

# Uklanjanje arsena iz vode adsorpcijom na modificiranu ljusku bundeve

---

Furdi, Monika

Master's thesis / Diplomski rad

2020

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:109:691563>

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

Download date / Datum preuzimanja: **2025-02-02**

REPOZITORIJ

PTF OS

PREHRAMBENO-TEHNOLOŠKI FAKULTET OSIJEK

dabar  
DIGITALNI AKADEMSKI ARHIVI I REPOZITORIJ

Repository / Repozitorij:

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



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

**Monika Furdi**

**UKLANJANJE ARSENA IZ VODE ADSORPCIJOM NA MODIFICIRANU  
LJUSKU BUNDEVE**

DIPLOMSKI RAD

Osijek, rujan, 2020.

## TEMELJNA DOKUMENTACIJSKA KARTICA

DIPLOMSKI RAD

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

### Diplomski sveučilišni studij Prehrambeno inženjerstvo

**Znanstvenopodručje:** Biotehničke znanosti

**Znanstveno polje:** Prehrambena tehnologija

**Nastavni predmet:** Tehnologija vode i obrada otpadnih voda

**Tema rada** je prihvaćena na VIII. redovitoj sjednici Fakultetskog vijeća Prehrambeno-tehnološkog fakulteta Osijek u akademskoj godini 2019./2020. održanoj 25.6.2020.

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

**Pomoć pri izradi:** Ana Tutić, mag.ing.proc.

### Uklanjanje arsena iz vode adsorpcijom na modificiranu ljusku bundeve

*Monika Furdi, 0113141473*

**Sažetak:** Pojava toksičnog arsena u vodi za piće značajan je svjetski problem, a dugotrajna konzumacija vode za piće s povećanom koncentracijom arsena manifestira se povećanom koncentracijom arsena u kosi, noktima i krvi. Istraživanja su pokazala da dugotrajna izloženost arsenu može biti povezana s povećanim rizikom od raka kože, pluća, bubrega, a dolazi i do promjena na koži. U ovom radu ispitana je mogućnost uklanjanja arsena adsorpcijom na modificiranu ljusku bundeve. Ljuska bundeve je modificirana kako bi se obogatila funkcionalnim skupinama te omogućilo učinkovitije vezanje iona arsena. Učinkovitost uklanjanja arsena ispitana je u ovisnosti o početnoj koncentraciji arsena, mase adsorbensa, vremenu adsorpcije i pH – vrijednosti. Također je i ispitano uklanjanje arsena iz vode u koloni. Rezultati istraživanja pokazali su da se najveće količine arsena uklanjaju pri nižem pH, dužem vremenu kontakta i većoj masi adsorbenta .

**Ključne riječi:** Arsen, adsorpcija, ljuska bundeve

**Rad sadrži:** 38 stranica  
7 slika  
8 tablica  
23 literaturnih referenci

**Jezik izvornika:** Hrvatski

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

- |   |               |
|---|---------------|
| 1. izv. prof. dr. sc. Natalija Velić      | predsjednik   |
| 2. izv. prof. dr. sc. Mirna Habuda-Stanić | član-mentor   |
| 3. doc. dr. sc. Valentina Bušić           | član          |
| 4. prof. dr. sc. Lidija Jakobek Barron    | zamjena člana |

**Datum obrane:** 29. rujna 2020.

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

### Graduate program Food Engineering

**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. VIII. held on 25.6.2020.

**Mentor:** *Mirna Habuda-Stanić associate prof.*

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

### **Arsenic removal from water by adsorption on modified pumpkin husks**

*Monika Furdi, 0113141473*

**Summary:** The occurrence of toxic arsenic in drinking water is a significant global problem and long – term consumption of drinking water with increased concentration of arsenic is manifested by increased arsenic in hair, nails and blood. Researches has shown that long-term exposure to arsenic may be associated with an increased risk of skin, lung or kidney cancer as well as skin changes. In this paper, the possibility of arsenic removal by adsorption on a modified pumpkin husks were investigated. The pumpkin husks were modified to enrich the material with functional groups and to facilitate the binding of arsenic ions. The arsenic removal efficiency was examined as a function of the initial arsenic concentration, adsorbent mass, adsorption time and pH value. The removal of arsenic from the water in the column was also examined. The results of this study showed that the largest amounts of arsenic are removed at lower pH, longer contact time and with higher dosage of the adsorbent.

**Key words:** arsenic, adsorption, pumpkin husks

**Thesis contains:** 38 pages  
7 figures  
8 tables  
23 references

**Original in:** Croatian

### Defense committee:

- |  |              |
|--|--------------|
| 1. <i>Natalija Velić</i> , PhD, prof.        | chair person |
| 2. <i>Mirna Habuda-Stanić</i> , PhD, prof.   | supervisor   |
| 3. <i>Valentina Bušić</i> , PhD.             | member       |
| 4. <i>Lidija Jakobek Barron</i> , PhD, prof. | stand-in     |

**Defense date:** 29 September 2020

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

*Ovim putem htjela bih se zahvaliti svojoj cijenjenoj mentorici izv. prof. dr. sc. Mirni Habudi-Stanić, na pomoći i velikoj podršci prilikom izrade diplomskog rada. Dala mi je priliku da se jedan dio mojih snova ostvari, ali nažalost splet okolnosti se drugačije razvio. Bit će vremena da neostvareni snovi postaju stvarnost.*

*Veliko hvala i asistentici mag. ing. proc. Ani Tutić koja mi je izišla u susret i puno pomogla tijekom izrade eksperimentalnog dijela diplomskog rada u laboratoriju.*

*Od srca zahvaljujem svim mojim prijateljima i mojim najbližima, koji su bili uz mene ovih 5 godina mog studiranja, hvala vam na svemu, što ste bili uz mene u najljepšim i najtežim trenucima.*

*Neizmjeno hvala mojim roditeljima na podršci i razumijevanju, bez vas bi ovaj put bio mnogo teži.*

*Jedno veliko hvala htjela bi uputiti i svom djedu. Hvala ti, djede, što si me ovih 5 godina bodrio i svakodnevno motivirao da postanem ono što danas postajem, živio si za taj dan i evo došao je.*

*Na samom kraju zahvaljujem svojoj najvećoj podršci mojem Petru. Hvala ti za sve! Uvijek si bio uz mene i nisi mi dozvolio da posustanem ni u jednom trenutku.*

## Sadržaj

<b>1. UVOD</b> .....	<b>1</b>
<b>2. TEORIJSKI DIO</b> .....	<b>3</b>
<b>2.1. ARSEN</b> .....	<b>4</b>
2.1.1. Arsen i pojava arsena u okolišu .....	4
2.1.2. Arsen u vodi.....	5
2.1.3. Toksičnost arsena .....	6
<b>2.2. METODE UKLANJANJA ARSENA IZ VODE ZA PIĆE</b> .....	<b>8</b>
2.2.1. Ionska izmjena.....	8
2.2.2. Membranske metode .....	9
2.2.3. Koagulacija s flokulacijom .....	10
2.2.4. Adsorpcija .....	11
2.2.4.1 Adsorpcijski materijali .....	12
2.2.5. Ljuska bundeve kao adsorbens.....	13
<b>3. EKSPERIMENTALNI DIO</b> .....	<b>15</b>
<b>3.1. ZADATAK</b> .....	<b>16</b>
<b>3.2. MATERIJAL I METODE</b> .....	<b>16</b>
3.2.1. Instrumenti.....	16
3.2.2. Priprava standardne otopine.....	17
3.2.3. Modifikacija ljuske bundeve.....	17
3.2.4. Provedba adsorpcije arsena na nemodificirani i modificirani uzorak ljuske bundeve .....	19
3.2.4.1 Utjecaj pH vrijednosti na učinkovitost adsorpcije arsena na nemodificiranu ljusku bundeve .....	20
3.2.4.2 Utjecaj pH vrijednosti na učinkovitost adsorpcije na modificiranu ljusku bundeve .....	20
3.2.4.3 Utjecaj mase adsorbensa na učinkovitost adsorpcije arsena .....	20
3.2.4.4 Utjecaj početne koncentracije arsena u modelnoj otopini na učinkovitost adsorpcije arsena.....	21
3.2.4.5 Utjecaj vremena na učinkovitost adsorpcije arsena .....	21
3.2.5. Analitičke metode.....	21
3.2.5.1 Anodna stripping voltometrija.....	21
3.2.5.2 Mjerenje pH vrijednosti.....	22
3.2.5.3 Ispitivanje adsorpcije arsena u koloni .....	23
<b>4. REZULTATI</b> .....	<b>25</b>
<b>4.1. ADSORPCIJA ARSEN(V) IONA NA NEMODIFICIRANU LJUSKU BUNDEVE</b> .....	<b>26</b>
<b>4.2. ADSORPCIJA ARSEN(V) IONA NA MODIFICIRANU LJUSKU BUNDEVE</b> .....	<b>26</b>
<b>4.3. ISPITIVANJE ADSORPCIJE ARSEN(V) IONA U KOLONI</b> .....	<b>28</b>
<b>5. RASPRAVA</b> .....	<b>29</b>
<b>5.1. UTJECAJ PH VRIJEDNOSTI NA UČINAK ADSORPCIJE ARSEN(V) IONA NA NEMODIFICIRANU LJUSKU BUNDEVE</b> .....	<b>30</b>
<b>5.2. UTJECAJ PH VRIJEDNOSTI NA UČINAK ADSORPCIJE ARSEN(V) IONA NA MODIFICIRANU LJUSKU BUNDEVE</b> .....	<b>30</b>
<b>5.3. UTJECAJ MASE ADSORBENSA NA UČINAK ADSORPCIJE ARSEN(V) IONA</b> .....	<b>30</b>
<b>5.4. UTJECAJ POČETNE KONCENTRACIJE ARSENA NA UČINAK ADSORPCIJE ARSEN(V) IONA NA MODIFICIRANU LJUSKU BUNDEVE</b>	

5.5.	UTJECAJ VREMENA ADSORPCIJE ARSEN(V) IONA NA MODIFICIRANU LJUSKU BUNDEVE .....	31
5.6.	ADSORPCIJA ARSEN(V) IONA KOLONI .....	31
6.	ZAKLJUČCI .....	33
7.	LITERATURA .....	35

## Popis oznaka, kratica i simbola

MF Mikrofiltracija

NF Nanofiltracija

UF Ultrafiltracija

RO Reverzna osmoza

EFSA Europska agencija za sigurnost hrane

EU Europska unija

WHO World Health Organization, Svjetska zdravstvena organizacija



## **1. Uvod**

Voda je izvor života, zauzima čak 80 % površine Zemlje, a ljudsko tijelo može sadržavati i do 90 % vode. Život je nastao i održava se pomoću vode. Istraživanja pokazuju da je samo 1 % vode na Zemlji kakvoće vode za piće, odnosno nema štetan učinak na čovjeka (AWWA, 1999). Nažalost, u posljednje vrijeme sve je više neželjenih štetnih tvari u podzemnim i površinskim vodama koje imaju negativan utjecaj na ljudsko zdravlje. Jedna od štetnih tvari je i arsen, od davnina poznat po štetnom djelovanju, no proučavanje arsena i njegovog utjecaja na zdravlje čovjeka započinje tek posljednjih desetljeća. U ljudski organizam arsen dospjeva konzumiranjem hrane ili vode za piće gdje je prisutan u neorganskim oblicima. Smatra se da voda za piće u kojoj je koncentracija arsena veća od 10 µg/L predstavlja opasnost za čovjeka (AWWA, 1999). Toksičnost arsena može biti akutna i kronična. Kronično trovanje arsenom može prouzročiti hiperkeratozu, pigmentaciju kože, karcinom bubrega, jetre, pluća, mjehura ili kože dok akutno trovanje može uzrokovati zatajenje jetre i bubrega kao i gastrointestinalne te kardiovaskularne poremećaje (Sedak i sur., 2018). Kontaminacija vodnih resursa posljedica je ljudskih aktivnosti kao što su rudarstvo ili upotreba pesticida. Zbog visokog rizika izloženosti arsenu i postizanja određenog standarda kvalitete vode za piće, potrebni su odgovarajući postupci obrade. Arsen se iz vode može ukloniti koagulacijom s flokulacijom, metodom adsorpcije sa širokim spektrom mineralnih i organskih adsorbensa, membranskim metodama ili ionskom izmjenom (Mohan i sur., 2007).

Novi trendovi u tehnologiji vode usmjereni su k primjeni zelenih tehnologija te je potražnja za alternativnim, ekološki prihvatljivim adsorbensima sve veća.

U ovom diplomskom radu istražena je mogućnost uklanjanja aniona arsena (V) primjenom nemodificirane i modificirane ljuške bundeve, nusprodukta prehrambene industrije. Ispitana je mogućnost adsorpcije arsena na modificiranu ljušku bundeve u ovisnosti o početnoj koncentraciji arsena (10, 30, 50, 100, 300, 500 i 1000 µg/L), pH otopine (4,5; 5,5; 6,5; 7,5; 8,5 i 9,5), masi adsorbensa (0,10; 0,25; 0,50; 0,75 g) i vremenu adsorpcije (15, 30, 60, 120, 240, 360 i 1440 min). Također je učinkovitost uklanjanja arsena ispitana i adsorpcijom arsena u koloni.

## **2. Teorijski dio**

## 2.1. ARSEN

Arsen (lat. *arsenium*) je kemijski element koji se u periodnom sustavu nalazi u 5. (dušikovoj) skupini zajedno s dušikom, fosforom, antimonom i bizmutom. Atomskim broj arsena je 33, a relativna atomska masa 74,19. Prirodni je sastojak tla, stijena i biljaka i stoga prirodno rasprostranjen u atmosferi, zemlji, tlu, stijenama, vodama i živim organizmima (Habuda-Stanić, 2011). Među elementima u Zemljinoj kori arsen se nalazi na 20. mjestu. Ovisno o vrsti stijena, koncentracija arsena kreće se u rasponu od 0,1 do nekoliko stotina mg/kg. Arsen je esencijalni element za pojedine mikroorganizme koji koriste arsen za proizvodnju energije, dok za većinu bioloških sustava uloga arsena nije u potpunosti razjašnjena. U današnje vrijeme pojava arsena u okolišu često je antropogenog porijekla. Najznačajniji antropogeni izvori arsena u okolišu su pigmenti i boje na bazi arsena, sredstva protiv nametnika na ovcama, antifungalna sredstva za zaštitu drveta i u proizvodnji legura, proizvodi na bazi arsena u farmaceutskoj industriji i industriji stakla, sredstva za obradu kože, otrovi za nametnike na bazi arsena te, u manjoj mjeri, agrokemikalije na bazi arsena (Vojnović i sur., 2013).

### 2.1.1. Arsen i pojava arsena u okolišu

Arsen je široko rasprostranjen u Zemljinoj kori, a u prirodi se najčešće nalazi u obliku najznačajnijih rudnih minerala i to kao realgar ( $As_4S_4$ ), orpiment ( $As_2S_3$ ) i arsenopirit ( $FeAsS$ ). Vrlo rijetko se čisti arsen može naći u prirodi. U malim količinama se pojavljuje kao mikrokristalična masa u Njemačkoj, Italiji, Sibiru, Francuskoj, SAD-u i Rumunjskoj (Oreščanin i sur., 2010). Arsen se u prirodi pojavljuje uslijed raznih procesa otapanja te vulkanskih i bioloških aktivnosti. Visoke razine arsena u zraku najčešće se mogu naći u okolišu i radnoj sredini spalionica otpada i elektrana na ugljen. Značajne količine arsena u tlu mogu se naći u blizini rudnih ležišta arsena, uz odlagalište otpada, u blizini rudarskih područja i u tlima opterećenim pesticidima na bazi arsena, dok se prirodne razine arsena u tlu kreću u rasponu od 1 do 40 mg/kg. Izgaranjem fosilnih goriva ispušta se 80 000 t arsena na godinu. Arsen se u tlu nalazi u stabilnom stanju čineći netopljive komplekse s oksidima mangana, aluminija i željeza (Kuleš i Habuda-Stanić, 2002). Arsenovi spojevi koji su ispušteni u atmosferu kao posljedica mikrobiološke aktivnosti oksidiraju se u nehlapljive oblike koji u konačnici dospijevaju u tlo i podzemne vode. Arsen ispušten u zrak procesom izgaranja najčešće se javlja

u obliku vrlo topljivih oksida. Te čestice se prenose na određene udaljenosti od izvora što ovisi o smjeru i jačini vjetra, a mokrim i suhim taloženjem arsen dospjeti u površinske vode i u tlo. Atmosferske razine arsena u urbanim područjima najčešće se kreću u rasponu od 20 do 100 ng/m<sup>3</sup>, a u područjima neopterećenim ljudskom aktivnošću su najčešće u rasponu od 1 do 3 ng/m<sup>3</sup> (Oreščanin i sur., 2010). Prosječne koncentracije arsena u okolišu prikazane su u **Tablici 1.**

**Tablica 1.** Zastupljenost arsena u okolišu (Emslej, 2005)

Arsen u okolišu	
Zemljina kora	1,5 ppm
Tlo	1 – 10 ppm
Morska voda	1,6 ppb
Atmosfera	u tragovima, ali više u blizini tvornica koje koriste ugljen i elektrana na ugljen

### 2.1.2. Arsen u vodi

Pojava povišenih koncentracija arsena u vodama značajan je svjetski problem. Većina razvijenih zemalja primijenila je stroge propise temeljene na smjernicama Svjetske zdravstvene organizacije (WHO, 2006) koje preporučuju da koncentracija arsena u vodi za piće iznosi najviše 10 µg/L. Međutim, mnoge zemlje u razvoju nemaju infrastrukturu ili vodene resurse za provođenje takve politike te i nadalje dopuštaju maksimalnu koncentraciju arsena od 50 µg/L, što predstavlja minimalnu zaštitu populacije od štetnog djelovanja arsena u vodi za piće (Ćurko i sur., 2016). Također i rezultati ispitivanja u vodoopskrbnim sustavima istočne Hrvatske pokazuju povećanu koncentraciju arsena u pojedinim vodoopskrbnim sustavima (Kuleš i Habuda-Stanić, 2002). U svim zemljama su fleksibilni i efikasni sustavi za uklanjanje arsena ključni za stvaranje i održavanje sigurne opskrbe pitkom vodom. Arsen može biti prisutan u vodi u obliku –3, 0, +3 ili +5, ovisno o pH i redoks potencijalu vode, a najčešće se nalazi u obliku trovalentnog arsenita i peterovalentnog arsenata. Arsenitna kiselina (H<sub>3</sub>AsO<sub>3</sub>) najčešći je oblik arsena u podzemnim vodama uslijed niskog redoks potencijala i pH vrijednosti između 6,5 i 9,2. Peterovalentni arsenat, ili As(V), obično prisutan kao negativno nabijena molekula (H<sub>2</sub>AsO<sub>4</sub><sup>-</sup>) u vodi istog pH raspona, ali s više oksidiranim aerobnim okruženjem (Ćurko i sur., 2016).

U morskim vodama koncentracija arsena je najčešće od 1,2 do 1,8 µg/L, a u jezerskoj vodi blizu geotermalnih aktivnih područja, osobito na većim dubinama njegova koncentracija zna doseći koncentraciju i do 20 000 µg/L. U prirodnim vodama arsen sudjeluje u oksidacijsko – redukcijским procesima te se veže na različite organske i anorganske ligande, biotransformira se i taloži. Navedene reakcije ovise o koncentraciji metalnih sulfida i sulfidnih iona, pH uvjetima, koncentraciji željeza, salinitetu, temperaturi i mikrobiološkim čimbenicima (Oreščanin i sur., 2010).

### **2.1.3. Toksičnost arsena**

Arsen u ljudski organizam može dospjeti putem hrane ili vode za piće gdje se nakon toga apsorbira u probavnom traktu te akumulira u plućima, jetri, bubrezima, slezeni i tkivima koja su bogata keratinom kao što su nokti, koža i kosa. Navedena tkiva se koriste kao biomarkeri pri epidemiološkim studijama izloženosti populacije određenog područja povišenim koncentracijama arsena unesenih vodom za piće.

Najvažniji način unosa arsena u organizam oralnim putem kod ljudi je putem kontaminirane hrane i vode. Arsen u hrani može biti vezan organski i anorganski, o čemu ovisi i toksičnost arsena za ljude. Organski spojevi arsena su manje toksične za razliku od anorganskih (Sedak i sur., 2018). As(III) se teško izolira, ali se lako oksidira pomoću MnO<sub>2</sub>, dok je As(V) topljiv u vodi i manje toksičan u odnosu na As(III) (Kuleš i Habuda-Stanić, 2002). Organski spojevi koji se nalaze u organizmu izlučuju se brže od anorganskih spojeva. Anorganski spojevi arsena arsin, arsenit i arsenat lakše se apsorbiraju u organizmu od organskog arsena, dok se spojevi As(V) brže izlučuju iz organizma nego spojevi As(III) (Hugses i sur., 2011).

Istraživanja o pojavnosti arsena u hrani pokazuju da se prosječno najviše koncentracije arsena nalaze u sljedećim prehrambenim proizvodima: žitarice, proizvodi od žitarica, mekinje, klice, proizvodi od riže, riba i plodovi mora, proizvodi i dodatci prehrani na bazi alga (hijiki). Povećane koncentracije arsena zabilježene su i u ribama i plodovima mora i to najčešće u obliku stabilnih, manje toksičnih organskih spojeva arsenobetaina. Europska agencija za sigurnost hrane (EFSA) je napravila procjenu rizika izloženosti arsenu populacije Europske unije (EU) u hrani na temelju 100 000 podataka (98% podataka se odnosilo na ukupni arsen). Najviše vrijednosti arsena izmjerene su u ribi i morskim plodovima, suplementima na bazi algi

te žitaricama i njezinim proizvodima. Za prosječnog konzumenta izloženost anorganskom arsenu iz hrane i vode procijenjena je na 0,13-0,56  $\mu\text{g}/\text{kg}$  tjelesne mase na dan. Ostale skupine hrane koje su znatno pridonijele izloženosti anorganskom arsenu bile su riža, mlijeko i mliječni proizvodi (glavni doprinos arsena kod dojenčadi i male djece) te voda za piće. Srednja prehrambena izloženost među dojenčadi i ostale djece kretala se u rasponu od 0,20 do 1,37  $\mu\text{g}/\text{kg}$  tjelesne mase na dan. Prosječna izloženost arsenu putem hrane kod odrasle populacije bila je u rasponu od 0,09 do 0,38  $\mu\text{g}/\text{kg}$  tjelesne mase na dan (EFSA, 2010).

Arsen u ljudski organizam može dospjeti i apsorpcijom kroz kožu i iz zraka inhalacijom (Habuda-Stanić, 2011). Kod trovanja arsenom ljudski organizam prolazi kroz nekoliko faza. Prva faza se očituje povećanom koncentracijom arsena u urinu, kosi, noktima i krvi, dok se druga faza očituje pojavom kožnih lezija (Kuleš i Habuda-Stanić, 2002).

Ovisno o unesenim količinama u ljudski organizam, arsen može imati kronični ili akutni učinak. Akutni učinak podrazumijeva unos većih količina arsena, pri čemu veće doze mogu imati i letalni učinak. Simptomi akutnog trovanja su zatajenje jetre i bubrega, kardiovaskularni i teški gastrointestinalni poremećaji (Habuda-Stanić, 2011). Kroničnim učinkom smatraju se negativne posljedice na ljudsko zdravlje nastale unosom manjih količina arsena kroz duže vremensko razdoblje. Kronična izloženost može uzrokovati: hiperkeratozu, pigmentaciju kože, karcinom mjehura, pluća, bubrega i jetre i karcinom kože. Posljedice kronične toksičnosti arsena na čovjeka prikazane su u **Tablici 2**. Mehanizam djelovanja arsena nije sasvim jasan jer spojevi arsena nisu pokazivali mutageno djelovanje na kulturama stanica, kao ni na bakterijama (Sedak i sur., 2018).

**Tablica 2** Posljedice kronične toksičnosti arsena u ljudi (Hughes, 2002)

Organ	Djelovanje
Koža	Kožne lezije
Kardiovaskularni sustav	Bolest crnih stopala
Živčani sustav	Periferna neuropatija, encefalopatija
Jetra	Povećanje jetre, ciroza
Hematološki sustav	Depresija koštane srži
Endokrini sustav	Dijabetes
Bubrezi	Proksimalna tubularna degeneracija, papilarne i kortikalne nekroze

## 2.2. METODE UKLANJANJA ARSENA IZ VODE ZA PIĆE

Za uklanjanje arsena iz vode za piće primjenjuju se različite metode i postupci. Često se provode ispitivanja određenih metoda, kao što su ionska izmjena, membranski i adsorpcijski procesi te taložnofiltracijski procesi na područjima gdje su spojevi arsena prisutni u visokim koncentracijama. Kako bi se odabrala pojedina tehnologija za uklanjanja arsena sljedeći uvjeti trebaju biti zadovoljeni: operacije koje se provode trebaju biti učinkovite, jednostavne, bezopasne i ekonomski prihvatljive s koncentracijom rezidua koja će odgovarati propisima nadležnog pravilnika o kakvoći vode za piće (Habuda-Stanić, 2002).

Arsen se iz vode za piće najčešće uklanja sljedećim postupcima: ionskom izmjenom, membranskim metodama, koagulacija i flokulacija i adsorpcijskim metodama.

### 2.2.1. Ionska izmjena

Ionska izmjena je jedna od metoda uklanjanja arsena iz vode za piće. To je fizikalni postupak kod kojeg se ioni iz otopine vežu na kruti ionski izmjenjivač koji otpušta stehiometrijski ekvivalentu količinu iona istovrsnog naboja (Mijatović i Matošić, 2008). Ionski izmjenjivač je građen kao trodimenzionalni kostur na kojem su nepokretno vezani pozitivni ili negativni električni naboji. Ionski izmjenjivači su kruti, u vodi netopivi makromolekularni polielektroliti koji pokazuju sposobnost izmjene iona. To su, u stvari, krute kiseline, baze ili soli. Svaki se izmjenjivač sastoji iz kostura odnosno rešetke, koju zajedno drže kovalentne veze. Na nju su također pravom kovalentnom vezom čvrsto vezane aktivne grupe koje disociraju u vodi te su stoga električki nabijene pa se izmjena vrši na točno fiksiranim mjestima unutar rešetke. Ako su te grupe kisele, rešetka je prema vani nabijena negativnim nabojem, a ako su bazične, nabijena je pozitivnim nabojem. Ovaj se naboj kompenzira pokretnim ionom suprotnog naboja tako da je svaka čestica izmjenjivača prema vani električki neutralna. Pokretni ioni su na aktivne grupe vezani samo elektrostatskim silama te su pokretljivi unutar rešetke, a ujedno mogu biti lako otpušteni pri čemu se osnovna struktura rešetke ne mijenja, unatoč njihovoj pokretljivosti.

Izmjena iona između otopine elektrolita i izmjenjivača može nastupiti samo između iona koji su istog naboja, odnosno anioni izmjenjuju anionima, a kationi kationima. Prema tome, izmjenjivače dijelimo na kationske i anionske.



Izmjenjivače prema načinu dobivanja možemo podijeliti na organske i anorganske, odnosno sintetičke i prirodne. Sintetički izmjenjivači najčešće se proizvode na bazi divinil benzena i stirena, a od prirodnih tvari najbolja izmjenjivačka svojstva pokazali su razne vrste zeolita (Mijatović i Matošić, 2008).

Mnogi su znanstvenici ispitivali mogućnost uklanjanja spojeva arsena uz pomoć ionske izmjene. Učinkovitost separacije arsenovih spojeva ionskom izmjenom ovisi o oksidacijskom obliku arsena. Metoda se temelji na reakciji između iona izmjenjivača i iona u dobavnoj struji vode. Korištenjem ionskih izmjenjivača pH pri uklanjanju spojeva arsena bolji učinak se postiže kod uklanjanja protoniziranih spojeva peterovalentnog arsena, dok neutralni trovalentni spojevi prolaze kroz izmjenjivač (Habuda-Stanić, 2011). Istraživanja su pokazala da osim naboja arsenovih spojeva, učinkovitost uklanjanja arsena ovisi o selektivnosti ionskog izmjenjivača prema određenim ionima, vrsta izmjenjivačke smole, koncentracija arsena i pH-vrijednosti otopine. Prema provedenim ispitivanjima, rezultati su pokazali da se arsen učinkovito uklanja pomoću jake bazične ionske smole u optimalnom pH području između 6,5 i 9,0, a izvan tog područja učinkovitost uklanjanja je puno manja (Kuleš i Habuda-Stanić, 2002).

### **2.2.2. Membranske metode**

Membranska filtracija u posljednjih nekoliko desetljeća ima bitnu ulogu u tehnologiji vode i upotrebljava se kroz veliki broj procesa obrade vode zbog tehnoloških karakteristika procesa, kvalitete obrađene vode, smanjene upotrebe kemikalija, sposobnost obrade različitih tipova voda itd.

Tijekom membranske filtracije vodeni medij se razdvaja na dva dijela: permeat (filtrat), dio koji prolazi kroz membranu i retentat (koncentrat), dio vode u kojem zaostaju koncentrirane otopljene tvari. Permeat je korisni dio u tehnologiji vode koji predstavlja profiltriranu vodu pa tako membrane uglavnom služe za pročišćavanje vode.

Prema cilju separacije membranski se procesi mogu podijeliti na procese 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. Otopalo 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).

Membranski postupci obrade vode za piće mogu se podijeliti u četiri grupe s obzirom na veličinu pora i primijenjeni tlak tijekom filtracije:

- mikrofiltracija (MF)
- ultrafiltracija (UF)
- nanofiltracija (NF)
- reverzna osmoza (RO) (Mijatović i Matošić, 2008).

### **2.2.3. Koagulacija s flokulacijom**

U jednu od najčešće primjenjivanih metoda obrade vode za piće u svijetu pripada i metoda koagulacije i flokulacije s filtracijom. Ova metoda podrazumijeva uklanjanje suspendiranih tvari (glina, celulozna vlakna, proteini, bakterije) i otopljenih koloida, promjenom njihovih kemijskih i fizikalnih svojstava pri čemu suspendirane tvari i koloidi aglomeriraju tvoreći flokule koje se naknadnom precipitacijom i filtracijom izdvajaju iz vode. Osnovni princip metode se temelji na destabilizaciji čestica suspendiranih ili otopljenih tvari u sirovoj vodi koje karakterizira negativni električni naboj površine i male dimenzija (Habuda-Stanić, 2011). Obrada vode metodom koagulacije i flokulacije odvija se kroz dvije faze:

- a) koagulacija – kod koje dolazi do destabilizacije i neutralizacije koloidnih čestica i
- a) flokulacija – koja podrazumijeva povezivanje neutraliziranih koloidnih čestica u veće nakupine koje se nazivaju flokule (Mijatović i Matošić, 2008).

Za koagulaciju potrebna su kemijska sredstva (koagulant) koji destabiliziraju koloide u vodi. Oni također neutraliziraju površinski naboj suspendiranih i koloidnih čestica i dolazi do aglomeracije neutralnih čestica uslijed privlačnih sila koje se javljaju među njima (AWWA, 1999.). Kod flokulacije je također potreban dodatak sredstava za flokulaciju čija je uloga neutralizacije naboja, ali osim toga moraju imati i svojstvo stvaranja taloga (Mijatović i Matošić, 2008).

Mehanizam uklanjanja arsena koagulacijom i filtracijom sastoji se od tri glavne faze:

- a) precipitacija – nastaju netopljive molekule  $\text{Fe}(\text{AsO}_4)$  koje se talože,
- b) koprecipitacija – topljivi spojevi arsena uklapaju se u rastuće flokule metalnog hidroksida i
- c) adsorpcija – topljivi spojevi arsena elektrostatski se vežu na površinu netopljivog metalnog hidroksida (Ng i sur., 2004).

Arsen se iz vode može ukloniti kemijskom koagulacijom i taloženjem. Istraživanja su pokazala da neki koagulansi poput željeznog klorida, željeznog hidroksida ili aluminijskog hidroksida mogu ukloniti 85 – 98% arsena iz vode (Pinisakul i sur., 2002). Također je ustanovljeno da se uklanjanje arsena aluminijskim koagulantom najbolji rezultati postižu u pH rasponu od 6 do 7. U tom području se koncentracija arsena može smanjiti na 20 % (Ng i sur., 2004).

#### **2.2.4. Adsorpcija**

Adsorpcija je fizikalno kemijski proces pri kojem se tvari iz tekuće vežu na čvrstu fazu. Sam proces uključuje povećanje koncentracije određene komponente (adsorbanta) na površinu adsorbensa (čvrste faze). Adsorpcija je rezultat molekularnih sila koje su neravnomjerno raspoređene, a prisutne su na površini svih tijela u čvrstom stanju. Kada krutina dođe u kontakt s plinom ili tekućom fazom, dolazi do interakcije između sila na površini krutine i onih u tekućini ili plinu. Sile koje djeluju na površini čvrste tvari privlače molekule, atome i ione iz plinova ili tekućina, pokušavajući ih zadržati na sebi (Stjepanović i sur., 2019).

Kod adsorbensa sa poroznom strukturom proces adsorpcije se odvija u četiri faze:

- a) Adsorbant turbulentnim miješanjem ili difuzijom dopire do graničnog sloja, sloj je okružen adsorbensom.

- b) Adsorbant difuzijom prolazi kroz granični sloj do površine adsorbensa, a brzina difuzije ovisi o površini i debljini graničnog sloja i o udaljenosti.
- c) Nakon prolaska kroz granični sloj, adsorbant kroz pore dolazi do adsorpcijskih aktivnih mjesta.
- d) Adsorbant se veže na površini na adsorpcijska mjesta koja su slobodna.

Učinkovitost uklanjanja arsena iz vode adsorpcijom ovisna je o brojnim čimbenicima kao što su pH vrijednost, temperatura, vrijeme provođenja, koncentracija arsena, količina adsorbensa kao i njegov način aktivacije i modifikacije (Ergović-Ravančić, 2014).

Postoji nekoliko tipova kemijskih reakcija kojima se adsorbant veže na površinu adsorbenta. Jačina adsorpcije ovisi o vrsti veze kojom se veže na površinu adsorbensa. Kemisorpcija je povezivanje adsorbanta i adsorbensa kemijskim vezama, a ionska adsorpcija je vezanje uslijed djelovanja elektrostatskog naboja. Ukoliko su adsorbens i adsorbant vezani Van der Waalsovima silama kohezije, najčešće nastale između molekula tekućina i plinova, adsorpcijska veza će biti slaba, a sustav adsorbant-adsorbens je primjer fizikalne adsorpcije (Habuda-Stanić, 2011).

Mohan i njegovi suradnici (2007) su do sad napravili najopsežnije istraživanje i usporedbu adsorpcijskih materijala. Proučavajući problematiku arsena, zaključili su da su adsorpcijske metode uspješne pri rješavanju problema arsena u vodama. Oni još navode da i odabir samog adsorbensa kompleksna odluka, pri čemu je najvažniji parametar oksidacijski oblik arsena. Oni tvrde da pojedini adsorpcijski materijali u laboratorijskim uvjetima pokazali dobre rezultate prilikom adsorpcije, ali u dodatnim istraživanjima nisu pokazali toliko dobre rezultate. Pri odabiru pojedinog adsorbensa treba uzeti u obzir cijenu njegove primjene, kompatibilnost s drugim tehnikama prerade vode i primjenjivost u nerazvijenim krajevima svijeta u kojima je zdravlje stanovništva ugroženo zbog pojave arsena u vodi za piće (Mohan i sur., 2007).

#### **2.2.4.1 Adsorpcijski materijali**

Adsorpcija arsena na prirodnim i otpadnim materijalima ubraja se u učinkovite i ekonomične metode uklanjanja arsena. Bez obzira na velik broj adsorbensa koji služe za uklanjanje arsena iz vode, pronalaženje novih, jeftinijih i dostupnijih alternativnih materijala još uvijek predstavlja izazov u istraživanjima. Danas postoji mnogo prirodnih materijala koji se mogu

koristiti kao adsorbensi za pročišćavanje vode: aktivni ugljen, prirodni zeoliti, prirodni minerali aluminijska, željeza i mangana, biosorbenti itd. Moderne tehnologije razvile su i velik broj sintetičkih adsorbenta za specifične industrijske procese: aluminijski oksidi i hidroksidi, sintetički zeoliti, sintetičke ionoizmjenjivačke smole itd (Jovanović i sur., 2014).

Aktivni ugljen je najčešće korišten adsorbens kod pročišćavanja pitkih voda. Također se koristi i za pročišćavanje industrijskih i urbanističkih otpadnih voda, a koristi ga i ostale grane industrije kao što su industrija hrane, farmaceutska, kemijska, automobilska, naftna industrija itd. Učinkovito uklanjanje različitih anorganskih i organskih onečišćenja otopljenih u vodi ili raspršenih u plinovitom stanju omogućuje mu razvijena unutarnja mikroporozna struktura, velika aktivna površina i prisutnost različitih funkcionalnih skupina (Ergović-Ravančić, 2014). Primjenjuje se u obliku granulata ili praška. Kapacitet adsorpcije je veći kod granuliranog aktivnog ugljena nego kod aktivnog ugljena u obliku praška. Koristi se za uklanjanje boja i mirisa iz otopina, pročišćavanje, filtriranje, dekloriranje i uklanjanje štetnih tvari iz tekućina i plinova (Tušar, 2009).

### **2.2.5. Ljuska bundeve kao adsorbens**

Posljednjih godina, istraživanja su preusmjerena na traženje alternativnih adsorbenasa za uklanjanje štetnih tvari iz vode jer će se vremenom iscrpiti količine postojećih zaliha adsorbenasa kao što su zeoliti, aktivni ugljen i slično, a u prehrambenoj industriji će uvijek biti otpadaka koji mogu poslužiti u te svrhe.

Kod odabira takvih materijala treba voditi računa o:

- Vrsti prekursora

Izbor prekursora može biti organski ili anorganski, a to ovisi o porijeklu materijala. Anorganski prekursori su minerali iz zeolita, rude, tla, blata, gline te metalni oksidi i hidroksidi. Organski materijali potječu od životinjskih, biljnih i drugih materijala koji imaju visok sadržaj ugljika, kao što su otpad od ljuske, kore, kose, treset mahovine, otpad od voća i slično.

- Izbor prekursora

Kako bi cijena prekursora bila niska treba voditi računa o mnogim čimbenicima. Prekursor treba biti lako dostupan, jeftin i neopasan u prirodi. Za dobre rezultate adsorpcije potreban je

visok udio ugljika u materijalu. Ostale poželjne karakteristike su: visoka toplinska stabilnost, otpornost na habanje i mali promjer pora (Stjepanović i sur., 2019).

- Bundeve ili buča

Bundeve (lat. *Cucurbita pepo* L.) je jednogodišnja zeljasta biljka, puzave stabljike podrijetlom iz Amerike. Pripada porodici *Cucurbitaceae*, rod *Cucurbita*. Neke vrste imaju jestive plodove i sjemena. Buča se može podijeliti prema više karakteristika. Plod se razvija iz podrasle podnice i cvjetišta, čija je veličina od 15 do 50 cm. Iz plodova zrelih bundeva vadi se placenta sa sjemenkom koje se međusobno razlikuju po debljini, boji i veličini. Bundeve sjemenke mogu biti ovalnog, duguljastog, spljoštenog i eliptičnog oblika s jasno izraženim rubom te čini 1-3 % ploda. Sjemenke su bijele, svjetlo smeđe ili blijedo žute boje, a kod golice ili beskorke je zelena, sivkasto zelena ili maslinasto zelena te su one prikladne za proizvodnju bučinog ulja. Više se uzgajaju beskorke jer sadrže više ulja i proteina, a manje se uzgajaju celuloze od obične bučine koštice s ljuskom. Ulje se dobiva postupkom prešanja sjemenke buče, a pogača zaostala nakon prešanje je vrijedan nusproizvod koji se koristi u prehrambenoj industriji ( Jacobo – Valenzuela i sur., 2011).

Za razliku od sjemenke bundeve koja se najčešće koristi za proizvodnju bučinog ulja, ljuska bundeve nusproizvod je koji nastaje u prehrambenoj industriji. Kako bi se smanjio otpad u prehrambenoj industriji ljuska bundeve se sve više koristi za daljnju obradu. U ovom diplomskom radu korištena je kao adsorbens.

### **3. Eksperimentalni dio**

### 3.1. ZADATAK

Zadatak ovog rada bilo je ispitati mogućnost i učinkovitost uklanjanja aniona anorganskog arsena adsorpcijom uz pomoć alternativnog adsorbensa, nusprodukta prehrambene industrije, modificirane ljuske bundeve.

Učinkovitost uklanjanja arsena na navedeni materijal ispitana je u ovisnosti o navedenim čimbenicama:

- pH vrijednosti modelnih otopina arsena,
- masi adsorbensa,
- početnoj masenoj koncentracije arsena,
- vremenu adsorpcije,
- ispitivanje u koloni.

### 3.2. MATERIJAL I METODE

#### 3.2.1. Instrumenti

U eksperimentalnom dijelu ovog rada korišteni su sljedeći uređaji:

- Termostatska tresilica Polytest 20, Bioblock Scientific
- Laboratorijski pH metar Seven Easy, Mettler Toledo
- Laboratorijski mlin, IKA A11 basic, IKA
- Magnetska termostatska miješalica, MR 3001, Heidolph
- Analitička vaga, AW 220 M, Shimadzu
- Staklena kolona unutarnjeg promjera 13 mm i visine 15 cm
- Peristaltička pumpa Masterflex L/S 77200-62, Cole-Parmer, SAD



### 3.2.2. Priprava standardne otopine

Standardna otopina peterovalentnog arsena koncentracije 1 g/L komercijalno je dostupna (Acros Organics, SAD). Standardna otopina je dalje razrjeđivana ultračistom vodom, te su konačne masene koncentracije peterovalentnog arsena u modelnim otopinama iznosile 10, 30, 50, 100, 300, 500 i 1000  $\mu\text{g/L}$ . pH vrijednost modelnih otopina podešena je na 7,5 pomoću vodenih otopina HCl-a i NaOH različitih koncentracija (Kefo, Hrvatska).

### 3.2.3. Modifikacija ljuske bundeve

Ljuska bundeve kao i drugi lignocelulozni materijali poput ljuske lješnjaka ili sjemenki grožda su bogati ligninom, hemicelulozom i celulozom, a poznato je da se anionski izmjenjivači i drugi funkcionalni polimeri konvencionalno proizvode iz celuloznih materijala (Nujić, 2017).

Sirovi materijal ljuske bundeve mljeven je na frakciju od 315  $\mu\text{m}$ .

Kemijska modifikacija ljuske bundeve provedena je prema sljedećem postupku: Odvagano je 2 g lignoceluloznog materijala (ljuske bundeve) u trogrlu tikvicu spojeno na Liebigovo hladilo.

**Slika 1** prikazuje aparaturu potrebnu za modifikaciju ljuske bundeve.



**Slika 1** Aparatura potrebna za modifikaciju ljuske bundeve

Zatim je dodano 16 mL *N,N*-dimetilformamida (DMF) i 13 mL epiklorhidrina. Tikvica je potom uronjena u vodenu kupelj te je na magnetnoj miješalici uz neprestano miješanje ostavljena 45

minuta na 70 °C. Dodano je 2,5 mL etilendiamina te se nastavilo s miješanjem sljedećih 45 minuta. Nakon toga, dodano je 13 mL trietilamina te je miješanje nastavljeno idućih 120 minuta na 70 °C. Finalni proizvod (modificirana ljuska bundeve) isprana je s 1 L demineralizirane vode visoke čistoće (milli-Q, Merck) kako bi se isprao višak kemikalija. **Slika 2** prikazuje uređaj za dobivanje vode visoke čistoće (a) i pod (b) su filtri koji se nalaze u uređaju.



**Slika 2** Uređaj za dobivanje vode visoke čistoće (lijevo) i filtri koji se nalaze u uređaju (desno)

Zatim je materijal osušen na 105 °C tijekom 24 sata.

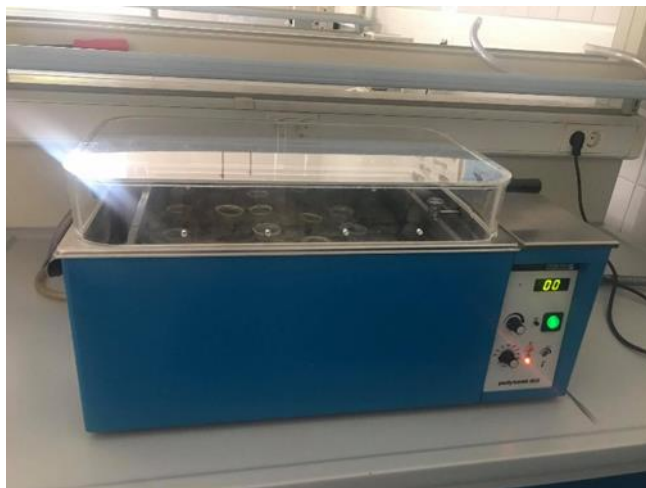
Kemijskom modifikacijom materijala postignuto je unakrsno povezivanje funkcionalnih grupa s epiklorhidrinom, etilendiaminom i trietilaminom. Masa sirovog materijala bila je 2 g, a nakon modifikacije dobilo se oko 10 g adsorbensa (Nujić, 2017). **Slika 3** prikazuje nemodificiranu ljusku bundeve (lijevo) i ljusku bundeve nakon modifikacije (desno).



**Slika 3** Uzorak ljuske bundeve prije modifikacije (lijevo) i nakon modifikacije (desno)

### 3.2.4. Provedba adsorpcije arsena na nemodificirani i modificirani uzorak ljuske bundeve

Učinkovitost uklanjanja arsena na navedenom adsorbensu, ispitana je kroz različite čimbenike koji utječu na adsorpciju arsena poput početne masene koncentracije arsena u modelnoj otopini arsena pH vrijednosti modelne otopine te vremenu adsorpcije. Eksperimenti adsorpcije provedeni su uz pomoć termostatske tresilice (**Slika 4**). Ispitivanje adsorpcijskih svojstava navedenog adsorbensa provedeno je na način da se u Erlenmayerove tikvice dodalo 100 mL modelne otopine arsena. Nakon toga, dodana je određena masa adsorbensa te je postupak proveden u termostatskoj tresilici s 120 protresanja u minuti kroz određeno vrijeme i pri sobnoj temperaturi. Nakon provedene adsorpcije, uzorci su profiltrirani na grubom filter papiru te je određena koncentracija arsena nakon adsorpcije. Pokusi su odrađeni u dvije paralele.



**Slika 4** Termostatska tresilica Polytest 20 (Bioblock Scientific)

Učinkovitost uklanjanja arsena iz modelne otopine arsena na adsorbens izračunata je iz jednadžbe (1) :

$$R = \frac{(\gamma_0 - \gamma_e)}{\gamma_0} \cdot 100 \quad (1)$$

gdje je:

R - dio uklonjenog arsena (%)

$\gamma_0$  - početna masena koncentracija arsena (mg/L)

$\gamma_e$  – ravnotežna masena koncentracija arsena (mg/L)

Adsorpcijski kapacitet upotrebljenog adsorbensa izračunat je iz razlike početne i ravnotežne masene koncentracije arsena prema dolje navedenoj jednadžbi (2):

$$q_e = \frac{Y_0 - Y_e}{m} \cdot V \quad (2)$$

gdje je:

$q_e$  – ravnotežni adsorpcijski kapacitet (mg/g)

$Y_0$  – početna masena koncentracija arsena (mg/L)

$Y_e$  – ravnotežna masena koncentracija arsena (mg/L)

$V$  – volumen modelne otopine arsena (L)

$m$  – masa adsorbensa (g)

#### **3.2.4.1 Utjecaj pH vrijednosti na učinkovitost adsorpcije arsena na nemodificiranu ljusku bundeve**

Sirova ljuska bundeve upotrebljena je kao adsorbens. Ispitan je utjecaj pH vrijednosti otopine na adsorpciju arsena na sirovu ljusku bundeve. Ispitane su sljedeće pH vrijednosti : 4,5, 5,5, 6,5, 7,5, 8,5, 9,5. Masa adsorbensa iznosila je 0,1 g uz početnu masenu koncentraciju arsena od 100 µg/L, a uvjeti pri kojima se provodilo ispitivanje su sljedeći: 25°C, 120 minuta, 120 protresanja u minuti u termostatskoj tresilici.

#### **3.2.4.2 Utjecaj pH vrijednosti na učinkovitost adsorpcije na modificiranu ljusku bundeve**

Vrijednosti pH pri kojima je ispitan utjecaj na adsorpciju arsena na modificiranu ljusku bundeve iznosile su 4,5, 5,5, 6,5, 7,5, 8,5, 9,5. Masa uzorka bila je 0,1 g uz početnu masenu koncentraciju arsena od 100 µg/L, a ispitivanje se provodilo pri temperaturi od 25°C na 120 minuta uz 120 potresanja u minuti.

#### **3.2.4.3 Utjecaj mase adsorbensa na učinkovitost adsorpcije arsena**

Masa adsorbensa pri kojima se provodila adsorpcija arsena iznosile su: 0,05, 0,1, 0,25, 0,50, 0,75 i 1 g. Ispitivanje je provedeno kroz 120 minuta uz 120 potresanja u minuti pri temperaturi koja je iznosila 25 °C. Početna masena koncentracija arsena iznosila je 100 µg/L. Uzorci modelne otopine bili su podešeni na pH 7,5.

#### **3.2.4.4 Utjecaj početne koncentracije arsena u modelnoj otopini na učinkovitost adsorpcije arsena**

Adsorpcija arsena na modificiranu ljusku bundeve provedena je pri početnim masenim koncentracijama arsena od 10, 30, 50, 100, 300 i 1000 µg/L. Masa adsorbensa iznosila je 0,1 g, a pH modelnih otopina namješten je na 7,5. Učinak početnih masenih koncentracija ispitan je pri temperaturi od 25 °C tijekom 120 minuta uz 120 potresanja u minuti.

#### **3.2.4.5 Utjecaj vremena na učinkovitost adsorpcije arsena**

Ispitivanje adsorpcije arsena na modificiranu ljusku bundeve provodilo se u različitim vremenskim intervalima: 15, 30, 60, 120, 240, 360, 1440 minuta pri temperaturi od 25°C uz 120 protresanja u minuti. Modelna otopina namještena je na pH 7,5, masa adsorbensa iznosila je 0,1 g, a početna masena koncentracija arsena iznosila je 100 µg/L.

### **3.2.5. Analitičke metode**

#### **3.2.5.1 Anodna stripping voltometrija**

Stripping voltometrija uključuje adsorpcijsko ili elektrolitičko prekoncentriranje analita na površinu elektrode prije voltometrijskog mjerenja. Ovisno o promjeni potencijala, istaloženi analit se reducira (katodna stripping voltometrija) ili oksidira (anodna stripping voltometrija) natrag u otopinu, a struja snimljena tijekom ovoga koraka proporcionalna je koncentraciji analita na elektrodi. U ovom ispitivanju korištena je anodna stripping voltometrija, tj. došlo je do oksidacije analita u otopinu. Koncentracija analita je veća na površini elektrode nego u otopini te se mogu odrediti vrlo male koncentracije ( $10^{-8}$  do  $10^{-11}$  M) (Nigović i Behetić, 2007.).

U ovom ispitivanju voltometrija je provedena na uređaju Computrace 757 VA (Metrohm, Švicarska) (**Slika 5**). U određivanju arsena anodna stripping voltometrija može se primijeniti jedino ako se koristi zlatna ili pozlačena grafitna elektroda.



**Slika 5** Uređaj Computrace 757 VA za određivanje koncentracije arsena

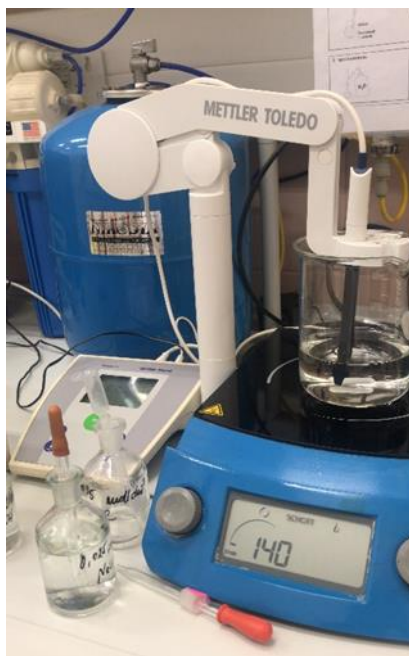
Ovom metodom, ukupni arsen, As(III) i As(V), određuje se na sljedeći način: As(V) je elektrokemijski neaktivan pa se tako tijekom određivanja reducira u As(III). Zajedno s već prisutnim As(III) u otopini se dalje reducira u As(0) i taloži se na zlatnu elektrodu. Tijekom otapanja s elektrode istaloženi As(0) se reoksidira u As(III) i daje analitički signal.

Postupak određivanja arsena voltametrijskom analizom je sljedeći: Uzorak je pripremljen tako da je razrijeđen 10 puta. Dodan je 1 mL početnog uzorka, 9 mL vode visoke čistoće te 2 mL elektrolita. Uzorak je stavljen u uređaj i tijekom određivanja dodano je 2 puta po 0,1 mL standardne otopine arsena koncentracije 1 mg/L.

### 3.2.5.2 Mjerenje pH vrijednosti

Koncentracija vodikovih iona, odnosno pH, određuju se mjerenjem elektromotorne sile u članku koji sadrži indikatorsku elektrodu (elektroda koja reagira na vodikove ione, staklena elektroda), koja se stavlja u ispitivani uzorak i referentnu elektrodu. Kontakt između ispitivane i referentne elektrode postiže se spajanjem tekućina koje su sastavni dio referentne elektrode. Elektromotorna sila mjeri se pH-metrom, odnosno voltmetrom visokog otpora podešenim na pH vrijednost (Kuleš i Habuda-Stanić, 2002). pH vrijednost određena je upotrebom mjerača pH-vrijednosti Seven Easy (Mettler Toledo) metodom HRN ISO 10523:1998. pH-metar Seven easy ima mjerni raspon pH-vrijednosti od 0 do 14, sa mogućnošću određivanja od 0,01 pH

jedinice211. pH-metar je svakodnevno kalibriran, prije početka mjerenja, puferima pH 4,01 i pH 7,00 (Reagecon, Irska).



**Slika 6** pH metar Seven Easy (Mettler Toledo)

### **3.2.5.3 Ispitivanje adsorpcije arsena u koloni**

Ispitivanje adsorpcije arsena u koloni provedeno je u staklenoj koloni duljine 20 cm i unutarnjeg promjera 13 mm (**Slika 7**). Korišten je 1 g modificirane ljuske bundeve. Protok je podešen na 10 mL/min, a kako bi se postigli kontinuirani uvjeti protoka, koristila se peristaltička pumpa Masterflex L/S 77200-62 (Cole-Parmer, SAD). Efluenti su se prikupljali u 7 frakcija od po 100 mL te je u njima određena koncentracija arsena kako je opisano u poglavlju 3.2.6.1.



**Slika 7** Kolona napunjena adsorbensom



## **4. Rezultati**

#### 4.1. ADSORPCIJA ARSEN(V) IONA NA NEMODIFICIRANU LJUSKU BUNDEVE

Adsorpcija arsen(V) iona iz modelne otopine na nemodificiranu ljusku bundeve, ispitana je postupkom opisanim u poglavlju 3.2.5. Dobiveni rezultati prikazani su u **Tablici 3**.

**Tablica 3** Adsorpcija arsen(V) iona na nemodificiranu ljusku bundeve ovisno o pH. Eksperimentalni uvjeti:  $m(\text{ads}) = 0,1 \text{ g}$ ,  $T = 25^\circ\text{C}$ ,  $t = 120 \text{ min}$ ,  $V(\text{uz}) = 100 \text{ mL}$ ,  $\text{rpm} = 120/\text{min}$ ,  $\gamma_0 = 100 \mu\text{g/L}$

	pH		$\gamma_0$	$\gamma_e$	R	$\gamma_e/\gamma_0$	$q_e$
	teorijski	Realni	[ $\mu\text{g/L}$ ]		[%]		[ $\mu\text{g/g}$ ]
25°C	4,5	4,42	100,08	85,80	14,27	0,86	14,28
	5,5	5,54	100,08	68,69	31,36	0,69	31,39
	6,5	6,43	100,08	81,42	18,65	0,81	18,66
	7,5	7,61	100,08	97,01	3,07	0,97	3,07
	8,5	8,42	100,08	78,40	21,66	0,78	21,68
	9,5	9,63	100,08	89,30	10,77	0,89	10,78

#### 4.2. ADSORPCIJA ARSEN(V) IONA NA MODIFICIRANU LJUSKU BUNDEVE

Adsorpcija arsen(V) iona iz modelne otopine na nemodificiranu ljusku bundeve, ispitana je postupkom opisanim u poglavlju 3.2.5., a modifikacija ljuske bundeve izvršena je postupkom opisanim u poglavlju 3.2.4. Dobiveni rezultati prikazani su u **Tablicama 4 - 7**

**Tablica 4** Adsorpcija arsen(V) iona na modificiranu ljusku bundeve ovisno o pH. Eksperimentalni uvjeti:  $m(\text{ads}) = 0,1 \text{ g}$ ,  $T = 25^\circ\text{C}$ ,  $t = 120 \text{ min}$ ,  $V(\text{uz}) = 100 \text{ mL}$ ,  $\text{rpm} = 120/\text{min}$ ,  $\gamma_0 = 100 \mu\text{g/L}$

	pH		$\gamma_0$	$\gamma_e$	R	$\gamma_e/\gamma_0$	$q_e$
	teorijski	realni	[ $\mu\text{g/L}$ ]		[%]		[ $\mu\text{g/g}$ ]
25°C	4,5	4,47	107,05	81,54	23,83	0,76	25,51
	5,5	5,50	107,05	76,02	28,99	0,71	31,03
	6,5	6,48	107,05	89,55	16,35	0,84	17,5
	7,5	7,49	107,05	86,23	19,45	0,81	20,82
	8,5	8,49	107,05	100,75	5,89	0,94	6,3
	9,5	9,51	107,05	122,97	-	-	-

**Tablica 5** Adsorpcija arsen(V) iona na modificiranu ljusku bundeve ovisno o masi adsorbensa. Eksperimentalni uvjeti: pH = 7,5, T = 25°C, t = 120 min, V(uz) = 100 mL, rpm = 120/min,  $\gamma_0 = 100 \mu\text{g/L}$

	$m_{\text{ads}}$	$\gamma_0$	$\gamma_e$	R	$\gamma_e/\gamma_0$	$q_e$
	[g]	[ $\mu\text{g/L}$ ]		[%]		[ $\mu\text{g/g}$ ]
25°C	0,1	100,08	86,23	13,84	0,86	13,85
	0,25	115,65	64,14	44,54	0,55	20,604
	0,5	115,65	53,53	53,71	0,46	12,424
	0,75	115,65	55,65	51,88	0,48	8
	1	115,65	74,47	35,61	0,64	4,118

**Tablica 6** Adsorpcija arsen(V) iona na modificiranu ljusku bundeve ovisno o početnoj koncentraciji arsena. Eksperimentalni uvjeti: pH = 7,5, T = 25°C, t = 120 min, V(uz) = 100 mL, rpm = 120/min

	$\gamma_0$		$\gamma_e$	R	$\gamma_e/\gamma_0$	$q_e$
	teorijska	realna				
25°C	[ $\mu\text{g/L}$ ]		[ $\mu\text{g/L}$ ]	[%]		[ $\mu\text{g/g}$ ]
	10	16,63	10,08	39,39	0,61	6,55
	30	27,99	31,52	-	-	-
	50	44,30	47,70	-	-	-
	100	100,08	86,23	13,84	0,86	13,849
	300	282,70	155,35	45,05	0,55	127,35
	500	541,3	229,62	57,58	0,42	311,68
	1000	1050	690,5	34,24	0,66	359,5

**Tablica 7** Adsorpcija arsen(V) iona na modificiranu ljusku bundeve ovisno o vremenu adsorpcije. Eksperimentalni uvjeti: pH = 7,5, T = 25°C, V(uz) = 100 mL, rpm = 120/min,  $\gamma_0 = 100 \mu\text{g/L}$

	vrijeme	$\gamma_0$	$\gamma_e$	R	$\gamma_e/\gamma_0$	$q_e$
	[min]	[ $\mu\text{g/L}$ ]		[%]		[ $\mu\text{g/g}$ ]
25°C	15	115,65	627,50	-	-	-
	30	115,65	631,90	-	-	-
	60	100,08	641,90	-	-	-
	120	115,65	86,23	25,44	0,75	29,42
	240	115,65	66,50	42,50	0,58	49,15
	360	115,65	59,26	48,76	0,51	56,39
	1440	115,65	66,54	42,46	0,58	49,11

#### 4.3. ISPITIVANJE ADSORPCIJE ARSEN(V) IONA U KOLONI

Ispitivanje adsorpcije arsen(V) iona u koloni ispitano je postupkom opisanim u poglavlju 3.2.6.3. Dobiveni rezultati prikazani su u **Tablici 8**.

**Tablica 8** Ispitivanje adsorpcije arsena u koloni. Eksperimentalni uvjeti: m(ads) = 1g, T = 25 °C

	$\Gamma$		uklonjeno	$\gamma_e/\gamma_0$	$q_e$
	[ $\mu\text{g/L}$ ]		As		[ $\mu\text{g/g}$ ]
25°C	$\gamma_0$	107,05	-	-	-
	F1	90,65	15,32	0,85	1,64
	F2	118,28	-	-	-
	F3	78,69	26,49	0,74	28,36
	F4	218,30	-	-	-
	F5	191,15	-	-	-
	F6	437,00	-	-	-

## **5. Rasprava**

Cilj ovog rada bio je ispitati učinkovitost uklanjanja arsena iz vode nemodificiranom i modificiranom ljuskom bundeve kao povoljnim i ekološki prihvatljivim adsorpcijskim materijalom. Ljuska bundeve jeftin je materijal, dostupan i raspoloživ nusprodukt prehrambene industrije. Ispitivanjem je utvrđen utjecaj pH-vrijednosti, mase adsorbensa, početne koncentracije i vremena adsorpcije na adsorpciju arsena.

### **5.1. UTJECAJ pH VRIJEDNOSTI NA UČINAK ADSORPCIJE ARSEN(V) IONA NA NEMODIFICIRANU LJUSKU BUNDEVE**

U **Tablici 3** prikazani su rezultati adsorpcije As(V) na nemodificiranu ljusku bundeve. Najučinkovitije vezanje As(V) postignuto je pri pH 5,5 i to 31,36 %, a najmanje arsena je adsorbirano pri pH 7,5, samo 3,07 %. Koncentracija uklonjenog arsena nije pokazala značajniju ovisnost pri ostalim ispitanim pH vrijednostima, a dobivene vrijednosti su varirale.

### **5.2. UTJECAJ pH VRIJEDNOSTI NA UČINAK ADSORPCIJE ARSEN(V) IONA NA MODIFICIRANU LJUSKU BUNDEVE**

Utjecaj pH vrijednosti na učinak adsorpcije As (V) ispitan je i na modificiranoj ljuski bundeve. Modifikacija ljuske bundeve načinjena je u cilju obogaćivanja materijala funkcionalnim skupinama koje su potrebne kako bi se As(V) vezao. Modifikacija ljuske bundeve provedena je postupkom opisanim u poglavlju 3.2.4. Rezultati ovog ispitivanja pri istom pH kod nemodificiranog i modificiranog adsorbensa vrlo su slični što se vidi u **Tablicama 3 i 4**. U **Tablici 4** evidentno je da je najviše adsorbiranog arsena pri pH od 5,5 28,99 %. Kod nemodificiranog uzorka najviše As(V) adsorbirano je pri istoj pH vrijednosti. Najmanja količina arsena adsorbirana je pri pH 8,5, odnosno 5,89 %.

### **5.3. UTJECAJ MASE ADSORBENSA NA UČINAK ADSORPCIJE ARSEN(V) IONA**

Prema rezultatima iz **Tablice 5** može se zaključiti da se učinkovitost adsorpcije arsena povećavala s masom adsorbensa. Najveći postotak uklanjanja arsena od 53,71 % postignut je prilikom korištenja 0,5 g adsorbensa, odnosno adsorbirano je 12,424 µg As(V)/g. Najmanje arsena uklonjeno je pri masi adsorbensa 0,1 g, a postotak adsorbiranog arsena iznosio je 13,84 %.

#### 5.4. UTJECAJ POČETNE KONCENTRACIJE ARSENA NA UČINAK ADSORPCIJE ARSEN(V) IONA NA MODIFICIRANU LJUSKU BUNDEVE

Analizom dobivenih rezultata koji su prikazani u **Tablici 6** može se zaključiti da se kod većih početnih koncentracija arsena adsorbira više arsena (V) na adsorbens. Najveće uklanjanje arsena postignuto je kod početne koncentracije od 500  $\mu\text{g/L}$ . Adsorbirano je 311,68  $\mu\text{g As(V)/g}$ , u postotku je to 57,58 %. Veće uklanjanje arsena postignuto je i kod početne koncentracije 300  $\mu\text{g/L}$ . Uklonjeno je 45,05 % As(V). Kod nižih koncentracija uklanjanje As(V) bilo je manje. Najmanje uklanjanje arsena od 13,84% postignuto je kod početne koncentracije od 100  $\mu\text{g/L}$ .

#### 5.5. UTJECAJ VREMENA ADSORPCIJE ARSEN(V) IONA NA MODIFICIRANU LJUSKU BUNDEVE

Iz rezultata prikazanih u **Tablici 7** može se zaključiti da je najviše arsena adsorbirano u vremenu od 360 minuta, odnosno 56,39  $\mu\text{g As(V)/g}$ , u postotku 48,76 %. Nakon 240 i 1440 min adsorpcije, rezultati su bili slični. Nakon 240 minuta, adsorbirano je 49,15  $\mu\text{g As(V)/g}$  što je u postotku 42,5 %, dok je nakon 1440 minuta uklonjeno 49,11  $\mu\text{g As(V)/g}$ , odnosno 42,16 %. Iz priloženog možemo zaključiti da se dužom adsorpcijom adsorbira veća količina arsena.

#### 5.6. ADSORPCIJA ARSEN(V) IONA KOLONI

Postupak provedbe adsorpcije u koloni opisan je u poglavlju 3.2.6.3. Rezultati adsorpcije arsena u koloni prikazani su u **Tablici 8**. Evidentno je da se arsen u prvim frakcijama uklanjao u manjim postotcima od 15,32 % ( $\mu\text{g As(V)/g}$ ) i 33,47 % ( $\mu\text{g As(V)/g}$ ), dok se u kasnijim frakcijama adsorpcija nije dogodila.

## **6. Zaključci**



Na osnovi rezultata istraživanja provedenih u ovom radu, mogu se izvesti sljedeći zaključci:

- Utjecaj pH - vrijednosti na količinu adsorbiranog arsena ispitan je u rasponu od pH 4,5 – 9,5. Najveći učinak uklonjenog arsena (31,36 %) na nemodificiranu ljusku bundeve postignut je pri pH 5,5, a najmanje uklonjenog arsena (3,07 %) je pri pH 7,5. Kod modificiranog adsorbensa najveći učinak adsorbiranog arsena (28,99 %) također je postignut kod pH 5,5, a najmanji učinak (5,89 %) je pri pH 8,5.
- Ispitivanjem utjecaja mase adsorbensa uočeno je da porastom mase adsorbensa uklanjaju veće količine arsena. Tako je kod primjene 0,75 g adsorbensa uklonjena najveća količina arsena (51,88 %), a najmanje arsena (13,84 %) je uklonjeno kod 0,1 g adsorbensa.
- Najmanja količina arsena (13,84 %) uklonjena je kod početne koncentracije arsena od 100 µg/L, a najveća količina (57,58%) je uklonjena kod početne koncentracije arsena u otopini od 500 µg/L.
- Ispitivanjem utjecaja vremena adsorpcije zabilježeno je da su najveće količine arsena uklonjene pri dužem vremenu adsorpcije. U ovom radu najviše arsena (48,76 %) je uklonjenu pri vremenu adsorpcije od 360 minuta, dok su značajne količine arsena uklonjene i pri trajanju adsorpcije od 240 (42,50 %) i 1440 (42, 46 %) minuta.
- Adsorpcija u koloni nije uspješno provedena te se adsorbens pokazao učinkovitijim prilikom provedbe eksperimenata u termostatskoj tresilici. Naime, kod uklanjanja u koloni najveći postotak vezanja arsena je 26,49 %, dok je kod adsorpcije u termostatskoj tresilici vezanje arsena znatno veće. Najučinkovitiji uklanjanje postignuto je kod pH 5,5 ( 28,99 %), masi adsorbensa od 0,5 grama ( 53,71 %), početnoj koncentraciji 500 µg/L ( 57,58 %) i vremenu adsorpcije od 360 min ( 48,76%).

Ljuska bundeve pokazala je djelomičnu učinkovitost pri uklanjanju arsena iz vode. Najčinkovitije uklanjanje arsena iz vode primjenom nemodificirane ljuske bundeve od 31,36 % postignuto je pri pH 5,5.

Primjenom modificirane ljuske bundeve, najučinkovitije vezanje arsena postignuto je pri sljedećim eksperimentalnim uvjetima: pH 5,5 ( 28,99%), masi adsorbensa od 0,5 grama ( 53,71%), početnoj koncentraciji 500 µg/L ( 57,58 %) i vremenu adsorpcije od 360 min ( 48,76%).

Ipak, niska cijena ljuske bundeve kao nusproizvoda prehrambene industrije navodi da istraživanja treba usmjeriti k iznalaženju najpovoljnijeg njgovog iskorištenja kako bi materijal bio što učinkovitiji, a postupak ekonomski prihvatljiv.

## **7. Literatura**

1. American Water Works Association: Water quality and treatment. ur. Raymond D. Letterman, New York San Francisco Washington, 1999.
2. Čulak J: Amilografsko ispitivanje smjesa za proizvodnju čajng peciva s dodatkom pogača bundeve, lješnjaka i industrijske konoplje. Diplomski rad. Prehrambeno-tehnološki fakultet, Osijek, 2017.
3. Ćurko J, Matošić M, Crnek V, Stulić V, Mijatović I: Adsorption Characteristics of Different Adsorbents and Iron (III) Salt for Removing As (V) from Water. Food technology and biotechnology Vol 54: 250-255, 2016.
4. EFSA, European Food Safety Authority: Scientific Opinion on Arsenic in Food, EFSA, Parma, Italy, 2010.
5. Emsley J: Vodič Kroz elemente. Izvori, Zagreb, 2005.
6. Ergović Ravančić M: Određivanje brzine i mehanizama adsorpcije fluorida iz vode aktivnim ugljenom pomoću ravnotežnih kinetičkih modela. Doktorski rad. Prehrambeno-tehnološki fakultet, Osijek, 2014.
7. Habuda-Stanić M: Uklanjanje aniona arsena iz podzemne vode na funkcionaliziranim adsorbensima. Doktorski rad. Prehrambeno-tehnološki fakultet, Osijek, 2011.
8. Hughes M.F: Arseniv toxicity and potential mechanisms of action. Toxicol Vol 133: 1-16, 2002.
9. Hughes M.F, Beck B.D, Chen Y, Lewis A.S, Thomas D.J: Arsenic exposure and toxicology: a historical perspective. Toxicol Vol 123: 305-322, 2011.
10. Jacobo-Valenzuela N, Marostica-Junior MR, Zauzeta-Morales JJ, Gallegos-Infante JA: Physicochemical, technological properties, and health-benefits of Cucurbita moschata Duchense vs. Cehualca. Food Research International 44: 2587-2593, 2011.
11. Jovanović B, Ljubisavljević D, Rajaković Lj: Uklanjanje arsena iz vode adsorpcijom na nekonvencionalnim materijalima, Vodoprivreda Vol 43: 127-150, 2014.

12. Kuleš M, Habuda-Stanić M,: Arsen u vodi za piće. Prehrambeno tehnološki fakultet, Sveučilište J.J. Strossmayera u Osijeku, 2002.
13. Mijatović I, Matošić M: Tehnologija vode (interna skripta) . Prehrambeno-biotehnološki fakultet Sveučilišta u Zagrebu, Zagreb, 2008.
14. Mohan D, Charles U, Pittman Jr: Arsenic removal from water /wastewater using adsorbents – A critical review. Journal of Hazardous Material Vol 142: 1-53, 2007.
15. Ng KS, Ujang Z, Le-Clech P: Arsenic removal technologies for drinking water treatment. Reviews in Environmental Science and Bio Technology Vol 3: 43-53, 2004.
16. Nigović B, Behetić S: Elektroanalitika u farmaciji. Farm. Glas Vol 63, 2007.
17. Nujić M: Uklanjanje nitrata iz otpadnih voda modificiranim nusproizvodima prehrambene industrije. Doktorski rad. Prehrambeno-tehnološki fakultet, Osijek, 2017.
18. Oreščanin V: Arsen u vodama – porijeklo, toksični učinak i metode uklanjanja. Hrvatske vode Vol 21: 7-16, 2013.
19. Pinisakul A, Polprasert C, Parkpian P, Satayavivad J: Arsenic removal efficiency and mechanisms by electro-chemical precipitation process. Water science and Technology Vol 46: 247-254, 2002.
20. Sedak M, Čalopek B, Đokić M, Bilandžić N: Arsen i arsenove specije u hrani – naglasak na anorganski arsen. Veterinarska stanica Vol 49: 343-353, 2018
21. Stjepanović M, Velić, N, Lončarić A, Gašo-Sokač D, Bušić V, Habuda-Stanić M: Adsorptive removal of nitrate from wastewater using modified lignocellulosic waste material, Journal of Molecular Liquids, Vol 285,535-544, 2019.
22. Tušar B: Pročišćavanje otpadnih voda. Kigen d.o.o., Zagreb, 2009.
23. Vojnović B, Margeta K, Šiljeg M, Cerjan Stefanovic Š, Bokić Lj: Primjena prirodnih zeolita u zaštiti okoliša. Sigurnost Vol 55: 209-218, 2013.

23. WHO, World Health Organization: Mercury in Drinking-water, 2005.