cilju postizanja željenih koncentracija, standardna otopina je dalje razrjeđivana te su konačne masene koncentracije peterovalentnog arsena u modelnim otopinama iznosile 5, 10, 20, 30, 50 i 100 µg L^{-1}. Prije određivanja adsorpcijskih parametara, svim modelnim otopinama podešena je određena pH-vrijednost pomoću 0,05 i 0,1 mol L^{-1} otopine HCl i 0,05 i 0,1 mol L^{-1} otopine NaOH.



Slika 9 Standardne otopine



Slika 10 NaOH i HCl za podešavanje pH

3.2.3. Priprava aktivnog ugljena

Za provedbu istraživanja koristio se modificirani aktivni ugljen ljuske lješnjaka koji je zasićen željezovim(III) kloridom te je provedena kemijska aktivacija sa 98%-tnom sumpornom kiselinom.

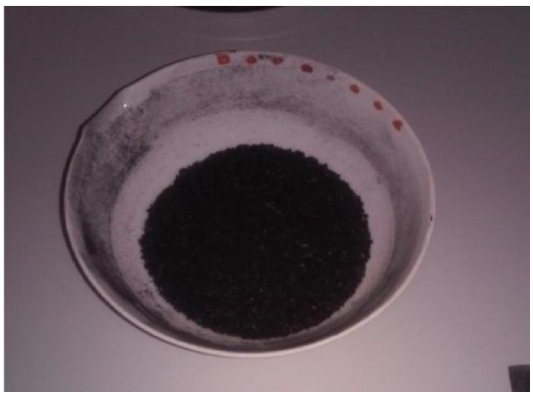
Proces proizvodnje i aktivacije aktivnog ugljena započinje usitnjavanjem ljuske lješnjaka u električnom mlinu. Samljeveni uzorak se prosijavao kroz 2 sita s veličinom otvora od 0,2-2 mm. Dobiveni usitnjeni uzorak ljuske lješnjaka je potom karboniziran sve dok nisu iščeznuli posljednji tragovi dima. Nakon karbonizacije uslijedilo je hlađenje ugljena na sobnoj temperaturi, a potom aktivacija s 98%-tnom sumpornom kiselinom. Smjesa ugljena i kiseline je ostavljena 1h na sobnoj temperaturi uz povremeno miješanje, nakon čega je profiltrirana pomoću Buchnerovog lijevka. Oksidirani i deioniziranom vodom isprani aktivni ugljen, zasićen je željezovim ionima pomoću otopine $FeCl_3$ koncentracije 0,1 mol L^{-1} prethodno stabilizirane acetatnim puferom pH = 3,6 kroz naredna 24 sata na sobnoj temperaturi uz neprestano miješanje na magnetnoj miješalici. Isprani uzorak je sušen u sušioniku na 105°C kroz 3h, ohlađen na sobnu temperaturu te spremljen u odgovarajuću ambalažu.



Slika 11a Samljevena ljuska lješnjaka



Slika 11b Karbonizacija



Slika 11c Karbinizirani aktivni ugljen

3.2.4. Adsorpcija arsena iz modelnih otopina

Eksperimentalni dio je odrađen pomoću termostatske tresilice i to na način da je u Winklerove bočice pipetirano po 100 mL modelne otopine arsena pripravljene deioniziranom vodom, a potom odvagano i dodano po 0,1 g ispitivanog adsorbensa.

Ispitani su utjecaji sljedećih parametara na adsorpciju arsena:

- početna koncentracija arsena,
- vrijeme adsorpcije,
- pH-vrijednost vode,
- temperatura otopine
- količina adsorbensa

Korištene su modelne otopine čija je početna koncentracija arsena iznosila 5, 10, 20, 30, 50 i 100 µg L^{-1}. Ispitivana je i kinetika adsorpcije u vremenskim intervalima od 30, 60, 120, 180, 240 i 1440 min. Utjecaj pH-vrijednosti otopine na količinu adsorbiranog arsena određena je u rasponu od pH 4 do 9, što je podešavano pomoću HCl (0,1 i 0,05 M) i NaOH (0,1 i 0,05 M). Utjecaj količine adsorbensa ispitan je u rasponu od 0,1-2 g modificiranog aktivnog ugljena. Pri određivanju utjecaja svih adsorpcijskih parametara primjenjivane su tri različite temperature: 25°C, 35°C i 45°C uz 120 potresanja u minuti. Potom je otopina profiltrirana na Sartorius filtration unit veličine pora 0,45 µm.



Slika 12 Analitička vaga



Slika 13 Winklerice sa modelnom otopinom i adsorbensom



Slika 14 Termostatska tresilica



Slika 15 pH metar

3.2.5. Mjerenje koncentracije arsena

U eksperimentalnom dijelu diplomskog rada anodnom striping voltametrijom (ASV) određene su početne i ravnotežne koncentracije arsena u uzorcima. Primjenom anodnog otapanja na rotirajućoj zlatnoj elektrodi za mjerenje koncentracije arsena korišten je "Computrace 757 VA" uređaj, koji je svakodnevno kalibriran prije mjerenja. Pri samom određivanju ukupne koncentracije arsena u 10 ml uzorka dodano je 10 ml otopine HCl (w(HCl)=30,0%).



Slika 16 Voltametar „Computrace 757 VA" Metrohm

Količina adsorbiranog arsena na uzorcima pripravljenog adsorbenasa određena je izračunom razlike između početne i ravnotežne koncentracije (Metrohm).

4. REZULTATI

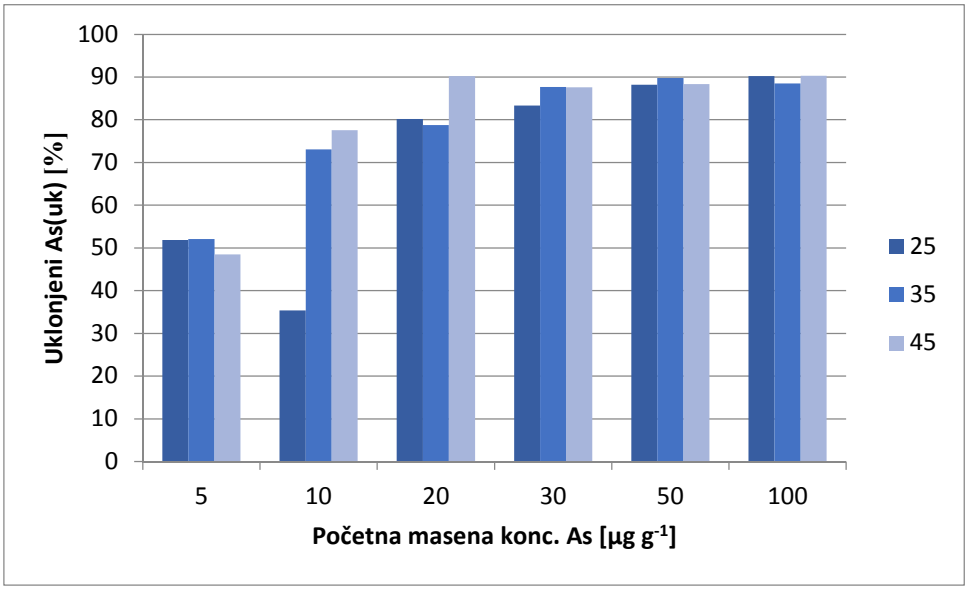
Adsorpcija arsena iz modelnih otopina na modificirani aktivni ugljen, ispitan je postupkom opisanim u poglavlju 3. Učinak adsorpcije ispitan je na modelnim otopinama peterovalentnog arsena čiji su rezultati prikazani u tablicama 1 – 4.

4.1. UTJECAJ POČETNE KONCENTRACIJE MODELNIH OTOPINA ARSENA NA UČINAK ADSORPCIJE ARSENA NA AKTIVNI UGLJEN PRIPRAVLJEN OD LJUSKE LJEŠNJAKA I ZASIĆEN TROVALENTNIM ŽELJEZOM

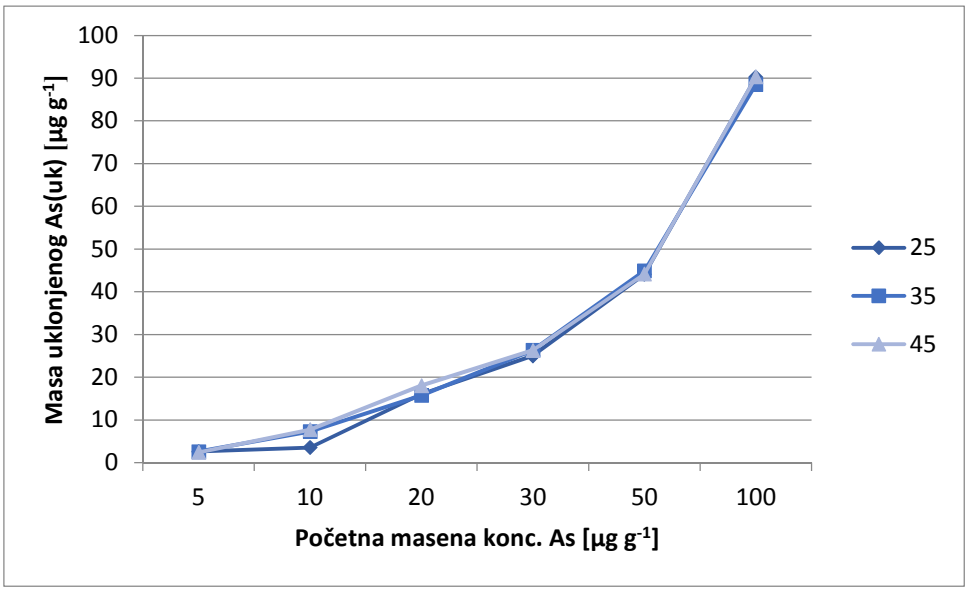
Tablica 1 Adsorpcija arsena iz standardnih otopina na aktivni ugljen pripravljen od ljuske lješnjaka i zasićen trovalentnim željezom ovisno o temperaturi i početnoj koncentraciji arsena. Eksperimentalni uvjeti: m (ads) = 0,1 g, V (uz) = 100 mL, pH = 7,5, rpm = 120/min.

Temperatura	Yo (As)	Ye (As)	q_e	Ye/Yo	Uklonjeno As (uk)
°C	µg L^{-1}	µg L^{-1}	µg L^{-1}	µg L^{-1}	%
25	5	2,407	2,593	0,481	51,86
	10	6,463	3,537	0,646	35,37
	20	3,967	16,033	0,198	80,17
	30	4,996	25,004	0,167	83,35
	50	5,907	44,093	0,118	88,19
	100	9,760	90,24	0,098	90,24
35	5	2,396	2,604	0,479	52,08
	10	2,695	7,305	0,270	73,05
	20	4,242	15,758	0,212	78,79
	30	3,690	26,31	0,123	87,70
	50	5,109	44,891	0,102	89,78
	100	11,486	88,514	0,115	88,51
45	5	2,576	2,424	0,515	48,48
	10	2,245	7,755	0,225	77,55
	20	1,954	18,046	0,098	90,23
	30	3,730	26,27	0,124	87,57

	50	5,829	44,171	0,117	88,34
	100	9,674	90,326	0,097	90,33



Slika 17 Masa adsorbiranog ukupnog arsena na aktivni ugljen pripravljen od ljuske lješnjaka i zasićen trovalentnim željezom ovisno o početnoj koncentraciji i temperaturi adsorpcije



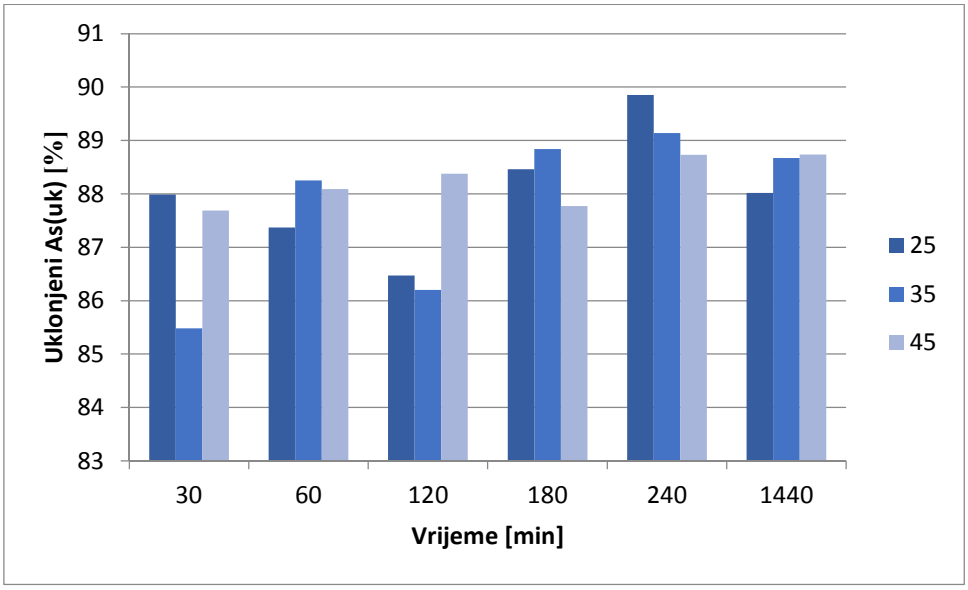
Slika 18 Udjeli uklonjenog ukupnog arsena ovisno o početnoj koncentraciji arsena i temperaturi adsorpcije

4.2. UTJECAJ VREMENA ADSORPCIJE NA UČINAK ADSORPCIJE ARSENA NA AKTIVNI UGLJEN PRIPRAVLJEN OD LJUSKE LJEŠNJAKA I ZASIĆEN TROVALENTNIM ŽELJEZOM

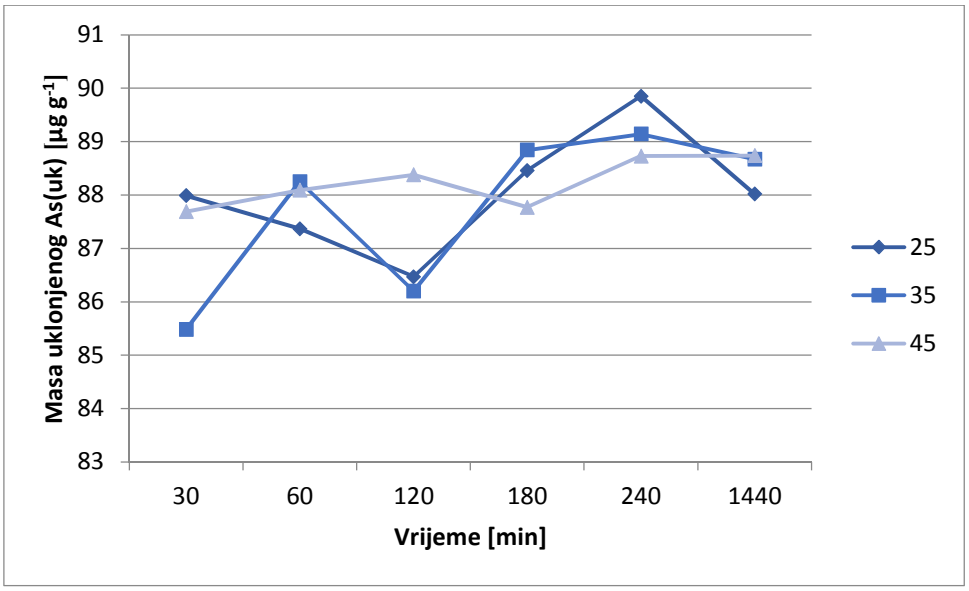
Tablica 2 Adsorpcija arsena iz standardnih otopina na aktivni ugljen pripravljen od ljuske lješnjaka i zasićen trovalentnim željezom ovisno o temperaturi i vremenu adsorpcije. Eksperimentalni uvjeti: m (ads) = 0,1 g, V (uz) = 100 mL, pH = 7,5, rpm = 120/min.

Yo (As) = 100µgL^{-1}					
Temperatura °C	Vrijeme, t min	Ye (As) µg L $^{-1}$	q_e µg L $^{-1}$	Ye/Yo µg L $^{-1}$	Uklonjeno As (uk) %
25	30	12,014	87,986	0,120	87,99
	60	12,630	87,370	0,126	87,37
	120	13,529	86,471	0,135	86,47
	180	11,540	88,460	0,115	88,46
	240	10,154	89,846	0,102	89,85
	1440	11,981	88,019	0,120	88,02
35	30	14,518	85,482	0,145	85,48
	60	11,750	88,250	0,118	88,25
	120	13,800	86,200	0,138	86,20
	180	11,160	88,840	0,112	88,84
	240	10,860	89,140	0,109	89,14
	1440	11,332	88,668	0,113	88,67
	30	12,310	87,690	0,123	87,69

45	60	11,908	88,092	0,119	88,09
	120	11,618	88,382	0,116	88,38
	180	12,227	87,773	0,122	87,77
	240	11,266	88,734	0,113	88,73
	1440	11,262	88,738	0,113	88,74



Slika 19 Masa adsorbiranog ukupnog arsena na adsorbens pripravljen od ljuske lješnjaka ovisno o vremenu i temperaturi adsorpcije



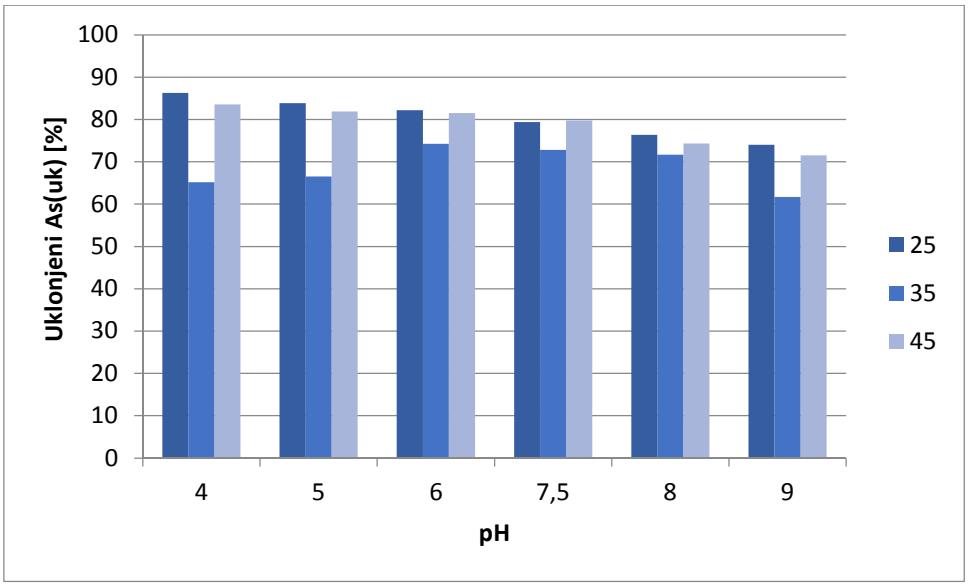
Slika 20 Udjeli uklonjenog ukupnog arsena ovisno o vremenu i temperaturi adsorpcije

4.3. UTJECAJ pH-VRIJEDNOSTI NA UČINAK ADSORPCIJE ARSENA NA AKTIVNI UGLJEN PRIPRAVLJEN OD LJUSKE LJEŠNJAKA I ZASIĆEN TROVALENTNIM ŽELJEZOM

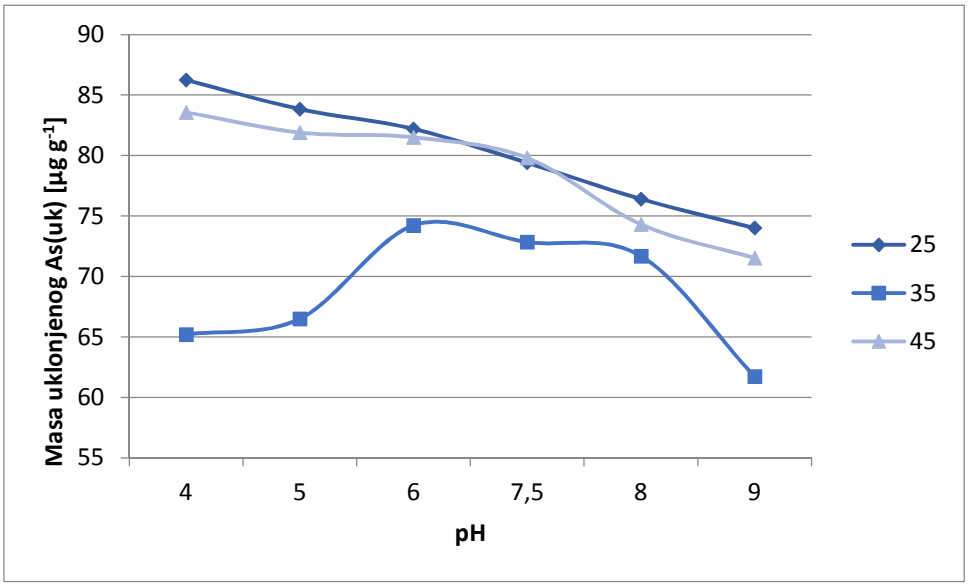
Tablica 3 Adsorpcija arsena iz standardnih otopina na aktivni ugljen pripravljen od ljuske lješnjaka i zasićen trovalentnim željezom ovisno o temperaturi i pH-vrijednosti vode. Eksperimentalni uvjeti: m (ads) = 0,1 g, V (uz) = 100 mL, pH = 7,5, rpm = 120/min, *t* = 1440 min.

Yo (As) = 100µgL^{-1}					
Temperatura	pH	Ye (As)	q_e	Ye/Yo	Uklonjeno As (uk)

°C		µg L $^{-1}$	µg L $^{-1}$	µg L $^{-1}$	%
25	4	13,76	86,240	0,138	86,24
	5	16,16	83,840	0,162	83,84
	6	17,80	82,200	0,178	82,20
	7,5	20,60	79,400	0,206	79,40
	8	23,60	76,400	0,236	76,40
	9	26,00	74,000	0,260	74,00
35	4	34,80	65,200	0,348	65,20
	5	33,50	66,500	0,335	66,50
	6	25,78	74,220	0,258	74,22
	7,5	27,16	72,840	0,272	72,84
	8	28,32	71,680	0,283	71,68
	9	38,28	61,720	0,383	61,72
45	4	16,43	83,570	0,164	83,57
	5	18,10	81,900	0,181	81,90
	6	18,50	81,500	0,185	81,50
	7,5	20,20	79,800	0,202	79,80
	8	25,70	74,300	0,257	74,30
	9	28,48	71,520	0,285	71,52



Slika 21 Masa adsorbiranog ukupnog arsena na adsorbens pripravljen od ljuske lješnjaka ovisno o pH-vrijednosti i temperaturi adsorpcije



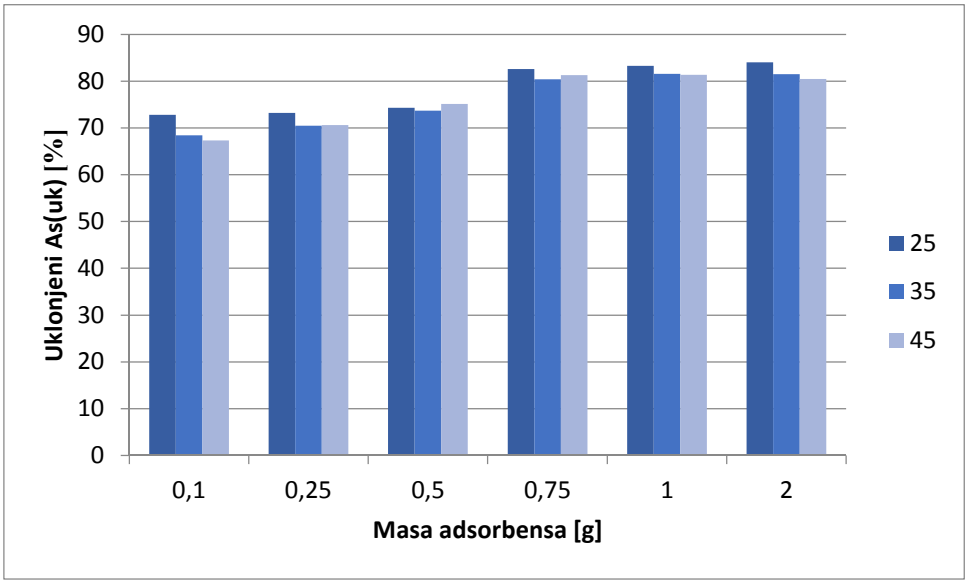
Slika 22 Udjeli uklonjenog ukupnog arsena ovisno o pH-vrijednosti i temperaturi adsorpcije

4.4. UTJECAJ MASE ADSORBENSA NA UČINAK ADSORPCIJE ARSENA NA AKTIVNI UGLJEN PRIPRAVLJEN OD LJUSKE LJEŠNJAKA I ZASIĆEN TROVALENTNIM ŽELJEZOM

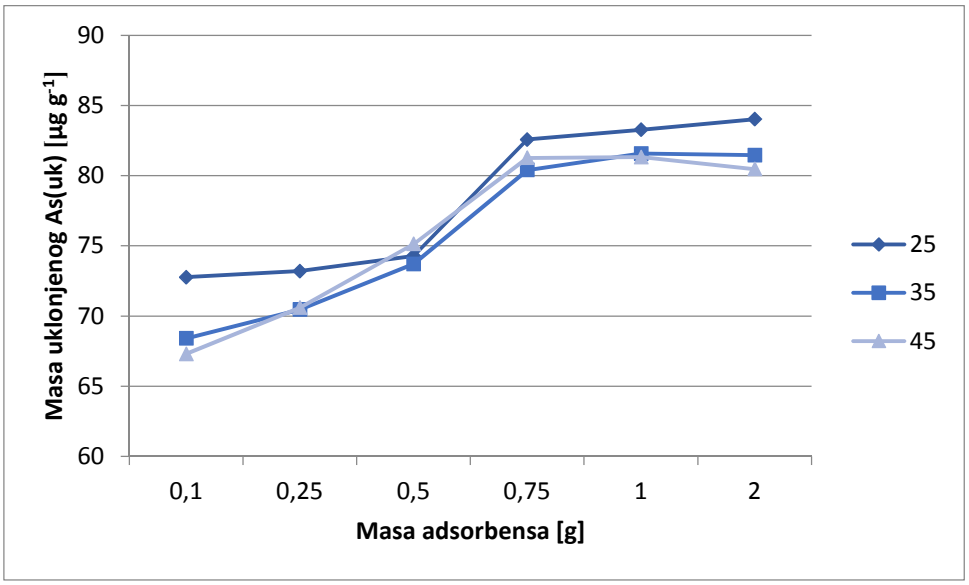
Tablica 4 Adsorpcija arsena iz standardnih otopina na aktivni ugljen pripravljen od ljuske lješnjaka i zasićen trovalentnim željezom ovisno o temperaturi i masi adsorbensa.
Eksperimentalni uvjeti: m (ads) = 0,1 g, *V*(uz) = 100 mL, pH = 7,5, rpm = 120/min, *t* = 1440 min.

Yo (As) = 100µgL^{-1}					
Temperatura °C	Masa adsorbensa g	Ye (As) µg L^{-1}	q_e µg L^{-1}	Ye/Yo µg L^{-1}	Uklonjeno As (uk) %
25	0,1	27,23	72,770	0,272	72,77
	0,25	26,80	73,200	0,268	73,20
	0,5	25,71	74,290	0,257	74,29
	0,75	17,43	82,570	0,174	82,57
	1	16,73	83,270	0,167	83,27
	2	15,98	84,020	0,160	84,02
35	0,1	31,60	68,400	0,316	68,40
	0,25	29,54	70,460	0,295	70,46
	0,5	26,30	73,700	0,263	73,70
	0,75	19,60	80,400	0,196	80,40
	1	18,43	81,570	0,184	81,57
	2	18,54	81,460	0,185	81,46
45	0,1	32,70	67,300	0,327	67,30
	0,25	29,41	70,590	0,294	70,59
	0,5	24,87	75,130	0,249	75,13
	0,75	18,74	81,260	0,187	81,26
	1	18,68	81,320	0,187	81,32

	2	19,54	80,460	0,195	80,46



Slika 23 Masa adsorbiranog ukupnog arsena na adsorbens pripravljen od ljuske lješnjaka ovisno o masi adsorbensa i temperaturi adsorpcije



Slika 24 Udjeli uklonjenog ukupnog arsena ovisno o masi adsorbensa i temperaturi adsorpcije

5. RASPRAVA

Posljednjih desetak godina provedena su brojna istraživanja koja su aktualizirala problematiku arsena u podzemnim vodama istočne Hrvatske, na temelju kojih su dobiveni podaci da oko 200 000 ljudi na području istočne Hrvatske dnevno konzumira vodu za piće s koncentracijama arsena iznad 10 μg L^{-1} (Habuda-Stanić, 2011).

Podaci na svjetskoj razini su daleko više zabrinjavajući te govore da trenutno oko 100 milijuna ljudi konzumira vodu s koncentracijom arsena do 100 puta većom od 10 μg L^{-1}, što je propisana maksimalno dozvoljena količina arsena od strane Svjetske zdravstvene organizacije (Mohan i Pittman, 2007).

Cilj ovog diplomskog rada bio je ispitati mogućnost uklanjanja arsena iz vode (modelnih otopina) adsorpcijom na aktivni ugljen pripravljen karbonizacijom ljuske lješnjaka te zasićenog trovalentnim željezom. Promjenom parametara kao što su početna koncentracija arsena, vrijeme, pH, masa adsorbensa te temperatura, određena je učinkovitost uklanjanja arsena iz modelnih otopina.

5.1. UTJECAJ POČETNE KONCENTRACIJE MODELNIH OTOPINA ARSENA NA UČINAK ADSORPCIJE ARSENA NA AKTIVNI UGLJEN PRIPRAVLJEN OD LJUSKE LJEŠNJAKA I ZASIĆEN TROVALENTNIM ŽELJEZOM

Ovisnost početne koncentracije arsena u modelnim otopinama ispitana je u korelaciji s promjenom temperature, pa su tako provedena ispitivanja u termostatiranoj tresilici na 25, 35 i 45^{o}C. Svi eksperimenti provedeni su na pH-vrijednosti od 7,5. U *tablici 1* možemo uočiti kako se postotak uklonjenog arsena povećava s povećanjem početne koncentracije arsena u modelnim otopinama. Dok je na 45^{o}C sa početnih 5 μg L^{-1} uklonjeno 48,48%, najviše uklonjenog arsena od čak 90,33% postignuto je pri najvišoj početnoj koncentraciji arsena od 100 μg L^{-1}. Gotovo isti rezultati su dobiveni pri svim temperaturama, s gotovo neznatnim odstupanjima, pa je tako na 35^{o}C najviše izdvojeno 88,51%, a na 25^{o}C 90,24%.

5.2. UTJECAJ VREMENA ADSORPCIJE NA UČINAK ADSORPCIJE ARSENA NA AKTIVNI UGLJEN PRIPRAVLJEN OD LJUSKE LJEŠNJAKA I ZASIĆEN TROVALENTNIM ŽELJEZOM

Analizom rezultata u *tablici 2*, koja pokazuje rezultate uklanjanja arsena u ovisnosti o vremenu adsorpcije na tri temperature (25, 35 i 45^{o}C), možemo primijetiti gotovo konstantnu vrijednost uklonjenog arsena. Vrlo su mala odstupanja u postocima uklonjenog arsena na sve tri temperature i pri svim ispitanim vremenima adsorpcije. Postotak uklonjenog ukupnog arsena iznosi između 85,48%, što je postignuto na 35 ^{o}C na 30 min te 89,85% što je postignuto na 240 min na 25 ^{o}C što ukazuje da je do vezanja arsena na aktivna mjesta na površini korištenog zasićenog aktivnog ugljena došlo već u prvim minutama reakcije te značajnije razlike u završnim koncentracijama arsena nije bilo iako su najveći postotci uklonjenog arsena uglavnom zabilježeni pri najdužim ispitivanim vremenskim intervalima i to najčešće nakon240 minuta.

5.3. UTJECAJ pH-VRIJEDNOSTI NA UČINAK ADSORPCIJE ARSENA NA AKTIVNI UGLJEN PRIPRAVLJEN OD LJUSKE LJEŠNJAKA I ZASIĆEN TROVALENTNIM ŽELJEZOM

S obzirom da sva istraživanja o procesima adsorpcije određenih tvari na adsorpcijske materijale naglašavaju važnost pH-vrijednosti medija u kojem se odvija proces adsorpcije, u ovom dijelu eksperimentalnog rada ispitan je utjecaj adsorpcije na učinak uklanjanja peterovalentnog arsena iz modelnih otopina. Dodatkom 0,05 i 0,1 M HCl te 0,05 i 0,1 M NaOH podešavane je pH-vrijednosti u rasponu od pH=4 do 9. Utjecaj pH-vrijednosti također je određen u korelaciji sa promjenama temperature (25°C , 35°C i 45°C).

U *tablici 3* može se vidjeti kako na temperaturi od 25°C postotak uklonjenog arsena opada s porastom pH-vrijednosti, pa tako najviše uklonjenog arsena imamo pri najnižoj pH-vrijednosti i ona iznosi 86,24%, dok se najmanje arsena adsorbiralo na najvišoj pH-vrijednosti te iznosi 74%. Slični su rezultati i na temperaturi od 45°C, pri istim pH-vrijednostima, vrijednosti uklonjenog arsena manji su za tek manje od 3%. Najveće odstupanje dogodilo se

pri temperaturi od 35°C gdje je najveći postotak uklonjenog arsena 74,22%, a najmanji 61,72% također u najlužnatijem mediju (pH=9), kao i pri ostalim temperaturama.

5.4. UTJECAJ MASE ADSORBENSA NA UČINAK ADSORPCIJE ARSENA NA AKTIVNI UGLJEN PRIPRAVLJEN OD LJUSKE LJEŠNJAKA I ZASIĆEN TROVALENTNIM ŽELJEZOM

Analizom dobivenih rezultata prikazanih u *tablici 4* uočavamo da porastom količine adsorbensa raste i količina izdvojenog arsena na pojedinoj temperaturi. Došlo je do blagog porasta adsorpcije, pa je tako na temperaturi od 25 ^{o}C sa 0,1 g adsorbensa uklonjeno 72,77%, a upotrebom najveće količine ispitivanog adsorbensa (2 g) postignuto je dodatno povećanje uklanjanja arsena tek za 12%. Na 35 i 45^{o}C ta je razlika gotovo jednaka i iznosi oko 13%. Može se, također, uočiti da je najveće uklanjanje arsena na temperaturi od 25^{o}C i iznosi 84,02%.

6. ZAKLJUČAK

- U ovom diplomskom radu ispitana je mogućnost uklanjanja arsena primjenom aktivnog ugljena dobivenog karbonizacijom ljuske lješnjaka te zasićenog trovalentnim željezom. Navedeno zasićenje površine aktivnog ugljena ionima trovaletnog željeza primjenom željezova(III) klorida u acetatnom puferu s ciljem poboljšavanja adsorpcijskih karakteristika istog.
- Ispitan je utjecaj početne koncentracije arsena, vremena adsorpcije, pH te mase adsorbensa na količinu uklonjenog arsena. Navedeni parametri ispitivani su na tri različite temperature: 25, 35 i 45 ^{o}C.
- Prema dobivenim rezultatima može se zaključiti da je početna koncentracija arsena imala značajan utjecaj na učinkovitost adsorpcije arsena. Povećanjem početne koncentracije arsena došlo je do povećanja udjela uklonjenog arsena. Pri 25^{o}C najveće izdvajanje arsena je postignuto pri najvećoj početnoj koncentraciji od 100 µg L^{-1} i iznosi 90,24%, na 35^{o}C najviše je uklonjeno 89,78% na početnoj koncentraciji od 50 µg L^{-1} te je na 45 ^{o}C izdvojeno maksimalno 90,33% također pri najvećoj početnoj koncentraciji.
- Promjenom procesnog parametra vremena adsorpcije u rasponu od 30 min do 1440 min nije imao velikog utjecaja na količinu adsorbiranog arsena te se udjeli uklonjenog arsena kreću između 85,5% pri najkraćem vremenu (30 min) na 35^{o}C i 89,9% pri 240 min na 25^{o}C. Moguće je zaključiti da se maksimalna moguća količina arsena adsorbira u prvih 30 min te da produljenje trajanja adsorpcije pri ispitanim uvjetima ne povećava količinu adsorbiranog arsena.
- Utjecaj pH-vrijednosti na količinu adsorbiranog arsena ispitan je u rasponu od pH=4-9. Smanjenje pH-vrijednosti rezultira povećanjem količine vezanog arsena na trovalentnim željezom zasićeni aktivni ugljen. Najveći učinak uklanjanja arsena (86,24%) postignut je pri najnižoj pH-vrijednosti, odnosno pH=4 kod adsorpcije na 25°C. To je moguće povezati s činjenicom da spojevi arsena u navedenom pH području imaju površinski izražen negativan naboj, koji uzrokuje veliki afinitet istih ka adsorpciji na željezovim kompleksom funkcionalizirane uzorke adsorbensa.
- Ispitivanjem utjecaja mase adsorbensa uočeno je da se u rasponu od 0,1 do 0,75 g primjenjenog adsorbensa događa porast uklonjenog ukupnog arsena, dok daljnje povećanje mase trovalentnim željezom zasićenog aktivnog ugljena ne rezultira

značajnim povećanjem adsorpcije iako je najveći udio arsena uklonjen pri najnižoj ispitanoj temperaturi (25°C) i primjenom 2 g adsorbensa (84,02%).

7. LITERATURA

1. Balci S, Doğu T, Yücel H: *Characterization of activated carbon produced from almond shell and hazelnut shell.* Journal of Chemical Technology and Biotechnology, 419-426, 1994.
2. Bansal R C, Goyal M: *Activated Carbon Adsorption*. Raton, 2005.
3. Chen W, Parette R, Zou J, Cannon F S,Dempsey BA: *Arsenic removal by iron-modified activated carbon.* Water Res., 2007.
4. Edwards, M: *Chemistry of arsenic removal during coagulation and Fe-Mn oxidation*. J Am Water Works Assoc, 88, 155-167, 1994.
5. Ergović Ravančić M: *Određivanje brzine i mehanizama adsorpcije fluora iz vode aktivnim ugljenom pomoću ravnotežnih i kinetičkih modela.* Doktorski rad, Prehrambeno tehnološki fakultet, Sveučilište J.J. Strossmayera u Osijeku, 2014.
6. Habuda-Stanić M: *Uklanjanje arsen (V) aniona iz vode adsorpcijom i koagulacijom.* Magistarski rad, Prehrambeno tehnološki fakultet, Sveučilište J.J. Strossmayera u Osijeku, 2006.
7. Habuda-Stanić M: *Uklanjanje aniona arsena iz podzemne vode na funkcionaliziranim adsorbensima*. Doktorski rad, Prehrambeno tehnološki fakultet, Sveučilište J.J. Strossmayera u Osijeku, 2011.
8. Habuda-Stanić M, Kuleš M: *Arsen u vodi za piće*. Prehrambeno tehnološki fakultet, Sveučilište J.J. Strossmayera u Osijeku, 2002.
9. Jovanović B: *Razvoj metoda i postupaka za uklanjanje arsena iz vode za piće,* Doktorska disertacija, Građevinski fakultet Univerziteta u Beogradu, Beograd, 2011.
10. Jovanović B, Ljubisavljević D, Rajković Lj: *Uklanjanje arsena iz vode adsorpcijom na nekonvencionalnim materijalima.* Vodoprivreda, 127-150, 2011.
11. Mijatović I, Matošić M: *Tehnologija vode (interna skripta)*. Prehrambeno-biotehnološki fakultet Sveučilišta u Zagrebu, 2007.
12. Momčilović M: *Kinetički i ravnotežni parametri adsorpcionih procesa pri uklanjanju pojedinih štetnih katjonskih sastojaka iz vodenih rastvora aktivnim ugljevima dobijenih hemijsko-termičkom obradom srži ploda divljeg kestena i šišarke crnog bora.* Doktorski rad, Prirodoslovno-matematički fakultet Sveučilišta u Nišu, Niš, 2012.

13. Műniz G, Fierro V, Celzard A, Furdin G, Gonzalez-Sanchez G, Ballinas M L: *Synthesis, characterization and performance in arsenic removal of iron-doped activated carbons prepared by impregnation with Fe(III) and Fe(II).* J Hazard Mater, 2009.
14. Nwabanne J.T, Igbokwe P.K: *Application of Response Surface Methodology for Preparation of Activated Carbon from Palmyra Palm Nut.* New York Science Journal, 2012.
15. Oreščanin V: *Arsen u vodama-porijeklo, toksični učinak i metode uklanjanja.* Hrvatske vode: 7-16, 2013.
16. Oreščanin V, Kollar R, Nađ K, Lovrenčic Mikelic I: *Characterization and treatment of water used for human consumption from six sources located in the Cameron/Tuba City abandoned uranium mining area.* Final report, Advanced energy, Zagreb, 2010.
17. Petrak V, Pavlović G: *Ekotoksikologija arsena.* International Interdisciplinary Journal of Young Scientists from the Faculty of Textile Technology: 86-98, 2015.
18. Pozderović A: *Membranski procesi.* Prehrambeno tehnološki fakultet, Sveučilište J.J. Strossmayera u Osijeku, 2013.
19. Pravilniku o parametrima sukladnosti i metodama analize vode za ljudsku potrošnju (NN 125/2013).
20. Prüss-Üstün A, Corvalán C: *Preventing disease through healthy environments.* World Health Organisation, 2006.
21. Rahman M, Hossain M, Samad A, Shafiqul Alam A: *Removal of Arsenic from Ground Water with Shrimp Shell.* Dhaka Univ. J. Sci., 175-180, 2012.
22. Veličković Z: *Modifikacija i primena višeslojnih ugljeničnih nanocevi za izdvajanje arsena iz vode.* Doktorski rad, Tehnološko-metalurški fakultet Sveučilišta u Beogradu, Beograd, 2013.
23. Wang L K, Hung Y, Shammas N: *Physicochemical treatment processes.* Humana Press, New Jersey, US, 2005.