

Adsorpcija nitrata iz vode na ljuske lješnjaka

Jurić, Marijana

Undergraduate thesis / Završni 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://um.nsk.hr/um:nbn:hr:109:529643>

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

Download date / Datum preuzimanja: **2024-04-17**

REPOZITORIJ

PTF

PREHRAMBENO-TEHNOLOŠKI FAKULTET OSIJEK

dabar
DIGITALNI AKADEMSKI ARHIVI I REPOZITORIJ

Repository / Repozitorij:

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



SVEUČILIŠTE JOSIPA JURJA STROSSMAYERA U OSIJEKU
PREHRAMBENO – TEHNOLOŠKI FAKULTET OSIJEK

PREDDIPLOMSKI STUDIJ PREHRAMBENE TEHNOLOGIJE

Marijana Jurić

Adsorpcija nitrata iz vode na ljuske lješnjaka

završni rad

Osijek, 2016.

SVEUČILIŠTE J. J. STROSSMAYERA U OSIJEKU
PREHRAMBENO-TEHNOLOŠKI FAKULTET OSIJEK

PREDDIPLOMSKI STUDIJ PREHRAMBENE TEHNOLOGIJE

Završni rad

Adsorpcija nitrata iz vode na ljuske lješnjaka

Nastavni predmet

Tehnologija vode i obrada otpadnih voda

Predmetni nastavnik: doc. dr. sc. Mirna Habuda-Stanić

Student/ica: Marijana Jurić (MB: 3601/12)

Mentor: Doc. dr. sc. Mirna Habuda-Stanić

Predano: 27.7.2016.

Pregledano:

Ocjena:

Potpis mentora:

Sažetak:

U posljednjih nekoliko godina sve više pozornosti posvećuje problemu onečišćenja podzemnih voda nitratima. Visoka koncentracija nitrata u vodi, kako u površinskim tako i u podzemnim vodama, posljedica je geološkog sastava tla ili antropološkog djelovanja. Povećane koncentracije nitrata u vodi ozbiljan su problem za zdravlje ljudi uzrokujući rak probavnog sustava i druge anomalije. Djeca do šest mjeseci starosti hranjena dojenačkom formulom, koncentracije nitrata veće od 50 mg/L mogu dovesti do bolesti zvanom methemoglobinemija. Nadalje, prisutnost nitrata u vodonosnicima, može utjecati na eutrofikaciju što uključuje i rast algi te smanjenje otopljenog kisika. Prirodna i umjetna gnojiva koja se koriste u ishrani bilja, proizvodnja detergenata, nekontrolirani ispust otpadnih voda u okoliš te industrijski otpad, glavni su izvori nitrata u vodi. Nitrati su stabilni, dobro topivi ioni koji se teško uklanjaju konvencionalnim metodama kao što su koagulacija, flokuacija ili mekšanje vapnom. Adsorpcija pokazuje zadovoljavajuće rezultate te je iz toga razloga najčešće korištena metoda za uklanjanje nitrata.

Ključne riječi: nitrati, uklanjanje nitrata, adsorpcija

Summary:

In recent years, more attention has been dedicated to the problem of groundwater pollution by nitrates. High concentrations of nitrates in water, both in surface and in groundwater, is a consequence of the geological composition of the soil or human activity. Increased concentrations of nitrate in drinking water is a serious hazard to human health, causing abnormalities such as cancerous growths in human digestion system. Children under six months of age fed with infant formula, with nitrate concentrations higher than 50 mg/L, can lead to disease called methemoglobinemia. Furthermore, the presence of nitrate in aquifers can stimulate eutrophication, which compromise the growth of algae and depletion of dissolved oxygen. Natural and chemical fertilizers in crop production, detergent manufacturing, uncontrolled land discharge of municipal wastewater, and industrial wastes have been identified as the main sources of nitrate in water sources. Nitrate is a stable, highly soluble ion that is difficult to remove by conventional water treatment methods such

as coagulation, flocculation or lime softening processes. Adsorption process is the most widely employed procedure used for removing nitrate.

Key words: nitrate, nitrate removal, adsorption

Sadržaj

1. UVOD	1
2. TEORIJSKI DIO	3
2.1. NITRATI	4
2.1.1. Svojstva i struktura nitrata	4
2.1.2. Rasprostranjenost nitrata u vodama	5
2.1.3. Utjecaj nitrata na zdravlje	7
2.2. METODE UKLANJANJA NITRATA IZ VODE	9
2.2.1. Adsorpcija	9
2.3. ADSORBENSI U PROCESU UKLANJANJA NITRATA IZ VODE	12
2.3.1. Aktivni ugljen	12
3. EKSPERIMENTALNI DIO	19
3.1. ZADATAK RADA	20
3.2. MATERIJALI I METODE	20
3.2.1. Priprava standardnih i modelnih otopina nitrata	20
3.2.2. Adsorbens i priprava modificiranog uzorka adsorbensa	21
3.2.3. Provedba adsorpcije nitrata na pripremljene adsorbense	21
3.2.4. Određivanje koncentracije nitrata u uzorcima vode metodom HRN ISO 7890-1	23
4. REZULTATI	20
4.1. UTJECAJ VREMENA NA ADSORPCIJU NITRATA	25
4.2. UTJECAJ ADSORBENSA NA ADSORPCIJU NITRATA	26
5. RASPRAVA	25
5.2. UTJECAJ VREMENA KONTAKTA NA ADSORPCIJU NITRATA	28
5.3. UTJECAJ MASE ADSORBENSA NA UČINKOVITOST UKLANJANJA NITRATA IZ VODE	29
6. ZAKLJUČCI	30
7. LITERATURA	30

1. UVOD

Voda je neophodan element za održavanje biljnog, životinjskog i ljudskog svijeta na Zemlji. Čak je 80% zemljine površine pokriveno vodom, a naše je tijelo sadrži još više, oko 90%. Da bi se zadovoljile sve fiziološke potrebe ljudskog organizma, dnevna potreba za vodom je 2 do 2,5 litre. Sav je život nastao i održava se u vodi, ali posljednji podaci pokazuju da je svega 1% pitke vode na Zemlji ispravno i potpuno neškodljivo za čovjeka.

Voda predstavlja i industrijsku sirovinu te se koristi u mnogim procesima gdje je potrebna čista i pitka voda, a dobije se onečišćena voda koja se više ne može koristiti.

U posljednjih nekoliko godina sve više pozornosti posvećuje se problemu onečišćenja podzemnih voda nitratima. Najveće koncentracije nitrata u podzemnim vodama su prisutne na područjima intenzivne poljoprivredne proizvodnje. Negativni utjecaj uzrokovan je prekomjernom upotrebom agrokemikalija (organska i anorganska gnojiva i pesticidi) za održavanje plodnosti tla i zaštitu bilja. Dušik je jedan od esencijalnih i najčešće korištenih elemenata za ishranu biljaka, no neki njegovi oblici (nitratni dušik) u većim koncentracijama mogu uzrokovati zdravstvene probleme.

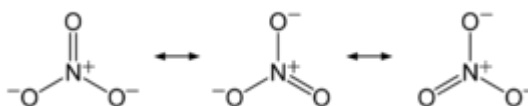
U ovom radu opisuju se metode uklanjanja nitrata, posebno ističući adsorpciju, njezin mehanizam i uvjete koji su potrebni da proces započne. Ispitat će se utjecaj mase adsorbensa i utjecaj vremena na adsorpciju nitrata.

2.TEORIJSKI DIO

2.1. NITRATI

2.1.1. Svojstva i struktura nitrata

Nitrat je poliatomski anion s molekularnom formulom NO_3^- i molekularne mase 62,0049 g/mol. Anion je konjugirana baza dušične kiseline, koja se sastoji od jednog centralnog atoma dušika okruženog s tri identično povezana atoma kisika u trigonalnom planarnom uređenju. Formalni naboj nitratnog iona je -1, a razlog tome je što sva tri atoma kisika nose naboj $-\frac{2}{3}$ dok dušik nosi +1. Nitratni ion postoji u tri rezonantne strukture (Slika 1):



Slika 1. Rezonantna struktura nitratnog iona

Nitrati predstavljaju soli dušične kiseline, opće formule $\text{M}_\text{I}\text{NO}_3$ ili $\text{M}_\text{II}(\text{NO}_3)_2$, gdje su M_I i M_II jednovalentne odnosno dvovalentne skupine ili atomi, najčešće natrija, kalija, amonija i kalcija.

Nitrati se koriste:

- Kao umjetna gnojiva,
- Eksplozivi,
- U proizvodnji stakla,
- Kao komponenta aditiva hrani,
- U mesnoj industriji, radi očuvanja boje mesa i trajnosti,
- Kao kemikalije.

Skoro sve anorganske nitratne soli su topljive u vodi pri standardnoj temperaturi (25°C) i tlaku (101325 Pa) (Tkalčec i Petreski, 2006.).

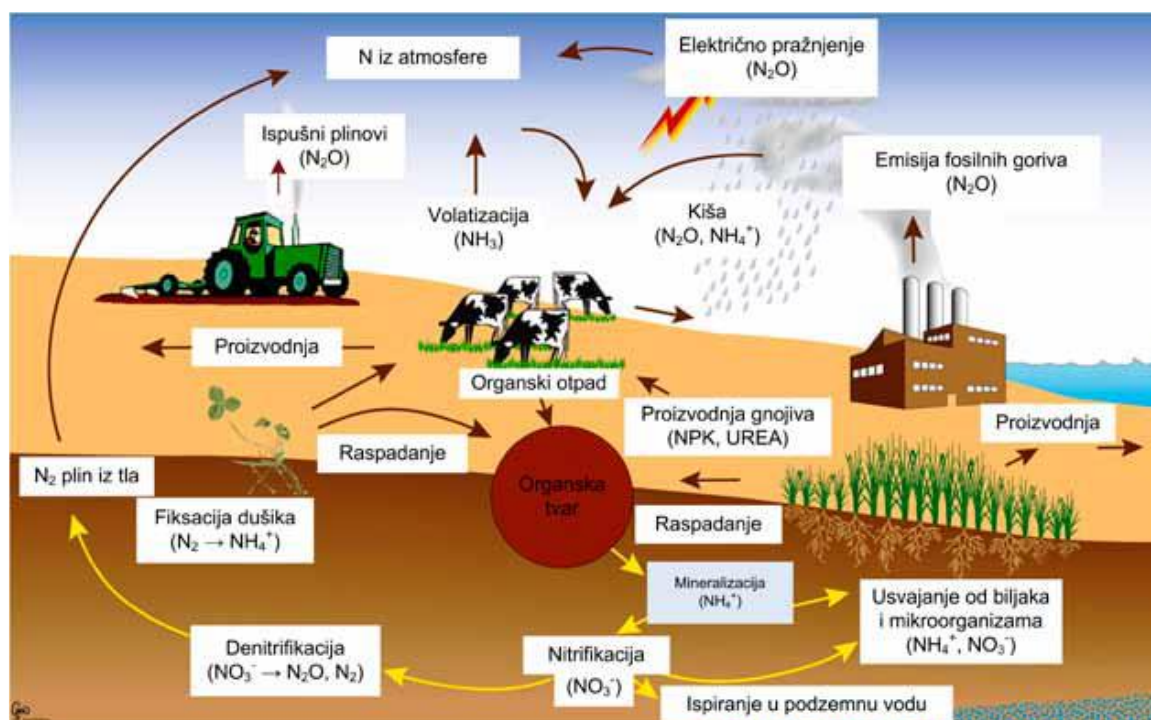
2.1.2. Rasprostranjenost nitrata u vodama

Još u 1970-im, onečišćenje podzemnih voda nitratima je postao značajan ekološki problem koji se javlja u mnogim dijelovima svijeta (Beeson i Cook, 2004.; Burden, 1982.; EEA, 2000.; Roy i sur., 2007.; Spalding i Exner, 1993.). Posljedice povećane koncentracija nitrata u vodi za piće mogu uzrokovati razne bolesti kod djece i odraslih kao što je methemoglobinemija ili rak (Höring i Chapman, 2004.; WHO, 1999. i 2004.; Wolfe i Patz, 2002.). Također, uz navedene zdravstvene probleme višak nutrijenata može također dovesti do negativnih utjecaja na okoliš kao što je eutrofikacija površinskih voda (Mason, 2002.; WHO, 1999.). Najveće koncentracije nitrata u podzemnim vodama su prisutne na područjima intenzivne poljoprivredne proizvodnje koja predstavlja najveću prijetnju onečišćenja podzemnih voda nitratima kao raspršeni ili točkasti izvor onečišćenja. Povišene koncentracije nitrata su značajan čimbenik u procesu eutrofikacije u obalnim područjima gdje su dušični spojevi ograničavajući faktor koji je odgovoran za onečišćenje (Howarth i Marino, 2006.). Nakić i sur. (2001.) navode kako su najčešći antropogeni izvori onečišćenja u područjima vodocrpilišta upravo nitrati koji su dospjeli u podzemne vode poljoprivrednim aktivnostima. Također, neodgovarajuće izgrađeni kanalizacijski sustavi i istjecanje iz septičkih jama utječe na onečišćenje nitratima i probleme povezane s time (Filipović i sur., 2013.). Europska unija i Svjetska zdravstvena organizacija (WHO) su postavile granicu koncentracije od 11,3 mg dušika (N) po litri, što je jednako 50 mg NO_3^-/L (EC, 1998.; WHO, 2004.), koja je jednaka i u Republici Hrvatskoj, a određena je Pravilnikom o parametrima sukladnosti vode za ljudsku potrošnju (MZ, 2013) . *Nitratna direktiva* (EC, 1991.) postavlja granicu od 50 mg NO_3^-/L za sve prirodne slatkovodne izvore podzemnih voda bez obzira na njihovu upotrebu, iako je poznato da mnogo niže koncentracije, od 4,4 – 8,8 mg NO_3^-/L (1 – 2 mg N/L) mogu uzrokovati početak procesa eutrofikacije u oligotrofnim sredinama površinskih voda (James i sur., 2005.). Udio podzemnih voda (vodonosnika) s prosječnom koncentracijom nitrata većom od 25 mg NO_3^-/L u 2003. godini, iznosio je 80% u Španjolskoj, 50% u Ujedinjenom Kraljevstvu, 36% u Njemačkoj, 34% u Francuskoj i 32% u Italiji. Primjetne iznimke su u skandinavskim i baltičkim zemljama gdje je manje od 3% podzemnih voda sadržavalo prosječne koncentracije nitrata više od 25 mg NO_3^-/L . Povišene koncentracije nitrata, koje su značajno varirale, zabilježene su u nekim drugim područjima kao što su Australija (Australian State of the Environment Committee, 2001.) i Sjeverna Amerika (Hinkle i sur., 2007.).

Dušik je najvažniji nutrijent koji se koristi za ishranu bilja i generalno je element koji se dodaje u tlo u velikim količinama (Stevenson, 1982.; Mengel i sur., 2006.). Izvori dušika za biljke mogu biti organski i anorganski, simbiozna fiksacija atmosferskog dušika kod nekih biljaka, električno pražnjenje u atmosferi i organska tvar u tlu (Bielek, 1984.). Ciklus kruženja dušika u prirodi je vrlo bitan jer obuhvaća i nitrata. Stoga, najznačajniji procesi u ciklusu kruženja dušika koji utječu na koncentraciju nitrata u tlu i vodi su nitrifikacija i denitrifikacija.

Nitrifikacija je proces biološke oksidacije amonijevih iona. Odvija se u dva stupnja: prvo se amonijevi ioni oksidiraju do nitrita, a zatim u nitrata. Za proces su nužne kemoautotrofne bakterije, koje koriste anorganski ugljik kao izvor staničnog ugljika. Nastali nitrati su lako pristupačni biljkama, utječu na rast biljke ili u tlu mogu biti reducirani procesom denitrifikacije. Životinje mogu koristiti takve biljke kao prehranu. Nitrati se vraćaju u prirodu kroz životinjski feces, ali i razgradnjom biljaka i životinja nakon što uginu. Razgradnja nitrata se odvija procesom denitrifikacije.

Denitrifikacija je proces redukcije nitrata u plinovite oblike (N_2O , N_2). Proces pospešuju heterotrofne bakterije kojima je potreban organski ugljik kao izvor energije.



Slika 2. Ciklus dušika i produkti njegove razgradnje koji utječu na kvalitetu podzemnih i površinskih voda (Filipović i sur., 2013)

Pri normalnim uvjetima, ovaj ciklus ne dovodi do povećane koncentracije nitrata u prirodi, ali ljudske aktivnosti, upotrebom umjetnih gnojiva, znatno su povećale koncentracije nitrata. Budući da su topljivi u vodama, nitrati ulaze u površinske vode putem oborina, ali i u podzemne ispiranjem poljoprivrednog tla koje je tretirano umjetnim gnojivima, te jedan od najvažnijih faktora koji utječe na koncentraciju nitrata u podzemnim vodama je svakako količina i raspored oborina. Pauwels i sur. (2000.) su proveli istraživanja kojima su utvrdili razlike u koncentraciji nitrata na različitim dubinama (1 do 4 m, 7 do 15 m i 10 do 21 m). Utvrdili su da na koncentracije NO_3^- u podzemnoj vodi utječu procesi denitrifikacije i razrjeđenja. Navedenim istraživanjima utvrđeno je i da se s povećanjem količina oborina, povećava koncentracija nitrata, što su u svojim istraživanjima potvrdili Mesić i sur. (2007.). Mesić i sur. (2002.) ističu u svojem radu kako promjene u načinu korištenja tla mogu utjecati na povećanje ili smanjenje ispiranja dušika, pri čemu su naročito značajni procesi mineralizacije organske tvari. Nadalje, navode kako su vrlo važni faktori raspored i intenzitet oborina koji u velikoj mjeri mogu utjecati na proces ispiranja nitrata. Oborine utječu na brzinu procjeđivanja nitrata i procese razgradnje gnojiva, te se s povećanjem oborina povećava i koncentracija dušika u podzemnim vodama. Rozemeijer i sur. (2009.) su utvrdili da koncentracije nitrata u podzemnim vodama variraju između 55% i 153% od prosječne koncentracije uslijed varijacija u količini oborina.

2.1.3. Utjecaj nitrata na zdravlje

Velike koncentracije NO_3^- u vodenim sustavima rezultiraju rastom vodenog bilja, uključujući i štetne alge koje uzimaju kisik iz vode i tako uništavaju ostali biljni svijet (Camargo i Alonso, 2006.). Kod životinja, koje za prehranu koriste biljke ili piju vodu s velikom koncentracijom NO_3^- , akutno trovanje se pojavljuje u roku od 30 minuta do 4 sata. Prema tome, problem nastaje brzo te stoka koja je jedan dan zdrava, već sljedeći dan je pronađena mrtva. Rani simptom je salivacija popraćena učestalim mokrenjem. Ubrzo nakon toga, stoka je izložena teškom disanju, a boja krvi postane tamno smeđa ili „boje čokolade“. Životinje tada postanu slabe, teško se kreću i imaju konvulzije prije nego uginu (Khan i sur., 2013.).

Kod ljudi, povećane koncentracije NO_3^- u vodi dovode do pojave raka, tumora mozga, leukemije te methemoglobinemije ili sindroma plavih beba.

U ljudskom tijelu nitrat je stabilna inertna molekula koju ljudski enzimi ne mogu preraditi. Nakon što uđe u ljudsko tijelo, nitrat se apsorbira lako u gornjem dijelu probavnog trakta. Čak i do 25% se izbacuje u slini gdje se 20% konvertira u nitrite uz pomoć bakterija prisutnih u usnoj šupljini. U kiselim uvjetima u stomaku nitrit se protonira u HNO_2 koja onda proizvodi N_2O_3 , NO i NO_2 . NO je molekula koja igra važnu ulogu u vazodilataciji i u obrani protiv periodontalnih bakterija i drugih patogena. N_2O_3 je moćan nitrizirajući agens sposoban za doniranje NO^+ sekundarnim i tercijarnim aminima da bi se stvorili potencijalni kancerogeni N-nitrozoamini. Ovi mehanizmi su odgovorni za 40-75% ljudske izloženosti N-nitroznim spojevima (Tricker, 1997.).

Methemoglobinemija je stanje kada hemoglobin (Fe^{2+}) iz crvenih krvnih stanica oksidira do methemoglobina (Fe^{3+}). U tijelu se nitrati prevode u nitrite. Nitriti reagiraju s hemoglobinom u crvenim krvnim stanicama te nastaje methemoglobin, koji nema sposobnost prijenosa kisika u sve stanice tijela. Ukoliko su normalni uvjeti, u zdravom tijelu količine manje od 2% ukupnog hemoglobina cirkuliraju u obliku methemoglobina. Methemoglobinemija se pojavljuje kada se količina methemoglobina u ukupnom hemoglobinu poveća 10% i više. Najčešće su pogođena dojenčad, koja zapravo izgledaju potpuno zdravo, ali imaju plavilo oko usta, po rukama i stopalima, pa se još i naziva sindrom plavih beba. Ova djeca također imaju problema s disanjem, kao i povraćanje i dijareju. U ekstremnim slučajevima javlja se izrazita pospanost, povećano lučenje sline, gubitak svijesti i napadaji, dok neki slučajevi mogu biti fatalni. Dojenčad su najosjetljivija tijekom prvih šest mjeseci života jer imaju niske količine citokrom b5 reduktaze, enzima crvenih krvnih stanica koji prevodi methemoglobin natrag u hemoglobin (Comly, 1945.).

Povezanost između nitrata i vode je prvi opisao Hunter Comly, liječnik iz Iowe, koji je liječio dvoje dojenčadi sa simptomima cijanoze. Otkrio je da su se dojenčad razboljela nakon što su bila hranjena formulama razrijeđenim s vodom iz bunara. Koncentracija nitrata u bunarima je bila 90 mg/L i 150 mg/L. Zaključio je da se methemoglobinemija može pojaviti kod dojenčadi nakon visokog unosa vode kontaminirane nitratima, a sve je još jače izraženo kod dojenčadi koja imaju već primijećene poremećaje u probavnom traktu (Comly, 1945.).

2.2 METODE UKLANJANJA NITRATA IZ VODE

2.2.1 Adsorpcija

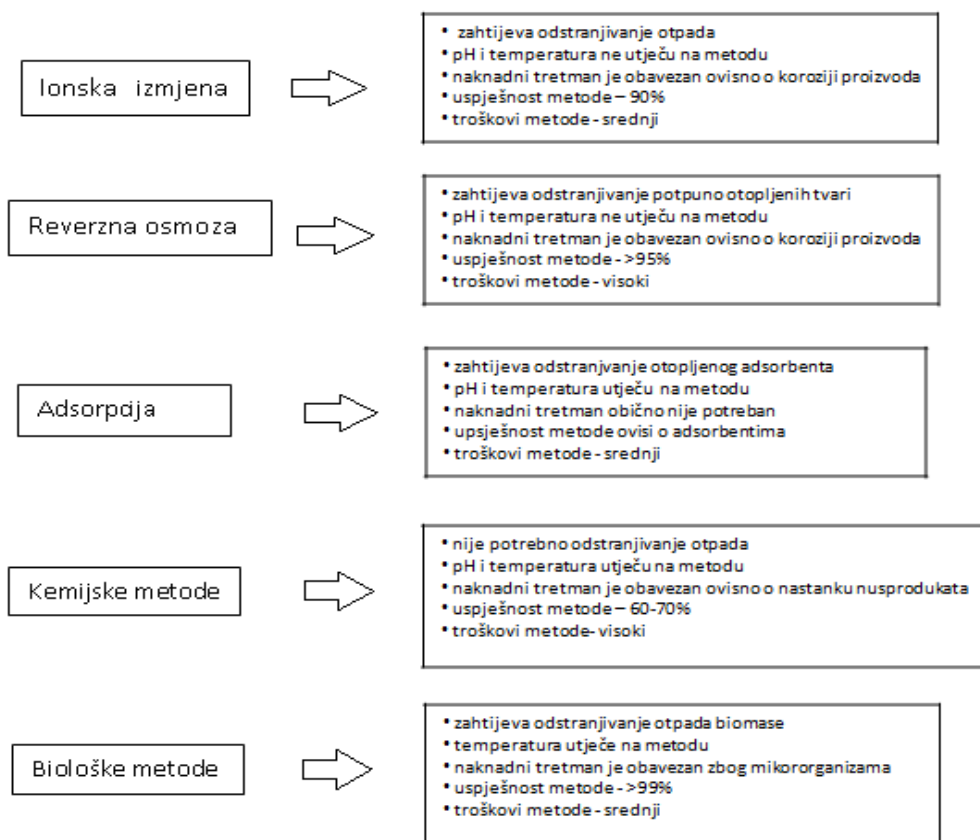
Adsorpcija se smatra najboljom metodom tretiranja otpadnih voda zbog svoje univerzalne prirode, financijske pristupačnosti i jednostavne primjene. Adsorpcijom se mogu ukloniti topljivi i netopljivi organski zagađivači. Sposobnost uklanjanja zagađivača ovom metodom seže do 99,9% uspješnosti. Zbog ovih činjenica adsorpcija se koristi za uklanjanje niza organskih zagađivača iz različitih kontaminiranih izvora vode. Adsorpcija je jedan od fizikalno-kemijskih procesa pri kojem se tvari iz tekuće faze vežu na čvrstu. U slučaju tretiranja vode, proces se obavlja u međuprostoru između adsorbenta u čvrstom obliku i kontaminirane vode. Zagađivač kojeg se adsorbira se zove adsorbat, a supstanca koja izvlači adsorbat se zove adsorbens (Holden, 1982.; Aksu, 2005; Ali, 2011.).

Adsorpcija je rezultat neravnomjerno raspoređenih molekulskih sila koje su prisutne na površini svih tijela u čvrstom stanju. Kada krutina dođe u kontakt s tekućom fazom ili plinom, dolazi do interakcije između sila na površini krutine i onih u tekućini ili plinu. Sile koje djeluju na površini krute tvari privlače molekule, atome i ione iz tekućine ili plina, pokušavajući ih zadržati na sebi. Kod adsorpcije se javljaju dvije vrste sila: fizičke sile, kao što su dipolni moment, polarizacijske i disperzijske sile i kemijske, odnosno kovalentne sile koje nastaju zbog preraspodjele elektrona između površine krutine i adsorbiranih atoma.

Ovisno o prirodi sila koje se javljaju, adsorpcija se može podijeliti na dva tipa: fizička adsorpcija i kemisorpcija. U slučaju fizičke adsorpcije, adsorbat se veže na površinu relativno slabim van der Waals-ovim silama, koje su slične kohezijskim silama, a javljaju u procesu kondenzacije plinova u tekućine. Kemisorpcija, s druge strane, uključuje izmjenu ili dijeljenje elektrona između molekula adsorbata i površine adsorbensa koja rezultira kemijskom reakcijom. Veza koja se stvara između adsorbata i adsorbensa je u biti kemijska veza i mnogo je jača od fizičke adsorpcije. Koji će se tip adsorpcije dogoditi najviše ovisi o prirodi adsorbensa i adsorbata, reaktivnosti površine adsorbensa, te tlaku i temperaturi pri kojoj se odvija proces adsorpcije (Bansal i Goyal, 2005.).

2.2.1.1. Mehanizam adsorpcije

Za uklanjanje nitrata iz vode koriste se različiti mehanizmi. Najvažniji među njima su: kemijska redukcija, reverzna osmoza, elektrodijaliza, adsorpcija i biološki tretmani. Svjetska zdravstvena organizacija (WHO) savjetovala je korištenje biološke denitrifikacije i ionske razmjene kao metode uklanjanja nitrata dok su ionska izmjena, reverzna osmoza i elektrodijaliza odobrene od strane Američke agencije za zaštitu okoliša kao najbolje trenutno dostupne tehnologije za tretiranje vode kontaminirane NO_3^- . Ipak, trenutno dostupne tehnologije za uklanjanje NO_3^- imaju svoje prednosti i mane i među njima ima skupljih, manje efektivnih i onih koji proizvode neželjene nusprodukte. Ove tradicionalne tehnologije ne rješavaju problem vezan uz suvišak NO_3^- u okolišu. Nasuprot tome, oni generiraju koncentrirane tokove NO_3^- što predstavlja ogroman problem pri zbrinjavanju zbog prevelikog sadržaja soli. Ove tehnike su relativno skupe i k tome previše su kompleksne za korištenje na licu mjesta za izravnu dekontaminaciju površinske vode.



Slika 3. Usporedba tehnologija za uklanjanje nitrata (Bhatnagar i Sillanpää, 2011.)

2.2.1.2. Čimbenici koji utječu na adsorpciju

Površina i struktura pora adsorbensa:

Budući da proces adsorpcije rezultira koncentriranjem tvari iz otopine na površini adsorbensa, očito da je površina jedan od glavnih čimbenika koji utječu na adsorpcijski kapacitet adsorbensa. Općenito je adsorpcijski kapacitet krutih adsorbensa proporcionalan njihovoj specifičnoj površini pa adsorpcija određenih molekula (tvari) raste s povećanjem površine (Faust i Aly, 1999.)

Utjecaj temperature:

Kako se proces adsorpcije odvija spontano, prati ga smanjenje slobodne energije sustava. Isto tako prisutno je smanjenje entropije zbog gubitka stupnjeva slobode otopljenog stanja pri prolasku od otopljenog stanja do adsorbiranog stanja. Proces adsorpcije odvija se uz povećanje entropije sustava pa iz izraza za promjenu Gibbsove energije proizlazi da adsorpcija mora biti egzotermna kako bi sustav bio spontan, tj. kako bi ΔG bila negativna, odnosno, ΔH mora uvijek imati negativnu vrijednost, bez obzira na prirodu sila međudjelovanja:

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S$$

Promjena entalpije, ΔH , za fizikalnu adsorpciju je u rasponu od 8,4 – 62,8 kJ/mol. Povećanje temperature će rezultirati smanjenjem ravnoteže kapaciteta adsorpcije pri čemu niža temperatura pogoduje povećanju kapaciteta (Senthil Kumar i sur., 2010.; Zhang i sur., 2011.; Karachalios i Wazne, 2013.).

Djelovanje sulfata i fosfata:

Povećane koncentracije sulfata i fosfata su imale značajan utjecaj na smanjenje nitrata. Smola nastala ionskom izmjenom ima veći afinitet prema ionima s većim atomskim brojem i povećanom valencijom (DeSilva, 1999.). Ipak, ionska koncentracija također utječe na privlačnost. Smanjenje nitrata se ubrzava u prisutnosti fosfata više nego u prisutnosti sulfata što implicira da modificirana borova smola (MPSD) ima veću selektivnost prema fosfatima i sulfatima nego prema nitratima. Pri koncentraciji sulfata od 50 mg/L, uklonjeno je 60% nitrata, dok je ekvivalentni sadržaj fosfata ($\text{PO}_4\text{-P}$) uzrokovao pad uklonjenih nitrata na 26%.

Veće koncentracije sulfata (više od 300 mg/L) značajno su otežavali sorpciju nitrata rezultirajući gotovo totalnim prestankom odvajanja nitrata. Koncentracije fosfata korištene u sorpcijskim testovima nisu dosezale razine koje bi sprječavale koncentraciju nitrata u jednakoj mjeri (DeSilva, 1999.)

Utjecaj pH:

Za aktivni ugljen, razlog dobrog uklanjanja nitrata pri nižem pH leži u tome što se negativni naboj na površini smanjuje zbog suviška protona u otopinama. Kao rezultat toga, pH u sustavu se smanjuje, a broj pozitivno nabijenih mjesta se povećava. Pozitivno nabijena mjesta na površini adsorbenta povećavaju adsorpciju aniona zbog elektrostatičke privlačnosti (Özacar i Sengil, 2003.).

2.3. ADSORBENSI U PROCESU UKLANJANJA NITRATA IZ VODE

2.3.1. Aktivni ugljen

2.3.1.1. Struktura aktivnog ugljena

Aktivni ugljen je adsorbens koji ima širok spektar primjene u svim granama industrije.

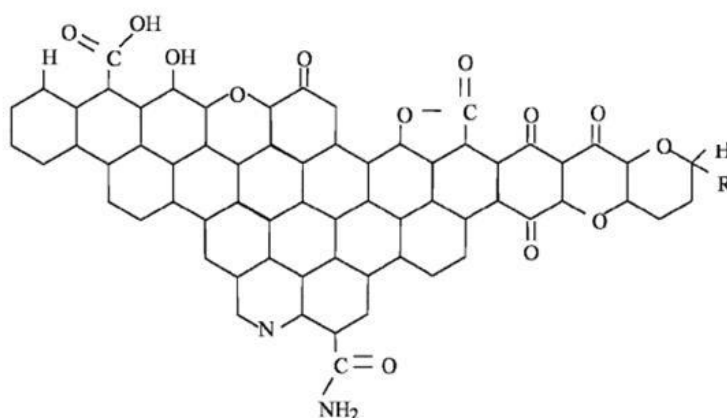
Svojstva koja ga čine izvrsnim adsorbensom su velika površina čestica, porozna struktura i visok stupanj površinske reaktivnosti.

Elementarni sastav aktivnog ugljena je 88% C, 0,5% H, 0,5% N, 1% S i 6 do 7% O. Udio kisika je varijabilan, a ovisi o vrsti materijala koji se aktivira, kao i o uvjetima u procesu aktivacije. Aktivni ugljen ima nesparene elektrone koji su ostali u strukturi tijekom procesa karbonizacije zbog pucanja veza na rubovima pločastih struktura, stvarajući pritom atome ugljika koji imaju manjak elektrona u valentnoj ljusci. Zbog toga dolazi do slučajnog razmještanja elektronskog oblaka u kristalnoj rešetci i stvaranja nesparenih elektronskih parova čime se povećava potencijalna energija atoma ugljika. Ovi ugljikovi atomi nazivaju se aktivacijski centri i izrazito su reaktivni, a zbog svojih svojstava bitno utječu na reaktivnost površine. Na mjestima aktivacijskih centara odvijaju se reakcije s kisikom, vodikom i dušikom i nastaju ugljik-kisik, ugljik-vodik i ugljik-dušik skupine. Obzirom da se adsorpcija odvija uglavnom na rubovima ploča, prisustvo ovih skupina bitno utječe na kemijska svojstva ovog

adsorbensa. Najvažniju ulogu ima ugljik-kisik skupina jer utječe na polarnost i kiselost, kao i na fizičko-kemijska svojstva materijala poput katalitičke, električne i kemijske reaktivnosti (Bansal i Goyal, 2005.). Aktivni ugljen ima jako razvijenu unutrašnju površinu, koja je najčešće karakterizirana polidisperziranim sustavom pora različitih dimenzija i oblika. Korištenjem različitih metoda utvrđeni su oblici pora koji mogu imati pravilan oblik, oblik boce, oblik slova V, a mogu biti i u obliku kapilara s otvorom na jednoj ili obje strane. Pore su podijeljene u tri skupine: mikropore, manje od 2 nm, mezopore, reda veličine između 2 i 50 nm i makropore, veće od 50 nm. Mikropore čine veliku površinu, oko 95% ukupne površine aktivnog ugljena i kao takve najviše sudjeluju u adsorpciji, ukoliko veličina molekula adsorbata nije veća od mikropora. Mezopore čine oko 5% ukupne površine aktivnog ugljena, dok makropore najmanje doprinose adsorpciji, obzirom da čine manje od 0,5 m²/g površine aktivnog ugljena (Bansal i Goyal, 2005.).

2.3.1.2. Funkcionalne skupine na površini aktivnog ugljena

Površina aktivnog ugljena predstavlja mjesto aktivnosti atoma poput kisika, vodika, dušika, sumpora i fosfora koji reagiraju s ugljikovim atomima na krajevima aromatskog prstena stvarajući različite funkcionalne skupine (Slika 4).



Slika 4. Funkcionalne skupine na površini aktivnog ugljena (Bandosz, 2006.)

Funkcionalne skupine s kisikom su najviše zastupljene na površini aktivnog ugljena i odraz su njegove reaktivnosti s kisikom iz zraka. Aktivni ugljen koji je izložen struji kisika, ugljičnog

dioksida ili zraka pri povišenim temperaturama podliježe kemisorpciji kisika što rezultira povećanjem broja površinskih funkcionalnih skupina kao što su fenolne, laktonske i karboksilne.

Postoje tri vrste funkcionalnih skupina s kisikom na površini aktivnog ugljena: kisele, bazične i neutralne. Funkcionalne skupine s kisikom na površini nastaju tretiranjem ugljena kisikom pri temperaturama većim od 400 °C ili tretiranjem s oksidativnom otopinom na sobnoj temperaturi. Ovako dobivene funkcionalne skupine manje su termički stabilne i razlažu se prilikom termičke obrade u vakuumu ili inertnoj atmosferi u temperaturnom području od 350 do 750 °C razvijajući pri tome CO₂ (Bansal i Goyal, 2005.)

Funkcionalne skupine s dušikom koje se nalaze na površini aktivnog ugljena potječu iz sirovine od koje je proizveden. Tretiranjem sirovine spojevima koji sadrže visoki udio dušika kao što su amonijak, urea, melamin i cijanovodik ili sintezom ugljena iz sirovina koje sadrže visoki udio dušika postiže se značajan udio funkcionalnih skupina s dušikom (Shafeeyan i sur., 2010.). Prema istraživanju funkcionalnih skupina komercijalnog aktivnog ugljena impregniranog amonijakom navodi se kako su funkcionalne skupine s dušikom uglavnom u obliku piridinske, piridonske te inolne strukture smještene na krajevima grafenskih slojeva (Jia i sur., 2002.).

Funkcionalne skupine s vodikom prisutne su na površini aktivnog ugljena kao dio karboksilnih ili laktonskih funkcionalnih skupina, i to u obliku kemisorbirane vode ili direktno vezane za ugljikove atome.

2.3.1.3. Vrste aktivnog ugljena

Aktivni ugljen primjenjuje se u obliku praha, granula ili kao ekstrudirani oblik. Granulirani aktivni ugljen ima veći kapacitet adsorpcije od aktivnog ugljena u obliku praha, a njegova upotreba unatoč većoj cijeni može biti opravdana postizanjem bolje učinkovitosti adsorpcijskog procesa (Bansal i Goyal, 2005).

Aktivni ugljen u prahu (Slika 5A) ima veličinu čestica manju od 0,1 mm, te se najčešće koristi u reaktorima velikih zapremnina gdje postoji mehaničko miješanje. Prednosti aktivnog ugljena u prahu su niski troškovi i mogućnost mijenjanja doze u zavisnosti od polazne

kvalitete sirove vode što je posebno značajno za postrojenja koja ga ne trebaju tijekom cijele godine. Nedostatak je taj što je regeneracija ekonomski neisplativa, nizak je postotak uklanjanja ukupnog organskog ugljika te su mogući problemi s odlaganjem nakon upotrebe. Aktivni ugljen u prahu dodaje se u vodu i nakon određenog vremena kontakta, izdvaja se iz vode filtracijom ili taloženjem.

Aktivni ugljen u granulama (Slika 5B) ima veličinu zrna između 0,6 i 4,0 mm. Zrna su veće tvrdoće, pa su otpornija na trošenje od čestica u prahu. Premda je aktivni ugljen u granulama skuplji od onog u prahu, ne stvara velike hidrodinamičke probleme s tlakom i može se jednostavnije obnoviti. Granulirani aktivni ugljen koristi se u obliku filterskih kolona kroz koje se propušta voda. Granule aktivnog ugljena nakon zasićenja raznim organskim i anorganskim onečišćivačima se termički obrađuju, pri temperaturama od 200 °C do 800 °C i ponovo koriste (Bansal i Goyal, 2005.).

Ekstrudirani aktivni ugljen (Slika 5C) je najskuplji kada se govori o pročišćavanju otpadnih voda, no ima najveću prednost. Može se lako modelirati u oblik koji odgovara sustavu za pročišćavanje i na taj način pružaju najmanji hidrodinamički otpor (Bansal i Goyal, 2005.).



Slika 5. Vrste aktivnog ugljena: A-prah, B-granulirani, C- ekstrudirani (Bansal i Goyal, 2005.)

2.3.1.4. Modifikacije aktivnog ugljena

Ovisno o vrsti i prirodi ciljane nečistoće, površina aktivnog ugljena može se modificirati kako bi se poboljšao afinitet prema nečistoćama. Kao inertni noseći materijal koji ima poroznu veliku vanjsku specifičnu površinu, aktivni ugljen je sposoban privući razne tvari na hidrofobne unutarnje površine. Ovisno o primjeni, postoje različite metode za izmjenu aktivnog ugljena. Općenito, modifikacija površine aktivnog ugljena se provodi nakon aktiviranja. Modifikacije se mogu svrstati u tri skupine: kemijske modifikacije, fizikalna izmjena i biološka izmjena. Kemijska modifikacija se može nadalje podijeliti u dvije velike

skupine, u kisele i alkalne površine. Treća vrsta kemijske modifikacije je površinska impregnacija aktivnog ugljena s aktivnim metalima i njihovim oksidima. Fizikalna modifikacija uključuje uglavnom toplinske obrade. Biološka modifikacija relativno je noviji pristup, pri čemu se biološke metode kontrole okoliša mogu koristiti za tretiranje vode.

Aktivni ugljen na bazi ljuske badema impregniran sa Zn i ZnSO_4 koristili su se kao adsorbenti s veličinom od 0,841 - 2 mm za uklanjanje NO_3^- (Rezaee i sur., 2008.). Eksperimentalni podaci su pokazali da aktivni ugljen modificiran sa Zn i ZnSO_4 je mnogo djelotvorniji nego nemodificirani ili modificirani badem za uklanjanje NO_3^- . Pretpostavilo se da je nakon modifikacije aktivnog ugljena došlo do povećanog pozitivnog naboja aktivnog ugljena uslijed djelovanja ZnSO_4 što je rezultiralo povećanom adsorpcijom NO_3^- . Maksimalna količina uklonjenog NO_3^- je bila 64 do 80% za Zn-modificirani aktivni ugljen, a za nemodificirani aktivni ugljen je iznosila 5 do 42%. Maksimalna uklonjena količina je bila oko 16 do 17 mg NO_3^- po g aktivnog ugljena i odnosi se na impregnirani aktivni ugljen (Rezaee i sur., 2008).

Jeftini adsorbensi

Aktivni ugljen je najpoznatiji adsorbens za proces adsorpcije, ali je skup i ne može se koristiti u velikim razmjerima. Stoga je bilo potrebno pronaći nove, jeftinije adsorbense kao zamjene za aktivni ugljen (Bhattacharya and Venkobachar, 1984.; Srivastava i sur., 1987.; Nawar and Doma, 1989; Ali, 2011.).

Izbor materijala za razvoj jeftinih adsorbenata ovisi o mnogo faktora. Materijal bi trebao biti široko dostupan, jeftin i siguran za korištenje. Za dobre adsorpcijske rezultate potrebno je da adsorbens sadrži velike količine ugljika ili kisika. Druge karakteristike uključuju veliki otpor prema abraziji, visoku termalnu stabilnost i male promjere pora što rezultira većom izloženom površinom i sukladno tome većim kapacitetom adsorpcije (Holden 1982.; Bansal i sur., 1988.).

Izbor materijala ovisi o prirodi podrijetla, jesu li anorganski ili organski. Organski materijali sadrže visoke razine ugljika, kao što je otpad voća, ljuska riže, alge, kosa, keratin i dr. Industrijski organski otpad uključuje fertilizirane produkte, a anorganski uključuje blato,

zeolite, glinu, rude. Alternativni izvor sirovine poput košpice masline ili ljuske badema se također koriste (Holden 1982.; Bansal i sur., 1988.).

Upotreba otpada neke industrije za razvoj jeftinih adsorbenasa doprinosi minimiziranju konačnog otpada, oporavku i recikliranju (Patteson, 1989.). Celulozni i lignocelulozni otpad je odavno prepoznat kao dobar sirovinski materijal za pripravu aktivnog ugljena. Perineau i sur. (1982.) su procjenjivali lignoceluloznu komponentu karboniziranog otpada vune za uklanjanje boja iz tekstilnih otpadnih voda. Izvlačenje boja je bilo selektivno i moći će se objasniti ionskim kemisorptivnim interakcijama. Lopez-Gonzalez i sur. (1985.) i Lopez-Gonzalez i sur. (1988.) su proučavali pripravu aktivnog ugljena iz drveta španjolskih maslina dobivenog za vrijeme orezivanja nasada maslina ili rušenja stabala maslina. Tako dobiveni proizvod je bio u stanju apsorbirati značajne količine 4-nitrofenola iz vodene otopine. Tretiranje vode adsorpcijom uz korištenje jeftinih adsorbenasa je zahtjevno područje budući da ima dvostruku dobrobit: pročišćavanje vode i uklanjanje otpada. Različiti proizvodi nastali kao otpadni materijal su konvertirani u jeftine adsorbense i korišteni za tretiranje vode. Stoga, u bliskoj budućnosti postoje veće šanse za primjenu jeftinih adsorbenasa za pročišćavanje vode.

3.EKSPERIMENTALNI DIO

3.1. ZADATAK RADA

Cilj ovoga rada bio je ispitati učinkovitost adsorpcije nitrata iz vode na nemodificiranu i modificiranu ljusku lješnjaka. U tu svrhu provedeno je:

- mljevenje ljuske lješnjaka na laboratorijskom mlinu IKA A11 basic
- modifikacija ljuske lješnjaka kiselinom (0,75 M HCl) (Öztürk i Bektaş, 2004.)
- određivanje završne koncentracije nitrata spektrofotometrijskom metodom nakon različitih vremena adsorpcije (30, 60, 120, 240, 360 i 1440 min), različitih masa (0,1 do 0,6 g adsorbensa).

3.2. MATERIJALI I METODE

3.2.1. Priprava standardnih i modelnih otopina nitrata

1. Nitrati, standardna otopina 1 (1000 mg/L) pripremila se otapanjem $7,2180 \pm 0,0010$ g KNO_3 (Alkaloid Skopje) prethodno osušenog na 105°C oko dva sata, u 750 mL demineralizirane vode u odmjernoj tikvici od 1000 mL te se nadopunilo do oznake. Ovakva otopina sadrži 1000 mg/L nitrata.
2. Nitrati, standardna otopina 2 (100 mg/L) priprema se pipetiranjem 50 mL standardne otopine 1 u odmjernu tikvicu od 500 mL i do oznake nadopuniti demineraliziranom vodom. Ovakvo priređenu otopinu moguće je čuvati u staklenoj boci do mjesec dana. 1 mL standardne otopine odgovara 0,1 mg nitratnog dušika.

Kalibracijska krivulja načinjena je razrjeđivanjem standardne otopine 2 na željene koncentracije.

U ovom istraživanju pripravljena je modelna otopina nitrata koncentracije 50 mg/L.

3.2.2. Adsorbens i priprava modificiranog uzorka adsorbensa

Ljuska lješnjaka samljevena je na laboratorijskom mlinu IKA A11 basic



Slika 6. Laboratorijski mlin IKA A11 basic

Modifikacija ljuske lješnjaka provela se na način da se 10 g lješnjaka aktiviralo s 400 mL 0,75 M HCl-a u trogrloj tikvici od 500 mL. Tikvica se spojila s povratnim Liebigovim hladilom te se reakcijska smjesa refluksirala na 75 °C 4 sata. Nakon aktivacije, sadržaj je odsisan na Büchnerovom lijevku i ispran s oko 1000 mL demineralizirane vode. Nakon toga, adsorbens je stavljen u eksikator na sušenje.

3.2.3. Provedba adsorpcije nitrata na pripremljene adsorbense

Adsorpcija se izvela šaržnim pokusima na način da se u Erlenmeyerove tikvice otpipetiralo po 100 mL modelne otopine nitrata te dodala željena masa adsorbensa. Postupak adsorpcije proveden je u Termostatskoj treslici sa 130 protresanja u minuti pri 25 °C. Nakon provedene adsorpcije, uzorci su profiltrirani pomoću membranskog filtera papira čija je veličina pora 0,45 µm. Utjecaj različitih parametara na učinkovitost uklanjanja nitrata ispitana je kako slijedi.

Adsorpcijski kapacitet primijenjenog adsorbensa izračunava se iz razlike početne i ravnotežne koncentracije nitrata, a prikazuje se jednadžbom:

$$q_e = \frac{(\gamma_0 - \gamma_e) \cdot V}{m_{ad}}$$

gdje su γ_0 i γ_e početna i ravnotežna koncentracija nitrata (mg L^{-1}), V je volumen otopine nitrata u L, a m_{ad} je masa adsorbensa u g.

Učinkovitost uklanjanja nitrata iz modelne otopine na adsorbens izračunava se iz sljedeće jednadžbe:

$$R = \frac{(\gamma_0 - \gamma_e)}{\gamma_0} \cdot 100$$

gdje je R udio uklonjenih nitrata (%), γ_0 i γ_e početna i ravnotežna koncentracija nitrata (mg L^{-1}).

3.2.3.1. Utjecaj masene koncentracije adsorbensa na učinkovitost uklanjanje nitrata iz vode

Utjecaj mase adsorbensa ispitan je na 25 °C u tresilici s različitim masama adsorbensa (0,1 – 0,6 g) sa 100 mL otopine nitrata ($c_0 = 50 \text{ mg/L}$) kroz 24 h.

3.2.3.2. Utjecaj vremena kontakta na adsorpciju nitrata

U svrhu ispitivanja utjecaja vremena na uklanjanje nitrata, korišteno je 0,3 g adsorbensa i 100 mL otopine nitrata početne koncentracije 50 mg/L na 25 °C kroz 30, 60, 120, 240, 360 i 1440 min.

3.2.4. Određivanje koncentracije nitrata u uzorcima vode metodom HRN ISO 7890-1

Metoda je primjenjiva za direktno određivanje nitrata u neobrađenoj vodi i u vodi za piće do koncentracije od 25 mg N/L u maksimalnom volumenu od 5 mL uzorka. Više koncentracije mogu se odrediti razrjeđivanjem uzorka vode. Granica detekcije jest 0,06 mg N/L.

Princip metode je reakcija nitrata s 2,6-dimetilfenolom uz prisutnost sumporne i fosforne kiseline i stvaranje 4-nitro-2,6-dimetilfenola. Reakcija se odvija u roku 5 minuta. Apsorbancija nastalog spoja mjeri se u UV dijelu spektra na 324 nm.

Potrebne kemikalije:

- 2,6-dimetilfenol

Otopi se 1,2 g 2,6-dimetilfenola ($(\text{CH}_3)_2\text{C}_6\text{H}_3\text{OH}$) u 1000 mL ledene octene kiseline (CH_3COOH , $\rho = 1.05 \text{ g/mL}$). Otopina je stabilna 1 tjedan.

- Mix kiselina

Oprezno pomiješati 500 mL sumporne kiseline (H_2SO_4 , $\rho=1,84 \text{ g/mL}$) s 500 mL orto-fosforne kiseline (H_3PO_4 , $\rho=1,69 \text{ g/mL}$). Ova otopina je stabilna.

Metoda rada:

Otpipetirati u tikvicu 15 mL mix kiseline i 2 mL uzorka (ili priređenog razrjeđenja), 2 mL 2,6-dimetilfenolne otopine i dobro promiješati. Nakon 30 minuta mjeri se apsorbancija na 324 nm u kivetama od 10 mm.

4. REZULTATI

4.1. UTJECAJ VREMENA NA ADSORPCIJU NITRATA

Utjecaj vremena na učinak adsorpcije nitrata iz modelnih otopina pomoću ljuski lješnjaka i modificiranih ljuski lješnjaka, ispitan je postupkom opisanim u poglavlju 3.2.3., a učinak adsorpcije rezultati prikazani su tablicama 1 – 2.

Tablica 1 Adsorpcija nitrata iz modelnih otopina na nemodificiranu ljusku lješnjaka ovisno o temperaturi i vremenu adsorpcije ($\gamma_0 = 54,6$ mg/L, $m_{ad} = 0,3$ g, $V_{uz} = 100$ mL, pH = 5,6, rpm = 130/min)

$T/(^{\circ}\text{C})$	$t/(\text{min})$	$\gamma_e/(\text{mg/L})$	$R/(\%)$	γ_e/γ_0	$q_e/(\text{mg/g})$
25	30	45,44	16,75	0,83	3,05
	60	51,02	6,52	0,93	1,19
	120	54,30	0,51	0,99	0,09
	240	51,51	5,39	0,95	0,98
	360	48,55	11,28	0,89	2,06
	1440	54,09	1,15	0,99	0,21

Tablica 2 Adsorpcija nitrata iz modelnih otopina na modificiranu ljusku lješnjaka ovisno o temperaturi i vremenu adsorpcije ($\gamma_0 = 59,7$ mg/L, $m_{ad} = 0,3$ g, $V_{uz} = 100$ mL, pH = 5,6, rpm = 130/min)

$T/(^{\circ}\text{C})$	$t/(\text{min})$	$\gamma_e/(\text{mg/L})$	$R/(\%)$	γ_e/γ_0	$q_e/(\text{mg/g})$
25	30	53,26	10,87	0,89	2,16
	60	56,26	5,84	0,94	1,16
	120	55,49	7,13	0,93	1,42
	240	50,39	7,44	0,93	1,35
	360	49,26	2,70	0,97	0,46
	1440	54,23	0,89	0,99	0,16

4.2. UTJECAJ ADSORBENSA NA ADSORPCJU NITRATA

U ovom dijelu rada opisan je utjecaj mase i vrste adsorbensa na učinak uklanjanja nitrata iz modelnih otopina. Rezultati su prikazani tablicama 3 – 4.

Tablica 3 Adsorpcija nitrata iz modelnih otopina na modificiranu ljusku lješnjaka ovisno o temperaturi i masenoj koncentraciji adsorbensa ($\gamma_0 = 54,4$ mg/L, $t = 120$ min, $V_{uz} = 100$ mL, pH = 5,6, rpm = 130/min)

$T/(^{\circ}\text{C})$	$\gamma_{ad}/(\text{g/L})$	$\gamma_e/(\text{mg/L})$	$R/(\%)$	γ_e/γ_0	$q_e/(\text{mg/g})$
25	1	50,81	6,91	0,93	3,77
	2	51,44	5,76	0,94	1,57
	3	54,30	0,51	0,99	0,09
	4	51,58	5,50	0,95	0,75
	5	54,44	0,26	1,00	0,03
	6	53,05	2,81	0,97	0,26

Tablica 4 Adsorpcija nitrata iz modelnih otopina na modificiranu ljusku lješnjaka ovisno o temperaturi i masenoj koncentraciji adsorbensa ($\gamma_0 = 59,7$ mg/L, $t = 120$ min, $V_{uz} = 100$ mL, pH = 5,6, rpm = 130/min)

$T/(^{\circ}\text{C})$	$\gamma_{ad}/(\text{g/L})$	$\gamma_e/(\text{mg/L})$	$R/(\%)$	γ_e/γ_0	$q_e/(\text{mg/g})$
25	1	58,49	2,10	0,98	1,26
	2	55,42	7,24	0,93	2,16
	3	55,49	7,13	0,93	1,42
	4	54,93	8,06	0,92	1,20
	5	56,75	5,02	0,95	0,60

	6	50,12	16,12	0,84	1,61
--	---	-------	-------	------	------

5. RASPRAVA

5.2. UTJECAJ VREMENA KONTAKTA NA ADSORPCIJU NITRATA

Rezultati ispitivanja utjecaja kontaktnog vremena između adsorbensa i adsorbanta na učinak uklanjanja nitrata iz modelnih otopina prikazani su **Tablicama 1 – 2**. Adsorpcija je provedena na 25 °C pri konstantim ostalim eksperimentalnim uvjetima adsorbensa ($\gamma_0 = 54,4$ mg/L, $V_{uz} = 100$ mL, pH = 5,6, rpm = 130/min) tijekom 30, 60, 120, 240, 360 i 1440 minuta. Dobiveni rezultati prikazani su kao učinak uklanjanja (R), omjer ravnotežne i početne masene koncentracije nitrata (γ_e/γ_0) te količine nitrata koja je vezana na 0,3 g primijenjenog adsorbensa (q_e).

- *Nemodificirana ljuska lješnjaka*

Promatrajući dobivene rezultate vrijednosti, može se uočiti kako se adsorpcija nitrata na navedeni adsorbens postupno smanjuje pri čemu je intenzitet vezanja u prvih 15 minuta bio najviši i iznosi 16,75% (**Tablica 1**). U vremenskim intervalima od 60 do 240 min maksimalno je uklonjeno 6,52%, odnosno 5,39% nitrata. Nakon 360 minuta, uklonjeno je oko 11,28% nitrata iz modelne otopine. Međutim, tijekom maksimalno provedenog vremena adsorpcije od 1440 minuta uklonjeno je tek 1,15% nitrata čime se može uočiti značajan pad učinkovitosti. Na temelju dobivenih podataka, može se zaključiti da se ravnotežno stanje postiže u početnoj fazi adsorpcije, obzirom da nakon toga učinkovitost opada.

- *Modificirana ljuska lješnjaka*

Kod ovog adsorbensa, također je uočen pad intenziteta vezanja nitrata s porastom vremena. U prvih 15 minuta adsorpcije uklonjeno je maksimalno 10,87% nitrata (**Tablica 2**). Ova vrijednost je ujedno i niža u odnosu na nemodificiranu ljusku lješnjaka. Nakon 120 minuta uklonjeno je 7,13%, a nakon 240 minuta 7,44% nitrata. Maksimalno vrijeme adsorpcije od 1440 minuta i ovdje je pokazalo vrlo nisku učinkovitost od svega 0,89% uklonjenih nitrata.

Iz navedenih rezultata može se zaključiti da su i nemodificirana ljuska lješnjaka i njen modificirani oblik pokazali slične rezultate s tim da je veću učinkovitost ipak postignut s nemodificiranim ljuskama lješnjaka.

5.3. UTJECAJ MASE ADSORBENSA NA UČINKOVITOST UKLANJANJA NITRATA IZ VODE

Utjecaj masene koncentracije adsorbensa ispitan je na 25 °C pri masenim koncentracijama adsorbensa od 1, 2, 3, 4, 5 i 6 g/L, a eksperimentalni uvjeti su održavani konstantnim ($\gamma_0 = 59,7$ mg/L, $t = 120$ min, $V_{uz} = 100$ mL, pH = 5,6, rpm = 130/min). Dobiveni rezultati prikazani su **Tablicama 3 – 4** kao učinak uklanjanja (R), omjer ravnotežne i početne masene koncentracije nitrata (γ_e/γ_0) te količine nitrata koja je vezana na 0,6 g primijenjenog adsorbensa (q_e).

- *Nemodificirana ljuska lješnjaka*

Rezultati ispitivanja adsorpcijskih svojstava nemodificirane ljuske lješnjaka u ovisnosti o njenoj koncentraciji prikazani su u **Tablici 3**. Povećanjem masene koncentracije adsorbensa od 1 g/L do 6 g/L uklonjeno je od 6,91% do 2,81% nitrata. Količina uklonjenih nitrata nije proporcionalna povećanju koncentracije adsorbensa, nego je najveći učinak uklanjanja nitrata iz modelne otopine postignut pri manjim koncentracijama adsorbensa, pri čemu svako daljnje povećanje koncentracije adsorbensa negativno djeluje na razliku povećanja učinka adsorpcije koje postaje sve manje.

- *Modificirana ljuska lješnjaka*

U odnosu na prethodni adsorbens, kod modificirane ljuske lješnjaka količina adsorbiranih nitrata povećava se povećanjem masene koncentracije adsorbensa. Povećanjem masene koncentracije od 1 g/L do 6 g/L uklonjeno je oko 2,10% do 16,12 % nitrata, odnosno može se adsorbirati od 1,26 do 1,61 mg/g nitrata.

6. ZAKLJUČCI

Industrijske otpadne vode, koje se svakodnevno otpuštaju u okoliš u nekontroliranim količinama, sadrže širok spektar raznih kemikalija koje dospijevaju u površinske i podzemne vode. Velik broj tih kemikalija ima kancerogena svojstva i može uzrokovati različita oboljenja kod ljudi i životinja. Danas se intenzivno radi na razvoju bioloških i kemijskih metoda pomoću kojih bi se mogao riješiti ovaj problem. Metode poput koagulacije, oksidacije, filtracije ili ionske zamjene često se koriste za pročišćavanje otpadnih voda. Međutim, zbog kontinuiranog rasta količine i raznolikosti kemikalija koje se svakodnevno otpuštaju u rijeke, jezera i podzemne vode, ove metode postaju nedjelotvorne. Stoga je potrebno razviti nove, učinkovite metode. Upravo metoda adsorpcije aktivnim ugljenom je jedna od boljih metoda za uklanjanje štetnih organskih i anorganskih tvari iz otpadnih voda.

Rezultati istraživanja utjecaja vremena na adsorpciju nitrata pokazali su kako je navedenim adsorbensima moguće uklanjanje nitrata. Udio uklonjenih nitrata i kapacitet najviši je kod nemodificiranih ljuski lješnjaka i iznosi 16,75%, odnosno 3,5 mg/g.

Rezultati istraživanja koncentracije adsorbensa na učinak adsorpcije nitrata pokazali su kako je najbolji adsorpcijski učinak ostvaren primjenom modificiranih ljuski lješnjaka te on raste s porastom masene koncentracije adsorbensa. Tako je pri masenoj koncentraciji adsorbensa od 6 g/L uklonjeno oko 16,12%, dok kapacitet iznosi 1,61 mg/g.

Tretiranje vode adsorpcijom uz korištenje jeftinih adsorbenata je zahtjevno područje budući da ima dvostruku učinkovitost - pročišćavanje vode i uklanjanje. Različiti proizvodi nastali kao otpadni materijal su konvertirani u jeftine adsorbente i korišteni za tretiranje vode. Stoga u bliskoj budućnosti postoje veće šanse za primjenu jeftinih adsorbenata za pročišćavanje vode. Osim toga, univerzalnost i jeftinost adsorpcijske tehnologije predstavljaju dodatni razlog za povećano korištenje jeftinih adsorbenata u budućnosti.

7. LITERATURA

- Aksu Z: Application of biosorption for the removal of organic pollutants, a review. *Process Biochemistry*, 40:997-1026, 2005.
- Ali I: The quest for active carbon adsorbent substitutes, inexpensive adsorbents for toxic metal ions removal from wastewater. *Separation and Purification Technology*, 39:95-171, 2011.
- Australian State of the Environment Committee (ASEC): Australian State of the Environment, *Independent Report to the Commonwealth Minister for the Environment and Heritage*, CSIRO. Publishing on behalf of the Department of the Environment and Heritage, Canberra, 2001.
- Bandosz TJ: *Activated carbon surfaces in environmental remediation*. 7th Edition, Academic Press, Elsevier Ltd, Oxford, UK, 2006.
- Bansal RC, Goyal M: *Activated carbon adsorption*. Taylor and Francis Group LCC, London, UK, 2005.
- Bansal RP, Donnet JP, Stoeckli F: *Active Carbon*. Marcel Dekker, New York, 1988.
- Beeson S, Cook MC: Nitrate in groundwater: a water company perspective. *Quarterly Journal of Engineering Geology and Hidrogeology*, 37 (4):261–270, 2004.
- Bhattacharya AK, Venkobachar C: Removal of cadmium(II) by low cost adsorbent. *Journal of Environmental Engineering (ASCE)*, 110:110-116, 1984.
- Bhatnagar A, Sillanpää M: A review of emerging adsorbents for nitrate removal from water. *Chemical Engineering Journal*, 168:493-504, 2011.
- Burden RJ: Nitrate contamination in New Zealand aquifers: a review. *New Zealand Journal of Forestry Science*, 25 (3):205–220, 1982.
- Camargo JA, Alonso Á: Ecological and toxicological effects of inorganic nitrogen pollution in aquatic ecosystems: a global assessment. *A Journal of Environmental Science, Risk & Health*, 32:831-849, 2006.
- Comly HH: Cyanosis in infants caused by nitrates in well-water. *The Journal of the American Medical Association*, 29:112-116, 1945.
- DeSilva FJ: *Essentials of ion exchange*. Water Quality Association, 1999.
<http://www.resintech.com/pdf/EssentialofIonExchange-1.pdf>
- EC, European Commission: Direktiva Vijeća od 3. studenoga 1998. o kvaliteti vode namijenjene za ljudsku potrošnju 98/83/EC izmijenjena prema propisima 1882/2003 i 569/2009.

- EC, European Commission: Direktiva Vijeća od 12. prosinca 1991. o zaštiti voda od onečišćenja uzrokovanog nitratima iz poljoprivrednih izvora 91/676/EEC. Službeni list Europske unije 15/Sv. 6, 1991.
- European Environment Agency (EEA): *Groundwater Quality and Quantity in Europe*. Environmental Assessment Report No. 3. European Environment Agency, Copenhagen, 2000.
- Faust SD, Aly OM: *Chemistry of Water Treatment, 2nd Edition*. Lewis Publishers, Washington D.C., str. 127, 136-140, 217-218, 1999.
- Filipović V, Petošić D, Nakić Z, Bubalo M: Prisutnost nitrata u podzemnim vodama: izvori i procesi. *Hrvatske vode, Časopis za vodno gospodarstvo*, 84: 119-128, 2013.
- Hinkle SR, Böhlke JK, Duff JH, Morgan DS, Weick RJ: Aquifer-scale controls on the distribution of nitrate and ammonium in ground water near La Pine, Oregon, USA. *Journal of Hydrology*. 333 (2-4):486-503, 2007.
- Holden MJ: Manufacture and uses of activated carbon. *Effluent and water treatment journal* 22:27-35, 1982.
- Howarth RW, Marino R: Nitrogen as the limiting nutrient for eutrofication in coastal marine ecosystems: evolving views over three decades. *Limnology and Oceanography Journal*, 51:364-376, 2006.
- Hörling H, Chapman D: Nitrates and Nitrites in Drinking Water. *World Health Organization Drinking Water Series*. IWA Publishing, London, 2004.
- James C, Fisher J, Russell V, Collings S, Moss BR: Nitrate availability and hydrophyte species richness in shallow lakes. *Freshwater Biology*, 50 (6):1049-1063, 2005.
- Jia YF, Xiao B, Thomas KM: Adsorption of metal ions on nitrogen surface functional groups in activated carbons. *Langmuir*, 18:470-478, 2002.
- Lopez-Gonzalez J de D, Valenzuela-Calahorra C, Navarette-Guijosa A, Gomez-Serrano V: Preparation of active carbons from olive wood. *Advances in Science and Technology Research Journal*, 2:253-262, 1985.
- Lopez-Gonzalez J de D, Valenzuela-Calahorra C, Navarette-Guijosa A, Gomez-Serrano V: Adsorption of *p*-nitrophenol by active carbons prepared from olive wood. *Anales de Quimica B* 84:47-51, 1988.
- Mengel K, Hutsch B, Kane Y: Nitrogen fertilizer application rates on cereal crop according to available mineral and organic soil nitrogen. *European Journal of Agronomy*, 24:343 – 348, 2006.

- Mesić M, Bašić F, Grgić Z, Igrc-Barčić J, Kisić I, Petošić D, Posavi M, Romić D, Šimunić I: Procjena stanja, uzorka i veličine pritiska poljoprivrede na vodne resurse i more na području Republike Hrvatske. *Studija*, 2002.
- Mesić M, Bašić F, Kisić I, Butorac A, Gašpar I: Influence of mineral nitrogen fertilization on corn grain yield and nitrogen leaching. *Cereal Research Communications*, 35, 2:773-776, 2007.
- Ministarstvo zdravlja: *Pravilnik o parametrima sukladnosti i metodama analize vode za ljudsku potrošnju*. Narodne novine 56/13, 2013.
- Nakić Z, Bačani A, Vlahović T: Antropogeni utjecaj na podzemne vode crpilišta Strmec (Zagreb, Hrvatska). *Rudarsko-geološko-naftni zbornik*, 25-38. Rudarsko-geološko-naftni fakultet Sveučilišta u Zagrebu, 2001.
- Nawar SS, Doma HS: Removal of dyes from effluents using low-cost agricultural by-products. *Science of the Total Environment*, 79:271-279, 1989.
- Öztürk N, Bektaş TE: Nitrate removal from aqueous solution by adsorption onto various materials. *Journal of Hazardous Materials*, B112:155-162, 2004.
- Patteson JW: Industrial wastes reduction. *Environmental Science and Technology (ACS Publications)*, 23:1032-1038, 1989.
- Pauwels H, Lachassagne P, Bordenave P, Foucher JC, Martelat A: Temporal variability of nitrate concentration in a schist aquifer and transfer to surface waters. *Applied Geochemistry*, 583-596, 2000.
- Perineau F, Molinier J, Gaset A: Adsorption of ionic dyes on charred plant material. *Journal of Chemical Technology and Biotechnology*, 32:749-758, 1982.
- Rezaee A, Godini H, Dehestani S, Khavanin A: Application of impregnated almond shell activated carbon by zinc and zinc sulfate for nitrate removal from water. *Journal of Environmental Health Science & Engineering*, 125-130, 2008.
- Roy S, Speed C, Bennie J, Swift R, Wallace P: Identifying the significant factors that influence temporal and spatial trends in nitrate concentrations in the Dorset and Hampshire Basin Chalk aquifer of Southern England. *Quarterly Journal of Engineering Geology and Hydrogeology*, 40:377-392, 2007.
- Rozemeijer JC, Broers HP, Van Geer FC, Bierkens MFP: Weather-induced temporal variations in nitrate concentrations in shallow groundwater. *Journal of Hydrology*, 378:1-2, 119-127, 2009.

- Senthil Kumar, Ramalingam S, Senthamarai C, Niranjanaa M, Vijayalakshmi P, Sivanesan S: Adsorption of dye from aqueous solution by cashew nutshell: studies on equilibrium isotherm, kinetics and thermodynamics of interactions. *The International Journal on the Science and Technology of Desalting and Water Purification*, 261:52-60, 2010.
- Shafeeyan MS, Daud WMAW, Houshmand A, Shamiri A: A review on surface modification on activated for carbon dioxide adsorption. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 89:143-151, 2010.
- Spalding RF, Exner ME: Occurrence of nitrate in groundwater: a review. *Journal of Environmental Quality*, 22:392–402, 1993
- Srivastava SK, Pant N, Pal N: Studies on the efficiency of a local fertilizer waste as a low cost adsorbent. *A Journal of the International Water Association (IWA), Water Research*, 21:1389-1394, 1987.
- Stevenson FJ: Origin and Distribution of Nitrogen in Soil. *Nitrogen in Agricultural Soils*, 1-42. American Society of Agronomy, Madison, 1982.
- Tkalčec B, Petreski A: *Anorganska kemija, udžbenik za 3. razred gimnazije*. Školska knjiga, Zagreb, 2006.
- Tricker AR: N-nitroso compounds and man: sources of exposure, endogenous formation and occurrence in body fluids. *European Journal of Cancer Prevention*, 6:226-268, 1997.
- Wakida FT, Lerner DN: Non-agricultural sources of groundwater nitrate: a review and case study. *A Journal of the International Water Association (IWA), Water Research*, 39 (1):3–16, 2005.
- Wolfe AH, Patz JA: Reactive nitrogen and human health: acute and long-term implications. *A Journal of the Human Environment, Ambio*, 31 (2):120-125, 2002.
- World Health Organization (WHO): *Toxic Cyanobacteria in Water: A Guide to their Public Health Consequences, Monitoring and Management*. E & FN Spon, London, 1999.
- Zhang M, Zhao Q, Ye Z: Organic pollutants removal from 2,4,6-trinitrotoluene (TNT) red water using low cost activated coke. *Journal of Environmental Sciences*, 23 (12): 1962-1969, 2011.