

# Uklanjanje aniona arsena iz podzemne vode na funkcionaliziranim adsorbensima

---

**Habuda-Stanić, Mirna**

**Doctoral thesis / Disertacija**

**2011**

*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:109:304101>

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

*Download date / Datum preuzimanja:* **2025-01-22**

REPOZITORIJ

PTF OS

PREHRAMBENO-TEHNOLOŠKI FAKULTET OSIJEK



*Repository / Repozitorij:*

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



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

Mirna Habuda-Stanić

**UKLANJANJE ANIONA ARSENA IZ PODZEMNE VODE NA  
FUNKCIONALIZIRANIM ADSORBENSIMA**

Doktorski rad

OSIJEK, ožujak, 2011.

## TEMELJNA DOKUMENTACIJSKA KARTICA

DOKTORSKI RAD

Sveučilište Josipa Jurja Strossmayera u Osijeku  
Prehrambeno-tehnološki fakultet Osijek  
Poslijediplomski doktorski studij Prehrambeno inženjerstvo

Zavod za primjenjenu kemiju i ekologiju  
Katedra za tehnologiju vode i ekologiju

Franje Kuhača 20, 31000 Osijek, Hrvatska

**Znanstveno područje:** Biotehničke znanosti

**Znanstveno polje:** Prehrambena tehnologija

**Znanstvena grana** Inženjerstvo

**Tema rada** je prihvaćena na I. redovitoj sjednici Fakultetskog vijeća Prehrambeno-tehnološkog fakulteta Osijek održanoj 29. 10. 2010.

**Voditelj:** *Dr. sc. Ivan Mijatović*, redoviti profesor

**Suvoditelj** *Dr. sc. Mirko Kuleš*, izvanredni profesor

### UKLANJANJE ANIONA ARSENA IZ PODZEMNE VODE NA FUNKCIONALIZIRANIM ADSORBENSIMA

*Mirna Habuda-Stanić, 7/98*

**Sažetak:** Podzemne vode glavni su izvor vode za piće za populaciju istočne Hrvatske, a nedavno objavljeni rezultati istraživanja upotvrdili su prisutnost anorganskih spojeva arsena u većini vodonosnika istočne Hrvatske u koncentracijama iznad  $10 \mu\text{g L}^{-1}$ . U radu ispitana je mogućnost adsorpcije arsenovih aniona iz modelnih otopina i aerirane podzemne vode na različite adsorpcijske materijale: *biosorbense* – natrijeva alginata i karboksimetil celuloze, *zeolite* – klinoptilolita iz dva ležišta - Vranjska Banja i Donje Jesenje, te na dvije vrste *aktivnog ugljena* - Hydralfyn 30N i Silcarbon K 835. Svi navedeni adsorpcijski materijali su prije ispitivanja funkcionalizirani zasićenjem površine Fe(III) ionima, a potom je ispitan utjecaj glavnih čimbenika učinkovitosti adsorpcije: početne koncentracije arsena, vremena adsorpcije, pH-vrijednosti i temperature na adsorpcijske kapacitete navedenih materijala. Mjerenjem masene koncentracije prije i nakon primjene navedenih sorpcijskih materijala, određen je učinak pojedinog adsorbensa pri uklanjanju arsena iz navedenih otopina, a dobiveni podaci su obrađeni matematičkim modelima Freundlichove i Langmuirove adsorpcijske izoterme. Utjecaj temperature na učinak adsorpcije arsena ispitan je promjenom temperature medija u rasponu od  $25^{\circ}\text{C}$  do  $45^{\circ}\text{C}$ . Rezultati istraživanja su pokazali da je adsorpcijski kapacitet ispitanih adsorbensa u obrnuto proporcionalnoj ovisnosti sa koncentracijom arsena u otopini, dok je pozitivan učinak na adsorpcijski kapacitet imalo sniženje pH-vrijednosti. Povećanje temperature otopina negativno se odrazilo na učinak adsorpcije na biopolimere, a pozitivno na adsorpciju arsena na zeolitne adsorbense i aktivne ugljene

**Ključne riječi:** arsen, biosorbensi, zeoliti, aktivni ugljen, impregnacija željezom

**Rad sadrži:** 178 stranica  
44 slike  
57 tablica  
1 prilog  
221 literaturnu referencu

**Jezik izvornika:** hrvatski

#### Sastav Povjerenstva za obranu:

- |    |  |               |
|----|--|---------------|
| 1. | dr. sc. <i>Srećko Tomas</i> , red. prof.   | predsjednik   |
| 2. | dr. sc. <i>Ivan Mijatović</i> , red. prof. | član-mentor   |
| 3. | dr. sc. <i>Mirko Kuleš</i> , izv. prof.    | član          |
| 4. | dr. sc. <i>Mate Bilić</i> , red. prof.     | zamjena člana |

**Datum obrane:** 11. ožujak 2011.

**Rad je u tiskanom i elektroničkom (pdf format) obliku pohranjen u** Knjižnici Prehrambeno-tehnološkog fakulteta Osijek, Franje Kuhača 20, Osijek.; Rektoratu sveučilišta u Osijeku; Gradskoj I sveučilišnoj knjižnici u Osijeku; Nacionalnoj I sveučilišnoj knjižnici u Zagrebu; Sveučilišnoj knjižnici u Rijeci; Sveučilišnoj knjižnici u Splitu; Sveučilišna knjižnica u Puli; Sveučilišna knjižnica u Zadru; Sveučilišna knjižnica u Dubrovniku

## BASIC DOCUMENTATION CARD

DOCTORAL THESIS

**University Josip Juraj Strossmayer in Osijek**  
**Faculty of Food Technology Osijek**  
**Postgraduate Specialist Study-Food safety and quality**  
**Department of Applied Chemistry and Ecology**  
**Subdepartment of Water Technology and Ecology**  
Franje Kuhača 20, HR-31000 Osijek, Croatia

**Scientific area:** Biotechnical sciences

**Scientific field:** Food technology

**Thesis subject** was approved by the Faculty Council of the Faculty of Food Technology at its session no. I held on October 29, 2010.

**Mentor:** *Ivan Mijatović*, PhD, prof.

**Co-mentor:** *Mirko Kuleš*, PhD, associate prof

### REMOVAL OF ARSENIC ANIONS FROM GROUNDWATER ONTO FUNCTIONALIZED ADSORBENTS

*Mirna Habuda-Stanić, 7/98*

**Summary:** Groundwater is the main source of drinking water in eastern Croatia and the population of nearly 200,000 people daily drinking water with arsenic concentration over the  $10 \mu\text{g L}^{-1}$ . The removal of arsenic anions from aqueous solutions and groundwater using the sorbents: biosorbents, zeolites and activated carbons were investigated. All adsorbents were functionalized with ferric ions before examination using different methods of modification. The influence of experimental parameters variations, including initial As(V) concentration, adsorption time, pH and temperature were examined using standard solutions of As(V) and aerated groundwater of the Osijek area. The influence of each parameter was determined, and obtained data were fitted by Freundlich and Langmuir isotherm models. Thermodynamic parameters for the adsorption systems were determined at 25°C, 35°C and 45°C. Obtained adsorption models points out that the adsorption capacity decreased by increasing the As(V) ions concentration and pH value, while longer time contact between arsenic and adsorbent increased efficiency of arsenic removal. Finally, one of the main goals of this study was determination of temperature influence on adsorption system, and experimental results showed that, in the case of zeolites and two types of commercially available activated carbons, the increase of adsorption capacity with temperature appears to be related to a higher arsenic dissociation, while biopolymeric adsorbents showed strong decrease of adsorption capacity with temperature increasing.

**Key words:** *Arsenic, Biosorbents, Zeolites, Activated Carbon, Iron-impregnation*

**Thesis contains:** 178 pages  
44 figures  
57 tables  
1 supplement  
221 references

**Original in:** Croatian

#### Defense committee:

- |  |              |
|--|--------------|
| 1. <i>Srećko Tomas</i> , PhD, prof.          | chair person |
| 2. <i>Ivan Mijatović</i> , PhD, prof.        | supervisor   |
| 3. <i>Mirko Kuleš</i> , PhD, associate prof. | member       |
| 4. <i>Mate Bilić</i> , PhD, prof.            | stand-in     |

**Defense date:** March 11, 2011.

**Printed and electronic (pdf format) version of thesis is deposited in** Library of the Faculty of Food Technology Osijek, Franje Kuhača 20, Osijek.; University of Osijek, President's office; University Library in Osijek; University Library in Zagreb; University Library in Rijeka; University Library in Split; University Library in Pula; University Library in Zadar; University Library in Dubrovnik

*Cijenjenom komentoru, prof. dr. sc. Mirku Kulešu, iskreno zahvaljujem na čovječnosti, razumijevanju, strpljenju i potpori tijekom desetogodišnje suradnje, kao i izrade ovog doktorskog rada. Svojom požrtvovnošću i ustrajnošću pokazao mi je što je dobar šef i mentor, a prije svega veliki čovjek u svakidašnjim okvirima!*

*Cijenjenom mentoru, prof. dr. sc. Ivanu Mijatoviću, iskreno zahvaljujem na potpori, razumijevanju i pozitivnoj energiji kojom nadahnjuje!*

*Dr. sc. Željki Romić neizmjereno zahvaljujem što mi je tijekom eksperimentalnog rada bila desna i lijeva ruka, te mi nije dozvolila da posustanem kada je bilo najteže!*

*Ivanki i Brankici zahvaljujem što su uvijek bile „tu“ kada je trebalo!*

*Zahvaljujem ekipi u ZZJZ Osječko-baranjske županije – Beliti, Željki i Veri, na susretljivosti i pomoći tijekom izvođenja eksperimentalnog dijela ovog rada.*

*Hvala i svima onima koji su mi na bilo koji drugi način pomogli u izradi ovog doktorskog rada.*

*Hvala mojoj seki Daniji što je veliki oslonac u životu!*

*Veliko HVALA mojim najdražima – Karli, Lari, Robertu i Igoru! Od Vas je puno uzeto da bi ovog rada bilo..*

***Ovaj doktorski rad je posvećen mojim roditeljima, Katici i Slavku, bez čije neizmjerne ljubavi, strpljenja i pomoći nikada ne bi bio načinjen!***

## Sadržaj

<b>1. UVOD</b> .....	1
<b>2. TEORIJSKI DIO</b> .....	2
<b>2.1. ARSEN</b> .....	2
2.1.1. Arsen u okolišu .....	2
2.1.2. Biogeokemija arsenovih spojeva .....	4
2.1.3. Kemija arsenovih spojeva u vodenom mediju .....	6
2.1.4. Arsen u podzemnim vodama svijeta i Hrvatske .....	8
2.1.5. Toksičnost arsena .....	11
<b>2.2. METODE UKLANJANJA ARSENA IZ VODE ZA PIĆE</b> .....	14
2.2.1. Koagulacija i flokulacija uz naknadnu filtraciju .....	14
2.2.2. Membranske metode .....	18
2.2.3. Ionska izmjena .....	19
2.2.4. Adsorpcijske metode .....	20
2.2.4.1. Adsorpcijski materijali .....	22
2.2.4.2. Adsorpcijske izoterme .....	28
<b>2.3. PRIMJENA ŽELJEZOVIH OKSIDA, HIDROKSIDA I ŽELJEZOVIH KOMPLEKSA U PROCESU UKLANJANJA ARSENA IZ VODE</b> .....	30
<b>3. EKSPERIMENTALNI DIO</b> .....	38
<b>3.1. ZADATAK</b> .....	39
<b>3.2. MATERIJALI I METODE</b> .....	39
3.2.1. Otopine i kemikalije .....	39
3.2.2. Podzemna voda grada Osijeka .....	40
3.2.3. Priprava standardnih otopina arsenata .....	41
3.2.4. Uzorci i modifikacije adsorbena .....	41
3.2.5. Adsorpcija arsena iz modelnih otopina i podzemne vode na funkcionalizirane adsorbense.....	46
3.2.6. Gravimetrijsko određivanje udjela željeza na funkcionaliziranim adsorbensima.....	47
3.2.7. Analitičke metode .....	48
3.2.8. Mjerni uređaji eksperimentalnog rada .....	51
<b>4. REZULTATI</b> .....	52
<b>4.1. ADSORPCIJA ARSEN(V) IONA IZ MODELNIH OTOPINA NA FUNKCIONALIZIRANE ADSORBENSE</b> .....	52
4.1.1. Adsorpcija arsen(V) iona na funkcionalizirane biopolimere .....	52
4.1.2. Adsorpcija arsen(V) iona na funkcionalizirane zeolite .....	56
4.1.3. Adsorpcija arsen(V) iona na funkcionalizirane aktivne ugljene .....	64
<b>4.2. OPIS ADSORPCIJE ARSEN(V) IONA NA FUNKCIONALIZIRANE ADSORBENSE ADSORPCIJSKIM IZOTERMAMA</b> .....	68

4.2.1. Adsorpcijske izoterme funkcionaliziranih biopolimera .....	68
4.2.2. Adsorpcijske izoterme funkcionaliziranih zeolita .....	71
4.2.3. Adsorpcijske izoterme funkcionaliziranih aktivnih ugljena .....	77
<b>4.3. UTJECAJ VREMENA ADSORPCIJE NA UČINAK ADSORPCIJE As(uk) IZ AERIRANE PODZEMNE VODE NA FUNKCIONALIZIRANE ADSORBENSE .....</b>	<b>80</b>
4.3.1. Utjecaj vremena adsorpcije na učinak adsorpcije As(uk) na funkcionalizirane biopolimere .....	80
4.3.2. Utjecaj vremena adsorpcije na učinak adsorpcije As(uk) na funkcionalizirane zeolite .....	86
4.3.3. Utjecaj vremena adsorpcije na učinak adsorpcije As(uk) na funkcionalizirane aktivne ugljene.....	98
<b>4.4. UTJECAJ pH-VRIJEDNOSTI NA UČINAK ADSORPCIJE As(uk) IZ AERIRANE PODZEMNE VODE NA FUNKCIONALIZIRANE ADSORBENSE .....</b>	<b>104</b>
4.4.1. Utjecaj pH-vrijednosti na učinak adsorpcije As(uk) na funkcionalizirane biopolimere .....	104
4.4.2. Utjecaj pH-vrijednosti na učinak adsorpcije As(uk) na funkcionalizirane zeolite. ....	110
4.4.3. Utjecaj pH-vrijednosti na učinak adsorpcije As(uk) na funkcionalizirane aktivne ugljen.....	122
<b>4.5. UDJELI ŽELJEZA(III) NA FUNKCIONALIZIRANIM ADSORBENSIMA .....</b>	<b>128</b>
<b>5. RASPRAVA .....</b>	<b>129</b>
<b>5.1. ADSORPCIJA ARSEN(V) IONA IZ MODELNIH OTOPINA NA FUNKCIONALIZIRANE ADSORBENSE .....</b>	<b>130</b>
5.1.1. Adsorpcija arsen(V) iona na funkcionalizirane biopolimere .....	130
5.1.2. Adsorpcija arsen(V) iona na funkcionalizirane zeolite .....	134
5.1.3. Adsorpcija arsen(V) na funkcionalizirani aktivni ugljen .....	137
<b>5.2. OPIS ADSORPCIJE ARSEN(V) IONA NA FUNKCIONALIZIRANE ADSORBENSE ADSORPCIJSKIM IZOTERMAMA.....</b>	<b>138</b>
5.2.1. Adsorpcijske izoterme funkcionaliziranih biopolimera .....	139
5.2.2. Adsorpcijske izoterme funkcionaliziranih zeolita .....	140
5.2.3. Adsorpcijske izoterme funkcionaliziranih aktivnih ugljena .....	143
<b>5.3. UTJECAJ VREMENA ADSORPCIJE NA UČINAK ADSORPCIJE As(uk) IZ AERIRANE PODZEMNE VODE NA FUNKCIONALIZIRANE ADSORBENSE .....</b>	<b>144</b>
5.3.1. Utjecaj vremena adsorpcije na učinak adsorpcije As(uk) na funkcionalizirane biopolimere .....	145
5.3.2. Utjecaj vremena adsorpcije na učinak adsorpcije As(uk) na funkcionalizirane zeolite.....	146
5.3.3. Utjecaj vremena adsorpcije na učinak adsorpcije As(uk) na funkcionalizirane aktivne ugljene ..	148
<b>5.4. UTJECAJ pH-VRIJEDNOSTI NA UČINAK ADSORPCIJE As(uk) IZ AERIRANE PODZEMNE VODE NA FUNKCIONALIZIRANE ADSORBENSE .....</b>	<b>150</b>
5.4.1. Utjecaj pH-vrijednosti na učinak adsorpcije As(uk) na funkcionalizirane biopolimere .....	150
5.4.2. Utjecaj pH-vrijednosti na učinak adsorpcije As(uk) na funkcionalizirane zeolite.....	152
5.4.3. Utjecaj pH-vrijednosti na učinak adsorpcije As(uk) na funkcionalizirane aktivne ugljene .....	154

5.5. UTJECAJ UDJELA ŽELJEZA(III) NA FUNKCIONALIZIRANIM ADSORBENSIMA NA UČINAK ADSORPCIJE	
ARSENA .....	156
6. ZAKLJUČCI .....	160
7. LITERATURA .....	163
8. PRILOG .....	177
9. ŽIVOTOPIS .....	178



### Popis oznaka, kratica i simbola:

As(uk)	Ukupni arsen
AUS	Aktivni ugljen <i>Silcarbon K 835</i>
AUSm	Željezom funkcionalizirani aktivni ugljen <i>Silcarbon K 835</i>
AUH	Aktivni ugljen <i>Hydralfyn 30 N</i>
AUHm	Željezom funkcionalizirani aktivni ugljen <i>Hydralfyn 30 N</i>
CMC	Carboxymethyl cellulose, karboksimetil celuloza
DJ	Klinoptilolit iz rudnika Donje Jesenje, Republika Hrvatska
DMA <sup>III</sup>	Dimetilarsenitna kiselina
DMA <sup>V</sup>	Dimetilarsenatna kiselina
GFH	Granular Ferrichydroxide, granulirani željezov hidroksid
IARC	International Agency for Research on Cancer, Međunarodna agencija za istraživanje karcinoma
LC <sub>50</sub>	Srednja letalna doza
MF	Microfiltration, Mikrofiltracija
MMA <sup>III</sup>	Monometilarsenitna kiselina
MMA <sup>V</sup>	Monometilarsenatna kiselina
NF	Nanofiltration, Nanofiltracija
pH <sub>zc</sub>	pH-vrijednost medija pri kojoj površina adsorbensa ima neutralni naboj
RO	Reverse osmosis, Reverzna osmoza
SAD	Sjedinjene Američke Države
UF	Ultrafiltration, Ultrafiltracija
VB	Klinoptilolit iz rudnika Vranjska Banja, Republika Srbija
WHO	World Health Organization, Svjetska zdravstvena organizacija

## **1. UVOD**

Voda je jedinstven i neprocjenjiv prirodni resurs, a uslijed svoje prostorne i vremenske neujednačene raspodjele, predstavlja važno strateško i gospodarsko pitanje u svijetu. Podzemne vode najznačajniji su izvori vode za piće, čiji je kemijski sastav neposredna posljedica geološkog sastava vodonosnika. Nažalost, mnogobrojni su vodonosnici u svijetu, koji svojom izdašnošću zadovoljavaju potrebe lokalnog stanovništva, ali uslijed visokih udjela pojedinih kemijskih elemenata ili spojeva, predstavljaju javnozdravstveni problem. Na području istočne Hrvatske pojava anorganskog arsena u podzemnim vodama upravo je takova problematika mnogobrojnih crpilišta, kao i brojnih vodocrpilišta zemalja koje svojim teritorijem zahvaćaju dio Panonske nizine<sup>1,2,3,4,5,6,7,8,9</sup>.

Dokazana toksičnost i kancerogenost arsena<sup>10,11</sup> razlog su mnogobrojnih studija koje nastoje iz vode za piće izdvojiti što veću količinu arsena uz što manje financijske izdatke. Upravo ekonomski aspekti primjene pojedinih tehnološki učinkovitih rješenja uklanjanja As iz vode za piće, razlog što i danas više milijuna ljudi u svijetu svakodnevno konzumira vodu sa koncentracijama arsena iznad  $10 \mu\text{g L}^{-1}$ , koliko iznosi najveća dopuštena koncentracija prema preporuci Svjetske zdravstvene organizacije<sup>1,12</sup> i Direktivi Europske Unije<sup>13</sup>, te pravilniku o zdravstvenoj ispravnosti vode za piće Republike Hrvatske<sup>14</sup>.

Učinkovite metode izdvajanja arsena iz vode za piće su taložne metode<sup>15,16,17</sup>, metode ionske izmjene<sup>17,18,19</sup>, membranske<sup>17,20,21,22</sup> i adsorpcijske metode<sup>17,23,24</sup>. Jednostavnost i niski troškovi primjene različitih adsorpcijskih materijala, te mogućnost primjene istih na mjestu potrošnje vode za piće. Poslijednjih godina često se ispituju materijali impregnirani željezom ili spojevima željeza s ciljem postizanja boljeg učinka uklanjanja As iz vode<sup>23,24,25,26,27,28</sup>.

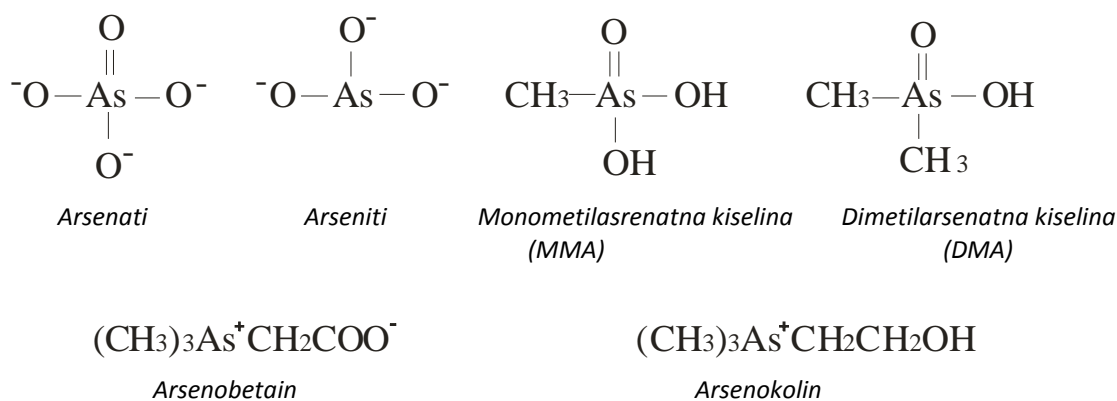
S obzirom da su istraživanja ukazala na mogućnost učinkovite primjene modificiranih biopolimera<sup>29,30</sup>, zeolita<sup>28,31,32</sup> i aktivnog ugljena<sup>33,34</sup> u svrhu uklanjanja arsena iz vode za piće, cilj ovog istraživanja bio je ispitivanje učinka i adsorpcijskih karakteristika pojedinih prirodnih adsorpcijskih materijala pri vezanju aniona arsena iz modelnih otopina i realnih uzoraka podzemne vode osječkog vodocrpilišta. Pri tome su ispitani slijedeći materijali i njihove modifikacije: biopolimeri (natrijev alginat i karboksimetil-celuloza), zeoliti iz dva ležišta Donje Jesenje i Vranjska Banja, te dvije vrste aktivnog ugljena - Silcarbon K 835 i Hidraffyn 30 N. Navedeni sorpcijski materijali funkcionalizirani su zasićenjem površine željezovim(III) ionima. Učinkovitost uklanjanja arsena adsorpcijom ispitana je ovisno o vrsti i modifikaciji adsorpcijskog materijala, početnoj koncentraciji arsena, pH-vrijednosti sirove vode, vremenu i temperaturi adsorpcije.

## **2. TEORIJSKI DIO**

## 2.1. ARSEN

### 2.1.1. Arsen u okolišu

Arsen (lat. *arsenium*) je kemijski element koji se u obliku različitih organskih ili anorganskih spojeva nalazi rasprostranjen u atmosferi, tlu, stijenkama, vodama i živim organizmima. S atomskim brojem 33 i atomskom masom 74,19 pripada petnaestoj skupini elemenata periodnog sustava kemijskih elemenata. U prirodi se arsen nalazi u četiri oksidacijska stanja - arsin (-3), arsen (0), arsenit (+3) i arsenat (+5)<sup>35</sup>, a najčešće se pojavljuje u obliku različitih anorganskih i organskih spojeva. Na **slici 1** prikazani su najčešći spojevi arsena u prirodi.



**Slika 1.** Strukturni prikazi najčešćih anorganskih i organskih spojeva arsena u prirodi<sup>11</sup>.

Pojava arsena u elementarnom stanju u prirodi je rijetka, no analize su pokazale da je arsen sastavni dio 245 prirodnih minerala. Najčešće se arsen pojavljuje u obliku sulfida i to arsenopirita ( $\text{FeAsS}$ ), realgara ( $\text{As}_4\text{S}_4$ ) i auripigmentina ( $\text{As}_2\text{S}_3$ ). Uslijed različitih geokemijskih uvjeta, arsen se može pojaviti uz druge minerale kao što su željezov(III) oksid, amorfni željezov hidroksid, te uz okside i hidrokside aluminijske i manganske. Pojava navedenih minerala često je vezana za područja sa vulkanskim i hidrotermalnim aktivnostima. Koncentracije arsena u pojedinim mineralima kreću se između 0,05 do 126000  $\text{mg kg}^{-1}$ , a najviše navedene vrijednosti zabilježene su pri ispitivanju rudače sa željezovim sulfidom<sup>36,37</sup>.

Spojevi arsena se pojavljuju i u drugim aspektima okoliša uslijed prirodnih procesa ili antropološkog djelovanja. U tlu dolaze kao sastavni dio sulfida, oksida, arsenata i arsenita. Studije ukazuju da je prosječna koncentracija arsena u zemljinoj kori između 5 i 10  $\text{mg kg}^{-1}$ ,

dok je najveća koncentracija od  $4600 \text{ mg kg}^{-1}$  arsena zabilježena ispitivanjem tla u kanadskoj provinciji Britanskoj Kolumbiji<sup>1,38</sup>.

Osim prirodnih prisutnih arsenovih spojeva, često je pojava arsena u okolišu posljedica uporabe različitih kemijskih preparata na bazi arsena u rudarskoj, drvoprerađivačkoj i poljoprivrednoj proizvodnji<sup>1,38,39</sup>. Na pojedinim rudarskim područjima zabilježena su dugogodišnja odlaganja nekoliko tona spojeva arsena, a kao najdrastičniji primjer navodi se područje rudnika Giant Mine u Kanadi gdje je u podzemlju deponirano 220 milijuna tona izrazito toksičnog arsenovog trioksida<sup>39</sup>. Drvoprerađivačka industrija desetljećima je koristila spojeve arsena u cilju zaštite drvenog materijala. Wang i Mulligan<sup>39</sup> navode kako je u Kanadi osamdesetih godina prošlog stoljeća, tijekom četverogodišnjeg perioda, drvoprerađivačka industrija utrošila između 650 i 1300 tona  $\text{As}_2\text{O}_5$ . Poljoprivredna industrija također je desetljećima koristila spojeve arsena u obliku pesticida, pri čemu su najčešće korišteni olovni arsenat ( $\text{Pb}_3(\text{AsO}_4)_2$ ), kalcijev arsenat ( $\text{Ca}_3(\text{AsO}_4)_2$ ), magnezijev arsenat ( $\text{Mg}_3(\text{AsO}_4)_2$ ), cinkova arsenat ( $\text{Zn}_3(\text{AsO}_4)_2$ ) i cinkov arsenit ( $\text{Zn}(\text{AsO}_2)_2$ ). Pojedine studije navode da je godišnja svjetska potrošnja pesticida na bazi arsenovih spojeva tijekom prošlih desetljeća iznosila oko 11000 tona<sup>41</sup>. Studije koje su analizirale udjele arsenovih spojeva u zraku bilježe da se prosječne koncentracije u nenaseljenim područjima kreću između  $10^{-5} - 10^{-3} \mu\text{g m}^{-3}$ , dok su u naseljenim područjima zabilježene vrijednosti između 3 i  $200 \mu\text{g m}^{-3}$ . Analize zraka u pojedinim područjima industrijskih zona utvrdile su koncentracije arsena iznad  $1 \mu\text{g m}^{-3}$  zraka. Analize zraka pokazale su da se arsen u zraku nalazi najčešće kao mješavina trovalentnih i peterovalentnih spojeva<sup>1,42</sup>.

Kao posljedica prirodnih procesa, arsenovi spojevi pojavljuju se i u prirodnim vodama. Prosječne koncentracije ukupnog arsena u riječnim vodotokovima najčešće se kreću između  $0,1 - 0,8 \mu\text{g L}^{-1}$ , dok je najveća koncentracija ukupnog arsena od  $370 \mu\text{g L}^{-1}$  zabilježena je u vodama rijeke Madison u SAD kao posljedica geotermalnih aktivnosti<sup>1</sup>. U jezerskim vodama uglavnom se bilježe manje prirodne koncentracije arsena u odnosu na koncentracije arsena u rijekama, te one prosječno iznose  $< 0,1 \mu\text{g L}^{-1}$ . Najveća koncentracija spojeva arsena u jezerskim vodama od  $20\,000 \mu\text{g L}^{-1}$  također je zabilježena na području geotermalnih aktivnosti i to u vodama jezera Mono u SAD<sup>1</sup>. Analizom morskih voda utvrđeno je da se koncentracije arsena kreću oko  $1,5 \mu\text{g L}^{-1}$ , dok je prosječna koncentracija arsenovih spojeva u podzemnim vodama manja od  $10 \mu\text{g L}^{-1}$ <sup>1,36</sup>. Pojava arsena u podzemnim vodama opširnije je opisana u poglavlju 2.1.5.

### 2.1.2. Biogeokemija arsenovih spojeva

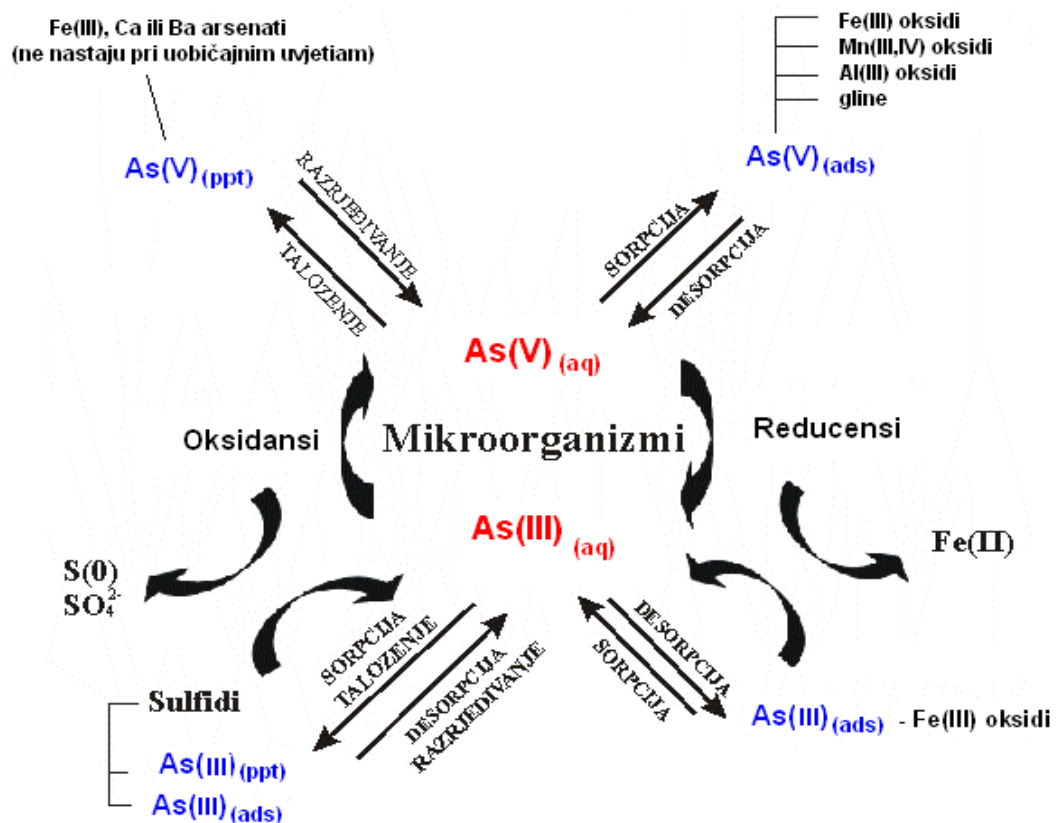
Spojevi arsena u okolišu imaju sposobnost migracije iz jednog medija u drugi, a količine arsenovih spojeva koje pri tome prelaze iz jednog medija u drugi ovise o uvjetima u okolišu, odnosno pH-vrijednosti, redoks potencijalu sustava, te obliku u kojem se spojevi arsena nalaze. Tako se u sedimentima arsen površinskom adsorpcijom i taloženjem lako veže na amorfne i kristalinične okside željeza i mangana, kao i adsorpcijom i kompleksiranjem na sedimentnu organsku tvar nastalu raspadom uginulih biljnih i životinjskih vrsta<sup>43</sup>. Geološke studije navode da su najznačajniji izvori arsena u okolišu arsenopirit ( $\text{FeAsS}$ ) i arsenom obogaćen pirit ( $\text{FeS}$ ), koji mikrobiološki potpomognutom oksidacijom omogućuju migraciju arsena u drugi medij. Do oksidacije navedenih spojeva dolazi uz prisutnost trovalentnog željeza ili nitrata pri čemu se oksidacija pirita u prisutnosti trovalentnog željeza odvija desetak puta većom brzinom u odnosu na oksidaciju arsenopirita<sup>1,44,45</sup>.

Desorpcija arsenovih spojeva iz mineralne komponente u podzemnu vodu ovisi o pH-vrijednosti i redoks potencijalu, te temperaturi, bakterijskoj aktivnosti i hidrokemijskim karakteristikama određenog vodonosnika<sup>46,47</sup>. Arsen se lako adsorbira na minerale s velikom specifičnom površinom kao što su željezovih hidroksida, oksidi mangana i aluminija, te minerale gline i organskih tvari što značajno utječe na pokretljivost arsena u podzemnim vodama. Eksperimentalno je dokazano da se na navedene materijale arseniti slabije vežu, pa stoga i lakše otpuštaju u odnosu na arsenate, a dominaciji  $\text{As(III)}$  specijacije u podzemnim vodama dodatno doprinose redukcijski uvjeti uslijed kojih prisutni  $\text{As(V)}$  prelazi u  $\text{As(III)}$  oblik<sup>48,49</sup>. Pojedine studije navode da ciklus arsena u podzemnim vodama značajno korelira sa pojavom spojeva željeza, sumpora, mangana, aluminija i organskih tvari<sup>50,51</sup>. Uz navedene parametre, Selim Reza sa suradnicima pri ispitivanju podzemnih voda Bangladeša utvrđuje i povezanost pojave arsena i fosfata što objašnjava kompeticijskim odnosom među skupinama spojeva pri sorpciji na površine sedimenata. Također utvrđuje pozitivnu korelaciju između pojave arsena i povećanja alkaliteta voda što objašnjava pojačanom mikrobiološkom oksidacijom organskih tvari pri višem alkalitetu voda<sup>52</sup>. Naime, na početku procesa otpuštanja adsorbiranih arsenovih spojeva u podzemnu vodu sa površine minerala, potreban je suvišak organske tvari za potpunu redukciju željezovih(III) oksida pri čemu dolazi do otpuštanja arsena.

Na povezanost prirodnog ciklusa arsena i pojedinih mikroorganizama ukazali su rezultati studija tijekom prošlog desetljeća<sup>46,51,53,54,55,56,57</sup>. Naime, utvrđeno je da bakterije na dva načina mogu uzrokovati mobilizaciju arsena u prirodi – direktnom redukcijom As(V) u As(III) u svrhu detoksikacije stanice ili otapanjem željezova(III) oksida, pri čemu se željezo reducira u dvovalentni oblik i prelazi u vodeni medij zajedno sa arsenom adsorbiranim na oksid<sup>53,55</sup>. Istraživanjem procesa mobilizacije arsenovih spojeva u podzemne vode djelovanjem bakterija, Oremland i Stolz<sup>54</sup> su pretpostavili tri načina:

- 1) mikrobiološkom redukcijom Fe(III) uz direktno otpuštanje As(V) u vodu pri čemu se arsen biološkim ili kemijskim putem reducira u As(III),
- 2) mikrobiološkom redukcijom As(V) u As(III) prije desorpcije arsena u vodeni medij,
- 3) direktnim otpuštanjem Fe(II) i As(III) u vodeni medije djelovanjem mikroorganizama.

Reisinger sa suradnicima<sup>46</sup> u svojoj studiji iznosi jednake zaključke i daje shematski prikaz mogućeg biogeokemijskog ciklusa arsena u prirodi pod utjecajem mikroorganizama i redukcijskih uvjeta (**slika 2**). Na shematskom prikazu mobilizirani arsen prikazan je crvenom bojom, dok je imobilizirani arsen (adsorbiran ili precipitiran) označen plavom bojom.



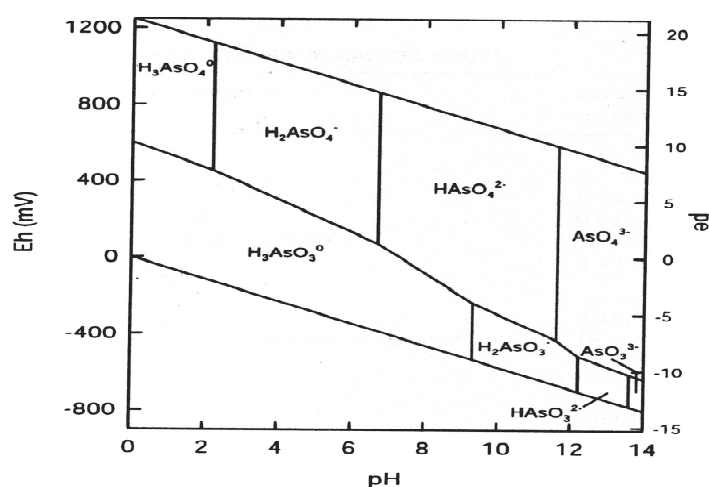
Slika 2. Mogući procesi u biogeokemijskom ciklusu arsena<sup>46</sup>.



Anchour sa suradnicima<sup>58</sup> izolira iz tla bakterije otporne na arsen, dok su Liao i suradnici u najnovijem istraživanju utjecaja mikrobne populacije na mobilnost arsena, izolirali 11 bakterija koje imaju sposobnost rasta u prisutnosti visokih koncentracija As(III) i As(V). Navodi da su ispitane bakterije iz roda *Pseudomonas*, *Bacillus*, *Psychrobacter*, *Vibrio*, *Citrobacter*, *Enterobacter* i *Bosea* pokazale rezistentnost na koncentracija As(III) do 5 mM i As(V) do 200 mM<sup>59</sup>.

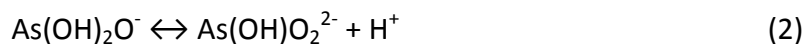
### 2.1.3. Kemija arsenovih spojeva u vodenom mediju

Pojava anorganskih arsenovih spojeva u podzemnim vodama ovisi o geološkom sastavu određenog vodonosnika, odnosno udjelima željezovih hidroksida, oksida mangana i aluminija, minerala gline i organskih tvari u sastavu tla. Ovisno o redoks potencijalu (Eh) i pH-vrijednosti vode u vodonosniku, anorganski arsen se može pojaviti u trovalentnom obliku kao arsenitna kiselina ili peterovalentnom obliku kao arsenata kiselina<sup>1</sup>. Pojavu organskih specijacija arsena u podzemnim vodama istražilo je nekoliko studija, pri čemu je utvrđeno da su organski spojevi arsena, odnosno monometilarsenitna (MMA<sup>III</sup>) i monometilarsenatna kiselina (MMA<sup>V</sup>), te dimetilarsenitna (DMA<sup>III</sup>) i dimetilarsenatna kiselina (DMA<sup>V</sup>) posljedica metiliranja anorganskih spojeva arsena djelovanjem bakterija, kvasaca i gljivica pri anaerobnim uvjetima<sup>1,55,56,57,59,60</sup>. Mobilnosti arsena u prirodi doprinosi i činjenica da većina oksianiona koji se pojavljuju u vodi, za razliku od ostalih teških metala, ima tendenciju slabljenja sorpcijskih veza uslijed redukcijskih uvjeta i povećanih pH-vrijednosti<sup>1</sup>.

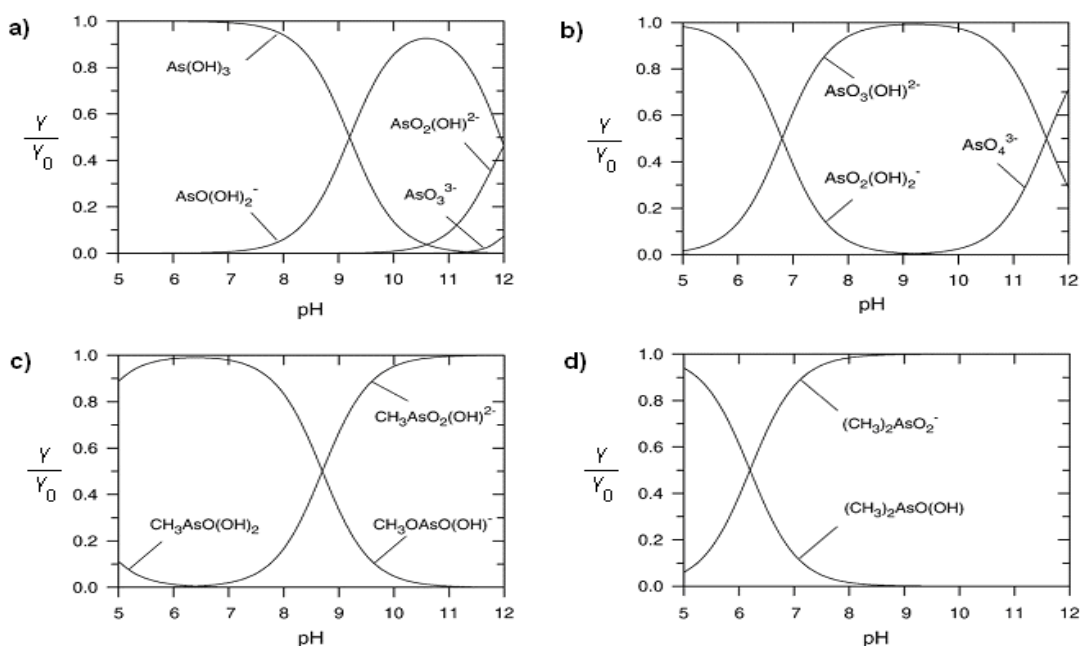


**Slika 3.** Dijagram specijacije arsenovih spojeva u ovisnosti o pH i Eh vrijednosti vodenog medija (25°C, 1 bar)<sup>1</sup>.

Dijagram specijacije arsenovih spojeva u ovisnosti o pH-vrijednosti vodenog medija i redoks potencijalu (Eh) prikazan je na **slici 3**. Iz prikazanog dijagrama vidljivo je da su dominantne specijacije arsena (+3) i (+5), dok se specijacije arsena u oksidacijskom obliku (-3) pojavljuju u izrazito redukcijskim uvjetima. Pri anaerobnim uvjetima i pH-vrijednosti nižoj od 9, dominantna je specijacija  $\text{H}_3\text{AsO}_3$ , dok povećanjem pH-vrijednosti iznad 9, arsen je isključivo u obliku oksoaniona  $\text{H}_2\text{AsO}_3^-$ ,  $\text{HAsO}_3^{2-}$  i  $\text{AsO}_3^{3-}$ . Pri aerobnim uvjetima arsen se u vodenom mediju nalazi u obliku arsenatne kiseline  $\text{H}_3\text{AsO}_4$ , dok pri nižim pH-vrijednostima od 6,9 arsen je u obliku  $\text{H}_2\text{AsO}_4^-$ . Specijacija arsena  $\text{H}_3\text{AsO}_4$  prisutna je u izrazito niskim, a specijacija  $\text{AsO}_4^{3-}$  pri izrazito visokim pH-vrijednostima. Ponašanje arsenovih organskih i anorganskih specijacija u ovisnosti o pH-vrijednosti vodenog medija pri 25°C prikazane su na **slici 4**. Iz prikazanih dijagrama specijacija vidljivo je da As(III), odnosno specijacija  $\text{As}(\text{OH})_3$  u vodi disocira sukladno jednadžbama (1-3):

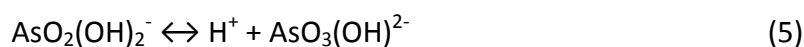
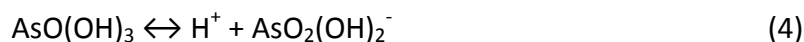


te da navedena specijacija  $\text{As}(\text{OH})_3$  u neutralnom pH području ima dominantan oblik As(III), dok ostale specijacije imaju neznatne udjele. Udjeli pojedine specijacije As(III) značajno se mijenjaju pri  $\text{pH} > 8$ .



**Slika 4.** Dijagrami specijacije spojeva a) As(III), b) As(V), c) MMA i d) DMA u vodenom mediju u ovisnosti o pH-vrijednosti pri 25°C<sup>60</sup>.

Specijacija As(V), odnosno triprotonska kiselina  $\text{AsO}(\text{OH})_3$ , ovisno o pH-vrijednosti disocira prema jednadžbama (4-6):



Dijagram b) na **slici 4** pokazuje da su pri neutralnom pH gotovo jednaki udjeli specijacija  $\text{AsO}_2(\text{OH})_2^-$  i  $\text{AsO}_3(\text{OH})^{2-}$ . Dijagrami c) i d) prikazuju specijacije MMA i DMA u ovisnosti o pH-vrijednosti vodenog medija. Iz prikazanih dijagrama vidljivo je da pri neutralnoj pH-vrijednosti većina MMA je u disociranom obliku kao  $\text{CH}_3\text{AsO}_2(\text{OH})^-$ , dok je neznatan udio specijacije  $\text{CH}_3\text{AsO}_3^{2-}$ . U slučaju DMA, pri neutralnoj pH-vrijednosti medija specijacije  $(\text{CH}_3)_2\text{AsO}(\text{OH})$  i  $(\text{CH}_3)_2\text{AsO}_2^-$  su prisutne u jednakom omjeru<sup>56,60</sup>.

#### 2.1.4. Arsen u podzemnim vodama svijeta i Hrvatske

Mnoge studije provedene u svijetu posljednjih desetljeća zabilježile su povećane koncentracije arsena u podzemnim vodama (**slika 5**). Procjenjuje se da dnevno više od 100 milijuna ljudi konzumira vodu koja, uslijed povećanih koncentracija arsena, predstavlja značajan zdravstveni rizik<sup>1,36</sup>.

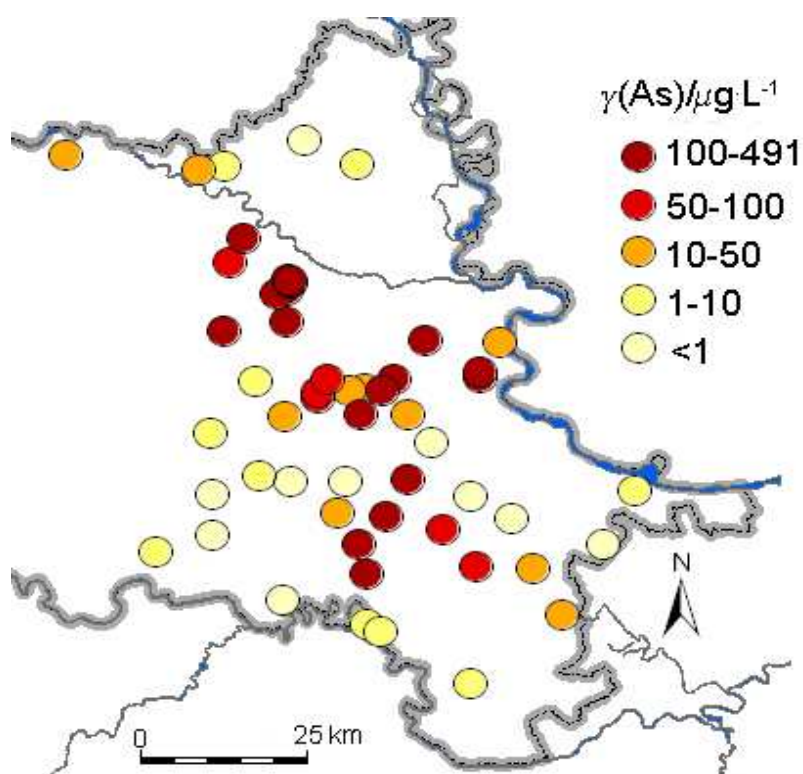
**Slika 5.** Pojava arsena u svjetskim vodonosnicima<sup>1</sup>.

Iako je Svjetska zdravstvena organizacija (*eng.* WHO) 1993. godine izdala preporuku<sup>12</sup> o maksimalno dozvoljenoj koncentraciji arsena u vodi za piće od  $10 \mu\text{g L}^{-1}$ , Mukherjee sa suradnicima u preglednom članku, petnaest godina nakon primjene navedene preporuke, naglašava da sve više studija danas razmatra postojanje tzv. neškodljive koncentracije arsena u vodi za piće<sup>61</sup>.

Pojava arsena u podzemnim vodama u svijetu intenzivno je istražena tijekom proteklog desetljeća, te je utvrđeno da su najveća krizna žarišta područja Bangladeša i Bengala<sup>1,36</sup>, gdje prema procjenama više od 40 milijuna ljudi svakodnevno konzumira vodu sa koncentracijama arsena između  $50$  i  $3200 \mu\text{g L}^{-1}$ . Istraživanja diljem svijeta zabilježila su različite raspone koncentracija arsena u podzemnim vodama. Tako su na teritoriju Sjeverne Amerike<sup>62-67</sup> zabilježeni rasponi arsena u podzemnim vodama između  $1$  i  $48000 \mu\text{g L}^{-1}$ , Južne Amerike<sup>1,68-70</sup> između  $8$  i  $3810 \mu\text{g L}^{-1}$  i Azije<sup>51,71-76</sup> između  $1$  i  $23080 \mu\text{g L}^{-1}$ . Istraživanja provedena na području Europe također su zabilježila visoke koncentracije arsena u podzemnim vodama<sup>77-83</sup>. Najviša koncentracija arsena od  $1840 \mu\text{g L}^{-1}$  zabilježena je u podzemnim vodama sjeverne Grčke u području Chalkidiki<sup>78</sup>. Najnovija istraživanja podzemnih voda na području Panonskog bazena (Rumunjska, Mađarska, Srbija i Hrvatska) pokazala su da su vodonosnici značajno opterećeni prirodnim spojevima arsena. Najviše zabilježene koncentracije ukupnog arsena u vodonosnicima pojedinih država kreću se od  $210 \mu\text{g L}^{-1}$  u Mađarskoj,  $240 \mu\text{g L}^{-1}$  u Rumunjskoj,  $350 \mu\text{g L}^{-1}$  u Srbiji, te do  $612 \mu\text{g L}^{-1}$  u Hrvatskoj<sup>2-9, 84-89</sup>.

Problematika povišenih koncentracija arsena u vodi za piće uočena je tijekom preliminarnih istraživanja provedenih u vodoopskrbnim sustavima istočne Hrvatske u periodu 2000. i 2001. godine<sup>88</sup>, a dobiveni rezultati potaknuli su daljnja detaljna istraživanja. Tako je Čavar sa suradnicima<sup>89</sup> istražila i utvrdila korelaciju između koncentracija arsena u vodi za piće i koncentracije arsena u biomarkerima u nekoliko naselja istočne Hrvatske. Pri tome je zabilježila najvišu koncentraciju anorganskog arsena od  $612 \mu\text{g L}^{-1}$  u vodi za piće mjesta Andrijaševci. Romić<sup>9</sup> je istražila koncentracije, specijacije i distribuciju arsenovih spojeva u vodonosnicima osječkog crpilišta „Vinogradi“ tijekom prošlog desetljeća, te je analizirala i promjene u koncentracijama arsena tijekom različitih hidroloških uvjeta. Rezultati su pokazali da je prosječna koncentracija arsena u podzemnim vodama vodocrpilišta „Vinogradi“ unutar ispitanog perioda  $240 \mu\text{g L}^{-1}$ , dok je tijekom promjene hidroloških uvjeta zabilježena manja oscilacija koncentracije arsena. Također je ustvrdila da

je u podzemnim vodama osječkog vodocrpilišta dominantan trovalentni oblik anorganskog arsena. Ujević<sup>90</sup> je istražila biogeokemijski ciklus arsena u podzemnim vodama istočne Hrvatske, pri čemu je detektirala arsen u 46 od 56 analiziranih uzorka (**slika 6**). Istraživanje je pokazalo da pojava arsena na navedenom području ovisi o lokalnom mineralnom sastavu tla i hidrogeološkim parametrima. Prostorna raspodjela arsena u analiziranim uzorcima upućuje na povezanost arsena u vodonosnicima Istočne Hrvatske s fluvijalnim donosom materijala u depresije iz područja Alpa (Dravska depresija) i bosanskih planina (Savska depresija) tijekom srednjeg i gornjeg pleistocena. Povećane masene koncentracije arsena pronađene su u unutrašnjim dijelovima Dravske i Savske depresije dok su koncentracije manje od  $10 \mu\text{g L}^{-1}$  zabilježene na Đakovačko-vinkovačkom i Vukovarskom ravnjaku, kao i u području oko rijeke Save. Pri istraživanju utvrđen je široki raspon koncentracija ukupnog arsena (od 1,6 do  $491 \mu\text{g L}^{-1}$ ), a kao dominantan oblik zabilježen je trovalentni anorganski arsen. Korelacijom najznačajnijim fizikalno-kemijskih parametara i koncentracije arsena ispitanih voda, Ujević je zaključila da detektirani arsen nije antropološkog porijekla<sup>90</sup>.



**Slika 6.** Pojava arsena u podzemnim vodama Istočne Hrvatske<sup>90</sup>.

### 2.1.5. Toksičnost arsena

Iako su toksična svojstva arsenovih spojeva stoljećima poznata i primjenjivana u različite svrhe, tek je 1987. godine Međunarodna agencija za istraživanje karcinoma (*engl.* The International Agency for Research on Cancer, IARC) svrstala je arsen i spojeve arsena u Grupu 1. Prema IARC-ovoj klasifikaciji u Grupu 1 ubrajaju se kemijski elementi i njihovi spojevi za koje postoje nedvojbeni i pouzdani rezultati epidemioloških studija koji ukazuju da navedeni kemijski element uzrokuje pojavu karcinoma u ljudskom organizmu<sup>91</sup>. Epidemiološke studije su dokazale da je anorganski oblik arsena znatno toksičniji u odnosu na organske spojeve arsena, pri čemu spojevi trovalentnog arsena pokazuju višestruko puta toksičnije djelovanje u odnosu na peterovalentni oblik<sup>92,93,94</sup>.

Arsen u ljudski organizam može dospjeti iz zraka inhalacijom, apsorpcijom kroz kožu, putem hrane ili vode za piće. Unesen hranom ili vodom u organizam, arsen se apsorbira iz probavnog trakta i akumulira u jetri, bubrezima, plućima i slezeni, te u tkivima bogatim keratinom – koži, kosi, i noktima. Upravo se navedena tkiva koriste kao biomarkeri pri epidemiološkim studijama izloženosti populacije određenog područja povišenim koncentracijama arsena putem vode za piće<sup>95-97</sup>. U poglavlju 2.1.4. već je spomenuto da je Čavar sa suradnicima<sup>89</sup> na području istočne Hrvatske upravo analizom biomarkera utvrdila postojanje korelacije između povišenih koncentracija arsena u vodi za piće i koncentracija arsena u ispitanim biomarkerima.

Ovisno o količinama, anorganski arsen unesen u ljudski organizam može imati kronični ili akutni učinak. Akutni učinak podrazumijeva unos većih količina arsena, pri čemu veće doze mogu imati i letalni učinak, dok se kroničnim učinkom smatraju negativne posljedice na ljudsko zdravlje nastale unosom manjih količina arsena kroz duži vremenski period. Naranmandura i suradnici<sup>98</sup> su u nedavnoj studiji ispitivali i izračunali srednje letalne koncentracije (LC<sub>50</sub>) za najčešće prirodne spojeve arsena, te su zaključili da najnižu vrijednost LC<sub>50</sub> od 2,16 μM, odnosno najveću toksičnost, ima dimetilarsenitna kiselina (DMA<sup>III</sup>). Nešto veću vrijednost LC<sub>50</sub> imaju spojevi anorganskog trovalentnog arsena (5,49 μM), dok su vrijednosti za anorganske peterovalentne spojeve i dimetilarsenatnu kiselinu (DMA<sup>V</sup>) do stotinu puta veće (571 mM, odnosno 843 mM). Aposhian i Aposhian<sup>99</sup> su visoku toksičnost trovalentnih spojeva arsena objasnili visokim afinitetom As(III) prema sulfhidrilnim –SH skupinama biomolekula, kao što su tripeptid glutation, masne kiseline i enzimi, a što rezultira

toksičnim učincima, odnosno inhibicijom i disfunkcijom istih. Suzuki i suradnici<sup>100</sup> nadalje objašnjavaju da se peterovalentni arsen ne veže izravno za sulfhidrilne skupine što umanjuje njegove negativne učinke u ljudskom organizmu.

Negativni aspekti unosa arsena u ljudski organizam putem vode za piće, uočeni su na području Bangadeša devedesetih godina prošlog stoljeća, kada su površinski zdenci zamijenjeni bušenim dubinskim zdencima u cilju sprječavanja hidričnih epidemija. Nagli porast oboljelih rezultirao je detaljnim epidemiološkim istraživanjima koja su dala poražavajuće rezultate. Utvrđeno je da je više milijuna ljudi, uslijed unosa visokih koncentracija arsena putem vode za piće, oboljelo od različitih promjena na koži, ili se unos arsena manifestirao pojavom karcinoma pojedinih organa<sup>101-103</sup>. Daljnje epidemiološke studije pokazale su da arsen unesen u organizam vodom za piće, može izazvati toksične nekancerogene i kancerogene posljedice. Nekancerogeni učinci anorganskog arsena najčešće se pojavljuju u organizmu u obliku promjena pigmentacije kože, hiperkeratoze ili pojavom lezija<sup>104,105</sup>, bolestima kardiovaskularnog i hematološkog sustava<sup>105-107</sup>, poremećajima neurološkog sustava i reprodukcije<sup>104,109-112</sup>, te poremećajima endokrinološkog sustava, odnosno pojavom dijabetesa<sup>113-116</sup>. Kancerogene učinke arsena unesenim vodom za piće na ljudski organizam prvi je uočio u Tajvanu davne 1968. godine Tseng sa suradnicima<sup>101</sup>. Istražujući i druga oboljenja osim karcinoma, na uzroku populacije od 40 000 ljudi, istaknuo je slijedeće prosječne omjere pojave pojedinih bolesti: hiperpigmentacija u omjeru 183 : 1000, keratoze u omjeru 71 : 1000, karcinom kože u omjeru 10 : 1000.

Osim karcinoma kože, znanstvenici su potvrdili i povezanost arsena u vodi za piće i pojave leukemije, te karcinoma bubrega, pluća, jetre, prostate i probavnog trakta<sup>117-123</sup>.

Finkelman i suradnici su zabilježili učestalu pojavu karcinoma pluća uslijed udisanja visokih koncentracija arsenovih spojeva u industrijskom području provincije Guizhou<sup>42</sup>. Tapio i Grosche<sup>124</sup> u preglednom članku o povezanosti arsena i karcinoma, navode da korelacija koncentracije arsena i rizika pojave karcinoma u ljudskom organizmu ima linearni odnos samo u slučajevima izloženosti izrazito visokim koncentracijama. Također ističu da su rizični čimbenici pojave karcinoma u ljudskom organizmu spol, pušenje, prehrana, kao i genetska predispozicija izloženog pojedinca. Sumiranjem podataka nekoliko epidemioloških studija, utvrdili su da se nekarcinogene kožne lezije, kardiovaskularne bolesti, te karcinomi kože češće javljaju kod muške populacije, dok je karcinom bubrega i jetre dominantan kod

ženskog dijela populacije. Također navode da pušenje i izloženost suncu povećavaju rizik od oboljenja. Na primjeru ispitane populacije Tajvana navode da konzumacija hrane sa niskim udjelima selena utječe na duže zadržavanje i veću toksičnost anorganskog arsena u organizmu, a što objašnjavaju činjenicom kompleksiranja arsena i selena. Povišene koncentracije arsena u vodi za piće ubrzavaju ekskreciju selena smanjujući njegovu koncentraciju u organizmu, što s vremenom rezultira povećanom toksičnosti arsena. Studije sa laboratorijskim životinjama su pokazale da antioksidansi u hrani, poput cinka, folne kiseline, vitamina A, C i E uz selen, značajno smanjuju toksičnost arsena u organizmu.

Celik sa suradnicima<sup>125</sup> je nedavno publicirao pregledni članak o povezanosti arsena u vodi za piće i karcinoma pluća. Grupa autora analizirala je i uspoređivala rezultate devet ekoloških studija, koje se temelje na grupnim analizama unutar populacije, dvije „*case-control*“ studije u kojima se oboljela populacija uspoređuju sa zdravim dijelom populacije, te šest „*cohort*“ studija u kojima se analiziraju rizični čimbenici grupe ljudi koji su godine, jednaka izloženost arsenu i slično. Sve navedene studije su provedene na područjima sa koncentracijama arsena u vodi za piće iznad  $100 \mu\text{g L}^{-1}$  (Tajvan, Japan, Čile). Dobiveni rezultati su ukazali na postojanje visokog rizika pojave karcinoma pluća. Autori rada su u članku dali i poseban osvrt na kakvoću provedbe navedenih studija naglašavajući da su znanstvenici samo u četiri studije osigurali kakvoću dobivenih podataka, dok ostale provedene studije nisu prikupljale podatke od ispitanika na odgovarajući način, odnosno nisu bilježile sve osobno potencijalne rizične čimbenike koji su mogli jednako pridonijeti pojavi karcinoma pluća (npr. status pušača/nepušača, godine i zdravstveno stanje ispitanika, ujednačena važnost prikupljenih podataka). Usprkos uočenim manjkavostima pojedinih provedenih epidemioloških studija, autori u zaključku analize navedenih studija, naglašavaju da je neupitna povezanost između povišenih koncentracija arsena u vodi za piće i pojave karcinoma pluća<sup>125</sup>.



## 2.2. METODE UKLANJANJA ARSENA IZ VODE ZA PIĆE

Postoji niz tehnoloških rješenja koja se primjenjuju u cilju dobivanja vode za piće zadovoljavajućih fizikalno-kemijskih i mikrobioloških svojstava. Primjena pojedinog procesa obrade vode uvjetovana je prvenstveno karakteristikama ulazne, odnosno sirove vode, kao i izdašnošću izvora, a zatim i socio-ekonomskim prilikama određene regije ili države, pri čemu konačni proizvod - voda za piće, mora fizikalno-kemijskim i mikrobiološkim parametrima udovoljavati odredbama nacionalnog standarda o kakvoći vode za piće.

Podaci o toksičnim i kancerogenim aspektima arsena u vodi za piće, opisani u poglavlju 2.1.5, potaknuli su znanstvenike širom svijeta na poboljšanje postojećih, kao i iznalaženje novih metoda uklanjanja arsena iz vode. Ispitivanja pojedinih metoda, kao što su taložno filtracijski procesi, ionska izmjena, te adsorpcijski ili membranski procesi, često se provode upravo na područjima gdje su spojevi arsena, uslijed geoloških svojstava ili antropološkog djelovanja, kontinuirano prisutni u visokim koncentracijama u sirovoj vodi. Pri odabiru optimalne tehnologije uklanjanja arsena iz vode za piće, potrebno je imati u vidu najznačajnije čimbenike kao što su jednostavnost, sigurnost i učinkovitost metode, što manju naknadnu štetnost, te nezanemarljivu ekonomsku prihvatljivost, pri čemu rezidualna koncentracija arsena u vodi nakon prerade mora udovoljavati zahtjevima Pravilnika o zdravstvenoj ispravnosti vode za piće.

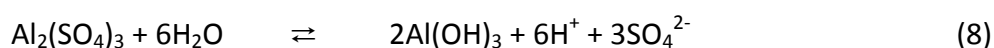
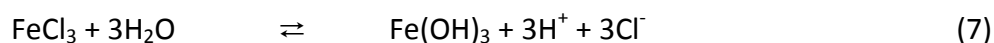
U praksi se arsen iz vode za piće najčešće uklanja slijedećim postupcima: metodom koagulacije i flokulacije uz naknadnu filtraciju, membranskim procesima, ionskom izmjenom i adsorpcijskim metodama<sup>17</sup>.

### 2.2.1. Koagulacija i flokulacija uz naknadnu filtraciju

Metoda koagulacije i flokulacije s filtracijom jedna je od najčešće primjenjivanih metoda obrade vode za piće u svijetu. Metoda podrazumijeva uklanjanje otopljenih koloida i suspendiranih tvari (gline, hidrometalnih oksida, bakterija, proteina, celuloznih vlakana) promjenom njihovih fizikalnih i/ili kemijskih svojstava, pri čemu koloidi i suspendirane tvari aglomeriraju tvoreći flokule koje se naknadnom precipitacijom i filtracijom lako izdvajaju iz vode. Osnovni princip ove metode temelji se na destabilizaciji čestica suspendiranih ili otopljenih tvari u sirovoj vodi koje karakterizira mala dimenzija i negativni električni naboj površine. Upravo je negativni električni naboj ovih čestica razlog njihova otežanog izdvajanja

iz vode, jer su iste u okruženju suprotnog naboja molekula vode, izrazito stabilne u vodenom mediju. Stoga je primarni cilj koagulacije i flokulacije destabilizacija otopljenih i koloidnih tvari, te naknadna aglomeraciju istih<sup>17,126,127</sup>.

Destabilizacija koloida u vodi postiže se dodatkom kemijskih sredstava tzv. koagulanata. Koagulanti neutraliziraju površinski naboj koloidnih i suspendiranih čestica te dolazi do aglomeracije neutralnih čestica uslijed privlačnih sila koje se javljaju među njima. Kao koagulanti u praksi se, zbog velikog električnog naboja, najčešće koriste soli željeza ( $\text{FeCl}_3$  i  $\text{FeSO}_4$ ) i soli aluminijska ( $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$  i  $\text{NaAlO}_2$ ) koje u vodi hidroliziraju prema slijedećim kemijskim jednadžbama<sup>126,127</sup>:



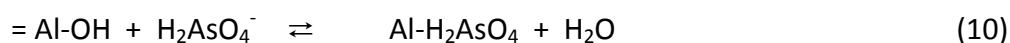
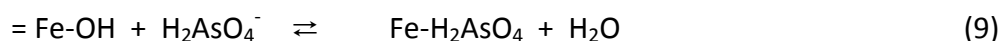
Pojednostavljeno, može se reći da se obrada vode metodom koagulacije i flokulacije odvija kroz dvije faze:

- (1) *koagulaciju*, pri čemu dolazi do destabilizacije i neutralizacije koloidnih čestica i
- (2) *flokulaciju*, odnosno fazu sporog miješanja neutraliziranih čestica, pri čemu se nastale flokule aglomeriraju<sup>127</sup>.

S obzirom da rezultati pojedinih istraživanja<sup>128,129</sup> pokazuju da se soli željeza i aluminijska mogu učinkovito primijeniti u cilju uklanjanja arsena iz vode za piće, Edwards<sup>130</sup> je istraživanjem utvrdio da se proces uklanjanja arsena koagulacijom i filtracijom sastoji od tri glavne faze:

- (1) precipitacije - nastaju netopljive molekule  $\text{Al}(\text{AsO}_4)$  ili  $\text{Fe}(\text{AsO}_4)$  koje se talože,
- (2) koprecipitacija - topljivi spojevi arsena uklapaju se u rastuće flokule metalnih hidroksida
- (3) adsorpcija - topljivi spojevi arsena elektrostatski se vežu na površinu netopljivih metalnih hidroksida.

Uklanjanje arsena u procesu koagulacije započinje djelomičnom hidrolizom Fe- i Al-soli u vodi, pri čemu oslobođeni  $\text{H}^+$ -ioni, te ioni  $\text{SO}_4^{2-}$  i  $\text{Cl}^-$  neutraliziraju nabijene koloidne čestice, a topljivi spojevi arsena elektrostatski se vežu na površini nastalih voluminoznih taloga Al- i Fe-hidroksida<sup>130,131</sup>. Vežanje arsena moguće je prikazati na slijedeći način:

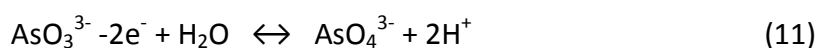


Daljnja istraživanja procesa uklanjanja arsena metodom koagulacije i flokulacije utvrdila su kao najznačajnije čimbenike učinkovitosti pH-vrijednost sirove vode, vrstu i količinu koagulacijskog sredstva, početnu koncentraciju i oksidacijski oblik arsena, te prisutnost drugih tvari u vodi. Rezultati pojedinih studija<sup>15,129</sup> pokazali su da je optimalna pH-vrijednost sirove vode za primjenu koagulanata na bazi aluminijskih soli između pH 5,5 i 7, dok se pri višim pH vrijednostima aluminijski hidroksid otapa pri čemu nastaju meta- i ortoaluminati koji otpuštaju adsorbirani arsen. Koagulante na bazi željezovih soli mogu se, u cilju uklanjanja arsena, primijeniti u znatno širem pH području (pH = 4 – 9), dok su se optimalnim pokazale vrijednosti između 6 i 8. Kako ion trovalentnog željeza nije amfoternog karaktera, ne dolazi do otapanja istaloženog hidroksida pri povišenim pH-vrijednostima vode<sup>131</sup>. Pozitivan utjecaj nižih pH-vrijednosti kod primjene obje vrste koagulanata, posljedica je protoniziranosti molekula nastalih hidroksida, što omogućuje dodatno vezanje anionskog oblika arsena, dok porast pH-vrijednosti vode uzrokuje gubljenje naboja, te molekule nastalih hidroksida željeza i aluminijski prelaze u neutralni oblik. Mjerenjem potencijala nastalih hidroksida utvrđeno je da molekule  $\text{Al}(\text{OH})_3$  poprimaju neutralni naboj pri nižim pH-vrijednostima u odnosu na molekule  $\text{Fe}(\text{OH})_3$ <sup>129</sup>.

Utjecaj količine koagulanta na učinak metode koagulacije i flokulacije pri uklanjanju arsena iz vode, ispitalo je nekoliko istraživanja<sup>130-134</sup>. Rezultati su pokazali da povećanje količine aluminijskih i željezovih koagulanata, uz optimalnu pH-vrijednost, značajno povećava udio uklonjenog arsena. Proračuni su pokazali da se optimalne količine željezovih koagulanata kreću između 20 - 25  $\text{mgFe L}^{-1}$ , dok je ta vrijednost za aluminijske koagulante između 40  $\text{mgAl L}^{-1}$ . Khan sa suradnicima<sup>16</sup> ispitujući korelaciju količine koagulanta  $\text{FeCl}_3$  i pH-vrijednosti vode ukazuje da se izvan područja pH od 4 – 9, uz visoke koncentracije koagulanta, postiže iznimno mali učinak vezanja arsena iz vode.

Hering sa suradnicima<sup>134</sup> u svom radu istražuje utjecaj elektrostatskog naboja spojeva arsenita i arsenata na učinak procesa uklanjanja, te utvrđuje da se neutralni spojevi trovalentnog arsena iz sirove vode slabo vežu na površinu metalnih hidroksida nastalih u procesu koagulacije, dok se spojevi peterovalentnog arsena, uslijed svoje ioniziranosti, lakše vežu na molekule hidroksida. Tom činjenicom je i protumačio slabiji utjecaj pH-vrijednosti na

proces uklanjanja spojeva peterovalentnog u odnosu na spojeve trovalentnog arsena. Također je istaknuo da oksidacija neutralnih spojeva trovalentnog arsena u sirovoj vodi značajno povećava učinak uklanjanja arsena. Oksidacija se u praksi najčešće provodi pomoću spojeva klorā, hipoklorita, manganovih oksida, kalijeva permanganata, ozona, vodikovog peroksida i Fentonovog reagensa (vodikov peroksid/ $\text{Fe}^{2+}$ ) pri čemu neutralne molekule arsenovih spojeva prelaze u oksidirani peterovalentni oblik prema jednadžbi<sup>17,135,136</sup>:



Učinak uklanjanja arsena metodom koagulacije i flokulacije u praksi se može povećati doziranjem flokulanata, odnosno makromolekula neutralnog, pozitivnog ili negativnog naboja, koje u malim količinama značajno pospješuju aglomeraciju nastalih flokula. U praksi se zbog velike učinkovitosti pri malim dozama, najčešće primjenjuju poliakrilamidni sintetički flokulanti<sup>126,127</sup>. Hering je također u prethodno navedenoj studiji<sup>134</sup> ispitao utjecaj koncentracije sulfata i kalcija na učinak uklanjanja arsena. Uočio je da povećana koncentracija sulfata i snižena pH-vrijednost (< 7) smanjuju količinu uklonjenog trovalentnog arsena, dok povećani udio kalcija u vodi i povišena pH-vrijednost, povećavaju učinak uklanjanja spojeva peterovalentnog arsena.

Mogućnost uklanjanja arsena koagulacijom iz podzemne vode grada Osijeka ispitana je u dvije studije<sup>9,31</sup>. Istraživanje<sup>31</sup> je pokazalo je da se optimizacijom parametara i uz prethodnu oksidaciju, u području pH-vrijednosti prirodnih podzemnih voda, najbolji učinak pri uklanjanju spojeva arsena, postiže primjenom koagulantā  $\text{FeCl}_3$  (> 95%), dok se primjenom koagulantā  $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$  uklonilo najviše 29,7% spojeva arsena.

Pri ispitivanju učinka pojedinih oksidansa na količinu uklonjenog arsena, najbolji rezultati su postignuti primjenom  $\text{KMnO}_4$  (95%). Primjena  $\text{H}_2\text{O}_2$  i  $\text{NaOCl}$  također je rezultirala značajnim udjelom uklonjenog arsena (91,3% za  $\text{H}_2\text{O}_2$ , odnosno na 87% za  $\text{NaOCl}$ ). Romić<sup>9</sup> pak navodi da se oksidacijom osječke podzemne vode sa  $1,5 \text{ mgO}_3 \text{ L}^{-1}$  i dodatkom  $1,2 \text{ mgFe L}^{-1}$ , koncentracija ukupnog arsena smanjuje za 30%, a koncentracija  $\text{As(III)}$  za 33%, dok oksidacijom sa  $3,0 \text{ mgO}_3 \text{ L}^{-1}$  i dodatkom  $1,2 \text{ mgFe L}^{-1}$ , koncentracija ukupnog arsena se smanjila za 74%, a koncentracija  $\text{As(III)}$  za 65%. Provedbom oksidacije arsena otopinom  $\text{KMnO}_4$ , uz koagulant  $\text{FeCl}_3$ , uklonila je 85% ukupnog i 93% arsena(III), za razliku od postupka uz koagulant  $\text{FeCl}_3$  bez oksidacije kada je uklonjeno 66% ukupnog i 73% trovalentnog arsena.

### 2.2.2. Membranske metode

Razvoj analitičkih tehnika donio je novi uvid u kemijski sastav prirodnih voda, pri čemu su detektirani novi nepoželjni sastojci kao npr. rezidue veterinarskih i humanih lijekova, pesticida i drugih kemijskih tvari. Navedeno je rezultiralo činjenicom da su membranske tehnologije u posljednjem desetljeću uzele primat među postupcima obrade vode za piće.

Membranski postupci obrade vode za piće dijele se obzirom na veličinu pora i primijenjeni tlak, u četiri grupe: mikrofiltraciju (MF), ultrafiltraciju (UF), nanofiltraciju (NF) i reverznu osmozu (RO). Odabir pojedinog membranskog procesa pri obradi vode za piće, ovisi prije svega o kakvoći sirove vode. Pokretačka sila membranskih procesa može biti razlika u tlaku, koncentraciji, električnom potencijalu i temperaturi, a u praksi se najčešće primjenjuju tlačni membranski procesi<sup>17</sup>.

Studije provedene u cilju ispitivanja učinka membranske separacije arsena iz vode, pokazale su da pojedine membranske tehnike mogu ukloniti udjele arsena, pri čemu konačni učinak ovisi o naboju spojeva arsena, vrsti i materijalu membrane, temperaturi, pH-vrijednosti, jačini primijenjenog tlaka, te udjelu drugih anorganskih i organskih tvari u sirovoj vodi<sup>137-145</sup>. Tako je primjenom RO, uz tlak od 400 psi, uklonjeno oko 99% spojeva peterovalentnog arsena<sup>138</sup>. Korelaciju između materijala membrane i pH-vrijednosti sirove vode u odnosu na učinak uklanjanja arsena, ispitao je Shin<sup>141</sup>. Ispitujući membrane na bazi poliamida i polivinilnog alkohola utvrdio je da se primjenom membrana na bazi polivinila može ukloniti između 80 i 95%, dok se primjenom poliamidnih membrana uklanja više od 95% spojeva peterovalentnog arsena. Sato sa suradnicima<sup>139</sup> je ispitao mogućnost uklanjanja spojeva arsena nanofiltracijom, te navodi da se primjenom NF membrana može ukloniti više od 95% spojeva peterovalentnog i 75% trovalentnog arsena. Košutić sa suradnicima<sup>142</sup> uklanjanje arsena ispitao je na podzemnoj vodi grada Osijeka koristeći dvije različite poliamidne NF i poliamidne RO membrane, pri čemu ističe zadovoljavajuće učinke NF membrana u usporedbi sa RO membranama. Sen i suradnici<sup>145</sup> također ističu da poliamidne NF membrane imaju visoku potenciju uklanjanja peterovalentnih arsenovih spojeva, dok se veća učinkovitost pri uklanjanju trovalentnog arsena može postići NF membranama uz prethodnu oksidaciju.

Učinak niskotlačnih membranskih procesa (MF i UF) opisuje Shin<sup>141</sup>. Navodi da se MF membranama u kombinaciji sa koagulacijskim procesom (doziranjem  $\text{FeCl}_3$ ) može postići učinak uklanjanja do 95% arsenata, dok se UF membranama najviše uklanja 63% arsena.

Membranska destilacija (MD) novija je tehnika membranskog procesa čiju su učinkovitost pri uklanjanju arsena ispitali Pal i Manna<sup>144</sup>. Membranska destilacija podrazumijeva proces u kojem se u kontakt dovodi hidrofobna, mikroporozna membrana i vruća otopina, pri čemu dolazi do evaporacije hlapljivih sastojaka i transporta nastale pare kroz suhe pore hidrofobne membrane uslijed razlike tlaka na membrani. Ispitivanje MD membrana na bazi politetrafluoretilena rezultiralo je gotovo potpunim uklanjanjem arsena iz vode. S obzirom da su navedenu tehniku ispitali u kombinaciji sa solarnim pogonom, naglašavaju da bi njihov model uklanjanja arsena mogao imati značajnu primjenu i u nerazvijenim dijelovima svijeta gdje su podzemne vode kontaminirane arsenom.

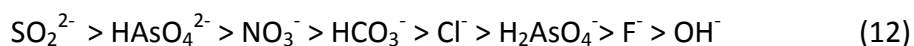
Stručna literatura<sup>17,145</sup> općenito navodi da su membranski procesi učinkovitiji pri uklanjanju peterovalentnih spojeva u odnosu na uklanjanje trovalentnih spojeva arsena, ali se napominje da varijacije u kakvoći sirove vode značajno mogu smanjiti učinak metode. Autori također analizom svih segmenata membranskih procesa naglašavaju i negativne aspekte istih, kao što su veliki investicijski troškovi i značajna produkcija opasnog otpada u vidu retencijske tekućine sa visokim koncentracijama arsena.

### 2.2.3. Ionska izmjena

Metoda ionske izmjene podrazumijeva fizikalni postupak izmjene stehiometrijski ekvivalentne količine iona između krute (ionskog izmjenjivača) i tekuće faze (dobavne struje sirove vode) pri čemu ne dolazi do trajne izmjene kemijskog sastava krute faze. Ionske izmjenjivače karakterizira trodimenzionalna struktura sa fiksiranim pozitivnim ili negativnim električnim nabojem. U praksi primjenjivani ionski izmjenjivači mogu biti anorganskog ili organskog podrijetla, odnosno prirodni ili sintetički. Od prirodnih tvari, najbolja izmjenjivačka svojstva pokazale su različite vrste zeolita, dok se sintetički ionski izmjenjivači najčešće proizvode na bazi stirena i divinil benzena, pri čemu nastaju makromolekularni spojevi koji su zapravo kruti oblik kiselina, baza ili soli, sa sposobnošću izmjene iona. Značajnija primjena ionskih izmjenjivača u obradi vode bilježi se sredinom prošlog stoljeća<sup>17</sup>.

Flickin<sup>147</sup> je ispitao mogućnost uklanjanja spojeva arsena primjenom ionske izmjene pri čemu je zaključio da učinak separacije arsenovih spojeva ionskom izmjenom, kao i kod većine tehnologija, ovisi o oksidacijskom obliku arsena, a metoda uklanjanja se temelji na reakciji između iona izmjenjivača i iona u dobavnoj struji vode. Primjenom ionskih izmjenjivača bolji učinak se postiže pri uklanjanju protoniziranih spojeva peterovalentnog arsena, dok neutralni trovalentni spojevi prolaze kroz izmjenjivač. Druga su istraživanja pokazala da su, uz električni naboj arsenovih spojeva, važni čimbenici učinka uklanjanja arsena i pH-vrijednost, selektivnost ionskog izmjenjivača prema određenim ionima, vrsta izmjenjivačke smole, te koncentracija arsena u dobavnoj struji<sup>17</sup>.

Prema rezultatima ispitivanja, arsen se učinkovito uklanja pomoću jako bazične ionske smole u optimalnom pH području između 6,5 i 9,0. Izvan navedenog područja učinkovitost je značajno smanjena. Pojedini prirodno prisutni ioni u vodi negativno utječu na uklanjanje arsenovih spojeva zbog selektivnosti ionskog izmjenjivača prema ionima. Tako selektivnost jako bazičnog ionskog izmjenjivača opada u slijedećem nizu:



Stoga će povećana koncentracija sulfata u dobavnoj struji smanjiti relativno visoki afinitet bazične anionske smole prema arsenu u obliku arsenata ( $\text{HAsO}_4^{2-}$ ), odnosno sulfatni ioni će istisnuti ione arsenatne kiseline prethodno vezane na ionski izmjenjivač. Uz sulfate, negativan utjecaj na uklanjanje arsena ima i povećana koncentracija trovalentnog željeza u vodi, s kojim arsen stvara kompleksirajuće spojeve, a što sprječava vezanje arsena na ionski izmjenjivač<sup>17</sup>. Istraživanja su pokazala da na povećanje udjela uklonjenog arsena utječe zasićenje ionskih izmjenjivača željezovim kompleksima<sup>19,28,148-150</sup>.

#### 2.2.4. Adsorpcijske metode

Posljednjeg desetljeća značajan je porast broja studija koje ispituju mogućnost uklanjanja arsena adsorpcijom na različite prirodne i umjetne materijale, kao i njihove modifikacije<sup>60,150,151</sup>. Razlog tome je jednostavnost primjene adsorpcijskih materijala u vidu kolona koje se lako mogu instalirati na kraju svakog postojećeg tehnološkog procesa obrade vode, kao i mogućnost primjene filtra sa adsorpcijskim materijalom na samom mjestu potrošnje vode za piće. Pri tome se najčešće koriste granulirani adsorpcijski materijali za

selektivno uklanjanje arsena, uz eventualnu prethodnu optimizaciju pH-vrijednosti vode. Studije su do sada najviše istražile adsorpcijska svojstva aktiviranog aluminijevog oksida, aktivnog ugljena, različitih komercijalno dostupnih filtarskih medija modificiranih željezovim oksidom (Aqua-Bind MP, ArsenX, Bayoxide E33 ferric oxide, Granular Ferrichydroxide (GFH), MEDIA G2 itd.) koji su pokazali vrlo dobra adsorpcijska svojstva, a dobivene rezidualne koncentracije arsena zadovoljavale su postavljene zahtjeve međunarodnih asocijacija<sup>12</sup>.

Pojam adsorpcije podrazumijeva interakciju neke čvrste tvari (adsorbensa) i molekula plina ili otopljenih tvari iz otopina (adsorbanta) pri čemu se adsorbat veže na graničnoj površini adsorbensa, a uspješnost procesa ovisi o aktivnoj specifičnoj površini adsorbensa. Kod adsorbensa sa poroznom strukturom proces adsorpcije se odvija u četiri faze:

- (1) Adsorbant difuzijom ili turbulentnim miješanjem dopijeva do graničnog sloja koji okružuje adsorbens.
- (2) Adsorbant difuzijom prolazi kroz granični sloj do površine adsorbensa, a brzina difuzije ovisi o udaljenosti, debljini i površini graničnog sloja.
- (3) Nakon prolaska kroz granični sloj, adsorbant kroz pore dolazi do adsorpcijski aktivnih mjesta.
- (4) Adsorbant se veže na površini na slobodna adsorpcijska mjesta.

Nekoliko je tipova kemijskih reakcija kojima se adsorbant može vezati na površinu adsorbenta, pri čemu jačina adsorpcije ovisi o vrsti veze kojom se isti veže na površinu adsorbensa. Ukoliko su adsorbens i adsorbant vezani Van der Waalsovima silama kohezije, koje najčešće nastaju između molekula plinova i tekućina, adsorpcijska veza će biti slaba, a sustav adsorbant-adsorbens je primjer fizikalne adsorpcije. Povezivanje adsorbanta i adsorbensa kemijskim vezama naziva se kemisorpcija, dok vezanje uslijed djelovanja elektrostatskog naboja predstavlja ionsku adsorpciju<sup>150-152</sup>.

Mnogobrojne studije o adsorpcijskim karakteristikama pojedinih materijala i njihovoj učinkovitosti, komparirane su u nekoliko novijih preglednih radova<sup>26,60,151</sup>. Do sada najopsežnije istraživanje i usporedbu adsorpcijskih materijala publicirali su Monah i Pittman<sup>26</sup>. Analizom i komparacijom više stotina literaturnih referenci vezanih za problematiku arsena, zaključili su da su adsorpcijske metode „uspješan alat“ pri rješavanju problema pojave arsena u vodama, no također navode da je odabir samog adsorbensa kompleksna odluka, pri čemu je, uz uobičajeno važne procesne parametre, najvažniji



oksidacijski oblik arsena. Naglašavaju da su pojedini adsorpcijski materijali u laboratorijskim uvjetima pokazali vrlo dobre rezultate pri adsorpciji arsena, ali su naknadnim ispitivanjem u realnim uvjetima pokazali značajne manjkavosti. Napominju da pri ocjeni praktične primjenjivosti pojedinog adsorbensa u obzir svakako treba uzeti i cijenu njegove primjene, kompatibilnost sa drugim tehnikama prerade vode, kao i primjenjivost istog u nerazvijenim krajevima svijeta u kojima je zdravlje stanovništva ugroženo pojavom arsena u vode za piće.

#### 2.2.4.1. Adsorpcijski materijali

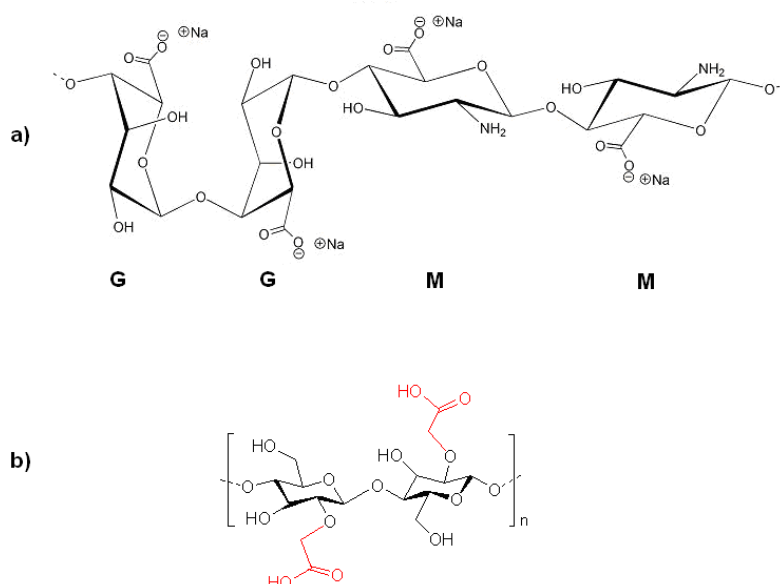
Istraživanja provedena u cilju uklanjanja arsena iz vode su pokazala da je, uz optimalne uvjete, primjenom pojedinih adsorpcijskih materijala moguće postići visoki učinak uklanjanja. Tako su, između ostalih, ispitana adsorpcijska svojstva slijedećih materijala: različite vrste aktivnog ugljena<sup>33,34,153-155</sup>, granulirani željezov hidroksid<sup>156-159</sup>, modificirani prirodni ili umjetni polimerni materijali<sup>28,160-166</sup>, prirodni i sintetički zeoliti<sup>167-170</sup>, aktivirani aluminijev oksid<sup>171-175</sup>, titanov dioksid<sup>176-178</sup>, manganov zeleni pijesak<sup>179-181</sup>, „*low cost*“ adsorbense koji su najčešće poljoprivredni ili industrijski nusprodukti<sup>26</sup>. U ovom radu ispitani su pojedini materijali i njihove funkcionalizirane modifikacije, koji se ubrajaju u slijedeće skupine adsorbenata:

##### *Biosorbenti*

Niz je prirodnih i umjetnih biopolimernih materijala, čija su svojstva u početnom ili modificiranom obliku ispitana u cilju vezanja arsena iz vode. Pri tome su je uočeno da pojedini prirodni polimeri, uslijed svoje lančaste strukture, imaju sposobnost zadržavanja dvovalentnih metalnih iona vezanjem na dvije karboksilne skupine. U ovom radu ispitana su sorpcijska svojstva dva tzv. *biosorbenta* - natrijeva alginata i karboksimetil celuloze (**slika 7a i 7b**). Prema Mohanu i Pittmanu<sup>26</sup> biosorbenti su materijali koji imaju sposobnost pasivne imobilizacije metalnih iona.

Prva istraživanja natrijeva alginata, kao biosorbenta arsena, provedena su devedesetih godina prošlog stoljeća. Naime Brierley<sup>182</sup> je prvotno ispitivao biosorbente u cilju uklanjanja kationa teških metala, dok su Min i Hering<sup>183</sup> nakon toga ispitali sorpciju Pb(III), Cu(II), Cu(II), Zn(II) i As(V) na željezom zasićene granule dobivene miješanjem otopine

alginata i otopine kalcija. Primjena navedenih granula rezultirala je 94%-tnim uklanjanjem As(V) iz modelnih otopina u eksperimentalnim uvjetima sa početnom koncentracijom arsena od  $400 \mu\text{g L}^{-1}$ , vremenom adsorpcije 120 sati i pri  $\text{pH} = 4$ . Lim i Chen<sup>184</sup> su ispitali granule natrijeva alginata u kombinaciji sa željezovim oksidom načinjene elektrostatičkom ekstruzijom, u cilju uklanjanja iona arsena i bakra iz vode. Postignut je pri tome maksimalni kapacitet adsorpcije od  $6,75 \text{ mg g}^{-1}$ , te je utvrđeno da pH-vrijednost vode ima značajnu ulogu u adsorpcijskom procesu, pri čemu je adsorpcija arsena rasla sa smanjenjem pH-vrijednosti. Dvije godine kasnije ekipa istraživača<sup>185</sup> sa istim autorima na čelu publicirala je rezultate istraživanja procesa vezanja arsena na granule natrijeva alginata u kombinaciji sa željezovim oksidom, pri čemu su utvrdili da atomi kisika iz željezova oksida i kisika iz hidroksilnih skupina alginata imaju ključnu ulogu pri vezanju arsena na navedeni biosorbent pri čemu se, nakon vezanja, peterovalentni arsen reducira u trovalentan oblik.



**Slika 7.** Dio strukturnih formula a) natrijeva alginata i b) karboksimetil celuloze.

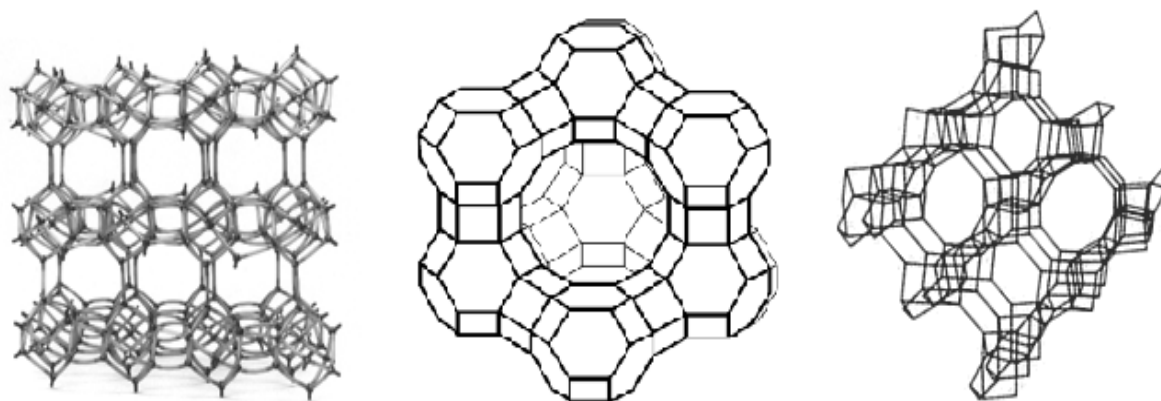
Banerjee sa suradnicima<sup>164</sup> je ispitao željezom zasićene granule kalcijeva alginata. Rezultati su ukazali na visoku ovisnost količine asorbiranog arsena na granule i pH-vrijednosti vode. Široki raspon koncentracija As(V) ( $20 - 250 \text{ mg kg}^{-1}$ ) je pri  $\text{pH} = 3$  adsorbiran u vremenu od 30 minuta, dok je adsorpcija As(III) bila neznatna. Escudero i suradnici<sup>186</sup> su na granule kalcijeva alginata nanosili mješavinu željezova(III) i niklova(II) oksida, te ispitali adsorpciju spojeva arsena u ovisnosti pH-vrijednosti vode i vremenu adsorpcije. Rezultati su pokazali da se u optimalnim uvjetima ( $\text{pH} = 6 - 9$  i uz 48-satnu adsorpciju) uklanja najviše 60% arsenovih spojeva. Tiwari sa suradnicima<sup>29</sup> je ispitala dvije vrste biosorbenata arsena – alginat i

karboksimetil celulozu pri čemu je utvrdila da je pH-vrijednost otopina značajnije utjecala na adsorpciju As(V) u odnosu na As(III), dok je porast temperature otopine imao negativan učinak.

Osim navedenih alginata i karboksimetil celuloze, znanstvenici su u nizu radova ispitali i slijedeće biosorbente: kitin i kitozan u željezom i molibdatom modificiranom obliku, željezom modificirane celulozne materijale, razne vrste biomase, mikroorganizme, pa čak i ljudsku kosu<sup>150</sup>.

### Zeoliti

Zeoliti su posljednjih godina, zbog svojih specifičnih karakteristika – ionsko izmjenjivih i adsorpcijskih karakteristika, ponovno izazvali značajan interes znanstvenika, pri čemu su najčešće primjenjivani u cilju izdvajanja kationskih polutanata iz otpadnih voda i vode za piće. Zeoliti su nastali vezanjem aluminosilikata alkalnih i zemnoalkalijskih kationa u trodimenzionalne kristalinične strukture (**slika 8**). Navedena struktura zeolitima omogućuje reverzibilno vezanje i otpuštanje vode, pri čemu dolazi do izmjene kationa iz vode i kationa sa površine zeolita, bez promjene u strukturi. Poznato je više od trideset vrsta prirodnih zeolita, od kojih su najčešće ispitani mordenit, klinoptilolit, kabazit, erionit, ferierit, filipsit i analcin<sup>150</sup>. Procjene govore da se danas u svijetu eksploatira više desetaka milijuna tona zeolitnih proizvoda, a najznačajnija primjena istih je na području petrokemijske industrije (u procesima izomerizacije, dehidracije i kondenzacije) i procesima obrade vode (mekšanje, pročišćavanje, separacija i uklanjanje plinova i otapala)<sup>187</sup>.



**Slika 8.** Prikaz pojedinih strukturnih jedinica zeolita.

S obzirom da je prethodno istraživanje<sup>28,31</sup> pokazalo dobre adsorpcijske karakteristike željezom modificiranog klinoptilolita, u ovom radu isti je izabran kao bi se provjerili i usporedili učinci uklanjanja arsena adsorpcijom iz modelnih i realnih uzoraka.

Klinoptilolit je prirodni zeolit koji u prirodi dolazi kao bezbojan mineral, a u prisutnosti primjesa moguće ga je pronaći u nekoliko različitih boja (**slika 9**). Klinoptilolit karakterizira omjer Si/Al atoma u omjeru 4,25 - 5,25 i prisutnost izmjenjivih kationa Na, K, Ca i Mg. Trodimenzionalna struktura načinjena od četiri kanala, odnosno tri kanala osmeročlanih prstenova i jednog deseteročlanog prstena, razlog su značajnih adsorpcijskih svojstava ovog minerala. Klinoptilolit u prirodi dolazi u relativno čistom stanju, što ga čini atraktivnim i ekonomski prihvatljivim adsorpcijskim materijalom<sup>187,188</sup>.



**Slika 9.** Različite vrste minerala klinoptilolita.

Pojedine vrste klinoptilolita u različitim modifikacijama su ispitane u pojedinim studijama<sup>28,31,167,189-194</sup>. Elizalde-González<sup>167</sup> sa suradnicima je ispitala svojstva jedne vrste mađarskog i četiri vrste meksičkog klinoptilolita, pri čemu je primjenom vrste meksičkog klinoptilolita uklonjeno 98% arsenitne kiseline iz otopine početne koncentracije  $500 \mu\text{g L}^{-1}$  nakon 70 dana kontakta otopine i klinoptilolita. U kraćem vremenskom razdoblju (sedam dana) zabilježeni su nešto slabiji rezultati i to u rasponu od 50 - 60% uklonjenog arsena. Chutia sa suradnicima<sup>189</sup> je ispitao razliku u adsorpciji spojeva arsena između modificiranog japanskog mordenita i klinoptilolita u ovisnosti o vremenu adsorpcije i pH-vrijednosti vode.

Površinu navedenih zeolita je modificirao nanošenjem kationskih surfaktanata u cilju povećanja anionske adsorpcije, a dobivene rezultate je prezentirao pomoću adsorpcijskih izotermnih modela. Nakon adsorpcije arsena iz modelnih otopina početnih koncentracija od 0,2 do 250 mg L<sup>-1</sup>, koncentracije arsena u vodi su bile u granicama preporuke WHO<sup>12</sup>.

Adsorpcijska svojstva klinoptilolita iz rudnika Donje Jesenje, čije su frakcije funkcionalizirane i ispitane u ovom radu, u vidu drugih modifikacija, kao i u izvornom obliku djelomično su ispitane prethodnim istraživanjem<sup>28</sup>. Šiljeg također u svojoj disertaciji analizira kemijski sastav zeolita iz rudnika Vranjska Banja i Donje Jesenje, te ustvrđuje da su specifična površina kemijski aktiviranih uzoraka zeolita bitno povećava prevođenjem u Fe(III) modificirani oblik. Ispitivanjem strukturalnih i adsorpcijskih svojstava frakcije zeolita (0,1 - 0,63 mm), nakon adsorpcije As(V), utvrdio je da se arsenati vežu samo na područjima obogaćenim željezom koja su nastala postupkom modifikacije zeolita. Također ističe da je značajan čimbenik adsorpcije i čistoća zeolita, odnosno udio klinoptilolitne mineralne komponente. Navodi da prirodni zeolit iz Vranjske Banje karakterizira veći stupanj čistoće, što smatra glavnim uzrokom veće učinkovitosti pri adsorpciji arsena u odnosu na jednake uvjete i jednaku dimenzijsku frakciju zeolita iz Donjeg Jesenja. Pri najmanjim početnim koncentracijama As(V) od 30 µg L<sup>-1</sup>, na 25°C i u vremenu od 48 sati, primjenom željezom modificiranog zeolita iz Donjeg Jesenja uklanja 75,5%, a pri jednakim uvjetima, 85,9% arsena primjenom željezom modificiranog zeolita iz Vranjske Banje.

### *Aktivni ugljen*

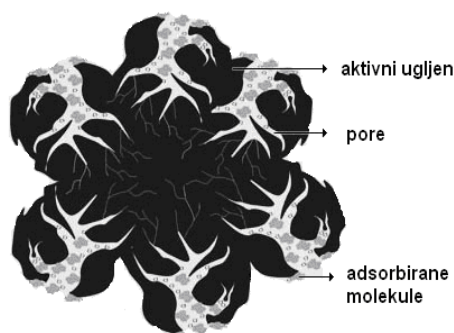
Aktivni ugljen je porozan materijal kojeg karakteriziran velika površina, a dobiva se postupkom „aktiviranja“ koji podrazumijeva djelovanje pare i ugljičnog dioksida na sirovinu pri temperaturi od 700 do 900°C. Aktivacija sirovine uzrokuje nastanak mnogobrojnih pora i aktivne površine i do 1000 m<sup>2</sup> g<sup>-1</sup>. Sirovine koje se pri tome najčešće koriste su antracit, drvo, treset, kokosov orah i slično. Aktivni ugljen se na tržištu može naći u praškastom, granuliranom ili peletiranom obliku<sup>127</sup>. **Slika 10** predstavlja pojednostavljeni slikovni prikaz vezanja tvari u porama aktivnog ugljena.

Mohan i Pittman<sup>26</sup> u preglednom članku navode da su različite vrste aktivnog ugljena višestruko ispitane u cilju uklanjanja arsena, pri čemu najveći utjecaj na adsorpciju imaju

adsorpcijski kapacitet i kemijske karakteristike aktivnog ugljena, temperatura, ionska jakost i pH vrijednost otopine. Autori naglašavaju da aktivni ugljeni općenito u izvornom obliku imaju mali adsorpcijski kapacitet spram spojeva arsena, dok se značajniji rezultati postižu različitim impregnacijama njihove površine. Tako dalje navode da su istraživanja pokazala vrlo dobre rezultate pri uklanjanju arsena iz vode kod primjene aktivnih ugljena prethodno impregniranih željezovim oksidom, spojevima cinka, bakra ili srebra.

Chuang i grupa suradnika<sup>153</sup> ispitali su aktivni ugljen na bazi ljusaka žitarica i utvrdili značajnu ovisnost količine adsorbiranog arsena(V) i pH-vrijednosti vode. Zabilježili su da porast pH-vrijednosti vode sa 5 na 8 dvostruko smanjuje učinak jer količina adsorbiranog arsena opada sa 3,09 na 1,57 mgAs g<sup>-1</sup> aktivnog ugljena. Chen i suradnici<sup>34</sup> su, u cilju povećanja učinka adsorpcije arsena, željezom impregnirali nekoliko vrsta komercijalno dostupnih vrsta aktivnih ugljena na bazi bitumena i lignita. Ispitane vrste aktivnog ugljena su prethodno oksidirali različitim oksidansima, a zatim proveli impregnaciju površine aktivnih ugljena na dva načina: i) precipitacijom pri čemu je aktivni ugljen dodan u otopinu željezova nitrata pri pH 4 - 5 uz višesatno zagrijavanje na 105°C. Pri hlađenju otopine došlo je do taloženja sloja željezova oksida na površini aktivnog ugljena: ii) evaporacijom, koja je provedena dodatkom aktivnog ugljena otopinu željezova nitrata, a koja je zatim zagrijavana i uparena do suha. Autori ove studije navode da impregniranje površine aktivnih ugljena može povećati njihov kapacitet i do dvjesto puta u odnosu na izvorni sorpcijski kapacitet pojedinog ugljena.

Korejski znanstvenici, Hong i suradnici<sup>195</sup>, praškasti aktivni ugljen su, prije sorpcije arsena, modificirali kationskim surfaktantom cetilpiridin-kloridom. Osim sorpcije arsena, na surfaktantom modificirani aktivni ugljen, adsorbirali su kromate i fericijanide. Komparacijom dobivenih rezultata utvrđuju kako je primjenom 2 g L<sup>-1</sup> modificiranog praškastog ugljena moguće potpuno učinkovito obraditi 0,001 mM otopinu arsenata, 0,5 mM otopinu kromata i 0,2 mM otopinu fericijanida. Di Natale sa grupom suradnika<sup>33</sup> ispituje učinak vezanja petovalentnog arsena na izvorni oblik komercijalnog granuliranog aktivnog ugljena, određujući pri tome utjecaj početne koncentracije arsena, pH-vrijednosti vode, temperature i saliniteta na ravnotežni adsorpcijski kapacitet. Rezultati su pokazali da je ispitani aktivni ugljen imao najbolja sorpcijska svojstva pri neutralnoj pH-vrijednosti vode, niskoj vrijednosti saliniteta i višoj temperaturi.



**Slika 10.** Pojednostavljen slikovni prikaz vezanja tvari u porama aktivnog ugljena.

#### 2.2.4.2. Adsorpcijske izoterme

Pri fizikalnoj i kemijskoj adsorpciji uspostavlja se, pod određenim uvjetima i nakon nekog vremena, ravnotežno stanje između adsorbiranih molekula i onih koje se nalaze u otopini. Dinamička ravnoteža karakterizirana je jednakošću brzina suprotnih procesa, adsorpcije i desorpcije, pri čemu je takav sustav moguće opisati izotermnim krivuljama, odnosno njihovim jednadžbama, koje se nazivaju adsorpcijskim izotermama. Adsorpcijske izoterme opisuju ovisnost količine adsorbirane tvari po jedinici mase adsorbensa u ovisnosti o koncentraciji otopljene tvari pri konstantnoj temperaturi. Postoji niz matematičkih izraza za adsorpcijske izoterme, no najčešće se primjenjuju Langmuirova, Freundlichova, Redlich–Petersonova, Koble–Corriganova, Temkinova, te Brunauer, Emmett, Teller (BET) jednadžba iako niti jedan model u potpunosti ne definira sve moguće sustave adsorbens-adsorbant. Ipak, znanstvenici pri definiranju sustava adsorbens-adsorbant najčešće koriste Freundlichovu i Langmuirovu adsorpcijsku izotermu.

##### *Freundlichova adsorpcijska izoterma*

Freundlichova jednadžba prikazuje ovisnost količine adsorbirane tvari o koncentraciji otopine pri konstantnoj temperaturi i ima slijedeći oblik:

Eksponencijalni oblik:

$$q_e = K_f \cdot \gamma_e^{1/n} \quad (13)$$

Linearni oblik:

$$\log q_e = \log K_f + \frac{1}{n} \log \gamma_e \quad (14)$$

gdje je:  $q_e$  masa adsorbirane tvari po jedinici mase adsorbensa  
 $\gamma_e$  ravnotežna koncentracija arsena u otopini nakon adsorpcije  
 $K_f, n$  Freundlichove konstante

Konstanta  $K_f$  svojstvena je svakom sustavu adsorbens-adsorbirana tvar, a primarno se odnosi na kapacitet adsorbensa za adsorpciju neke tvari. Veća vrijednost za  $K_f$  znači veći kapacitet adsorpcije. Konstanta  $1/n$  je funkcija intenziteta (jačine) adsorpcije i veće vrijednosti  $1/n$  znače slabiju adsorpcijsku vezu, dok manja vrijednost  $1/n$  znači da je adsorpcijska veza jaka. Ukoliko je vrijednost  $1/n$  vrlo mala, izotermna krivulja se približava horizontalnom položaju i naziva se ireverzibilna. Freundlichova jednadžba se obično upotrebljava za razrijeđene otopine i uske koncentracijske intervale<sup>17,150,152</sup>.

### Langmuirova adsorpcijska izoterma

Langmuirova izoterma izvedena je teorijski na temelju pretpostavki da se adsorpcija odvija tako dugo dok površinu adsorbensa potpuno ne prekrije monomolekularni sloj adsorbirane tvari. Kod ove vrste adsorpcije, entalpije adsorpcije jednake su za sve molekule, odnosno, ne postoje favorizirana adsorpcijska mjesta, a adsorbirane molekule se ne mogu slobodno gibati na površini adsorbensa.

Dakle, primjena Langmuirove jednadžbe podrazumijeva slijedeće uvjete: (i) ograničena površina adsorpcije, (ii) adsorbant se adsorbira u monomolekularnom sloju, (iii) adsorpcija je reverzibilna, (iv) otopina je u ravnotežnom stanju. Langmuirova jednadžba ima slijedeći oblik:

Eksponencijalni oblik:

$$q_e = \frac{x_m \cdot K_L \cdot \gamma_e}{1 + K_L \cdot \gamma_e} \quad (15)$$

Linearni oblik:

$$q_e = \frac{1}{x_m} + \left( \frac{1}{x_m \cdot K_L} \right) \frac{1}{\gamma_e} \quad (16)$$

gdje je  $q_e$  masa adsorbirane tvari po jedinici mase adsorbensa  
 $x_m$  granična vrijednost za  $x$  (jednoslojni kapacitet)  
 $K_L$  konstanta povezana sa energijom sorpcije  
 $\gamma_e$  rezidualna koncentracija arsena u otopini pri ravnotežnim uvjetima



Podaci opisani Langmuirovom jednadžbom prikazuju se krivuljom ovisnosti  $M/X$  i  $1/\gamma_e$  koja ima linearan oblik sa odsječkom  $1/x_m$  i nagibom  $1/x_m k$ <sup>17,150,152</sup>.

Utvrđivanje konstanti u adsorpcijskim izotermama provodi se u cilju definiranja vrste adsorpcije u pojedinom sustavu adsorbant – adsorbens, a što je važan podatak pri proračunima i projektiranju uređaja za adsorpciju. Adsorpcijske izoterme daju, dakle, uvid u kapacitet pojedinog adsorpcijskog materijala za adsorpciju pojedine vrste otopljene tvari. U pravilu, strmija adsorpcijska izoterma u grafičkom prikazu ovisnosti dobivenih vrijednosti parametara, znači bolji učinak adsorbensa pri adsorpciji određene otopljene tvari<sup>196</sup>.

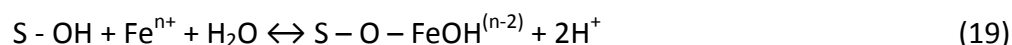
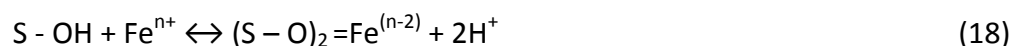
### 2.3. PRIMJENA ŽELJEZOVIH OKSIDA, HIDROKSIDA I ŽELJEZOVIH KOMPLEKSA U PROCESU UKLANJANJA ARSENA IZ VODE

Kako je već prethodno naglašeno, jednostavnost primjene adsorpcijskih materijala, kao i zadovoljavajući postignuti učinci pri uklanjanju arsena iz vode, uzrokovali su veliko zanimanje stručnjaka za primjenu adsorpcijskih materijala. Dio tih studija pokazao je da se značajni rezultati postižu primjenom različitih oblika spojeva željeza nanošenih na bazni adsorpcijski materijal.

Tako su istraživanja utvrdila da željezovi oksidi, oksidni hidroksidi i hidroksidi uključujući amorfan željezov oksid (FeO-OH), geotit ( $\alpha$ -FeO-OH) i hematit ( $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) pokazuju izuzetna adsorpcijska svojstva pri uklanjanju trovalentnog i peterovalentnog anorganskog arsena. Ipak, uslijed velike aktivne adsorpcijske površine, najveći adsorpcijski kapacitet je utvrđen ispitivanjem amornog Fe(O)OH. No, pri istraživanju adsorpcijskih kapaciteta pojedinih oblika željeza, utvrđeno je da aktivna površina ipak nije ključan čimbenik adsorpcijskog kapaciteta, već da značajnu ulogu imaju i mehanizmi kao što su izmjena iona i precipitacija<sup>26</sup>.

S obzirom da je većina željezovih oksida u praškastom obliku, a što negativno utječe na izdvajanje istih u procesu obrade vode, istraživanja su usmjerena ka nanošenju željezovih oksida na druge materijale, pri čemu je najčešće ispitano zasićenje pješčanog filtracijskog materijala, te primjena istog u pogonima manjih kapaciteta<sup>26</sup>. Osim pješčanog materijala, kako je već ranije navedeno, posljednjih godina ispitani su i drugi materijali s velikom specifičnom površinom, pri čemu je značajnu ulogu imala i cijena sirovine, odnosno

materijala. Tako su do sada ispitani različiti materijali, kao što su manganov zeleni pijesak<sup>179</sup> zeoliti<sup>28,189,192</sup>, aktivni ugljen<sup>26,33,34,195</sup>, biopolimeri<sup>27,28,29,162,185</sup> i ionske smole<sup>26,28,149</sup>. Pojedine studije su, pri tome, istražile i mehanizam vezanja arsena na obrađeni sorpcijski materijal. Doušova<sup>25</sup> je sa suradnicima tako ispitala adsorpciju arsena na modificirane aluminosilikate, odnosno zeolitne strukture, pri čemu objasnila vezanje željeza na zeolitnu strukturu slijedećim jednadžbama:



gdje je:

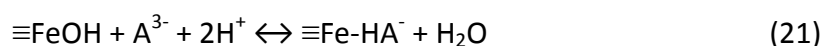
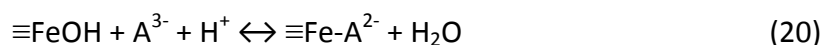
S – silikatna matrica zeolita odnosno Si ili Al atomi,  
n – elektronski naboj željeza (+2 ili +3).

Doušova, dakle pretpostavlja, da se vodikovi ioni iz hidroksilnih skupina, koje su sastavni dio zeolitne strukture i povezuju atome silicija i aluminijske, pri zasićenju mijenjaju mjesta sa ionima trovalentnog željeza sve do postizanja ravnotežnog stanja. Tako vezano željezo na zeolitnoj strukturi, pri kontaktu sa anionima arsena iz vode, stvara Fe-As kompleks<sup>25</sup>.

Doula<sup>197</sup> također istražuje vezanje željeza na zeolitne strukture, te navodi da je kemija vezanja željeza vrlo složena uslijed utjecaja različitih čimbenika, kao što su pH otopine, koncentracija željeza, oksido-redukcijski uvjeti, te struktura zeolitne matrice. Analizama zasićenog zeolita utvrđuje da se u porama zeolita mogu naći ioni i dvovalentnog i trovalentnog željeza, čisti oksidni oblici, te oksidni hidroksidni kompleksi.

Pojedini autori mehanizam adsorpcije arsena na željezov hidroksid opisuju kao mehanizam površinskog taloženja (eng. *surface precipitation*) i mehanizam nastajanja površinskih kompleksa (eng. *surface complexation*)<sup>198,199</sup>.

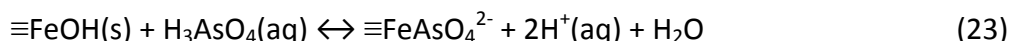
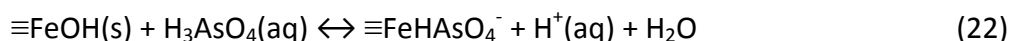
Pojam površinskog kompleksiranja podrazumijeva proces ligandne izmjene hidroksilne skupine iz strukture željezova hidroksida sa anionskim specijacijama arsena u vodi prema jednadžbama:



gdje je:

$\equiv FeOH$  – aktivna površinska hidroksilna skupina  
 $A^{3-}$  - anionski ligand  $-AsO_4^{3-}$  ili  $-AsO_3^{3-}$

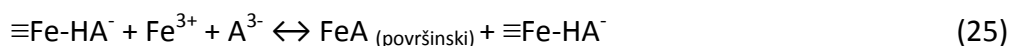
dok je pretpostavka da se u neutralnom pH području adsorpcija arsena na željezom modificirani adsorbens odvija prema slijedećim reakcijama:



Pojam površinskog taloženja podrazumijeva procese na površini adsorbensa kada je povećana koncentracija arsenovih aniona u vodi, pri čemu dolazi do prekrivanja površine željeznog hidroksida istima uz nastajanje taloga na površini željezova hidroksida. Pri tome površina željezova hidroksida postaje čvrsta površinska faza koju čini smjesa željezovih hidroksida i željezovih arsenita i/ili arsenata prema jednadžbama:



dok se željezovi arseniti ili arsenati talože uz adsorpciju na aktivna površinska mjesta prema:



gdje je:

$\equiv\text{FeOH}$  – aktivna površinska hidroksilna skupina

$\text{A}^{3-}$  - anionski ligand  $-\text{AsO}_4^{3-}$  ili  $-\text{AsO}_3^{3-}$

Adsorpciju arsena na željezom modificirane adsorbense pojedine studije<sup>164,198,200</sup> tumače Lewisovom teorijom kiselina i baza, odnosno tvrđnji da pojedine kemijske specijacije mogu neutralizirati baze, a da pri tome u reakciji ne primaju niti otpuštaju proton. Lewis tvrdi da je kiselina kemijska vrsta koja prima elektronski par od baze stvaranjem kovalentne veze sa elektronskim parom baze. Macedo-Miranda i Olguín<sup>198</sup> adsorpciju arsenovih specija na željezovim ionima modificirani prirodni zeolit u području pH od 3 do 7 opisuju slijedećim reakcijama vezanja:

*specije As(III):*

Monodentatni kompleks, Lewisova kiselo-bazna interakcija:



*specije As(V):*

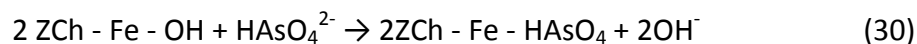
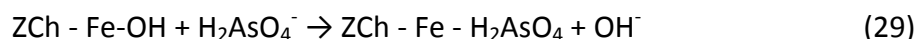
Bidentatni kompleks, Coulombova i Lewis kiselo-bazna interakcija:



Monodentatni kompleks, Coulombova i Lewis kiselo-bazna interakcija:



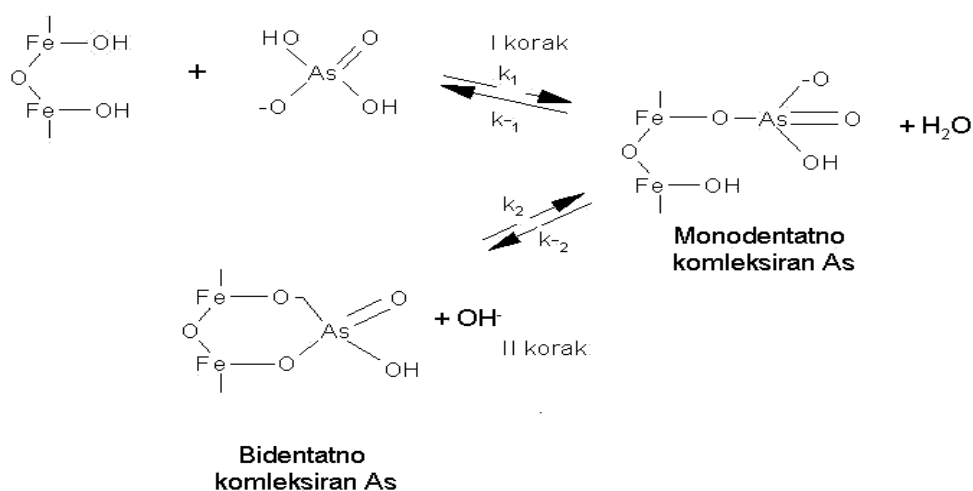
dok izmjenu liganda tumače slijedećom reakcijom:



Ipak, Lewisovu definiciju kiseline i baza, u smislu primanja i davanja elektrona, treba strogo razlikovati od definicije oksidansa i reducensa. Naime, u redoks reakcijama elektroni potpuno prelaze s jedne na drugu kemijsku vrstu, dok u Lewisovoj kiselo-baznoj reakciji doniranjem slobodnog elektronskog para, stvara se kovalentna veza između kiseline i baze. U reakciji Lewisove kiseline s bazom ključno, je stvaranje produkta u kojem su obje vrste povezane kovalentnom vezom, a prijenos protona najčešće nije uključen. U slučaju sorpcije arsena, sustav željezovi okso-hidroksidi – zeolit imaju ulogu Lewisove kiseline, dok anioni arsena imaju ulogu Lewisove baze. Pri tome autori pretpostavljaju, da na zeolit nanešeni željezovi okso – hidroksidi prihvaćaju elektronski par arsenovih okso–aniona bez klasičnog prijelaza elektrona, te međusobno stvaraju kovalentne veze definirane zajedničkim elektronskim parovima.

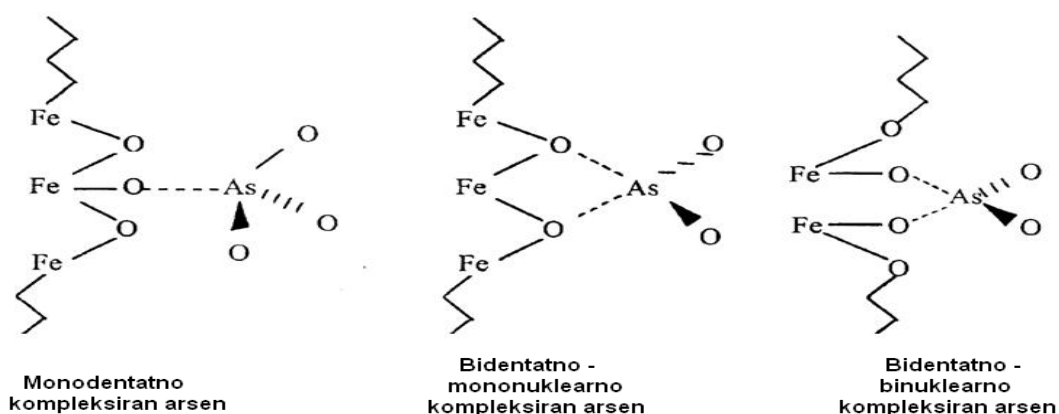
Uz pretpostavku da se unutar čvrstog površinskog sloja odvijaju i reakcije izomornog premještanja iona, teško je zapravo apsolutno definirati koji se od dva navedena mehanizma zapravo odvija pri adsorpciji arsena na pojedini adsorbens.

Površinsko kompleksiranje arsena na željezom modificiran adsorbens može se prikazati slijedećim reakcijama:



**Slika 11.** Mehanizam kompleksiranja arsena na željezov hidroksid.

Kako **slika 11** prikazuje monodentatno i bidentatno kompleksiranje arsena. Monodentatno kompleksiranje arsenovih specija karakteristično je kod niske površinske prekrivenosti željezom modificirane površine adsorbensa, dok je bidentatni mehanizam kompleksiranja arsena karakterističan kod veće prekrivenosti površine. Chen sa suradnicima<sup>34</sup> također navodi da se, kod primjene željezom zasićenih aktivnih ugljena, oksianioni arsenovih specija ( $\text{H}_2\text{AsO}_4^-$  i  $\text{HAsO}_4^{2-}$ ) reakcijom ligandne izmjene sa željezovim specijama sa površine i unutar strukture aktivnog ugljena, stvaraju monodentatni ili bidentatni površinski kompleksi. Fendorf sa suradnicima<sup>201</sup> istražujući mehanizam vezanja arsenata i kromata na geotit, navodi tri moguća mehanizma kompleksiranja arsena na željezo: monodentni, bidentni mononuklearni i bidentni binuklearni mehanizam (**slika 12**).

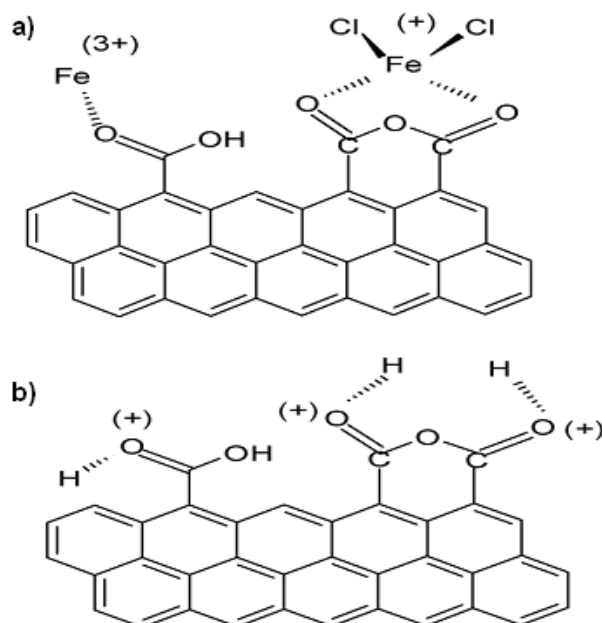


**Slika 12.** Vrste kompleksiranja arsena i željezova hidroksida.

Pojedine studije ispitale su mogućnost i mehanizam adsorpcije arsena na elementarno željezo Fe(0) (eng. *zero valent iron*), zbog njegove velike reaktivnosti u vodi, odnosno spontane reakcije korozije. Naime, tijekom korozije elementarnog željeza, na površini materijala dolazi do nastajanja FeOOH koji ima visoki adsorpcijski kapacitet prema određenim metaloidima, pa tako i arsenu. Nikolaidis sa suradnicima<sup>202</sup> je ispitao učinkovitost primjene Fe(0) pri uklanjanju arsena u laboratorijskim i pogonskim uvjetima. Prosječna ulazna koncentracija arsena u sirovoj podzemnoj vodi iznosila je  $294 \mu\text{g L}^{-1}$ , a studija je provedena tijekom osam mjeseci pilotiranja. Rezultati su pokazali da, tijekom navedenog razdoblja, izlazna koncentracija arsenita nije prelazila granicu od  $10 \mu\text{g L}^{-1}$ . Ista grupa autora nadalje u drugom radu<sup>203</sup> mehanizam vezanja anorganskog arsena na Fe(0) i učinak uklanjanja arsena, povezuje sa vrstom primijenjenog željeza, veličinom i povećanjem aktivne sorpcijske površine uslijed korozije željeza i adsorpcije/taloženja željezovih iona. Strukturne

analize su pokazale da je arsen čvrsto vezan na strugotine željeza koje su primijenjene kao adsorpcijski materijal. Slične rezultate bilježi i Bang sa suradnicima<sup>204</sup> ispitujući vezanje arsenovih specija iz vodenih otopina na strugotine željeza pri različitim oksido-redukcijskim uvjetima. Značajno veći učinak i brže vezanje arsena bilježi pri oksidativnim uvjetima što objašnjava adsorpcijom arsena na željezov hidroksid koji je nastao uslijed povećanja koncentracije kisika u vodenom mediju. Nekoliko studija ispitalo je mogućnost uklanjanja arsena adsorpcijom na željezom impregnirane porozne materijale. Huang i Vane<sup>205</sup> su tako ispitali učinak impregnacije aktivnog ugljena ionima željeza(II) na adsorpcijski kapacitet, te zaključili da se adsorpcijski kapacitet izvornog oblika aktivnog ugljena povećao deset puta. Gu sa suradnicima<sup>154</sup> je, također impregnirao granulirani aktivni ugljen sa Fe(II), pri čemu se učinak vezanja arsena poboljšao za 80%.

Múniz sa suradnicima<sup>206</sup> je ispitao i komparirao utjecaj impregnacije komercijalnog aktivnog ugljena ionima Fe(II) i Fe(III) na uklanjanje arsena iz vode. Múniz objašnjava da 0,1 M otopina Fe(III) hidrolizira kada je  $\text{pH} > 3$ , te da pri navedenim uvjetima nastaju oksidohidroksidi, što to otežava difuziju iona željeza u pore aktivnog ugljena. Autori navode da, pri takovim uvjetima, željezovi oksidohidroksidi ulaze u makropore aktivnog ugljena ili se površinski talože na aktivnom ugljenu. Stoga je, u cilju izbjegavanja taloženja krutih željezovih spojeva, neophodno provoditi zasićenje aktivnog ugljena pri nižim pH-vrijednostima od prethodno navedenog. U istoj studiji, autori navode da su moguća dva mehanizma zasićenja aktivnog ugljena ionima željeza i to a) neselektivna adsorpcija koja se odvija nasumično po cijeloj površini ili b) ionskom izmjenom i kompleksiranjem koje se odvija na zasićenim kiselim skupinama koje se nalaze na rubovima aromatskih ugljikovodičnih lanaca (**slika 13a i 13b**).



**Slika 13.** Površina aktivnog ugljena pri a) izmjeni iona površinski funkcionalnim grupama u kloridnom mediju, b) ponašanje istih funkcionalnih skupina u jako kiselom mediju<sup>206</sup>.

Múniz, nadalje, u svom radu objašnjava vezanje specijacija arsena iz vode na modificirane aktivne ugljene. Navodi da je od presudne važnosti za adsorpciju arsena vrijednost  $\text{pH}_{\text{zc}}$ , odnosno pH-vrijednost medija pri kojoj površina adsorbensa ima neutralni naboj. S obzirom da je Múniz adsorpciju arsena provodio pri pH nižoj od vrijednosti  $\text{pH}_{\text{zc}}$  ispitivanih modificiranih materijala, dobar adsorpcijski kapacitet arsena ispitanih materijala objašnjava protoniziranošću površine adsorbensa, što pogoduje vezanju aniona arsena. Pri navedenim uvjetima, autori navode da je adsorpcija arsena na površini adsorbensa nasumična i ovisna o veličini aktivne adsorpcijske površine. U zaključku navodi da je na konačni učinak primijenjenih modificiranih aktivnih ugljena imala i koncentracija otopine  $\text{FeCl}_3$  kojom su obrađeni uzorci aktivnog ugljena. Nižim koncentracijama navedene otopine postignuto je bolje zasićenje uslijed bolje impregnacije iona željeza u samoj poroznoj strukturi, kao i na površini materijala. Više koncentracije željeza u otopini onemogućile su veću impregnaciju unutar strukture uz veće nakupljanje na površini aktivnog ugljena. Također navode da su bolji rezultati postignuti sa materijalom koji je zasićen otopinama divalentnog željeza<sup>206</sup>.

Fierro i suradnici<sup>207</sup> detaljnije ispituju utjecaj primjene  $\text{FeCl}_3$  pri impregnaciji aktivnog ugljena, a učinak impregnacije pojačavaju hidrolizom pri  $100^\circ\text{C}$  koju provode u različitim

vremenskim intervalima. Analize su pokazale da je hidrolitička impregnacija aktivnog ugljena s  $\text{FeCl}_3$  rezultirala pravilnom raspodjelom željezovih nanočestica na matrici aktivnog ugljena, koje su učinak uklanjanja arsena sa 14% (kod primjene izvornog oblika aktivnog ugljena), povećale na 94%, pri jednakim eksperimentalnim uvjetima.



### **3. EKSPERIMENTALNI DIO**

### 3.1. ZADATAK

Zadatak ovog rada je ispitati mogućnost i učinkovitost uklanjanja aniona anorganskog arsena različitim adsorpcijskim materijalima i njihovim modifikacijama, pri čemu su anioni arsena uklanjani iz modelnih otopina arsena i aerirane podzemne vode grada Osijeka. Eksperimentalni dio obuhvaća ispitivanje slijedećih vrsta adsorpcijskih materijala:

- ◇ biopolimer natrijev alginat
- ◇ biopolimer karboksimetil celuloza
- ◇ prirodni zeolit, klinoptilolit iz rudnika Vranjska Banja, Srbija
- ◇ prirodni zeolit, klinoptilolit iz rudnika Donje Jesenje, Hrvatska
- ◇ aktivni ugljen Silcarbon K 835 (Silcarbon Aktivkohle GmbH, Kirchhundem, Njemačka)
- ◇ aktivni ugljen Hidraffyn 30 N (Donau Carbon Corporation, Springfield, SAD)

Učinkovitost uklanjanja arsena adsorpcijom ispitivanih sorpcijskih materijala i njihovih funkcionaliziranih modifikacija, određena je s obzirom na slijedeće čimbenike:

- ◇ vrsti i granulaciji adsorbensa,
- ◇ modifikaciji adsorbensa,
- ◇ početnoj masenoj koncentraciji arsena,
- ◇ pH-vrijednosti otopine arsena i podzemne vode,
- ◇ vremenu adsorpcije arsena.

Ispitivanje svakog pojedinog adsorpcijskog materijala i njegove funkcionalizirane modifikacije podrazumijevao je :

- I) određivanje adsorpcijskih izoterma modelnim otopinama arsen(V) iona,
- II) određivanje adsorpcijskih karakteristika ispitivanih materijala aeriranom podzemnom vodom grada Osijeka.

## 3.2. MATERIJALI I METODE

### 3.2.1. Otopine i kemikalije

Kemikalije korištene u eksperimentalnom dijelu ovog rada su najviše čistoće dostupne na tržištu, te su iste korištene bez daljnjeg pročišćavanja. Za pripremu otopina korištene su slijedeće kemikalije:

- ◇ natrijev alginat (Fluka, Njemačka)
- ◇ karboksimetil celuloza (Fluka, Njemačka)
- ◇ željezov(III) klorid heksahidrat p.a.,  $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  (Kemika, Hrvatska)
- ◇ željezov(III) nitrat,  $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$  (Kemika, Hrvatska)
- ◇ octena kiselina,  $\text{CH}_3\text{COOH}$  (Pancreac, Španjolska)
- ◇ natrijev acetat,  $\text{CH}_3\text{COONa}$  (Kemika, Hrvatska)
- ◇ natrijev, klorid,  $\text{NaCl}$  p.a. (Kemika, Hrvatska)
- ◇ kloridna kiselina,  $\text{HCl}$ , konc., 36,2% (Kemika, Hrvatska)
- ◇ natrijev hidroksid,  $\text{NaOH}$  p.a. (Kemika, Hrvatska)
- ◇ nitratna kiselina,  $\text{HNO}_3$ , konc., 65% (Merck, Njemačka)
- ◇ natrijev arsenat heptahidrat,  $\text{Na}_2\text{HAsO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  p.a. (Sigma-Aldrich, Njemačka)
- ◇ amonijev hidroksid,  $\text{NH}_4\text{OH}$  (Alkaloid, Makedonija)
- ◇ amonijev nitrat,  $\text{NH}_4\text{NO}_3$  (Kemika, Zagreb)

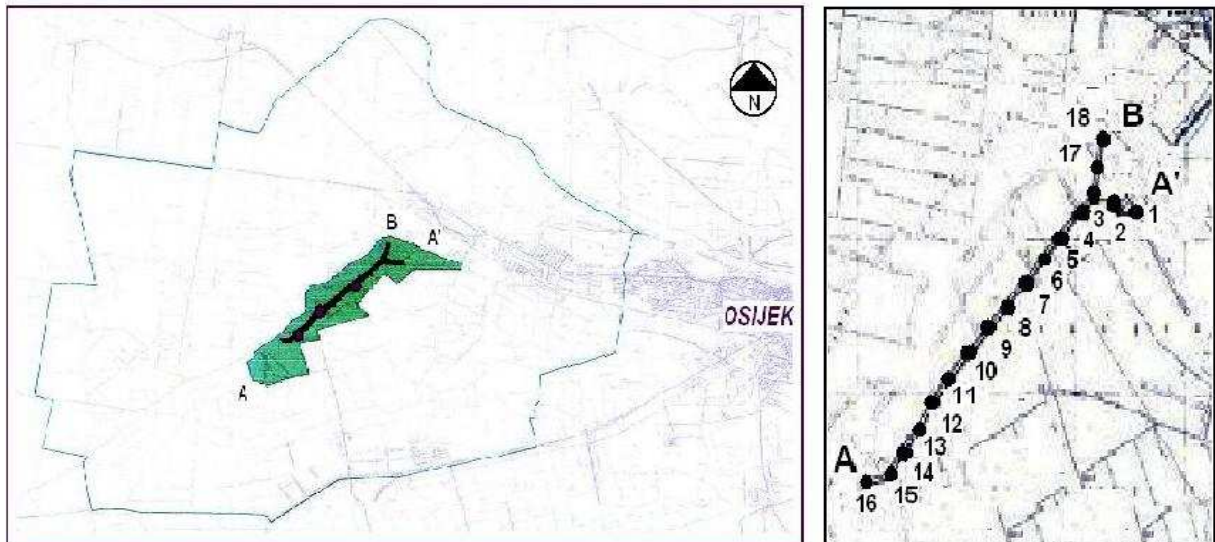
### 3.2.2. Podzemna voda grada Osijeka

Podzemne vode grada Osijeka glavni su izvor vode za piće za oko 120 000 stanovnika grada Osijeka i okolice (**slika 14**). Podzemna voda se crpi na vodocrpilištu „Vinogradi“ iz osamnaest bunara čija je dubina između 111 i 164 m, a koje se nalazi desetak kilometara zapadno od grada Osijeka. Geološki sastav tla uvjetuje fizikalne i kemijske karakteristike osječke podzemne vode, a analizama je utvrđeno da koncentracije željeza, mangana, amonijaka, organskih tvari i arsena prelaze dozvoljene vrijednosti Pravilnika o zdravstvenoj ispravnosti vode za piće<sup>8,14</sup>. Sirova podzemna voda se cijevnim sustavom doprema sa crpilišta u pogon za obradu vode, gdje se obrađuje metodom koagulacije i filtracije. Obrada vode u pogonu započinje postupkom aeracije koja se provodi u cilju izdvajanja plinovitih komponenti iz vode ( $\text{H}_2\text{S}$ ), te oksidacije spojeva željeza, mangana i arsena što omogućuje

lakše izdvajanje istih iz vode. Za potrebe ovog rada, aerirana podzemna voda je svakodnevno zahvaćana iz aeracijskog bazena. U **tablici 1** prikazane prosječne vrijednosti fizikalnih i kemijskih parametara aerirane podzemne vode grada Osijeka.

**Tablica 1.** Prosječne vrijednosti fizikalnih i kemijskih parametara zbirnog uzorka aerirane podzemne vode grada Osijeka.

Parametar	Jedinica	Vrijednost	MDK
mutnoća	° NTU	4,38 – 7,20	<4
boja	° PtCo skale	38 - 70	<20
miris	-	na H <sub>2</sub> S	bez
temperatura	°C	15,5 – 16,5	<25
pH	-	7,37 – 7,80	6,5 - 9,5
amonij	mgNH <sub>4</sub> <sup>+</sup> L <sup>-1</sup>	1.98 – 2.8	<0.50
nitriti	mgNO <sub>2</sub> <sup>-</sup> L <sup>-1</sup>	<0.003	<0.1
nitрати	mgNO <sub>3</sub> <sup>-</sup> L <sup>-1</sup>	2 - 3	<50
utrošak KMnO <sub>4</sub>	mgO <sub>2</sub> L <sup>-1</sup>	2,70 – 5,20	<5,0
željezo (ukupno)	µgFe L <sup>-1</sup>	1100 - 1600	<200
mangan	µgMn L <sup>-1</sup>	75 - 120	<50
kloridi	mgCl <sup>-</sup> L <sup>-1</sup>	4 - 8	<250
sulfati	mgSO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> L <sup>-1</sup>	2 - 4	<250
ukupna tvrdoća	mgCaCO <sub>3</sub> L <sup>-1</sup>	250 - 330	>60
fluoridi	µg F <sup>-</sup> L <sup>-1</sup>	200 - 300	< 1500
fosfati	µg P L <sup>-1</sup>	150 - 350	<300
elektrovodljivost	µS cm <sup>-1</sup>	850 - 910	<2500
kalcij	mgCa <sup>2+</sup> L <sup>-1</sup>	60 - 90	
magnezij	mgMg <sup>2+</sup> L <sup>-1</sup>	20 - 40	
kalij	mgK <sup>+</sup> L <sup>-1</sup>	1,50 – 1,80	<12
natrij	mgNa <sup>+</sup> L <sup>-1</sup>	60 - 100	<150
kisik	mgO <sub>2</sub> L <sup>-1</sup>	4,5 – 8,3	
<b>arsen (ukupni)</b>	<b>µgAs L<sup>-1</sup></b>	<b>170 - 290</b>	<b>&lt;10</b>
<b>arsen(III)</b>	<b>µgAs L<sup>-1</sup></b>	<b>142 - 174</b>	<b>&lt;10</b>



Slika 14. Osječko vodocrpilište „Vinogradi“.

### 3.2.3. Priprava standardnih otopina arsenata

Standardna otopina peterovalentnog arsena pripravljena su otapanjem 0,416 g natrijeva arsenata heptahidrata ( $\text{Na}_2\text{HAsO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ , Sigma-Aldrich, Njemačka), prethodno osušenim na  $105^\circ\text{C}$ , u 1 litri deionizirane vode. U cilju postizanja željenih koncentracija, standardna otopina je dalje razrjeđivana, te su konačne masene koncentracije peterovalentnog arsena u modelnim otopinama iznosile su 50, 100, 150, 200, 300, 400  $\mu\text{g L}^{-1}$ . Prije određivanja adsorpcijskih parametara, svim modelnim otopinama je podešena pH-vrijednost na prosječnu pH-vrijednost aerirane podzemne vode grada Osijeka od  $\text{pH} = 7,4$ . pH-vrijednost modelnih otopina arsena bila je podešena pomoću 0,1 mol  $\text{L}^{-1}$  otopine HCl i 0,1 mol  $\text{L}^{-1}$  otopine NaOH.

### 3.2.4. Uzorci i modifikacije adsorbenasa

#### *Natrijev alginat*

Za potrebe eksperimentalnog dijela ovog rada načinjene su granule natrijeva alginata na slijedeći način:

1 % otopina natrijeva alginata pripravljena je vaganjem 2 g natrijeva alginata, koji je uz zagrijavanje i miješanje otopljen na temperaturi do  $100^\circ\text{C}$  u 200 mL deionizirane vode. Dobivena otopina zatim je ukapavana u 1 L prethodno pripremljene otopine željezova(III)

klorida ( $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ) koncentracije  $0,2 \text{ mol L}^{-1}$ , odnosno otopine željezova(III) nitrata ( $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ ) koncentracije  $0,2 \text{ mol L}^{-1}$ . Navedenim otopinama željeza prije ukapavanja otopine natrijeva alginata podešena je pH-vrijednost na  $\text{pH} = 3,6$ . Radi što boljeg zasićenja željezom nastalih granula natrijeva alginata željezom, otopina sa granulama neprestano je miješana na magnetnoj miješalici ( $150 \text{ okr./min}$ ) tijekom 24 sata. Nakon toga granule su ispirane deioniziranom vodom, sušene na zraku i potom čuvane u odgovarajućoj ambalaži u eksikatoru.

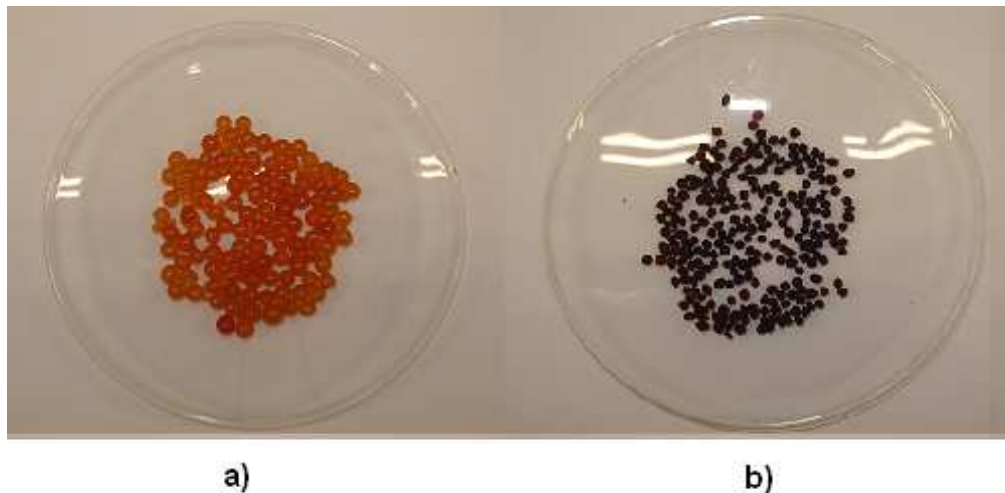
Granule dobivene ukapavanjem otopine natrijeva alginata u otopinu  $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  u tekstu su označene kao „Alg- $\text{FeCl}_3$ “, dok su granule dobivene ukapavanjem otopine natrijeva alginata u otopinu  $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$  u tekstu označene kao „Alg- $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ “.

#### *Karboksimetil celuloza*

Za potrebe eksperimentalnog dijela ovog rada načinjene su granule karboksimetil celuloze na slijedeći način:

1 % otopina karboksimetil celuloze pripravljena je vaganjem 2 g karboksimetil celuloze i otapanje u 200 mL deionizirane vode uz zagrijavanje i miješanje na temperaturi do  $100^\circ\text{C}$ . Dobivena otopina je zatim, uz neprestano zagrijavanje i miješanje, ukapavana u 1 L prethodno pripremljene otopine željezova(III) klorida ( $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ) koncentracije  $0,2 \text{ mol L}^{-1}$ , odnosno otopine željezova(III) nitrata ( $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ ) koncentracije  $0,2 \text{ mol L}^{-1}$ . Navedenim otopinama željeza, prije ukapavanja otopine karboksimetil celuloze, podešena je pH-vrijednost na  $\text{pH} = 3,6$ . Radi što boljeg zasićenja željezom nastalih granula karboksimetil celuloze, otopina sa granulama neprekidno je miješana na magnetnoj miješalici ( $150 \text{ okr./min}$ ) tijekom 24 sata. Nakon toga granule su višekratno ispirane deioniziranom vodom, te sušene na zraku i potom čuvane u odgovarajućoj ambalaži u eksikatoru.

Granule dobivene ukapavanjem otopine karboksimetil celuloze u otopinu  $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  u tekstu su označene kao „CMC- $\text{FeCl}_3$ “. Granule dobivene ukapavanjem otopine karboksimetil celuloze u otopinu  $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$  u tekstu označene kao „CMC- $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ “ (slika 15).



**Slika 15.** Fotografija granula  $CMC-FeCl_3$  a) nakon sinteze i b) nakon sušenja.

### *Zeoliti*

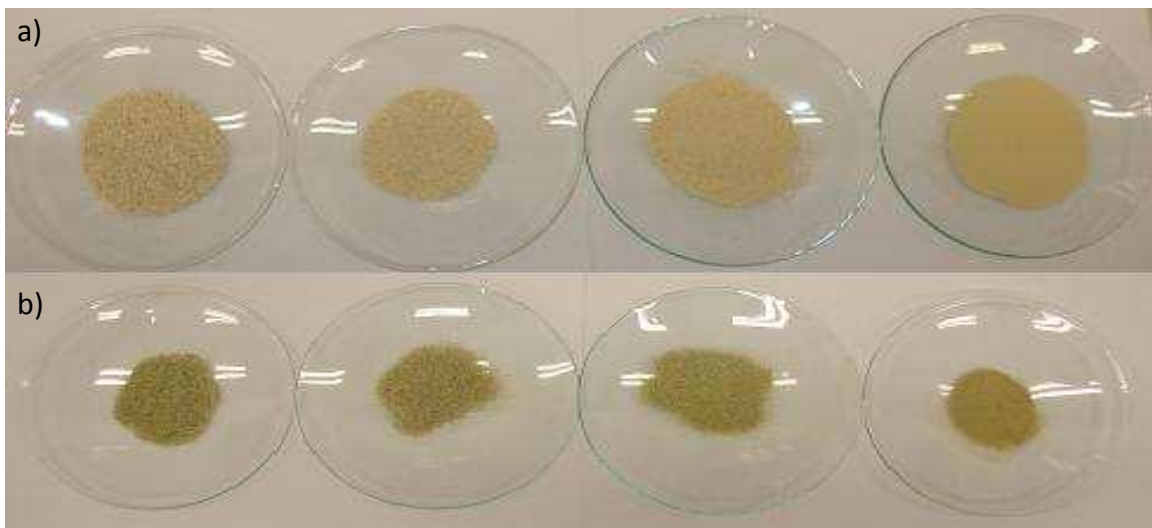
Učinak uklanjanja arsena ispitivan sa dvije vrste prirodnog zeolita - klinoptilolita, odnosno njihovim modifikacijama. Korišteni su uzorci zeolita koji potječu iz rudnika Donje Jesenje (Republika Hrvatska), te zeolita iz rudnika Vranjska Banja (Republika Srbija). S obzirom da su prijašnja ispitivanja<sup>28,31,32</sup> pokazala da adsorpcijske karakteristike zeolita pri adsorpciji arsena značajno povećava termičko-kemijskom aktivacija zeolita, u radu su ispitani samo funkcionalizirani uzorci navedenih zeolita. Funkcionalizacija površine zeolita provedena je na slijedeći način:

Postupak obrade prirodnih zeolita započet je usitnjavanjem zeolita u tarioniku i separacijom materijala na sitima u četiri frakcije: 0,63-0,50 mm; 0,50-0,315 mm; 0,315-0,160 mm i 0,160-0,060 mm. 100 g pojedine frakcije zeolita prevedeno je u protonizirani oblik obradom uzoraka zeolita otopinom HCl koncentracije  $0,1 \text{ mol L}^{-1}$  uz zagrijavanje na  $70^\circ\text{C}$  (1 sat) na magnetnoj miješalici, te uz mješanje još naredna 24 sata na sobnoj temperaturi. Zatim se otopina odijeli i adsorbens višekratno ispere deioniziranom vodom.

Protonizirani oblik zeolita nadalje se prevodi u natrijevu formu uravnoteženjem pomoću otopine NaCl koncentracije  $2,0 \text{ mol L}^{-1}$  uz zagrijavanje na  $70^\circ\text{C}$  (1 sat), te još 24 sata, uz mješanje, na sobnoj temperaturi. Otopina NaCl se potom odjeli i zeolit se dobro ispere deioniziranom vodom. U konačni, željezom(III) modificirani oblik, zeoliti su iz Na-forme prevedeni obradom sa otopinom  $FeCl_3$  koncentracije  $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ . Otopina  $FeCl_3$  prethodno je

stabilizirana acetatnim puferom  $\text{pH} = 3,6$  pripremljenim miješanjem  $\text{CH}_3\text{COOH}$  koncentracije  $0,2 \text{ mol L}^{-1}$  i  $\text{CH}_3\text{COONa}$  koncentracije  $0,2 \text{ mol L}^{-1}$ . Zeoliti su obrađeni otopinom  $\text{FeCl}_3$  uz zagrijavanje na  $70^\circ\text{C}$  na magnetnoj mješalici 1 sat, te još naredna 24 sata uz miješanje na sobnoj temperaturi. Nakon toga, frakcije zeolita višekratno su ispirane deioniziranom vodom do negativne reakcije na kloride, sušene na  $100^\circ\text{C}$ , te čuvane u odgovarajućoj ambalaži u eksikatoru.

Dobivene funkcionalizirane frakcije zeolita iz rudnika Vranjska Banja u tekstu su označene kao: *VB-I* (frakcija: 0,63-0,50 mm); *VB-II* (frakcija: 0,50-0,315 mm), *VB-III* (frakcija 0,135-0,160 mm) i *VB-IV* (frakcija 0,160-0,060 mm), dok su funkcionalizirane frakcije zeolita iz rudnika Donje Jesenje u tekstu su označene kao: *DJ-I* (frakcija: 0,63-0,50 mm); *DJ-II* (frakcija: 0,50-0,315 mm), *DJ-III* (frakcija 0,135-0,160 mm) i *DJ-IV* (frakcija 0,160-0,060 mm) (**slika 16**).



**Slika 16.** Fotografija ispitanih frakcija a) klinoptilolita rudnika Vranjska Banja  
i b) klinoptilolita iz rudnika Donje Jesenje.

#### *Aktivni ugljen*

U eksperimentalnom dijelu ovog rada ispitana je mogućnost adsorpcije arsena na dvije komercijalno dostupne vrste aktivnog ugljena koje se međusobno razlikuju prema primarnim adsorpcijskim karakteristikama i vrsti baznog materijala, ali približno jednake granulacije. Korištene su slijedeće vrste aktivnih ugljena:

*Hydralfyn 30 N* proizvođača Donau Carbon Corporation iz Sjedinjenih Američkih Država, granulirani je aktivni ugljen na bazi bitumena sa dimenzijom granula od 0,6 do 2,36 mm.



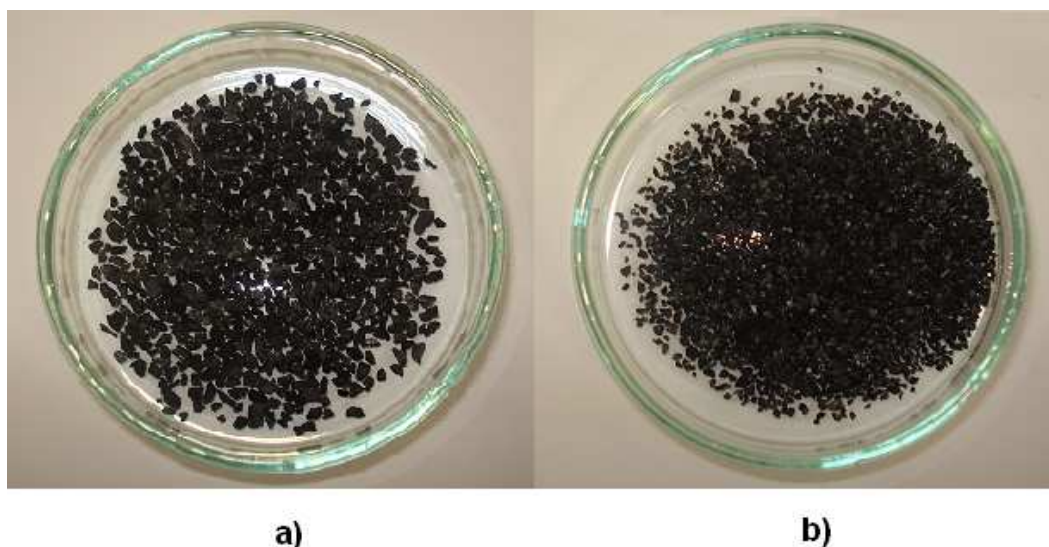
Prema specifikaciji proizvođača, *Hydralfyn 30 N* je učinkovit pri uklanjanju otopljenih organskih komponenti, uklanjanju boje i mirisa, te pri uklanjanju spojeva klora u procesu obrade vode za piće ([www.donau-carbon.com](http://www.donau-carbon.com)).

Aktivni ugljen *Hydralfyn 30 N* u radu je označen kao *AUH*, dok je funkcionalizirana modifikacija istog označena kao *AUHm*.

*Silcarbon K 835* proizvođača *Silcarbon Aktivkohle GmbH* iz Njemačke, granulirani je aktivni ugljen na bazi ljuske kokosova oraha, sa dimenzijom granula 0,5 – 2,5 mm. Prema specifikaciji proizvođača, navedeni aktivni ugljen je namijenjen za pročišćavanje vode za piće i otpadnih voda ([www.silcarbon.eu](http://www.silcarbon.eu)).

Aktivni ugljen *Silcarbon K 835* u radu je označen kao *AUS*, dok je funkcionalizirana modifikacija istog označena kao *AUSm*.

Navedeni uzorci aktivnih ugljena prije izvođenja eksperimentalnog dijela pažljivo i višekratno su isprani deioniziranom vodom, sušeni u sušioniku na 105°C, te u odgovarajućoj ambalaži čuvani u eksikatoru (slika 17).



Slika 17. Fotografija ispitanih vrsta aktivnog ugljena

a) *Hydralfyn 30 N* i b) *Silcarbon K 835*

Prema literaturnim podacima<sup>34,150</sup> zasićenje površine aktivnog ugljena željezom povoljno utječe na učinak pri uklanjanju arsena. Stoga su, uz adsorpcijske karakteristike navedenih vrsta aktivnog ugljena, ispitane i funkcionalizirane modifikacije vrste aktivnog ugljena.

Modifikacija je provedena u cilju zasićenja površine aktivnog ugljena ionima trovalentnog željeza, a postupak modifikacije, odnosno zasićenje površine aktivnog ugljena trovalentnim željezom, proveden je uz prethodnu oksidaciju aktivnog ugljena na slijedeći način:

20 g aktivnog ugljena dodano je u 1L mješavine kiselina  $\text{HNO}_3$ :  $\text{H}_2\text{SO}_4 = 50:50$ , te je smjesa ostavljena 1 sat na sobnoj temperaturi. Potom je aktivni ugljen odvojen od mješavine kiselina filtracijom preko sinter filtarskog lijevka, uz višestruko ispiranje deioniziranom vodom. Oksidirani i deioniziranom vodom isprani aktivni ugljen, zasićen je željezovim ionima pomoću otopine  $\text{FeCl}_3$  koncentracije  $0,1 \text{ mol L}^{-1}$  prethodno stabilizirane acetatnim puferom  $\text{pH} = 3,6$  kroz naredna 24 sata na sobnoj temperaturi uz neprestano miješanje na magnetnoj mješalici. Potom je aktivni ugljen profiltriran preko staklenog sinter filtarskog lijevka, višekratno ispran deioniziranom vodom, sušen na  $105^\circ\text{C}$  u sušioniku i čuvan u odgovarajućoj ambalaži u eksikatoru.

### **3.2.5. Adsorpcija arsena iz modelnih otopina i podzemne vode na funkcionalizirane adsorbense**

Adsorpcijske karakteristike i učinkovitost uklanjanja arsena ispitana je sorpcijskim materijalima i modifikacijama istih koji su navedeni u poglavlju 3.2.4. Eksperimenti adsorpcije su provedeni pomoću termostatske tresilice (**slika 18**) na slijedeći način:

u Winklerove bočice odvagano je po 0,1 g ispitivanog adsorbensa i potom dodano po 100 mL modelne otopine peterovalentnog arsena pripravljene deioniziranom vodom, odnosno 100 mL aerirane podzemne vode grada Osijeka.

Ispitan je utjecaj slijedećih parametara na adsorpciju arsena:

- ◇ početna koncentracija arsena,
- ◇ vrijeme adsorpcije,
- ◇ pH-vrijednost vode,
- ◇ temperatura otopine.

Početne masene koncentracije arsena u modelnim otopinama iznosile su: 50, 100, 150, 200, 300 i  $400 \mu\text{g L}^{-1}$ , dok je kinetika adsorpcije ispitana u vremenskim intervalima od 15, 30, 60, 120, 240 i 360 minuta. Utjecaj pH-vrijednosti vode na količinu adsorbiranog arsena određen je u rasponu od  $\text{pH} = 4$  do 9. Navedene pH-vrijednosti podešavane su dodatkom 0,1

M HCl i 0,1 M NaOH. Utjecaj svih adsorpcijskih parametara određen je na tri različite temperature: 25°C , 35°C i 45°C uz 120 protresanja u minuti, nakon čega su uzorci profiltrirani (Sartorius filtration unit, 0,45 µm). Učinkovitost uklanjanja arsena izračunata je iz razlike srednjih vrijednosti početne i ravnotežne masene koncentracije arsena u otopinama nakon određenog vremena adsorpcije. Pri obradi rezultata i izračunu izotermnih konstanti korišten je program „Statistica 8“.



**Slika 18.** Termostatska tresilica Polytest 20, Bioblock Scientific.

### 3.2.6. Gravimetrijsko određivanje udjela željeza na funkcionaliziranim adsorbensima

Količina kompleksiranog željeza na funkcionaliziranim adsorbensima određena je gravimetrijskom metodom koja se temelji na mjerenju mase tvari koja se tijekom analize izdvaja u obliku teško topljivog taloga poznatog kemijskog sastava<sup>208</sup>. Postupak je proveden na slijedeći način:

2 g uzorka adsorbensa odvagano je u staklenu čašu u koju je zatim dodano 200 mL HCl koncentracije 1,0 mol L<sup>-1</sup>. Smjesa se, zatim, zagrijava do 50°C. U čašu se potom dodalo 10 mL HNO<sub>3</sub> koncentracije 3,0 mol L<sup>-1</sup>, nakon čega se smjesa profiltrirala, a talog isprao deioniziranom vodom. Otopina je, zatim, zagrijavana do vrenja i uz miješanje staklenim štapićem, pri čemu je, u tankom mlazu dodana otopina NH<sub>4</sub>NO<sub>3</sub> koncentracije 6,0 mol L<sup>-1</sup> što

je rezultiralo taloženjem. Postupak taloženja je završen kada je otopina iznad taloga bezbojna uz prisutan miris amonijaka. Čaša je zatim poklopljena satnim staklom i ostavljena da odstoji nekoliko minuta, a potom je vruća otopina profiltrirana. Talog je zatim višekratno ispiran manjim količinama zagrijane 1% otopine  $\text{HN}_4\text{NO}_3$  do negativne reakcije na kloridne ione. Nakon ispiranja, filter papir sa talogom je prenesen u prethodno žaren, ohlađeni i odvagani porculanski lončić i pažljivo sušen, a potom spaljen. Lončić sa preostalim talogom žaren oko 30 minuta na temperaturi  $900^\circ\text{C}$ . Nakon žarenja porculanski lončić je ohlađen i izvagan, a količina željeza je izračunata pomoću razlike u masi lončića prije i nakon žarenja pomnožene gravimetrijskim faktorom.

### 3.2.7. Analitičke metode

U eksperimentalnom dijelu ovog rada korištene su slijedeće analitičke metode:

- ◊ mjerenje koncentracije arsena anodnom stripping voltametrijskom tehnikom (ASV),
- ◊ mjerenje koncentracije arsena atomskom apsorpcijskom spektrometrijom, grafitnom tehnikom,
- ◊ određivanje pH-vrijednosti.

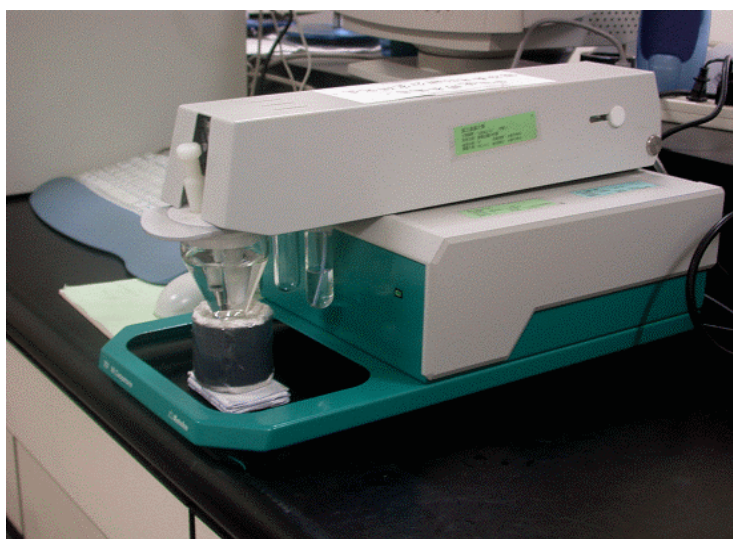
#### ◊ Anodna stripping voltimetrija (ASV)

Početna i ravnotežna koncentracije arsena u uzorcima određena je metodom anodne stripping voltimetrije (ASV)<sup>209,210</sup>, odnosno metodom anodnog otapanja na rotirajućoj zlatnoj elektrodi i to na slijedeći način: pri određivanju ukupne koncentracije arsena u 10 mL uzorka dodano je 10 mL otopine HCl ( $w(\text{HCl})=30,0\%$ ), dok je pri određivanju koncentracije trovalentnog arsena uz 10 mL 30 % HCl dodano i 100  $\mu\text{L}$  1 % askorbinske kiseline. Za mjerenje koncentracija arsena korišten je uređaj "Computrace 757 VA" (**slika 19a**) koji svakodnevno kalibriran prije mjerenja standardnim otopinama arsena masenih koncentracija 10 i 200  $\mu\text{g L}^{-1}$ . Radni uvjeti mjerenja koncentracija arsena u otopinama su prikazani u **tablici 2**.

Izračunom razlike između početne i ravnotežne masene koncentracije, određena je količina adsorbiranog arsena na uzorcima funkcionaliziranih adsorbenasa. Granica detekcije ove metode iznosi 0,1  $\mu\text{gAs L}^{-1}$ .

**Tablica 2.** Uvjeti voltamograma za određivanje koncentracije  $\text{As}^{\text{9}}$ .

	<b>As (uk)</b>	<b>As (III)</b>
<b>Radna elektroda</b>	<i>Bočno postavljena zlatna rotirajuća</i>	
<b>Vrijeme prozračivanja</b>	300 s	10 s
<b>Deponiranje</b>		
<b>Potencijal čišćenja</b>	-1200 mV	-200 mV
<b>Vrijeme čišćenja</b>	120 s	120 s
<b>Potencijal deponiranja</b>	0 mV	0 mV
<b>Vrijeme deponiranja</b>	10 s	10 s
<b>Impuls elektrode</b>	50 mV	50 mV
<b>Početak potencijala</b>	-200 mV	-200 mV
<b>Kraj potencijala</b>	+ 300 mV	+ 300 mV
<b>Prag napona</b>	6 mV	6 mV
<b>Vrijeme praga napona</b>	0,3 s	0,3 s
<b>Tempo zamaha</b>	20 $\text{mVs}^{-1}$	20 $\text{mVs}^{-1}$
<b>Max. potencijala As</b>	+ 50 mV	+ 50 mV

**Slika 19a.** Voltametar „Computrace 757 VA“, Metrohm.

◊ *Atomska adsorpcijska spektrometrija, grafitna tehnika (GFAAS)*

Osim metode ASV, za određivanje početnih i ravnotežnih koncentracija arsena korištena je i grafitna tehnika atomske adsorpcijske spektrometrije, pri čemu je korišten atomski adsorpcijski spektrometar „Perkin-Elmer AANALYST 600, Graphite Furnace Perkin Elmer 1100B“ prikazan na **slici 19b**. Prije same analize uzoraka, uređaj je svakodnevno kalibriran standardnim otopinama arsena masenih koncentracija 1,0; 5,0; 10,0 i 50,0  $\mu\text{gAs L}^{-1}$ . Postupak analize arsena započeo je dodatkom koncentrirane  $\text{HNO}_3$  u cilju smanjenja pH-vrijednosti uzorka ispod  $\text{pH} = 2,0$ , a uzorak je tada automatskim uzorkivačem u količini manjoj od 100  $\mu\text{L}$  uveden u zagrijanu grafitnu peć. U grafitnoj peći dolazi do atomizacije uzorka kroz tri faze- *desolvaciju* (isparava otapalo i ostaje suhi uzorak), *vaporizaciju* (kruti uzorak prelazi u plinovito stanje) i *volatilizaciju* (komponente se prevode u slobodne atome). Uzorak se atomizira u plamenu kroz koji prolazi svjetlost na putu prema detektoru. Iz razlike količine energije koja ulazi u plamen i količine zabilježene na detektoru, računa se koliko se elektronskih prijelaza dogodilo pri prolasku svijetla kroz atomizirani uzorak, odnosno odredi se masena koncentracija analiziranog arsena. Koncentracije arsena mjerene su na valnoj duljini 193,7 nm. Granica detekcije ove metode iznosi 0,01  $\mu\text{g L}^{-1}$  arsena<sup>211</sup>.



**Slika 19b.** Atomski apsorpcijski spektrometar „Perkin-Elmer AANALYST 600“.

### ◊ *Određivanje pH-vrijednosti*

Mjerenje pH-vrijednosti, odnosno koncentracije vodikovih iona podzemne vode i modelnih otopina, provedeno je primjenom metode HRN ISO 10523:1998 i pH-metrom *Seven easy* (Mettler Toledo, Švicarska) koji je prikazan na **sluci 20**. Koncentracija vodikovih iona određuju se mjerenjem elektromotorne sile u članku koji sadrži indikatorsku elektrodu (elektroda koja reagira na vodikove ione, staklena elektroda), a 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. pH-metar *Seven easy* ima mjerni raspon pH-vrijednosti od 0 do 14, sa mogućnošću određivanja od 0,01 pH jedinice<sup>211</sup>. pH-metar je svakodnevno kalibriran, prije početka mjerenja, puferima pH 4,01, pH 7,00 i pH 9,21 (Kemika, Zagreb).



**Slika 20.** pH-metar „Seven easy“,Mettler Toledo.

### **3.2.8. Mjerni uređaji eksperimentalnog rada**

U eksperimentalnom dijelu ovog rada korišteni su slijedeći uređaji:

- ◊ Atomski adsorpcijski spektrometar, grafitna tehnika, (GFAAS) Perkin-Elmer AANALYST 600, Graphite Furnace Perkin Elmer 1100B,
- ◊ Uređaj za voltametrijsko određivanje arsena u vodi Computrace 757 VA, Metrohm,
- ◊ Laboratorijski pH-metar, Seven easy, Mettler Toledo,
- ◊ Termostatska tresilica Polytest 20, Bioblock Scientific,
- ◊ Magnetska termostatska mješalica, SLR, Shott,
- ◊ Termostatska tresilica Polytest 20, Bioblock Scientific,
- ◊ Magnetska termostatska mješalica, SLR, Shott,
- ◊ Laboratorijska vaga, AW 220 M, Shimadzu.

## **4. REZULTATI**



#### 4.1. ADSORPCIJA ARSEN(V) IONA IZ MODELNIH OTOPINA NA FUNKCIONALIZIRANE ADSORBENSE

##### 4.1.1. Adsorpcija arsen(V) iona na funkcionalizirane biopolimere

Adsorpcija arsena(V) iona iz modelnih otopina na funkcionalizirane biopolimere - natrijev alginat i karboksimetil celulozu, ispitana je postupkom opisanim u poglavlju 3.2.5, a modifikacija navedenih biopolimera izvršena je postupkom opisanim u poglavlju 3.2.4. Učinak adsorpcije ispitan je s modelnim otopinama peterovalentnog arsena opisanim u poglavlju 3.2.3. Dobiveni rezultati prikazani u **tablicama 3 – 6**.

**Tablica 3.** Adsorpcija arsen(V) iona iz standardnih otopina na adsorbens *Alg-FeCl<sub>3</sub>* ovisno o temperaturi i početnoj masenoj koncentraciji arsena. Eksperimentalni uvjeti:  $m(\text{ads}) = 0,1 \text{ g}$ ,  $V(\text{uz}) = 100 \text{ mL}$ ,  $\text{pH} = 7,4$ ,  $\text{rpm} = 120/\text{min}$ ,  $t = 180 \text{ min}$ .

Temperatura	$\gamma_0(\text{As})$	$\gamma_e(\text{As})$	uklonjeno As(uk)	$\gamma_e / \gamma_0$	$q_e$
°C	$\mu\text{g L}^{-1}$	$\mu\text{g L}^{-1}$	%		$\mu\text{g g}^{-1}$
25	50	20,6	58,8	0,412	29,4
	100	42,9	57,1	0,429	57,1
	150	63,4	57,7	0,423	86,6
	200	122,5	38,8	0,613	77,5
	300	207,8	30,7	0,693	92,2
	400	308,5	22,9	0,771	91,5
35	50	21,5	57,0	0,430	28,5
	100	44,9	55,1	0,449	55,1
	150	64,8	56,8	0,432	85,2
	200	121,5	39,3	0,608	78,5
	300	211,2	29,6	0,704	88,8
	400	309,9	22,5	0,775	90,1
45	50	24,2	51,6	0,484	25,8
	100	46,9	53,1	0,469	53,1
	150	66,9	55,4	0,446	83,1
	200	123,9	38,1	0,620	76,1
	300	220,7	26,4	0,736	79,3
	400	321,2	19,7	0,803	78,8

**Tablica 4.** Adsorpcija arsen(V) iona iz standardnih otopina na adsorbens *Alg-Fe(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>* ovisno o temperaturi i početnoj masenoj koncentraciji arsena. Eksperimentalni uvjeti:  $m(\text{ads}) = 0,1$  g,  $V(\text{uz}) = 100$  mL,  $\text{pH} = 7,4$ ,  $\text{rpm} = 120/\text{min}$ ,  $t = 180$  min.

Temperatura	$\gamma_0(\text{As})$	$\gamma_e(\text{As})$	uklonjeno As(uk)	$\gamma_e / \gamma_0$	$q_e$
°C	$\mu\text{g L}^{-1}$	$\mu\text{g L}^{-1}$	%		$\mu\text{g g}^{-1}$
25	50	26,2	47,6	0,524	23,8
	100	58,2	41,8	0,582	41,8
	150	91,2	39,2	0,608	58,8
	200	125,9	37,1	0,630	74,1
	300	235,8	21,4	0,786	64,2
	400	340,3	14,9	0,851	59,7
35	50	28,7	42,6	0,574	21,3
	100	59,2	40,8	0,592	40,8
	150	93,5	37,7	0,623	56,5
	200	136,7	31,7	0,684	63,3
	300	240,4	19,9	0,801	59,6
	400	342,6	14,4	0,857	57,4
45	50	26,5	47,0	0,530	23,5
	100	60,1	39,9	0,601	39,9
	150	95,5	36,3	0,637	54,5
	200	138,8	30,6	0,694	61,2
	300	244,5	18,5	0,815	55,5
	400	341,9	14,5	0,855	58,1

**Tablica 5.** Adsorpcija arsen(V) iona iz standardnih otopina na adsorbens *CMC-FeCl<sub>3</sub>* ovisno o temperaturi i početnoj masenoj koncentraciji arsena. Eksperimentalni uvjeti:  $m(\text{ads}) = 0,1 \text{ g}$ ,  $V(\text{uz}) = 100 \text{ mL}$ ,  $\text{pH} = 7,4$ ,  $\text{rpm} = 120/\text{min}$ ,  $t = 180 \text{ min}$ .

Temperatura	$\gamma_0(\text{As})$	$\gamma_e(\text{As})$	uklonjeno As(uk)	$\gamma_e / \gamma_0$	$q_e$
°C	$\mu\text{g L}^{-1}$	$\mu\text{g L}^{-1}$	%		$\mu\text{g g}^{-1}$
25	50	22,8	54,4	0,456	27,2
	100	55,6	44,7	0,556	44,4
	150	87,9	41,4	0,586	62,1
	200	139,9	30,1	0,700	60,1
	300	234,9	21,7	0,783	65,1
	400	350,1	12,5	0,875	49,9
35	50	26,4	47,2	0,528	23,6
	100	58,6	41,4	0,586	41,4
	150	91,2	39,2	0,608	58,8
	200	145,2	27,4	0,726	54,8
	300	242,7	19,1	0,809	57,3
	400	365,1	8,7	0,913	34,9
45	50	30,9	38,3	0,618	19,1
	100	61,5	38,5	0,615	38,5
	150	96,8	35,5	0,645	53,2
	200	146,1	23,9	0,731	53,9
	300	248,9	17,0	0,830	51,1
	400	369,7	7,6	0,924	30,3

**Tablica 6.** Adsorpcija arsen(V) iona iz standardnih otopina na adsorbens  $CMC-Fe(NO_3)_3$  ovisno o temperaturi i početnoj masenoj koncentraciji arsena. Eksperimentalni uvjeti:  $m(\text{ads}) = 0,1 \text{ g}$ ,  $V(\text{uz}) = 100 \text{ mL}$ ,  $\text{pH} = 7,4$ ,  $\text{rpm} = 120/\text{min}$ ,  $t = 180 \text{ min}$ .

Temperatura	$\gamma_0(\text{As})$	$\gamma_e(\text{As})$	uklonjeno As(uk)	$\gamma_e / \gamma_0$	$q_e$
°C	$\mu\text{g L}^{-1}$	$\mu\text{g L}^{-1}$	%		$\mu\text{g g}^{-1}$
25	50	21,8	56,4	0,436	28,2
	100	50,4	49,6	0,504	49,6
	150	78,9	47,4	0,526	71,1
	200	131,8	34,1	0,659	68,2
	300	229,1	23,6	0,764	70,9
	400	337,5	15,6	0,844	62,5
35	50	25,9	48,2	0,518	24,1
	100	55,8	44,2	0,558	44,2
	150	79,9	46,7	0,533	70,1
	200	138,7	30,7	0,694	61,3
	300	238,9	20,4	0,796	61,1
	400	354,2	11,5	0,886	45,8
45	50	28,9	42,2	0,578	21,1
	100	61,6	38,4	0,616	38,4
	150	81,1	45,9	0,541	68,9
	200	142,8	28,6	0,714	57,2
	300	239,9	20,0	0,800	60,1
	400	358,4	10,4	0,896	41,6

#### 4.1.2. Adsorpcija arsen(V) iona na funkcionalizirane zeolite

Dvije vrste zeolita – klinoptilolita iz rudnika Vranjska Banja i Donje Jesenje, frakcionirane i funkcionalizirane su kemijsko-termičkom modifikacijom, te ispitane u cilju određivanja adsorpcijskih kapaciteta na arsen(V) ione. Zeoliti i načini modifikacije zeolita, opisani su u poglavlju 3.2.4. Adsorpcijske karakteristike određene su postupkom opisanim u poglavlju 3.2.3. i 3.2.5, a dobiveni rezultati prikazani su u **tablicama 7 – 14**.

**Tablica 7.** Adsorpcija arsen(V) iona iz standardnih otopina na adsorbens VB-I ovisno o temperaturi i početnoj masenoj koncentraciji arsena. Eksperimentalni uvjeti:  $m(\text{ads}) = 0,1 \text{ g}$ ,  $V(\text{uz}) = 100 \text{ mL}$ ,  $\text{pH} = 7,4$ ,  $\text{rpm} = 120/\text{min}$ ,  $t = 180 \text{ min}$ .

Temperatura	$\gamma_0(\text{As})$	$\gamma_e(\text{As})$	uklonjeno As(uk)	$\gamma_e / \gamma_0$	$q_e$
°C	$\mu\text{g L}^{-1}$	$\mu\text{g L}^{-1}$	%		$\mu\text{g g}^{-1}$
25	50	12,4	75,2	0,248	37,6
	100	39,8	60,2	0,398	60,2
	150	67,8	54,8	0,452	82,2
	200	101,5	49,3	0,508	98,5
	300	173,7	42,1	0,579	126,3
	400	243,1	39,2	0,608	156,9
35	50	10,2	79,6	0,204	39,8
	100	34,8	65,2	0,348	65,2
	150	63,1	57,9	0,421	86,9
	200	92,6	53,7	0,463	107,4
	300	164,4	45,2	0,548	135,6
	400	238,7	40,3	0,597	161,3
45	50	9,1	81,8	0,182	40,9
	100	29,8	70,2	0,298	70,2
	150	58,2	61,2	0,388	91,8
	200	83,4	58,3	0,417	116,6
	300	154,1	48,6	0,514	145,9
	400	225,8	43,6	0,565	174,2

**Tablica 8.** Adsorpcija arsen(V) iona iz standardnih otopina na adsorbens VB-II ovisno o temperaturi i početnoj masenoj koncentraciji arsena. Eksperimentalni uvjeti:  $m(\text{ads}) = 0,1 \text{ g}$ ,  $V(\text{uz}) = 100 \text{ mL}$ ,  $\text{pH} = 7,4$ ,  $\text{rpm} = 120/\text{min}$ ,  $t = 180 \text{ min}$ .

Temperatura	$\gamma_0(\text{As})$	$\gamma_e(\text{As})$	uklonjeno As(uk)	$\gamma_e / \gamma_0$	$q_e$
°C	$\mu\text{g L}^{-1}$	$\mu\text{g L}^{-1}$	%		$\mu\text{g g}^{-1}$
25	50	10,4	79,2	0,208	39,6
	100	36,9	63,1	0,369	63,1
	150	60,4	59,7	0,403	89,6
	200	99,5	50,3	0,498	100,5
	300	164,2	45,3	0,547	135,8
	400	233,2	41,7	0,583	166,8
35	50	8,8	82,4	0,176	41,2
	100	30,2	69,8	0,302	69,8
	150	53,8	64,1	0,359	96,2
	200	80,7	59,7	0,404	119,3
	300	150,7	49,8	0,502	149,3
	400	219,7	45,1	0,549	180,3
45	50	8,2	83,6	0,164	41,8
	100	27,9	72,1	0,279	72,1
	150	51,2	65,9	0,341	98,8
	200	77,6	61,2	0,388	122,4
	300	139,8	53,4	0,460	160,2
	400	206,5	48,4	0,516	193,5

**Tablica 9.** Adsorpcija arsen(V) iona iz standardnih otopina na adsorbens VB-III ovisno o temperaturi i početnoj masenoj koncentraciji arsena. Eksperimentalni uvjeti:  $m(\text{ads}) = 0,1 \text{ g}$ ,  $V(\text{uz}) = 100 \text{ mL}$ ,  $\text{pH} = 7,4$ ,  $\text{rpm} = 120/\text{min}$ ,  $t = 180 \text{ min}$ .

Temperatura	$\gamma_0(\text{As})$	$\gamma_e(\text{As})$	uklonjeno As(uk)	$\gamma_e / \gamma_0$	$q_e$
°C	$\mu\text{g L}^{-1}$	$\mu\text{g L}^{-1}$	%		$\mu\text{g g}^{-1}$
25	50	7,0	86,0	0,140	43,0
	100	24,9	75,1	0,249	75,1
	150	45,5	69,7	0,303	104,5
	200	75,4	62,3	0,377	124,6
	300	137,8	54,1	0,459	162,2
	400	201,3	49,7	0,503	198,7
35	50	6,4	87,2	0,128	43,6
	100	23,7	76,3	0,237	76,3
	150	42,8	71,5	0,285	107,2
	200	69,8	65,1	0,349	130,2
	300	125,4	58,2	0,418	174,6
	400	199,8	50,1	0,500	200,2
45	50	5,7	88,6	0,114	44,3
	100	17,3	82,7	0,173	82,7
	150	35,7	76,2	0,238	114,3
	200	61,7	69,2	0,309	138,3
	300	120,9	59,7	0,403	179,1
	400	191,7	52,1	0,479	208,3

**Tablica 10.** Adsorpcija arsen(V) iona iz standardnih otopina na adsorbens VB-IV ovisno o temperaturi i početnoj masenoj koncentraciji arsena. Eksperimentalni uvjeti:  $m(\text{ads}) = 0,1 \text{ g}$ ,  $V(\text{uz}) = 100 \text{ mL}$ ,  $\text{pH} = 7,4$ ,  $\text{rpm} = 120/\text{min}$ ,  $t = 180 \text{ min}$ .

Temperatura	$\gamma_0(\text{As})$	$\gamma_e(\text{As})$	uklonjeno As(uk)	$\gamma_e / \gamma_0$	$q_e$
°C	$\mu\text{g L}^{-1}$	$\mu\text{g L}^{-1}$	%		$\mu\text{g g}^{-1}$
25	50	8,4	83,2	0,168	41,6
	100	30,7	69,3	0,307	69,3
	150	52,4	65,1	0,349	97,6
	200	81,8	59,1	0,409	118,2
	300	141,9	52,7	0,473	158,1
	400	207,7	48,1	0,519	192,3
35	50	7,8	84,4	0,156	42,2
	100	27,9	72,1	0,279	72,1
	150	47,5	68,3	0,317	102,5
	200	72,8	63,6	0,364	127,2
	300	131,1	56,3	0,437	168,9
	400	201,2	49,7	0,503	198,8
45	50	6,9	86,2	0,138	43,1
	100	20,9	79,1	0,209	79,1
	150	39,9	73,4	0,266	110,1
	200	68,6	65,7	0,343	131,4
	300	126,8	57,7	0,427	173,2
	400	195,7	51,1	0,489	204,3



**Tablica 11.** Adsorpcija arsen(V) iona iz standardnih otopina na adsorbens *DJ-I* ovisno o temperaturi i početnoj masenoj koncentraciji arsena. Eksperimentalni uvjeti:  $m(\text{ads}) = 0,1 \text{ g}$ ,  $V(\text{uz}) = 100 \text{ mL}$ ,  $\text{pH} = 7,4$ ,  $\text{rpm} = 120/\text{min}$ ,  $t = 180 \text{ min}$ .

Temperatura	$\gamma_0(\text{As})$	$\gamma_e(\text{As})$	uklonjeno As(uk)	$\gamma_e / \gamma_0$	$q_e$
°C	$\mu\text{g L}^{-1}$	$\mu\text{g L}^{-1}$	%		$\mu\text{g g}^{-1}$
<b>25</b>	50	22,1	55,8	0,442	27,9
	100	54,6	45,4	0,546	45,4
	150	89,3	40,5	0,595	60,7
	200	125,8	37,1	0,629	74,2
	300	200,4	33,2	0,668	99,6
	400	282,3	29,4	0,706	117,7
<b>35</b>	50	21,3	57,4	0,426	28,7
	100	52,1	47,9	0,521	47,9
	150	85,7	42,9	0,571	64,3
	200	121,3	39,4	0,607	78,7
	300	195,7	34,8	0,652	104,3
	400	275,2	31,2	0,688	124,8
<b>45</b>	50	17,6	64,8	0,352	32,7
	100	47,1	52,9	0,471	52,9
	150	74,9	50,1	0,499	75,1
	200	112,2	43,9	0,561	87,8
	300	186,6	37,8	0,622	113,4
	400	258,1	35,5	0,645	141,9

**Tablica 12.** Adsorpcija arsen(V) iona iz standardnih otopina na adsorbens *DJ-II* ovisno o temperaturi i početnoj masenoj koncentraciji arsena. Eksperimentalni uvjeti:  $m(\text{ads}) = 0,1 \text{ g}$ ,  $V(\text{uz}) = 100 \text{ mL}$ ,  $\text{pH} = 7,4$ ,  $\text{rpm} = 120/\text{min}$ ,  $t = 180 \text{ min}$ .

Temperatura	$\gamma_0(\text{As})$	$\gamma_e(\text{As})$	uklonjeno As(uk)	$\gamma_e / \gamma_0$	$q_e$
°C	$\mu\text{g L}^{-1}$	$\mu\text{g L}^{-1}$	%		$\mu\text{g g}^{-1}$
25	50	23,3	53,4	0,466	26,7
	100	59,4	40,6	0,594	40,6
	150	91,9	38,7	0,613	58,1
	200	133,1	33,5	0,666	66,9
	300	208,9	30,4	0,696	91,1
	400	285,1	28,7	0,713	114,9
35	50	22,4	55,2	0,448	27,6
	100	57,1	42,9	0,571	42,9
	150	88,9	40,7	0,593	61,1
	200	128,4	35,8	0,642	71,6
	300	203,2	32,3	0,677	96,8
	400	279,4	30,2	0,699	120,6
45	50	18,9	62,2	0,378	31,1
	100	52,4	47,6	0,524	47,6
	150	79,6	46,9	0,531	70,4
	200	102,7	39,7	0,604	79,3
	300	194,0	35,3	0,647	106,0
	400	268,1	32,9	0,670	131,9

**Tablica 13.** Adsorpcija arsen(V) iona iz standardnih otopina na adsorbens *DJ-III* ovisno o temperaturi i početnoj masenoj koncentraciji arsena. Eksperimentalni uvjeti:  $m(\text{ads}) = 0,1 \text{ g}$ ,  $V(\text{uz}) = 100 \text{ mL}$ ,  $\text{pH} = 7,4$ ,  $\text{rpm} = 120/\text{min}$ ,  $t = 180 \text{ min}$ .

Temperatura	$\gamma_0(\text{As})$	$\gamma_e(\text{As})$	uklonjeno As(uk)	$\gamma_e / \gamma_0$	$q_e$
°C	$\mu\text{g L}^{-1}$	$\mu\text{g L}^{-1}$	%		$\mu\text{g g}^{-1}$
25	50	17,4	65,2	0,348	32,6
	100	51,1	48,9	0,511	48,9
	150	86,9	42,1	0,579	63,1
	200	117,6	41,2	0,588	82,4
	300	186,3	37,9	0,621	113,7
	400	270,3	32,4	0,676	129,7
35	50	16,2	67,6	0,324	33,8
	100	50,9	49,1	0,509	49,1
	150	80,3	46,5	0,535	69,7
	200	113,2	43,4	0,566	86,8
	300	180,1	39,9	0,600	119,9
	400	259,7	35,1	0,649	140,3
45	50	11,4	77,2	0,228	38,6
	100	44,2	55,8	0,442	55,8
	150	71,8	52,1	0,479	78,2
	200	103,1	48,5	0,516	96,9
	300	176,1	41,3	0,587	123,9
	400	243,7	39,1	0,609	156,3

**Tablica 14.** Adsorpcija arsen(V) iona iz standardnih otopina na adsorbens *DJ-IV* ovisno o temperaturi i početnoj masenoj koncentraciji arsena. Eksperimentalni uvjeti:  $m(\text{ads}) = 0,1 \text{ g}$ ,  $V(\text{uz}) = 100 \text{ mL}$ ,  $\text{pH} = 7,4$ ,  $\text{rpm} = 120/\text{min}$ ,  $t = 180 \text{ min}$ .

Temperatura	$\gamma_0(\text{As})$	$\gamma_e(\text{As})$	uklonjeno As(uk)	$\gamma_e / \gamma_0$	$q_e$
°C	$\mu\text{g L}^{-1}$	$\mu\text{g L}^{-1}$	%		$\mu\text{g g}^{-1}$
25	50	15,6	68,8	0,312	34,4
	100	49,5	50,5	0,495	50,5
	150	79,3	47,1	0,529	70,7
	200	108,1	45,9	0,541	91,9
	300	178,6	40,5	0,595	121,4
	400	265,7	33,6	0,664	134,3
35	50	13,7	72,6	0,574	36,3
	100	40,9	59,1	0,409	59,1
	150	71,2	52,5	0,475	78,8
	200	99,2	50,4	0,496	100,8
	300	169,5	43,5	0,565	130,5
	400	243,6	39,1	0,609	156,4
45	50	10,1	79,8	0,202	39,9
	100	34,1	65,9	0,341	65,9
	150	63,2	57,9	0,421	86,8
	200	92,6	53,7	0,463	107,4
	300	152,3	49,2	0,508	147,7
	400	219,3	45,2	0,548	180,7

#### 4.1.3. Adsorpcija arsen(V) iona na funkcionalizirane aktivne ugljene

Dvije komercijalno dostupne vrste aktivnih ugljena i njihovih funkcionaliziranih modifikacija, ispitane su s ciljem određivanja adsorpcijskih parametara arsen(V) iona. Vrste aktivnog ugljena i funkcionalizirane modifikacije korištene u ovom dijelu eksperimentalnog rada opisane su u poglavlju 3.2.4. Adsorpcijske karakteristike određene su postupkom opisanim u poglavlju 3.2.3. i 3.2.5. Dobiveni rezultati su prikazani u **tablicama 15 - 18**.

**Tablica 15.** Adsorpcija arsen(V) iona iz standardnih otopina na adsorbens *AUH* ovisno o temperaturi i početnoj masenoj koncentraciji arsena. Eksperimentalni uvjeti:  $m(\text{ads}) = 0,1 \text{ g}$ ,  $V(\text{uz}) = 100 \text{ mL}$ ,  $\text{pH} = 7,4$ ,  $\text{rpm} = 120/\text{min}$ ,  $t = 180 \text{ min}$ .

Temperatura	$\gamma_0(\text{As})$	$\gamma_e(\text{As})$	uklonjeno As(uk)	$\gamma_e / \gamma_0$	$q_e$
°C	$\mu\text{g L}^{-1}$	$\mu\text{g L}^{-1}$	%		$\mu\text{g g}^{-1}$
25	50	25,6	48,8	0,512	24,4
	100	61,2	36,8	0,612	38,8
	150	103,7	30,9	0,691	46,3
	200	150,3	24,9	0,752	49,7
	300	237,6	20,8	0,792	62,4
	400	342,8	14,3	0,857	57,2
35	50	21,9	56,2	0,438	28,1
	100	53,9	46,1	0,539	46,1
	150	89,7	40,2	0,598	60,3
	200	131,9	34,1	0,659	68,1
	300	223,8	25,4	0,746	76,2
	400	332,7	16,8	0,832	63,7
45	50	16,4	67,2	0,328	33,6
	100	48,5	51,5	0,485	51,5
	150	79,2	47,2	0,528	70,8
	200	109,9	45,1	0,550	90,1
	300	198,3	33,9	0,661	101,7
	400	310,7	22,3	0,777	89,3

**Tablica 16.** Adsorpcija arsen(V) iona iz standardnih otopina na adsorbens *AUHm* ovisno o temperaturi i početnoj masenoj koncentraciji arsena. Eksperimentalni uvjeti:  $m(\text{ads}) = 0,1 \text{ g}$ ,  $V(\text{uz}) = 100 \text{ mL}$ ,  $\text{pH} = 7,4$ ,  $\text{rpm} = 120/\text{min}$ ,  $t = 180 \text{ min}$ .

Temperatura	$\gamma_0(\text{As})$	$\gamma_e(\text{As})$	uklonjeno As(uk)	$\gamma_e / \gamma_0$	$q_e$
°C	$\mu\text{g L}^{-1}$	$\mu\text{g L}^{-1}$	%		$\mu\text{g g}^{-1}$
25	50	18,4	63,2	0,368	31,6
	100	43,9	56,1	0,439	56,1
	150	71,9	52,1	0,479	78,1
	200	110,2	44,9	0,551	89,2
	300	204,8	31,7	0,683	95,2
	400	315,8	21,1	0,790	84,2
35	50	15,6	68,8	0,312	34,2
	100	36,6	63,4	0,366	63,4
	150	61,3	59,1	0,409	88,7
	200	92,3	53,9	0,462	107,7
	300	188,7	37,1	0,629	111,3
	400	305,3	23,7	0,763	94,7
45	50	11,4	77,2	0,228	38,6
	100	32,4	67,6	0,324	67,6
	150	53,4	64,4	0,356	96,6
	200	85,6	57,2	0,428	114,4
	300	145,4	51,5	0,485	154,6
	400	291,5	25,9	0,740	108,5

**Tablica 17.** Adsorpcija arsen(V) iona iz standardnih otopina na adsorbens AUS ovisno o temperaturi i početnoj masenoj koncentraciji arsena. Eksperimentalni uvjeti:  $m(\text{ads}) = 0,1 \text{ g}$ ,  $V(\text{uz}) = 100 \text{ mL}$ ,  $\text{pH} = 7,4$ ,  $\text{rpm} = 120/\text{min}$ ,  $t = 180 \text{ min}$ .

Temperatura	$\gamma_0(\text{As})$	$\gamma_e(\text{As})$	uklonjeno As(uk)	$\gamma_e / \gamma_0$	$q_e$
°C	$\mu\text{g L}^{-1}$	$\mu\text{g L}^{-1}$	%		$\mu\text{g g}^{-1}$
25	50	35,2	29,6	0,704	14,8
	100	76,2	23,8	0,762	23,8
	150	122,3	18,5	0,815	27,7
	200	165,6	17,2	0,828	34,4
	300	257,5	14,2	0,858	42,5
	400	359,8	10,1	0,900	40,2
35	50	30,1	39,8	0,602	19,9
	100	69,1	30,9	0,691	30,9
	150	110,4	26,4	0,736	39,6
	200	152,3	23,9	0,762	47,7
	300	243,8	18,7	0,813	56,2
	400	335,9	16,0	0,840	64,1
45	50	27,8	44,4	0,556	22,2
	100	58,3	41,7	0,583	41,7
	150	99,6	33,6	0,664	60,4
	200	147,4	26,3	0,737	52,6
	300	221,3	26,2	0,738	78,7
	400	328,9	17,8	0,822	71,1

**Tablica 18.** Adsorpcija arsen(V) iona iz standardnih otopina na adsorbens *AUSm* ovisno o temperaturi i početnoj masenoj koncentraciji arsena. Eksperimentalni uvjeti:  $m(\text{ads}) = 0,1 \text{ g}$ ,  $V(\text{uz}) = 100 \text{ mL}$ ,  $\text{pH} = 7,4$ ,  $\text{rpm} = 120/\text{min}$ ,  $t = 180 \text{ min}$ .

Temperatura	$\gamma_0(\text{As})$	$\gamma_e(\text{As})$	uklonjeno As(uk)	$\gamma_e / \gamma_0$	$q_e$
°C	$\mu\text{g L}^{-1}$	$\mu\text{g L}^{-1}$	%		$\mu\text{g g}^{-1}$
25	50	24,8	50,4	0,496	25,2
	100	60,1	39,9	0,601	39,9
	150	109,2	27,2	0,728	40,8
	200	155,5	22,3	0,778	44,5
	300	251,3	16,2	0,838	48,7
	400	352,7	11,8	0,882	47,3
35	50	18,4	63,2	0,368	31,5
	100	55,7	44,3	0,557	44,3
	150	89,7	40,2	0,598	60,3
	200	127,2	36,4	0,636	72,8
	300	229,6	23,5	0,765	70,4
	400	331,9	17,0	0,830	68,1
45	50	15,2	69,6	0,304	34,8
	100	52,9	47,1	0,529	47,1
	150	84,4	43,7	0,563	65,6
	200	119,5	40,3	0,598	80,5
	300	215,6	28,1	0,719	84,4
	400	315,8	21,1	0,790	84,2



## 4.2. OPIS ADSORPCIJE ARSEN(V) IONA NA FUNKCIONALIZIRANE ADSORBENSE ADSORPCIJSKIM IZOTERMAMA

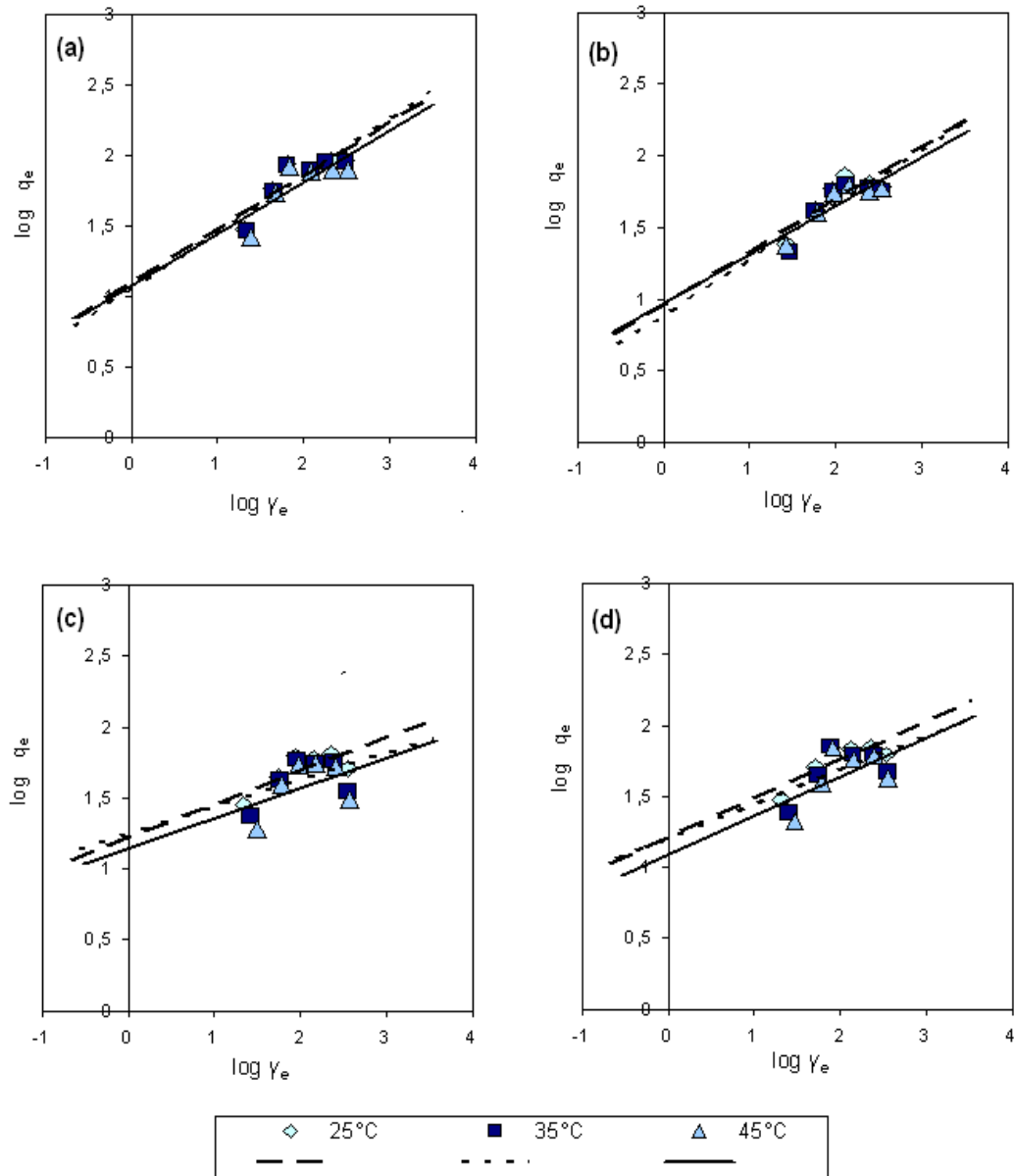
### 4.2.1. Adsorpcijske izoterme funkcionaliziranih biopolimera

Freundlichove i Langmuirove konstante prikazuju ovisnost količine adsorbirane tvari po jedinici mase adsorbensa u ovisnosti o koncentraciji otopine pri konstantnoj temperaturi.

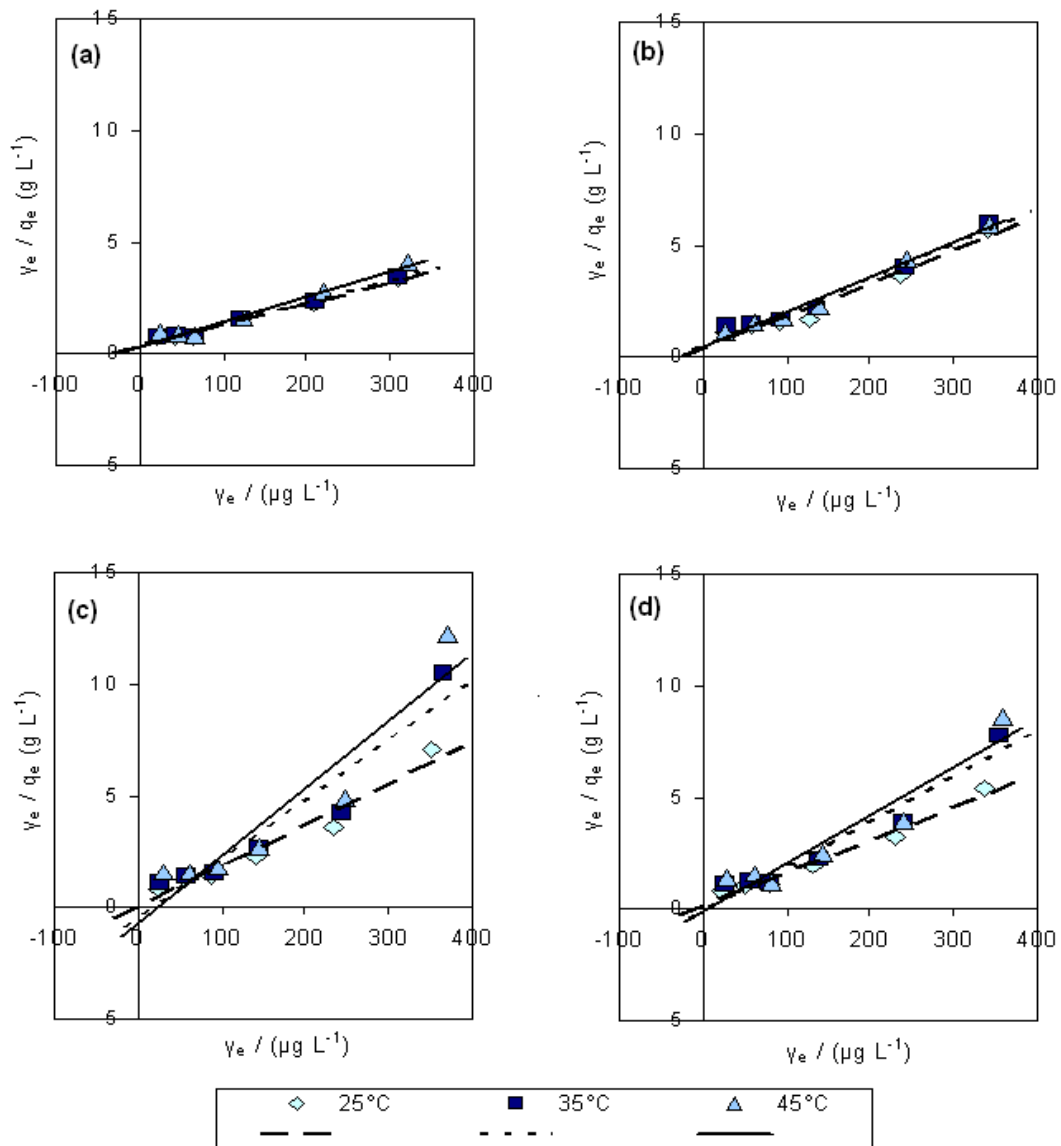
Freundlichove konstante izračunate su pomoću grafičkih prikaza ovisnosti logaritmiranih vrijednosti  $\gamma_e$  i  $q_e$  (slika 21). Langmuirove konstante  $x_m$  i  $K_L$  izračunate su pomoću grafičkih prikaza ovisnosti recipročne vrijednosti završne koncentracije arsena ( $1/\gamma_e$ ) i omjera mase adsorbensa i granične vrijednosti za masu adsorbiranog arsena ( $q_e$ ) (slika 22). Izračunate vrijednosti konstanti prikazane su u tablici 19.

**Tablica 19.** Freundlichove i Langmuirove konstante za adsorpciju As(V) iona na funkcionaliziranim biopolimerima.

Adsorbens	Temp. °C	Freundlichove konstante			Langmuirove konstante			
		$K_f$ ( $\mu\text{g g}^{-1}$ ) · ( $\text{L } \mu\text{g}^{-1}$ ) <sup>1/n</sup>	$1/n$	$R^2$	$x_m$ ( $\text{mg g}^{-1}$ )	$K_L$ ( $\text{L mg}^{-1}$ )	$K_L \cdot x_m$	$R^2$
<i>Alg-FeCl<sub>3</sub></i>	25	12,55	0,38	0,739	2,94	30,10	88,49	0,975
	35	11,12	0,40	0,739	2,80	36,44	102,03	0,985
	45	11,67	0,37	0,628	2,98	34,24	102,04	0,985
<i>Alg-Fe(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub></i>	25	9,20	0,37	0,680	2,90	23,14	67,11	0,965
	35	7,72	0,38	0,709	2,11	30,98	65,37	0,971
	45	9,34	0,34	0,764	2,18	29,40	64,09	0,985
<i>CMC-FeCl<sub>3</sub></i>	25	16,66	0,37	0,570	3,70	14,77	54,65	0,942
	35	17,77	0,38	0,252	-1,89	-19,97	37,74	0,904
	45	14,02	0,34	0,222	-1,47	-22,45	33,00	0,883
<i>CMC-Fe(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub></i>	25	16,20	0,27	0,654	6,00	11,34	68,04	0,979
	35	15,78	0,24	0,362	-10,04	-4,96	49,80	0,942
	45	12,40	0,27	0,345	-11,47	-4,01	45,99	0,915



**Slika 21.** Freundlichove izoterme adsorpcije arsen(V) iona na adsorbense (a)  $Alg-FeCl_3$ , (b)  $Alg-Fe(NO_3)_3$ , (c)  $CMC-FeCl_3$  i (d)  $CMC-Fe(NO_3)_3$  ovisno o temperaturi.  
( $m(ads) = 0,10\text{ g}$ ;  $pH = 7,4$ ;  $t = 180\text{ min}$ ;  $rpm = 120/min$ )



**Slika 22.** Langmuirove izoterme adsorpcije arsen(V) iona na adsorbense (a) *Alg-FeCl<sub>3</sub>*, (b) *Alg-Fe(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>*, (c) *CMC-FeCl<sub>3</sub>* i (d) *CMC-Fe(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>* ovisno o početnoj temperaturi.

( $m(ads) = 0,10$  g;  $pH = 7,4$ ;  $t = 180$  min;  $rpm = 120/min$ )

#### 4.2.2. Adsorpcijske izoterme funkcionaliziranih zeolita

Pomoću grafova ovisnosti logaritmiranih vrijednosti  $\gamma_e$  i  $q_e$  (slika 23) izračunate su vrijednosti Freundlichovih konstanti za funkcionalizirane frakcije zeolita iz rudnika Vranjska Banja, dok su Freundlichove konstante za funkcionalizirane frakcije zeolita iz rudnika Donjeg Jesenja izračunate pomoću grafa na slici 25.

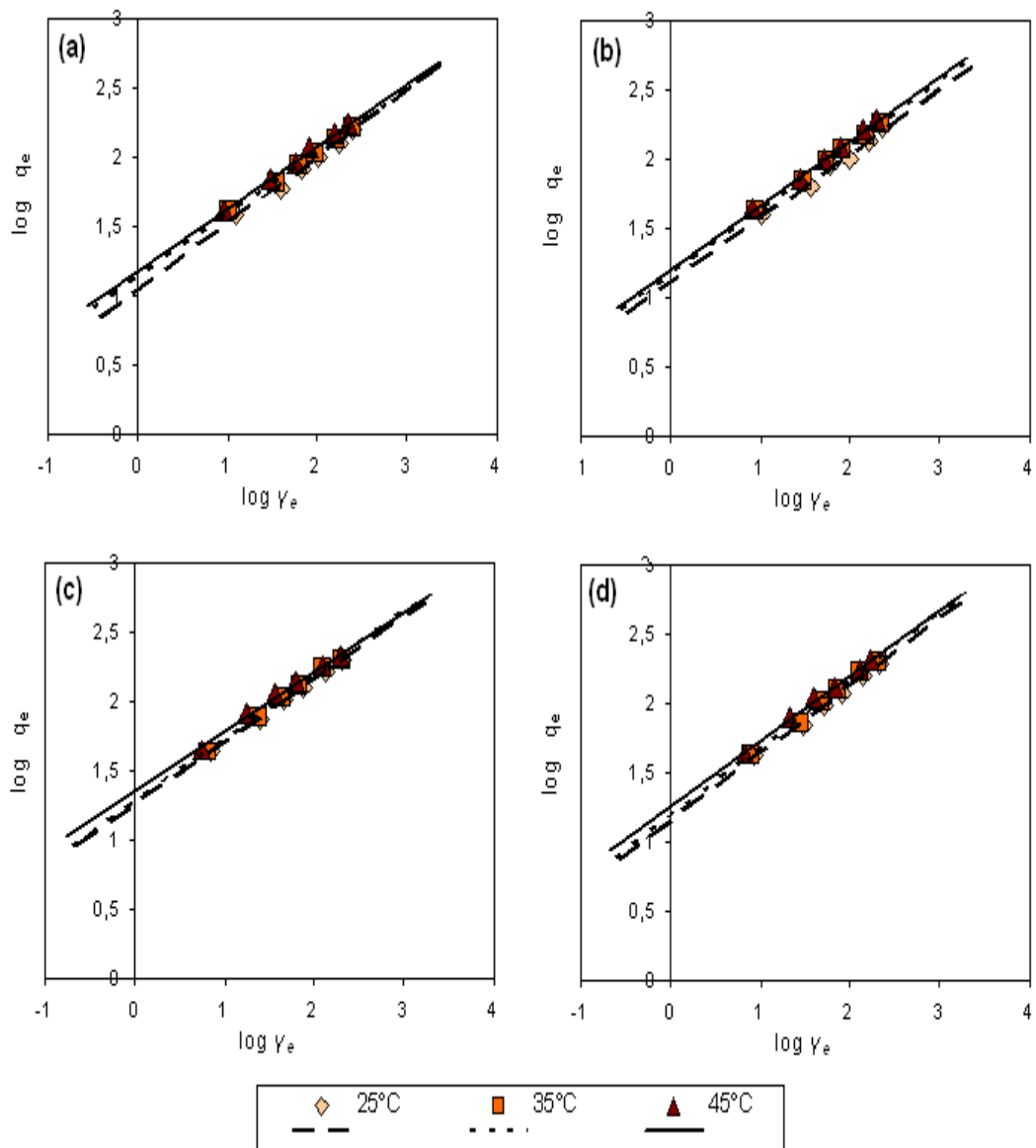
Langmuirove konstante  $x_m$  i  $K_L$  izračunate su pomoću grafičkih prikaza ovisnosti recipročne vrijednosti završne ravnotežne koncentracije arsena ( $1/\gamma_e$ ), omjera mase adsorbensa i granične vrijednosti za masu adsorbiranog arsena ( $q_e$ ) (slika 24 i 26). Izračunate vrijednosti prikazane su u tablici 20 i 21.

**Tablica 20.** Freundlichove i Langmuirove konstante za adsorpciju As(V) iona na funkcionaliziranim frakcijama zeolita iz rudnika Vranjska Banja.

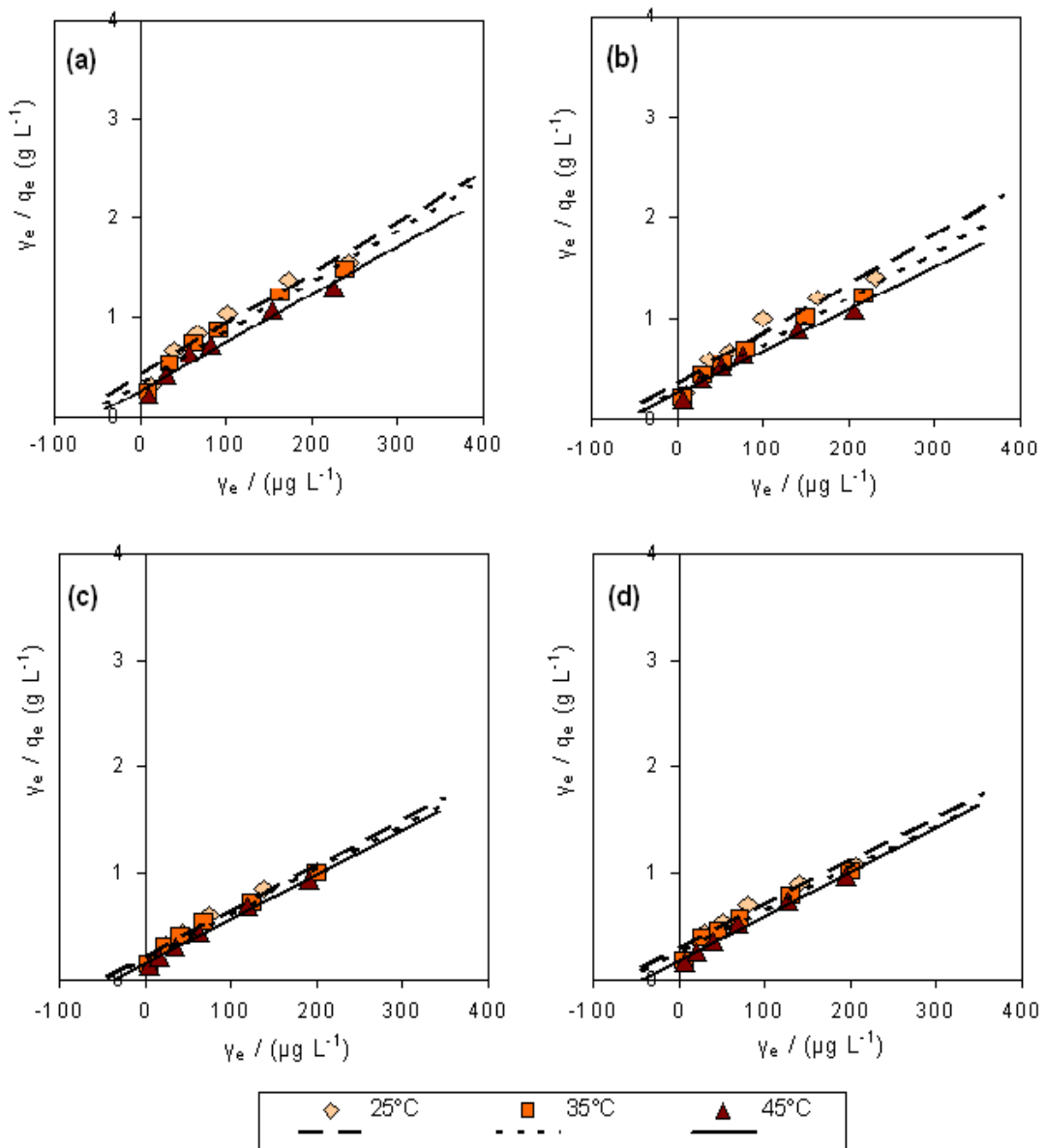
Adsorbens	Temp. °C	Freundlichove konstante			Langmuirove konstante			
		$K_f$ ( $\mu\text{g g}^{-1}$ ) ( $\text{L } \mu\text{g}^{-1}$ ) <sup>1/n</sup>	$1/n$	$R^2$	$x_m$ ( $\text{mg g}^{-1}$ )	$K_L$ ( $\text{L mg}^{-1}$ )	$K_L \cdot x_m$	$R^2$
VB-I	25	10,89	0,48	0,996	2,37	82,73	196,07	0,948
	35	13,75	0,45	0,998	3,01	65,14	196,07	0,968
	45	15,07	0,45	0,998	3,57	58,36	208,35	0,971
VB-II	25	12,93	0,46	0,989	2,75	74,21	204,08	0,936
	35	14,99	0,46	0,997	3,71	58,60	217,41	0,973
	45	16,17	0,47	0,996	3,89	61,21	238,11	0,965
VB-III	25	17,86	0,45	0,998	4,59	51,87	238,08	0,965
	35	18,75	0,46	0,997	5,14	46,32	238,08	0,979
	45	22,54	0,43	0,988	6,82	34,91	238,08	0,989
VB-IV	25	14,27	0,48	0,995	3,54	68,90	243,91	0,950
	35	15,11	0,49	0,996	4,14	60,38	249,97	0,971
	45	18,06	0,47	0,995	5,45	44,75	243,89	0,983

**Tablica 21.** Freundlichove i Langmuirove konstante za adsorpciju As(V) iona na funkcionaliziranim frakcijama zeolita iz rudnika Donje Jesenje.

Adsorbens	Temp. °C	Freundlichove konstante			Langmuirove konstante			
		$K_f$ ( $\mu\text{g g}^{-1}$ ) ( $\text{L } \mu\text{g}^{-1}$ ) <sup>1/n</sup>	$1/n$	$R^2$	$x_m$ ( $\text{mg g}^{-1}$ )	$K_L$ ( $\text{L mg}^{-1}$ )	$K_L \cdot x_m$	$R^2$
<i>DJ-I</i>	25	4,67	0,57	0,999	1,18	146,11	172,41	0,959
	35	4,90	0,50	0,999	1,29	140,94	181,81	0,966
	45	11,12	0,42	0,831	1,68	114,47	192,31	0,953
<i>DJ-II</i>	25	4,36	0,58	0,987	0,99	174,16	172,42	0,904
	35	4,57	0,59	0,998	1,08	168,35	181,82	0,923
	45	5,87	0,55	0,991	1,45	127,71	185,18	0,947
<i>DJ-III</i>	25	6,71	0,53	0,977	1,43	129,50	185,19	0,903
	35	6,88	0,54	0,974	1,54	132,52	204,08	0,898
	45	11,34	0,46	0,967	1,69	118,34	199,99	0,934
<i>DJ-IV</i>	25	7,34	0,51	0,976	1,74	106,43	185,19	0,937
	35	9,08	0,52	0,996	2,17	96,01	208,34	0,953
	45	11,85	0,50	0,987	2,76	84,26	232,56	0,916



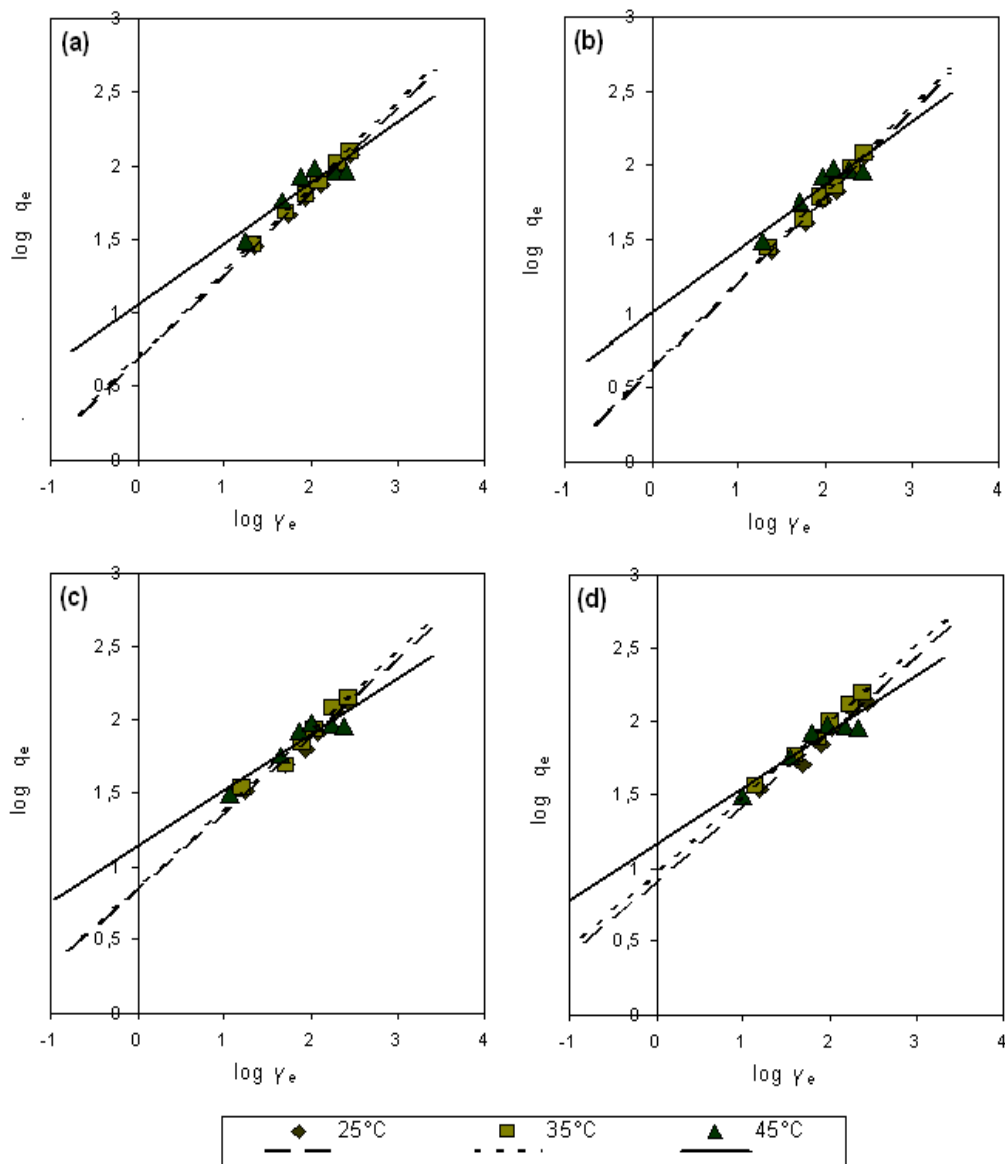
**Slika 23.** Freundlichove izoterme adsorpcije arsen(V) iona na adsorbense (a) VB-I, (b) VB-II, (c) VB-III i (d) VB-IV ovisno o temperaturi.  
( $m(ads) = 0,10$  g;  $pH = 7,4$ ;  $t = 180$  min;  $rpm = 120/min$ )



**Slika 24.** Langmuirove izoterme adsorpcije arsen(V) iona na adsorbense

(a) VB-I, (b) VB-II, (c) VB-III i (d) VB-IV ovisno o temperaturi.

( $m(\text{ads}) = 0,10 \text{ g}$ ;  $\text{pH} = 7,4$ ;  $t = 180 \text{ min}$ ;  $\text{rpm} = 120/\text{min}$ )

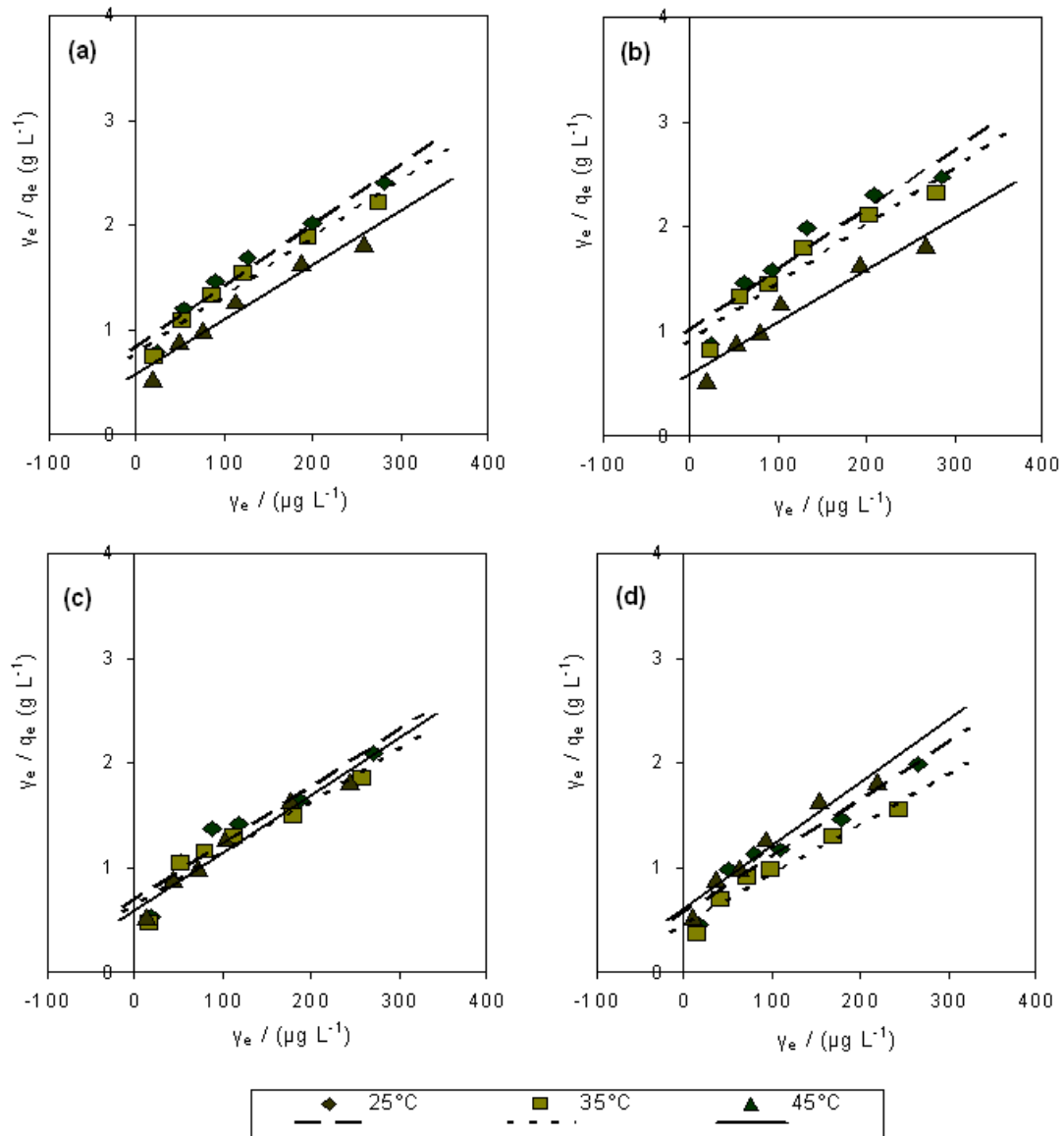


**Slika 25.** Freundlichove izoterme adsorpcije arsen(V) iona na adsorbense

(a) *DJ-I*, (b) *DJ-II*, (c) *DJ-III* i (d) *DJ-IV* ovisno o temperaturi.

( $m(ads) = 0,10$  g;  $pH = 7,4$ ;  $t = 180$  min;  $rpm = 120/min$ )





**Slika 26.** Langmuirove izoterme adsorpcije arsen(V) iona na adsorbense

(a) *DJ-I*, (b) *DJ-II*, (c) *DJ-III* i (d) *DJ-IV* ovisno o temperaturi.

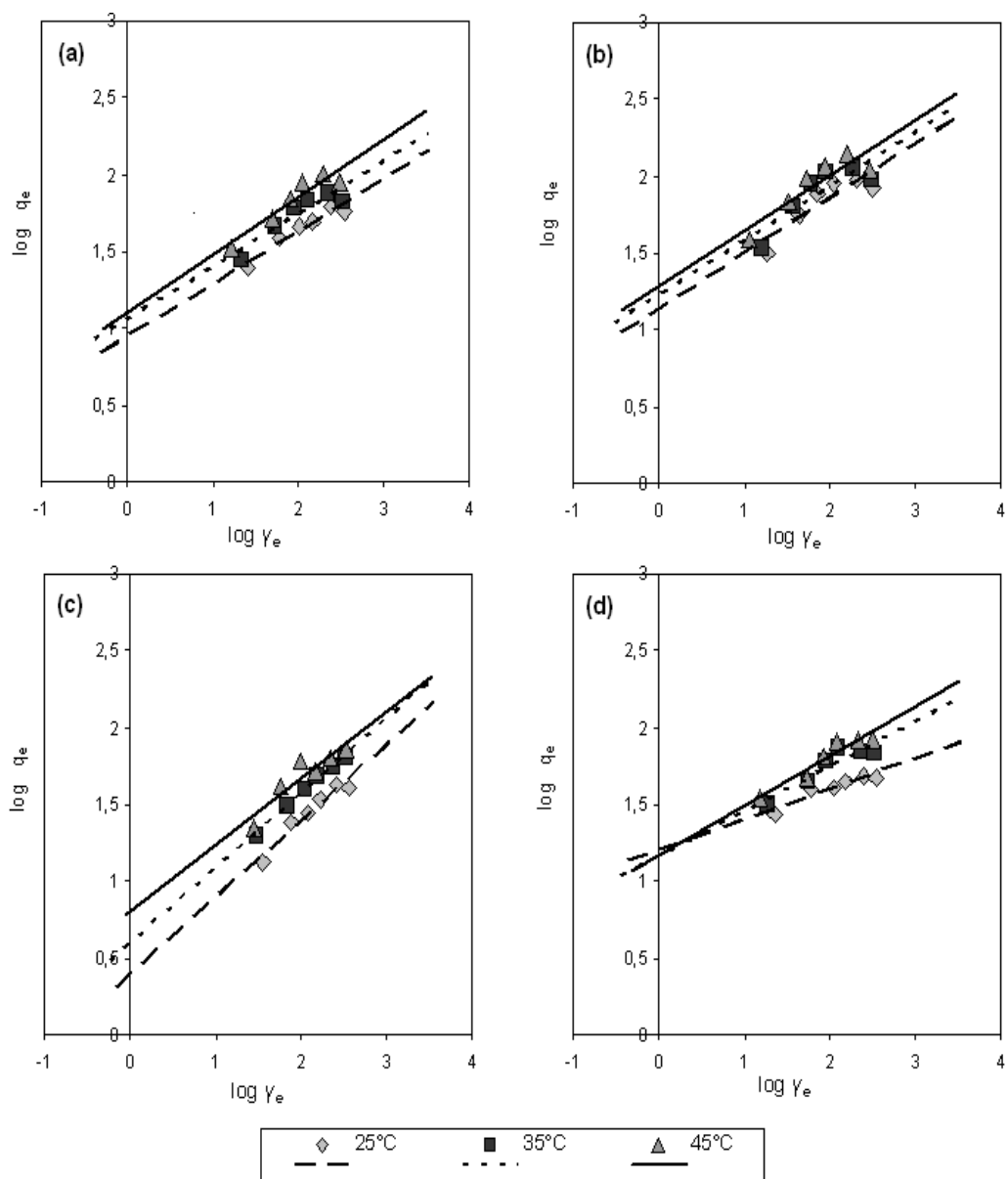
( $m(ads) = 0,10$  g;  $pH = 7,4$ ;  $t = 180$  min;  $rpm = 120/min$ )

#### 4.2.3. Adsorpcijske izoterme funkcionaliziranih aktivnih ugljena

Vrijednost Freundlichove i Langmuirove konstante prikazuje ovisnost količine adsorbirane tvari po jedinici mase adsorbensa, o koncentraciji otopine pri konstantnoj temperaturi. Konstante navedenih izoterma izračunate su pomoću grafičkih prikaza na slikama 27 i 28 za četiri vrste adsorbensa na tri različita temperaturna režima. Dobiveni rezultati nalaze se u tablici 22.

**Tablica 22.** Freundlichove i Langmuirove konstante adsorpcije As(V) iona za aktivne ugljene i funkcionalizirane modifikacije istih.

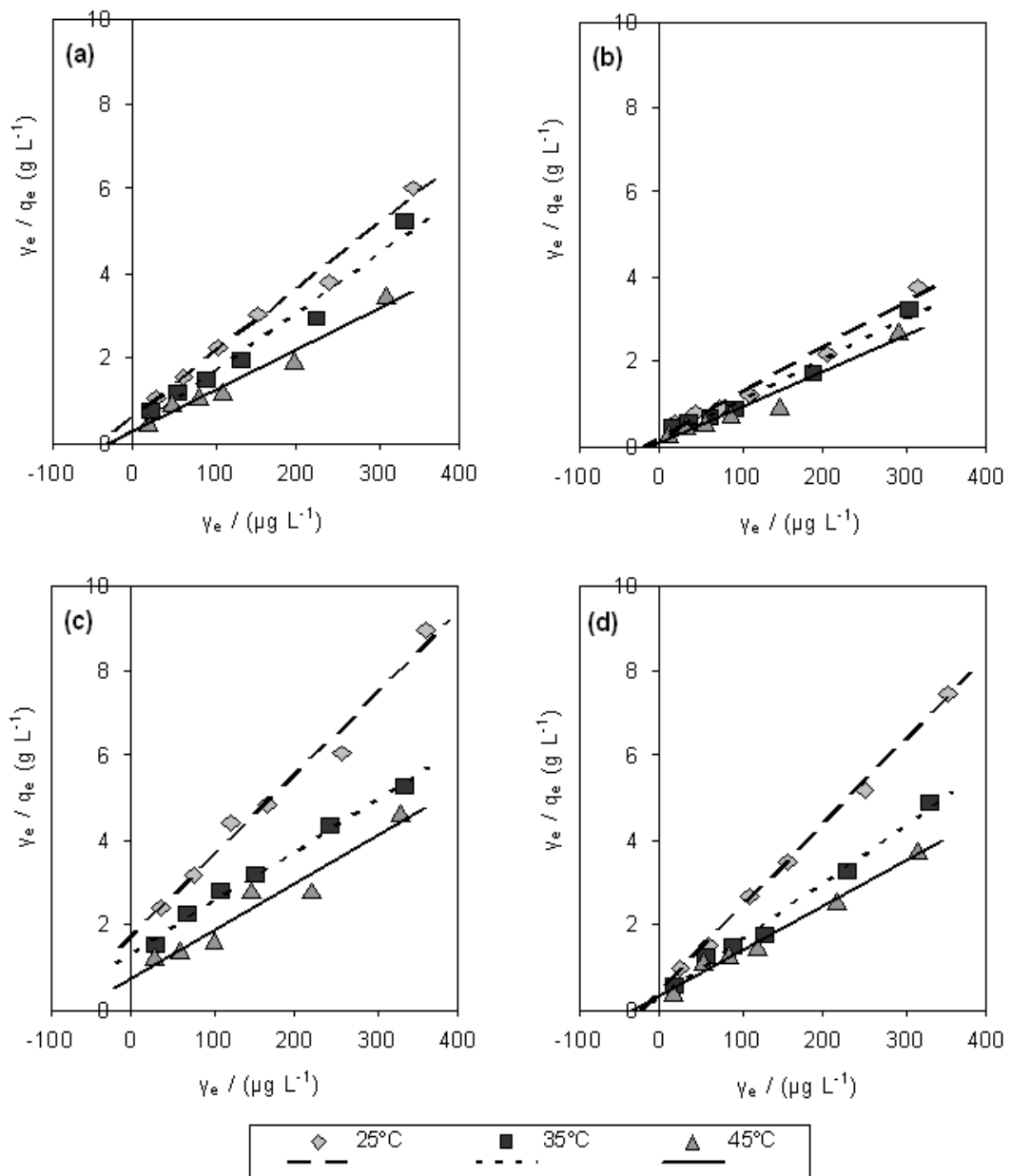
Adsorbens	Temp. °C	Freundlichove konstante			Langmuirove konstante			
		$K_f$ ( $\mu\text{g g}^{-1}$ ) · ( $\text{L } \mu\text{g}^{-1}$ ) <sup>1/n</sup>	1/n	R <sup>2</sup>	$x_m$ ( $\text{mg g}^{-1}$ )	$K_L$ ( $\text{L mg}^{-1}$ )	$K_L \cdot x_m$	R <sup>2</sup>
<i>AUH</i>	25	8,75	0,34	0,926	1,54	43,29	66,67	0,986
	35	11,15	0,35	0,851	3,39	21,38	72,48	0,970
	45	12,57	0,38	0,884	3,21	32,45	104,16	0,973
<i>AUHm</i>	25	13,77	0,36	0,787	4,39	21,69	95,22	0,979
	35	16,77	0,35	0,733	8,77	12,00	105,24	0,973
	45	19,27	0,36	0,793	10,64	11,32	120,44	0,951
<i>AUS</i>	25	2,45	0,50	0,940	0,58	90,23	52,33	0,978
	35	3,19	0,54	0,999	0,74	113,56	84,03	0,992
	45	2,73	0,44	0,857	1,26	71,50	90,09	0,945
<i>AUSm</i>	25	13,58	0,20	0,888	2,31	22,09	51,03	0,997
	35	14,41	0,29	0,850	3,28	22,92	75,18	0,989
	45	14,65	0,32	0,917	2,74	34,76	95,24	0,983



**Slika 27.** Freundlichove izoterme adsorpcije arsen(V) iona na adsorbense

(a) *AUH*, (b) *AUHm*, (c) *AUS* i (d) *AUSm* ovisno o temperaturi.

( $m(ads) = 0,10 \text{ g}$ ;  $pH = 7,4$ ;  $t = 180 \text{ min}$ ;  $rpm = 120/min$ )



**Slika 28.** Langmuirove izoterme adsorpcije arsen(V) iona na adsorbense

(a) *AUH*, (b) *AUHm*, (c) *AUS* i (d) *AUSm* ovisno o temperaturi.

( $m(ads) = 0,10$  g;  $pH = 7,4$ ;  $t = 180$  min;  $rpm = 120/min$ )

### 4.3. UTJECAJ VREMENA ADSORPCIJE NA UČINAK ADSORPCIJE As(uk) IZ AERIRANE PODZEMNE VODE NA FUNKCIONALIZIRANE ADSORBENSE

#### 4.3.1. Utjecaj vremena adsorpcije na učinak adsorpcije As(uk) na funkcionalizirane biopolimere

U ovom dijelu rada prikazani su rezultati utjecaja vremena adsorpcije na učinak adsorpcije As(uk) u realnim uvjetima na funkcionalizirane biopolimere. Arsen je adsorbiran iz podzemne vode Osijeka postupkom opisanim u poglavlju 3.2.5., dobiveni podaci o adsorpciji na pojedinem modifikacije biopolimera prikazani su u **tablicama 23 - 26** i na **slikama 29 i 30**.

**Tablica 23.** Adsorpcija ukupnog arsena iz podzemne vode grada Osijeka na adsorbens *Alg-FeCl<sub>3</sub>* ovisno o temperaturi i vremenu adsorpcije. Eksperimentalni uvjeti:  $m(\text{ads}) = 0,1 \text{ g}$ ,  $V(\text{uz}) = 100 \text{ mL}$ ,  $\text{pH} = 7,4$ ,  $\text{rpm} = 120/\text{min}$ ,  $\gamma_0(\text{As}) = 207,8 \mu\text{g L}^{-1}$ .

$\gamma_0(\text{As}) = 207,8 \mu\text{g L}^{-1}$					
Temperatura	Vrijeme, t	$\gamma_e(\text{As})$	uklonjeno As(uk)	$\gamma_e / \gamma_0$	$q_e$
°C	min	$\mu\text{g L}^{-1}$	%		$\mu\text{g g}^{-1}$
25	15	138,2	33,5	0,665	69,6
	30	131,8	36,6	0,634	76,0
	60	120,6	41,9	0,580	87,2
	120	112,2	46,0	0,540	95,6
	240	102,4	50,7	0,493	105,4
	360	88,1	57,6	0,424	119,7
35	15	146,1	29,7	0,703	61,7
	30	140,3	32,5	0,675	67,5
	60	136,4	34,4	0,656	71,4
	120	126,9	40,9	0,611	80,9
	240	120,3	43,9	0,579	87,5
	360	101,3	51,3	0,487	106,5
45	15	155,1	25,4	0,746	52,7
	30	151,4	27,1	0,729	56,4
	60	144,3	30,6	0,694	63,5
	120	137,0	34,1	0,659	70,8
	240	127,9	38,5	0,615	79,9
	360	113,4	45,4	0,546	94,4

**Tablica 24.** Adsorpcija ukupnog arsena iz podzemne vode grada Osijeka na adsorbens  $Alg-Fe(NO_3)_3$  ovisno o temperaturi i vremenu adsorpcije. Eksperimentalni uvjeti:  $m(\text{ads}) = 0,1$  g,  $V(\text{uz}) = 100$  mL,  $\text{pH} = 7,4$ ,  $\text{rpm} = 120/\text{min}$ ,  $\gamma_0(\text{As}) = 207,8 \mu\text{g L}^{-1}$ .

$\gamma_0(\text{As}) = 207,8 \mu\text{g L}^{-1}$					
Temperatura	Vrijeme, t	$\gamma_e(\text{As})$	uklonjeno As(uk)	$\gamma_e / \gamma_0$	$q_e$
°C	min	$\mu\text{g L}^{-1}$	%		$\mu\text{g g}^{-1}$
25	15	142,5	31,4	0,686	65,3
	30	135,8	34,7	0,654	72,0
	60	128,8	38,0	0,620	79,0
	120	119,8	42,4	0,577	88,0
	240	111,4	46,4	0,536	96,4
	360	99,9	51,9	0,481	107,9
35	15	158,4	23,8	0,762	49,4
	30	149,6	30,3	0,720	58,2
	60	141,3	32,0	0,680	66,5
	120	132,5	36,2	0,638	75,3
	240	126,6	39,1	0,609	81,2
	360	109,0	49,2	0,525	98,8
45	15	171,5	17,5	0,825	36,3
	30	157,1	24,4	0,756	50,7
	60	144,2	30,6	0,694	63,6
	120	138,2	33,5	0,665	69,6
	240	130,0	37,4	0,626	77,8
	360	123,4	40,6	0,594	84,4

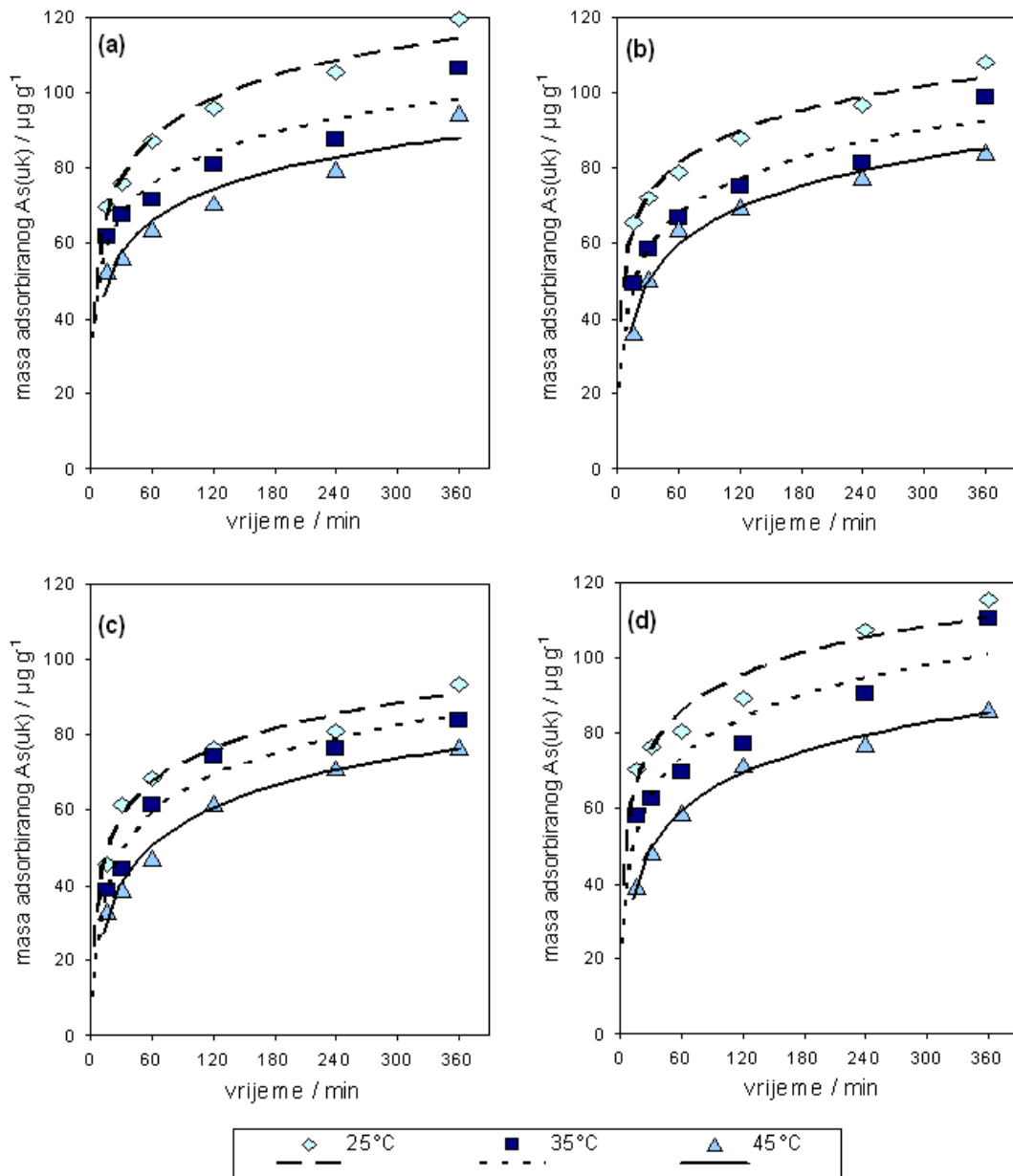
**Tablica 25.** Adsorpcija ukupnog arsena iz podzemne vode grada Osijeka na adsorbens  $CMC-FeCl_3$  ovisno o temperaturi i vremenu adsorpcije. Eksperimentalni uvjeti:  $m(ads) = 0,1 \text{ g}$ ,  $V(uz) = 100 \text{ mL}$ ,  $pH = 7,4$ ,  $rpm = 120/min$ ,  $\gamma_0(As) = 203,4 \mu\text{g L}^{-1}$ .

$\gamma_0(As) = 203,4 \mu\text{g L}^{-1}$					
Temperatura	Vrijeme, $t$	$\gamma_e(As)$	uklonjeno As(uk)	$\gamma_e / \gamma_0$	$q_e$
$^{\circ}\text{C}$	min	$\mu\text{g L}^{-1}$	%		$\mu\text{g g}^{-1}$
<b>25</b>	15	157,9	22,4	0,776	45,5
	30	142,0	30,2	0,698	61,4
	60	135,2	33,5	0,665	68,2
	120	126,8	37,7	0,623	76,6
	240	122,4	39,8	0,602	81,0
	360	110,2	45,8	0,542	93,2
<b>35</b>	15	164,6	19,1	0,809	38,8
	30	159,0	21,8	0,782	44,4
	60	142,3	30,0	0,700	61,1
	120	129,1	36,5	0,635	74,3
	240	126,8	37,7	0,623	76,6
	360	119,6	41,2	0,588	83,8
<b>45</b>	15	170,4	16,2	0,838	33,0
	30	164,4	19,2	0,808	39,0
	60	156,1	23,3	0,767	47,3
	120	141,9	30,2	0,698	61,5
	240	132,3	34,9	0,650	71,1
	360	126,5	37,9	0,622	76,9

**Tablica 26.** Adsorpcija ukupnog arsena iz podzemne vode grada Osijeka na adsorbens biopolimer  $CMC-Fe(NO_3)_3$  ovisno o temperaturi i vremenu adsorpcije. Eksperimentalni uvjeti:  $m(ads) = 0,1 \text{ g}$ ,  $V(uz) = 100 \text{ mL}$ ,  $pH = 7,4$ ,  $rpm = 120/min$ ,  $\gamma_0(As) = 207,8 \mu\text{g L}^{-1}$ .

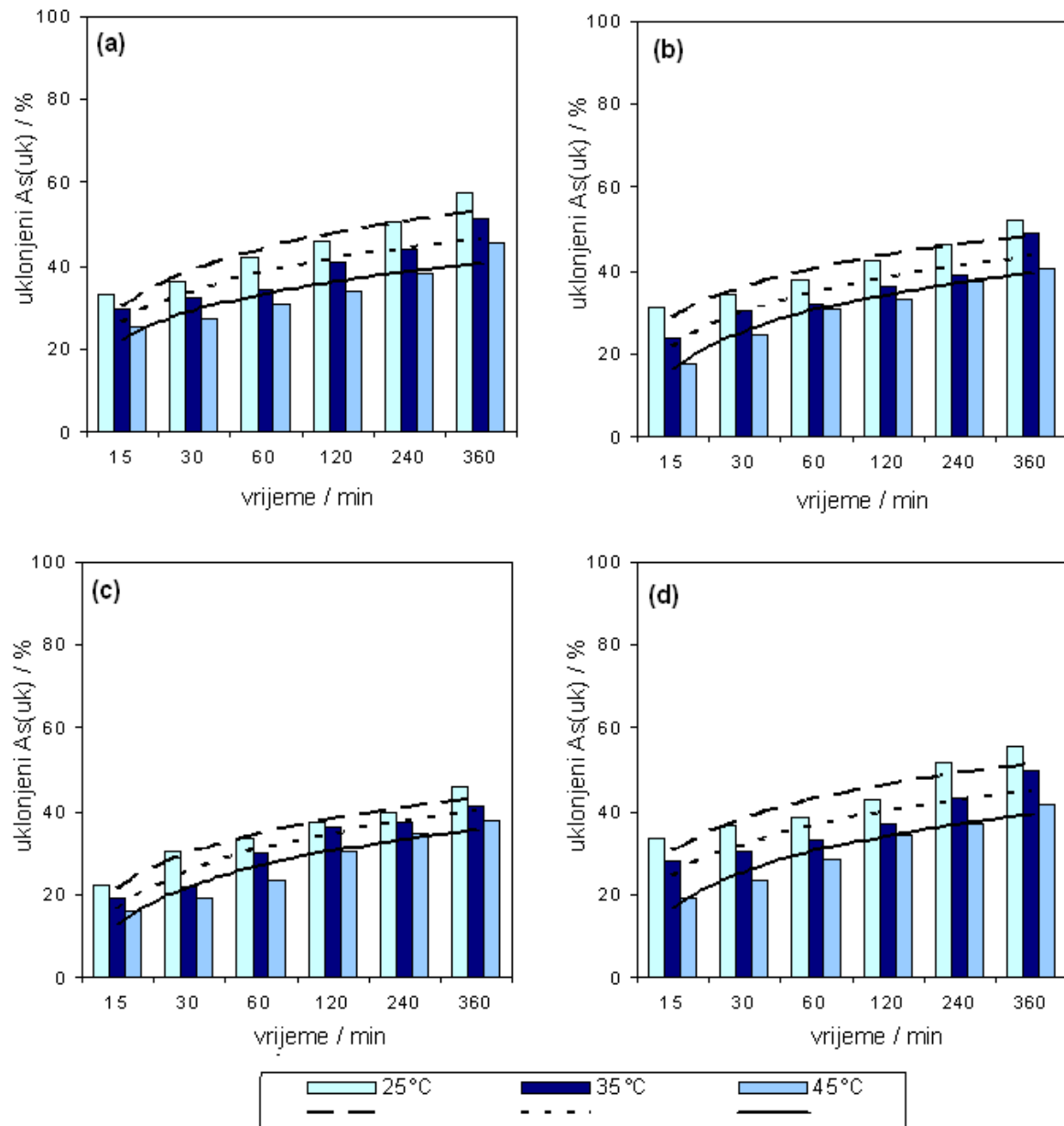
$\gamma_0(As) = 207,8 \mu\text{g L}^{-1}$					
Temperatura	Vrijeme, t	$\gamma_e(As)$	uklonjeno As(uk)	$\gamma_e / \gamma_0$	$q_e$
°C	min	$\mu\text{g L}^{-1}$	%		$\mu\text{g g}^{-1}$
25	15	137,4	33,9	0,661	70,4
	30	131,3	36,8	0,632	76,5
	60	127,2	38,8	0,612	80,6
	120	118,5	42,9	0,570	89,3
	240	100,6	51,6	0,484	107,2
	360	92,5	55,5	0,445	115,3
35	15	149,8	27,9	0,721	58,0
	30	145,2	30,1	0,699	62,6
	60	138,2	33,5	0,665	69,6
	120	130,7	37,1	0,629	77,1
	240	117,5	43,5	0,565	90,3
	360	103,9	50,0	0,500	110,7
45	15	168,2	19,1	0,809	39,6
	30	159,3	23,3	0,767	48,5
	60	149,2	28,2	0,718	58,6
	120	136,4	34,4	0,656	71,4
	240	130,4	37,3	0,627	77,4
	360	121,4	41,6	0,584	86,4





**Slika 29.** Masa adsorbiranog ukupnog arsena iz podzemne vode grada Osijeka na adsorbense (a)  $\text{Alg-FeCl}_3$ , (b)  $\text{Alg-Fe(NO}_3)_3$ , (c)  $\text{CMC-FeCl}_3$  i (d)  $\text{CMC-Fe(NO}_3)_3$  ovisno o temperaturi i vremenu adsorpcije.

( $m(\text{ads}) = 0,10 \text{ g}$ ;  $\text{pH} = 7,4$ ;  $\text{rpm} = 120/\text{min}$ )



**Slika 30.** Udjeli uklonjenog ukupnog arsena iz podzemne vode grada Osijeka adsorpcijom na adsorbense (a)  $Alg-FeCl_3$ , (b)  $Alg-Fe(NO_3)_3$ , (c)  $CMC-FeCl_3$  i (d)  $CMC-Fe(NO_3)_3$  ovisno o temperaturi i vremenu adsorpcije.

$(m(ads) = 0,10 \text{ g}; \text{pH} = 7,4; \text{rpm} = 120/\text{min})$

#### 4.3.2. Utjecaj vremena adsorpcije na učinak adsorpcije As(uk) na funkcionalizirane zeolite

Ispitan je utjecaj vremena adsorpcije na učinak adsorpcije As(uk) iz aerirane podzemne vode grada Osijeka na funkcionalizirane zeolite. As(uk) je adsorbiran iz podzemne vode grada Osijeka postupkom opisanim u poglavlju 3.2.5, a ispitani zeoliti prethodno su funkcionalizirani postupkom opisanim u poglavlju 3.2.4. Dobiveni rezultati prikazani su u **tablicama 27 – 30** i na **slikama 31 i 32** za funkcionalizirane frakcije zeolita iz Vranjske Banje i u **tablicama 31 – 34** i na **slikama 33 i 34** za funkcionalizirane frakcije zeolita iz Donjeg Jesenja.

**Tablica 27.** Adsorpcija ukupnog arsena iz podzemne vode grada Osijeka na adsorbens VB-I ovisno o temperaturi i vremenu adsorpcije. Eksperimentalni uvjeti:  $m(\text{ads}) = 0,1 \text{ g}$ ,  $V(\text{uz}) = 100 \text{ mL}$ ,  $\text{pH} = 7,4$ ,  $\text{rpm} = 120/\text{min}$ ,  $\gamma_0(\text{As}) = 197,3 \mu\text{g L}^{-1}$ .

$\gamma_0(\text{As}) = 197,3 \mu\text{g L}^{-1}$					
Temperatura	Vrijeme, t	$\gamma_e(\text{As})$	uklonjeno As(uk)	$\gamma_e / \gamma_0$	$q_e$
°C	min	$\mu\text{g L}^{-1}$	%		$\mu\text{g g}^{-1}$
25	15	161,4	18,2	0,818	35,9
	30	155,4	21,2	0,788	41,9
	60	147,5	25,2	0,748	49,8
	120	133,4	32,4	0,676	63,9
	240	128,3	34,9	0,650	69,0
	360	123,4	37,5	0,625	73,9
35	15	155,6	21,1	0,789	41,7
	30	146,7	25,7	0,744	50,6
	60	136,9	30,6	0,694	60,4
	120	130,9	33,7	0,663	66,4
	240	125,9	36,2	0,638	71,4
	360	113,3	42,6	0,574	84,0
45	15	142,8	27,6	0,724	54,5
	30	138,1	30,0	0,700	59,2
	60	133,4	32,4	0,676	63,9
	120	125,2	36,5	0,635	72,1
	240	117,8	40,3	0,597	79,5
	360	104,3	47,1	0,529	93,0

**Tablica 28.** Adsorpcija ukupnog arsena iz podzemne vode grada Osijeka na adsorbens VB-II ovisno o temperaturi i vremenu adsorpcije. Eksperimentalni uvjeti:  $m(\text{ads}) = 0,1 \text{ g}$ ,  $V(\text{uz}) = 100 \text{ mL}$ ,  $\text{pH} = 7,4$ ,  $\text{rpm} = 120/\text{min}$ ,  $\gamma_0(\text{As}) = 190,6 \mu\text{g L}^{-1}$ .

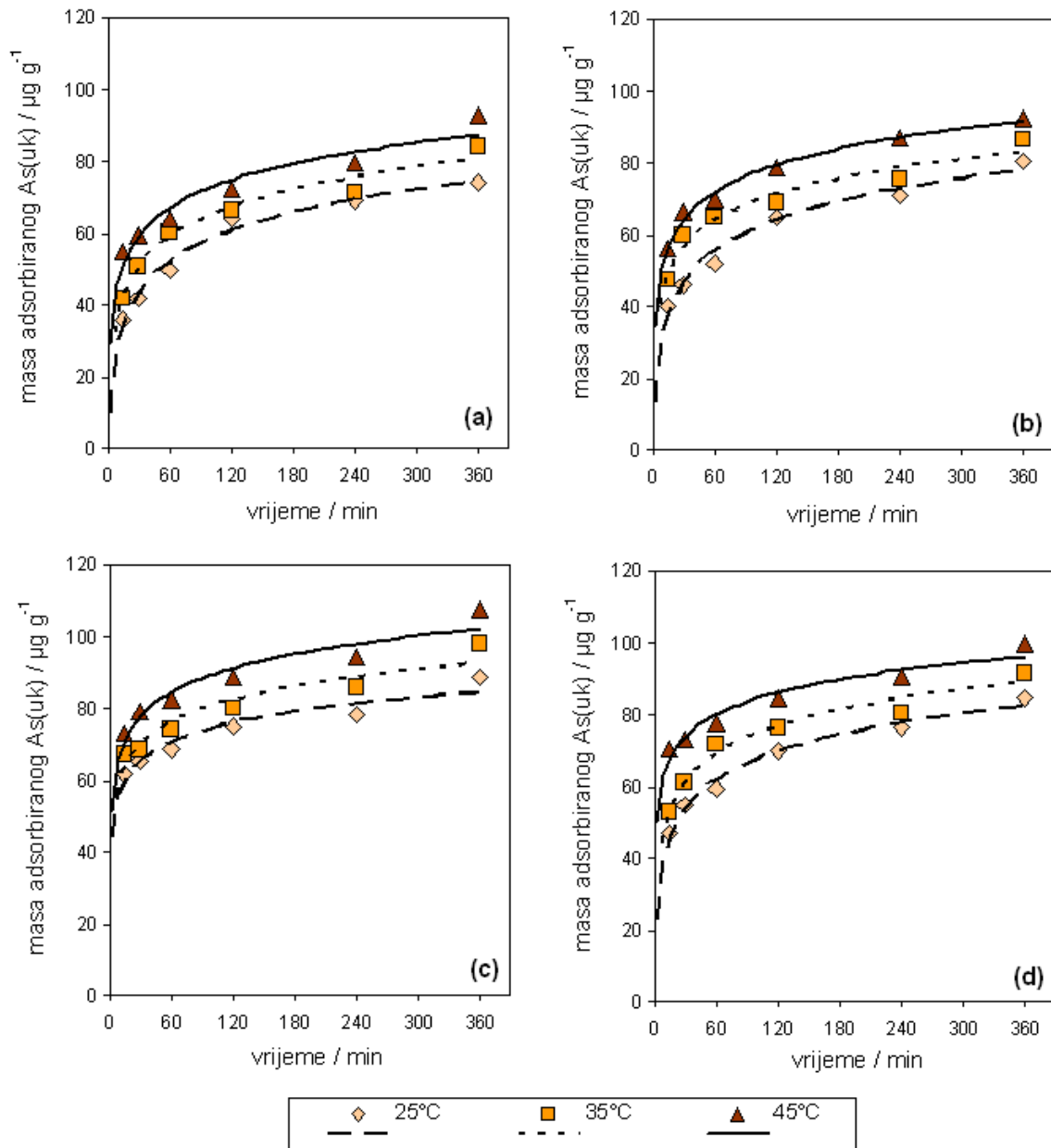
$\gamma_0(\text{As}) = 190,6 \mu\text{g L}^{-1}$					
Temperatura	Vrijeme, t	$\gamma_e(\text{As})$	uklonjeno As(uk)	$\gamma_e / \gamma_0$	$q_e$
°C	min	$\mu\text{g L}^{-1}$	%		$\mu\text{g g}^{-1}$
<b>25</b>	15	150,6	20,9	0,790	40,0
	30	144,4	24,2	0,758	46,2
	60	138,5	27,3	0,727	52,1
	120	125,6	34,1	0,659	65,0
	240	119,8	37,2	0,629	70,8
	360	110,1	42,2	0,578	80,5
<b>35</b>	15	143,2	24,9	0,751	47,4
	30	130,8	31,4	0,686	59,8
	60	125,8	34,0	0,660	64,8
	120	121,5	36,3	0,637	69,1
	240	115,4	39,5	0,605	75,2
	360	104,3	45,3	0,547	86,3
<b>45</b>	15	134,3	29,5	0,705	56,3
	30	124,6	34,6	0,654	66,0
	60	120,7	36,7	0,633	69,9
	120	111,8	41,3	0,587	78,8
	240	103,5	45,7	0,543	87,1
	360	98,3	48,4	0,516	92,3

**Tablica 29.** Adsorpcija ukupnog arsena iz podzemne vode grada Osijeka na adsorbens VB-III ovisno o temperaturi i vremenu adsorpcije. Eksperimentalni uvjeti:  $m(\text{ads}) = 0,1 \text{ g}$ ,  $V(\text{uz}) = 100 \text{ mL}$ ,  $\text{pH} = 7,4$ ,  $\text{rpm} = 120/\text{min}$ ,  $\gamma_0(\text{As}) = 197,3 \mu\text{g L}^{-1}$ .

$\gamma_0(\text{As}) = 197,3 \mu\text{g L}^{-1}$					
Temperatura	Vrijeme, t	$\gamma_e(\text{As})$	uklonjeno As(uk)	$\gamma_e / \gamma_0$	$q_e$
°C	min	$\mu\text{g L}^{-1}$	%		$\mu\text{g g}^{-1}$
25	15	135,7	31,2	0,688	61,6
	30	132,2	32,9	0,670	65,1
	60	128,9	34,7	0,653	68,4
	120	122,5	37,9	0,621	74,8
	240	119,1	39,6	0,604	78,2
	360	108,4	45,1	0,549	88,9
35	15	130,2	34,0	0,660	67,1
	30	128,7	34,8	0,652	68,6
	60	123,1	37,6	0,624	74,2
	120	117,4	40,5	0,595	79,9
	240	111,2	43,6	0,564	86,1
	360	99,4	49,6	0,504	97,9
45	15	124,3	37,0	0,630	73,0
	30	118,4	39,9	0,600	78,9
	60	115,2	41,6	0,584	82,1
	120	108,7	44,9	0,551	88,6
	240	103,1	47,7	0,523	94,2
	360	89,7	54,5	0,455	107,6

**Tablica 30.** Adsorpcija ukupnog arsena iz podzemne vode grada Osijeka na adsorbens VB-IV ovisno o temperaturi i vremenu adsorpcije. Eksperimentalni uvjeti:  $m(\text{ads}) = 0,1 \text{ g}$ ,  $V(\text{uz}) = 100 \text{ mL}$ ,  $\text{pH} = 7,4$ ,  $\text{rpm} = 120/\text{min}$ ,  $\gamma_0(\text{As}) = 197,3 \mu\text{g L}^{-1}$ .

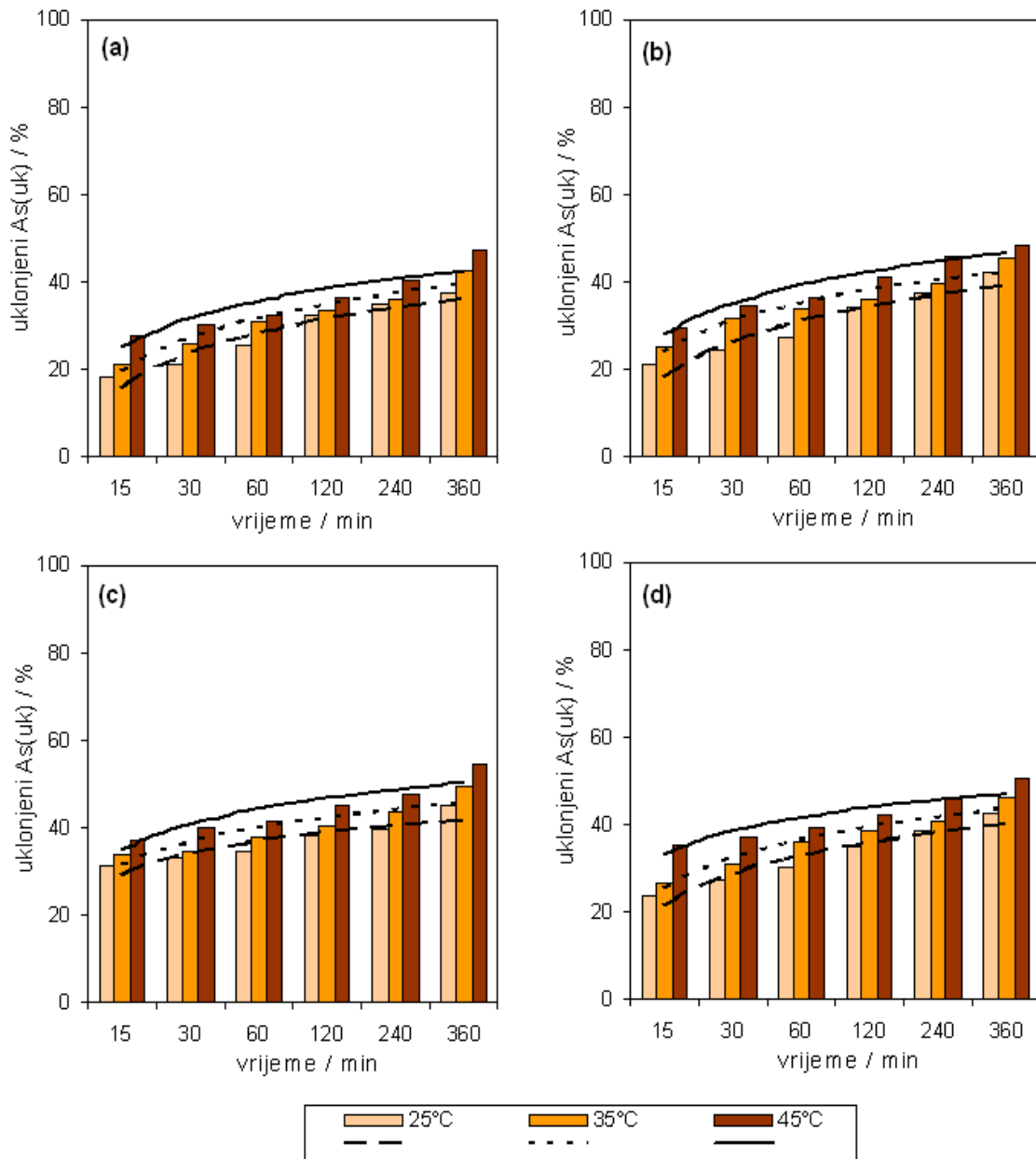
$\gamma_0(\text{As}) = 197,3 \mu\text{g L}^{-1}$					
Temperatura	Vrijeme, t	$\gamma_e(\text{As})$	uklonjeno As(uk)	$\gamma_e / \gamma_0$	$q_e$
°C	min	$\mu\text{g L}^{-1}$	%		$\mu\text{g g}^{-1}$
<b>25</b>	15	151,7	23,5	0,765	46,7
	30	143,9	27,5	0,725	54,5
	60	138,9	29,9	0,700	59,5
	120	128,7	35,1	0,649	69,7
	240	122,1	38,5	0,615	76,3
	360	113,9	42,6	0,574	84,5
<b>35</b>	15	145,7	26,6	0,734	52,7
	30	137,2	30,9	0,692	61,2
	60	126,7	36,1	0,639	71,7
	120	121,9	38,6	0,614	76,5
	240	117,8	40,6	0,594	80,6
	360	106,9	46,1	0,539	91,5
<b>45</b>	15	127,9	35,5	0,645	70,5
	30	125,3	36,8	0,632	73,1
	60	120,7	39,2	0,608	77,7
	120	114,8	42,1	0,579	84,6
	240	107,7	45,7	0,543	90,7
	360	98,7	50,3	0,497	99,7



**Slika 31.** Masa adsorbiranog ukupnog arsena iz podzemne vode grada Osijeka na adsorbensima

(a) VB-I, (b) VB-II, (c) VB-III i (d) VB-IV ovisno o temperaturi i vremenu adsorpcije.

$(m(ads) = 0,10 \text{ g}; \text{pH} = 7,4; \text{rpm} = 120/\text{min})$



**Slika 32.** Udjeli uklonjenog ukupnog arsena iz podzemne vode grada Osijeka adsorpcijom na adsorbense (a) VB-I, (b) VB-II, (c) VB-III i (d) VB-IV ovisno o temperaturi i vremenu adsorpcije. ( $m(ads) = 0,10 \text{ g}$ ;  $pH = 7,4$ ;  $rpm = 120/min$ )



**Tablica 31.** Adsorpcija ukupnog arsena iz podzemne vode grada Osijeka na adsorbens *DJ-I* ovisno o temperaturi i vremenu adsorpcije. Eksperimentalni uvjeti:  $m(\text{ads}) = 0,1 \text{ g}$ ,  $V(\text{uz}) = 100 \text{ mL}$ ,  $\text{pH} = 7,4$ ,  $\text{rpm} = 120/\text{min}$ ,  $\gamma_0(\text{As}) = 189,7 \mu\text{g L}^{-1}$ .

$\gamma_0(\text{As}) = 189,7 \mu\text{g L}^{-1}$					
Temperatura	Vrijeme, $t$	$\gamma_e(\text{As})$	uklonjeno As(uk)	$\gamma_e / \gamma_0$	$q_e$
$^{\circ}\text{C}$	min	$\mu\text{g L}^{-1}$	%		$\mu\text{g g}^{-1}$
<b>25</b>	15	158,3	16,6	0,834	31,4
	30	156,1	17,7	0,823	33,6
	60	153,2	19,2	0,808	36,5
	120	146,7	22,7	0,773	43,0
	240	142,5	24,9	0,751	47,2
	360	138,1	27,2	0,729	51,6
<b>35</b>	15	153,2	19,2	0,808	36,5
	30	147,2	22,4	0,776	42,5
	60	141,5	25,4	0,746	48,2
	120	137,6	27,5	0,725	52,1
	240	134,5	29,1	0,709	55,2
	360	128,7	32,2	0,678	61,0
<b>45</b>	15	133,4	29,7	0,703	56,3
	30	130,2	31,4	0,686	59,5
	60	125,2	34,0	0,660	64,5
	120	119,6	36,9	0,630	70,1
	240	118,9	37,3	0,627	70,8
	360	115,9	38,9	0,611	73,8

**Tablica 32.** Adsorpcija ukupnog arsena iz podzemne vode grada Osijeka na adsorbens *DJ-II* ovisno o temperaturi i vremenu adsorpcije. Eksperimentalni uvjeti:  $m(\text{ads}) = 0,1 \text{ g}$ ,  $V(\text{uz}) = 100 \text{ mL}$ ,  $\text{pH} = 7,4$ ,  $\text{rpm} = 120/\text{min}$ ,  $\gamma_0(\text{As}) = 189,7 \mu\text{g L}^{-1}$ .

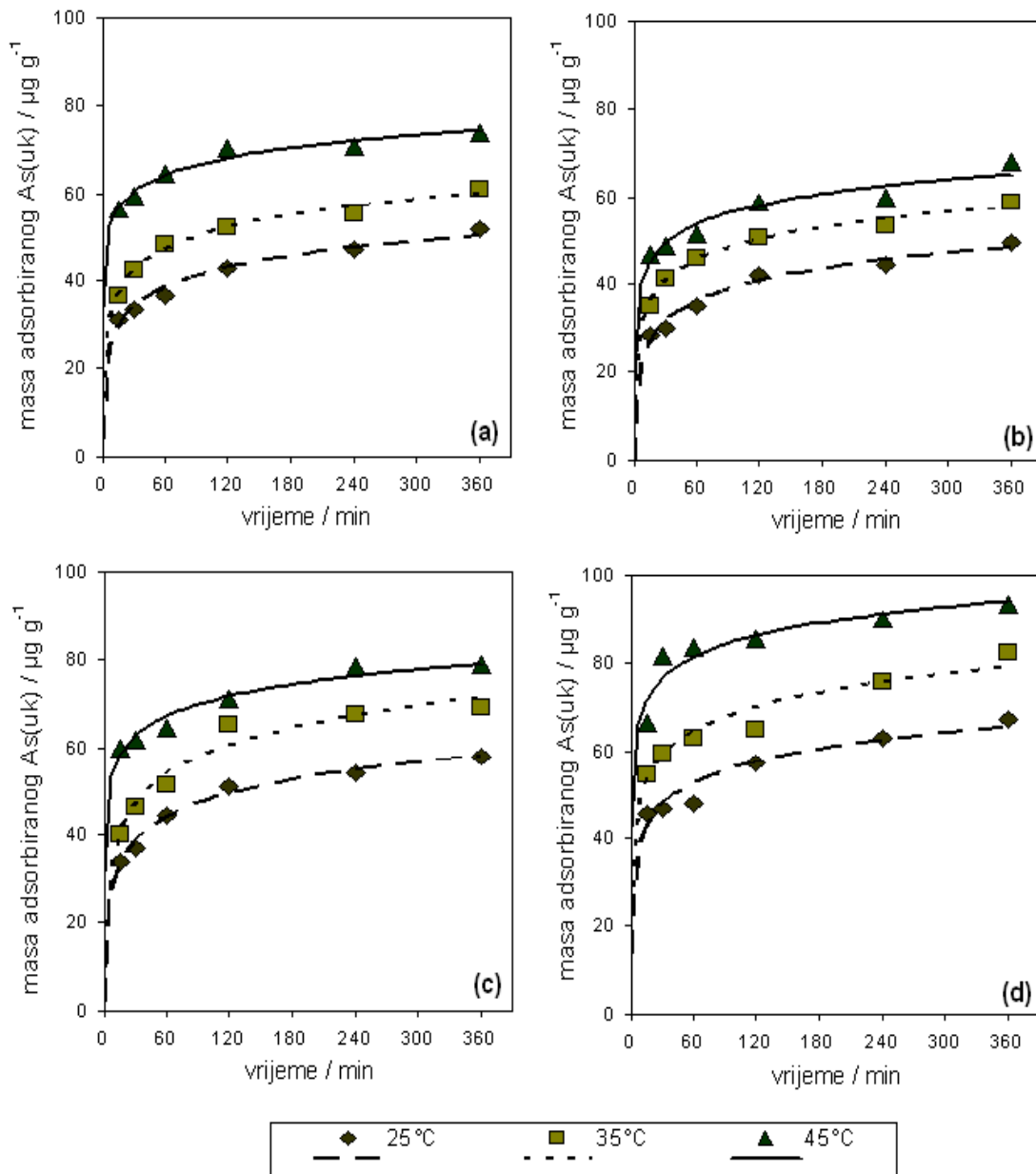
$\gamma_0(\text{As}) = 189,7 \mu\text{g L}^{-1}$					
Temperatura	Vrijeme, t	$\gamma_e(\text{As})$	uklonjeno As(uk)	$\gamma_e / \gamma_0$	$q_e$
°C	min	$\mu\text{g L}^{-1}$	%		$\mu\text{g g}^{-1}$
<b>25</b>	15	161,2	15,0	0,850	28,5
	30	159,7	15,8	0,892	30,0
	60	154,7	18,5	0,815	35,0
	120	147,8	22,1	0,779	41,9
	240	145,2	23,5	0,765	44,5
	360	140,2	26,1	0,739	49,5
<b>35</b>	15	154,5	16,9	0,830	35,2
	30	148,3	21,8	0,782	41,4
	60	143,6	24,3	0,757	46,1
	120	139,2	26,6	0,734	50,5
	240	136,5	28,0	0,720	53,2
	360	131,2	30,8	0,692	58,5
<b>45</b>	15	143,0	24,6	0,754	46,7
	30	141,2	25,6	0,744	48,5
	60	138,2	27,2	0,729	51,5
	120	131,2	30,8	0,692	58,5
	240	129,7	31,6	0,684	60,0
	360	121,7	35,9	0,642	68,0

**Tablica 33.** Adsorpcija ukupnog arsena iz podzemne vode grada Osijeka na adsorbens *DJ-III* ovisno o temperaturi i vremenu adsorpcije. Eksperimentalni uvjeti:  $m(\text{ads}) = 0,1 \text{ g}$ ,  $V(\text{uz}) = 100 \text{ mL}$ ,  $\text{pH} = 7,4$ ,  $\text{rpm} = 120/\text{min}$ ,  $\gamma_0(\text{As}) = 189,7 \mu\text{g L}^{-1}$ .

$\gamma_0(\text{As}) = 189,7 \mu\text{g L}^{-1}$					
Temperatura	Vrijeme, $t$	$\gamma_e(\text{As})$	uklonjeno As(uk)	$\gamma_e / \gamma_0$	$q_e$
$^{\circ}\text{C}$	min	$\mu\text{g L}^{-1}$	%		$\mu\text{g g}^{-1}$
<b>25</b>	15	155,8	17,9	0,821	33,9
	30	152,8	19,5	0,805	36,9
	60	145,2	23,5	0,765	44,5
	120	138,7	26,9	0,731	51,0
	240	135,7	28,5	0,715	54,0
	360	131,8	30,5	0,695	57,9
<b>35</b>	15	149,5	21,2	0,788	40,2
	30	143,4	24,4	0,756	46,3
	60	138,4	27,0	0,730	51,3
	120	124,5	34,4	0,656	65,2
	240	122,3	35,3	0,645	67,4
	360	120,4	36,5	0,635	69,3
<b>45</b>	15	129,7	31,6	0,684	60,0
	30	127,8	32,6	0,674	61,9
	60	125,2	34,0	0,660	64,5
	120	118,7	37,4	0,626	71,0
	240	111,3	41,3	0,587	78,4
	360	111,1	41,4	0,586	78,6

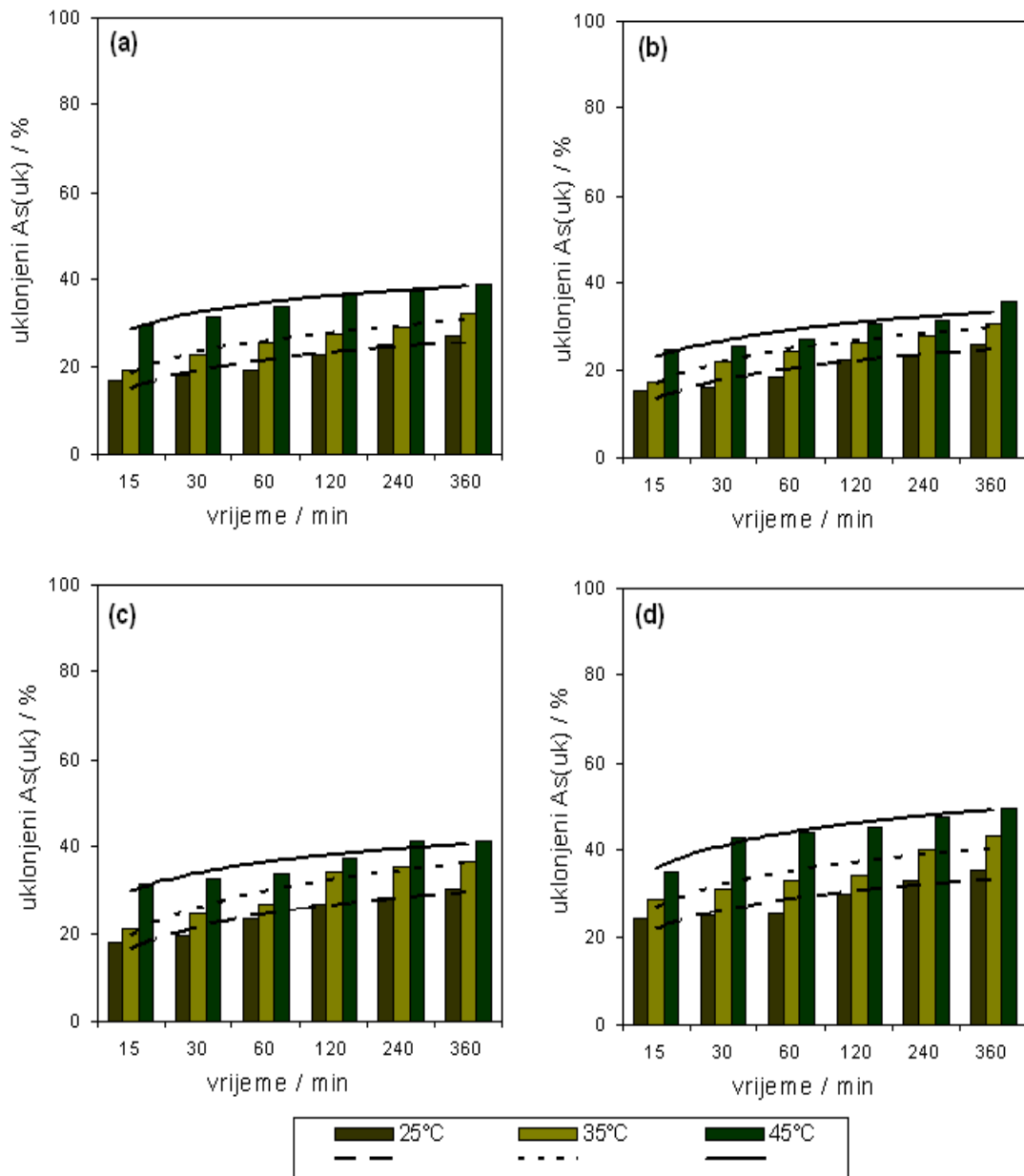
**Tablica 34.** Adsorpcija ukupnog arsena iz podzemne vode grada Osijeka na adsorbens *DJ-IV* ovisno o temperaturi i vremenu adsorpcije. Eksperimentalni uvjeti:  $m(\text{ads}) = 0,1 \text{ g}$ ,  $V(\text{uz}) = 100 \text{ mL}$ ,  $\text{pH} = 7,4$ ,  $\text{rpm} = 120/\text{min}$ ,  $\gamma_0(\text{As}) = 189,7 \mu\text{g L}^{-1}$ .

$\gamma_0(\text{As}) = 189,7 \mu\text{g L}^{-1}$					
Temperatura	Vrijeme, t	$\gamma_e(\text{As})$	uklonjeno As(uk)	$\gamma_e / \gamma_0$	$q_e$
°C	min	$\mu\text{g L}^{-1}$	%		$\mu\text{g g}^{-1}$
<b>25</b>	15	144,2	23,9	0,760	45,5
	30	142,8	24,7	0,753	46,9
	60	141,7	25,3	0,747	48,0
	120	132,6	30,1	0,699	57,1
	240	126,7	33,2	0,668	63,0
	360	122,4	35,5	0,645	67,3
<b>35</b>	15	135,1	28,8	0,712	54,6
	30	130,4	31,3	0,687	59,3
	60	126,6	33,3	0,667	63,1
	120	124,7	34,3	0,657	65,0
	240	113,9	39,9	0,600	75,8
	360	107,4	43,4	0,566	82,3
<b>45</b>	15	123,3	35,0	0,650	66,4
	30	108,2	42,9	0,570	81,5
	60	106,3	43,9	0,560	83,4
	120	104,4	44,9	0,550	85,3
	240	99,6	47,5	0,525	90,1
	360	96,2	49,3	0,507	93,5



**Slika 33.** Masa adsorbiranog ukupnog arsena iz podzemne vode grada Osijeka na adsorbensima (a) *DJ-I*, (b) *DJ-II*, (c) *DJ-III* i (d) *DJ-IV* ovisno o temperaturi i vremenu adsorpcije.

( $m(ads) = 0,10 \text{ g}$ ;  $pH = 7,4$ ;  $rpm = 120/min$ )



**Slika 34.** Udjeli uklonjenog ukupnog arsena iz podzemne vode grada Osijeka adsorpcijom na adsorbense (a) *DJ-I*, (b) *DJ-II*, (c) *DJ-III* i (d) *DJ-IV* ovisno o temperaturi i vremenu adsorpcije.

( $m(ads) = 0,10$  g;  $pH = 7,4$ ;  $rpm = 120/min$ )

### 4.3.3. Utjecaj vremena adsorpcije na učinak adsorpcije As(uk) na funkcionalizirane aktivne ugljene

Utjecaj vremena na učinak adsorpcije ukupnog arsena iz aerirane podzemne vode grada Osijeka, pomoću dvije vrste aktivnog ugljena i njihovih funkcionaliziranih modifikacija, ispitan je postupkom opisanim u poglavlju 3.2.5, dok su aktivni ugljeni i načini modifikacija opisani u poglavlju 3.2.4. U **tablicama 35 – 38** i na **slikama 35 i 36** prikazani su dobiveni eksperimentalni podaci i izračunati adsorpcijski parametri.

**Tablica 35.** Adsorpcija ukupnog arsena iz podzemne vode grada Osijeka na adsorbens *AUH* ovisno o temperaturi i vremenu adsorpcije. Eksperimentalni uvjeti:  $m(\text{ads}) = 0,1 \text{ g}$ ,  $V(\text{uz}) = 100 \text{ mL}$ ,  $\text{pH} = 7,4$ ,  $\text{rpm} = 120/\text{min}$ ,  $\gamma_0(\text{As}) = 200,6 \mu\text{g L}^{-1}$ .

$\gamma_0(\text{As}) = 200,6 \mu\text{g L}^{-1}$					
Temperatura	Vrijeme, $t$	$\gamma_e(\text{As})$	uklonjeno As(uk)	$\gamma_e / \gamma_0$	$q_e$
$^{\circ}\text{C}$	min	$\mu\text{g L}^{-1}$	%		$\mu\text{g g}^{-1}$
25	15	178,0	11,3	0,887	22,6
	30	174,1	13,2	0,868	26,5
	60	165,3	17,6	0,824	35,3
	120	159,8	20,3	0,797	40,8
	240	153,4	23,5	0,765	47,2
	360	150,2	25,1	0,749	50,4
35	15	160,7	19,8	0,801	39,9
	30	156,8	21,8	0,782	43,8
	60	144,8	27,8	0,722	55,8
	120	136,5	31,9	0,680	64,1
	240	129,7	35,3	0,647	70,9
	360	122,1	39,1	0,609	78,5
45	15	153,5	23,5	0,765	47,1
	30	149,5	25,5	0,745	51,1
	60	141,6	29,4	0,706	59,0
	120	125,7	37,3	0,627	74,9
	240	121,1	39,6	0,604	79,5
	360	115,1	43,2	0,574	85,5

**Tablica 36.** Adsorpcija ukupnog arsena iz podzemne vode grada Osijeka na adsorbens *AUHm* ovisno o temperaturi i vremenu adsorpcije. Eksperimentalni uvjeti:  $m(\text{ads}) = 0,1 \text{ g}$ ,  $V(\text{uz}) = 100 \text{ mL}$ ,  $\text{pH} = 7,4$ ,  $\text{rpm} = 120/\text{min}$ ,  $\gamma_0(\text{As}) = 200,6 \mu\text{g L}^{-1}$ .

$\gamma_0(\text{As}) = 200,6 \mu\text{g L}^{-1}$					
Temperatura	Vrijeme, t	$\gamma_e(\text{As})$	uklonjeno As(uk)	$\gamma_e / \gamma_0$	$q_e$
°C	min	$\mu\text{g L}^{-1}$	%		$\mu\text{g g}^{-1}$
<b>25</b>	15	159,3	20,6	0,794	41,3
	30	144,3	28,1	0,719	56,3
	60	135,7	32,4	0,676	64,9
	120	125,8	37,3	0,627	74,8
	240	119,8	40,3	0,597	80,8
	360	113,8	43,3	0,567	86,6
<b>35</b>	15	144,9	27,8	0,722	55,7
	30	133,8	33,3	0,667	66,8
	60	127,3	36,5	0,635	73,3
	120	120,2	40,1	0,599	80,4
	240	111,2	44,6	0,554	89,4
	360	107,3	46,5	0,535	93,3
<b>45</b>	15	130,1	35,1	0,649	70,5
	30	127,2	36,6	0,634	73,4
	60	121,3	39,5	0,605	79,3
	120	112,8	43,8	0,562	87,8
	240	109,4	45,5	0,545	91,2
	360	100,9	49,7	0,503	99,7

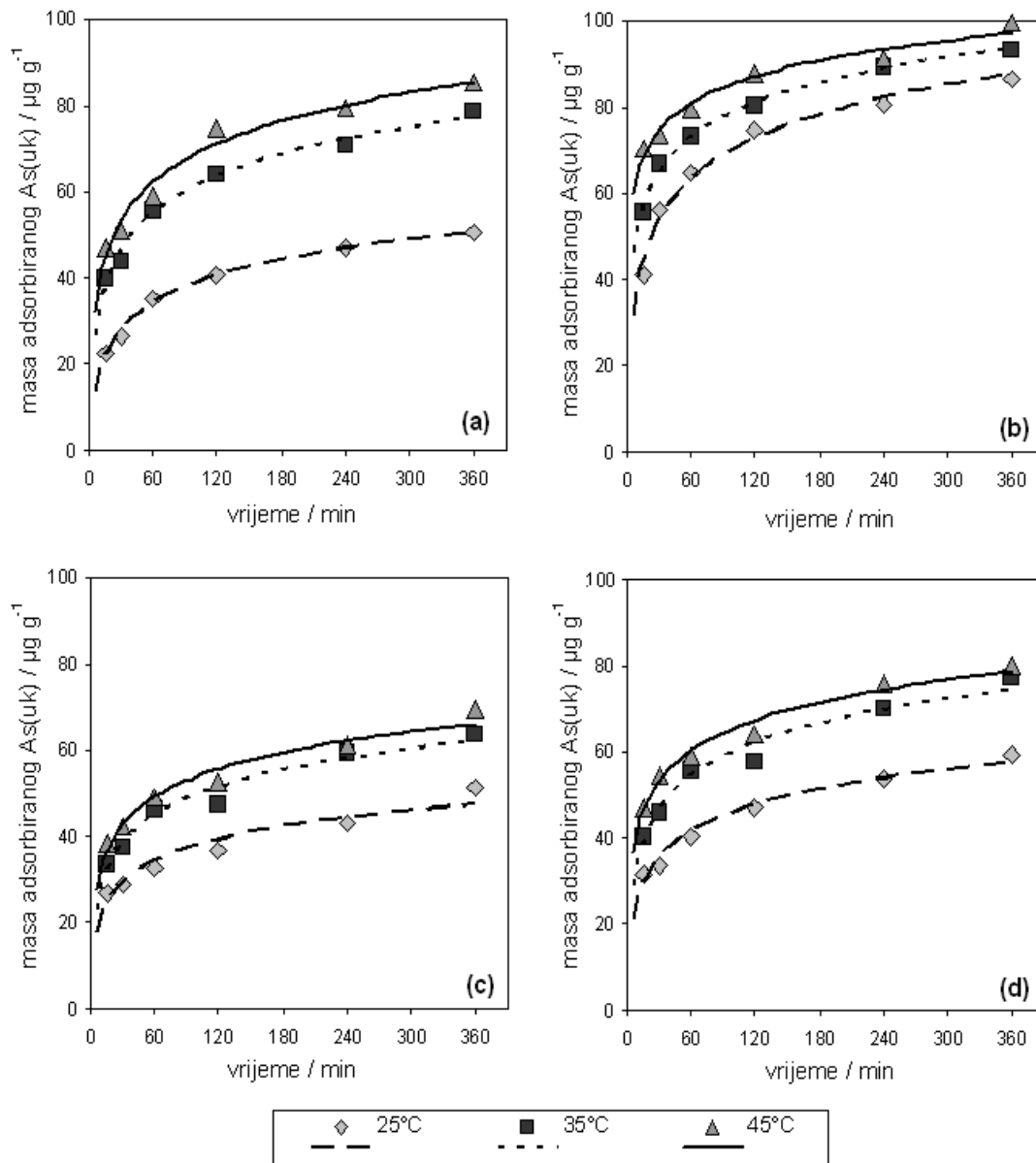


**Tablica 37.** Adsorpcija ukupnog arsena iz podzemne vode grada Osijeka na adsorbens AUS ovisno o temperaturi i vremenu adsorpcije. Eksperimentalni uvjeti:  $m(\text{ads}) = 0,1 \text{ g}$ ,  $V(\text{uz}) = 100 \text{ mL}$ ,  $\text{pH} = 7,4$ ,  $\text{rpm} = 120/\text{min}$ ,  $\gamma_0(\text{As}) = 217,3 \mu\text{g L}^{-1}$ .

$\gamma_0(\text{As}) = 217,3 \mu\text{g L}^{-1}$					
Temperatura	Vrijeme, t	$\gamma_e(\text{As})$	uklonjeno As(uk)	$\gamma_e / \gamma_0$	$q_e$
°C	min	$\mu\text{g L}^{-1}$	%		$\mu\text{g g}^{-1}$
25	15	190,3	12,4	0,876	27,0
	30	188,3	13,4	0,867	29,0
	60	184,6	15,1	0,850	32,7
	120	180,6	16,9	0,831	36,7
	240	174,2	19,8	0,802	43,1
	360	165,9	23,7	0,763	51,4
35	15	183,8	15,4	0,846	33,5
	30	179,9	17,2	0,828	37,4
	60	171,2	21,2	0,788	46,1
	120	169,7	21,9	0,781	47,6
	240	158,0	27,3	0,727	59,3
	360	153,8	29,2	0,708	63,5
45	15	179,1	17,6	0,824	38,2
	30	174,9	19,5	0,805	42,4
	60	168,4	22,5	0,775	48,9
	120	164,9	24,1	0,759	52,4
	240	156,2	28,1	0,719	61,1
	360	147,9	31,9	0,681	69,4

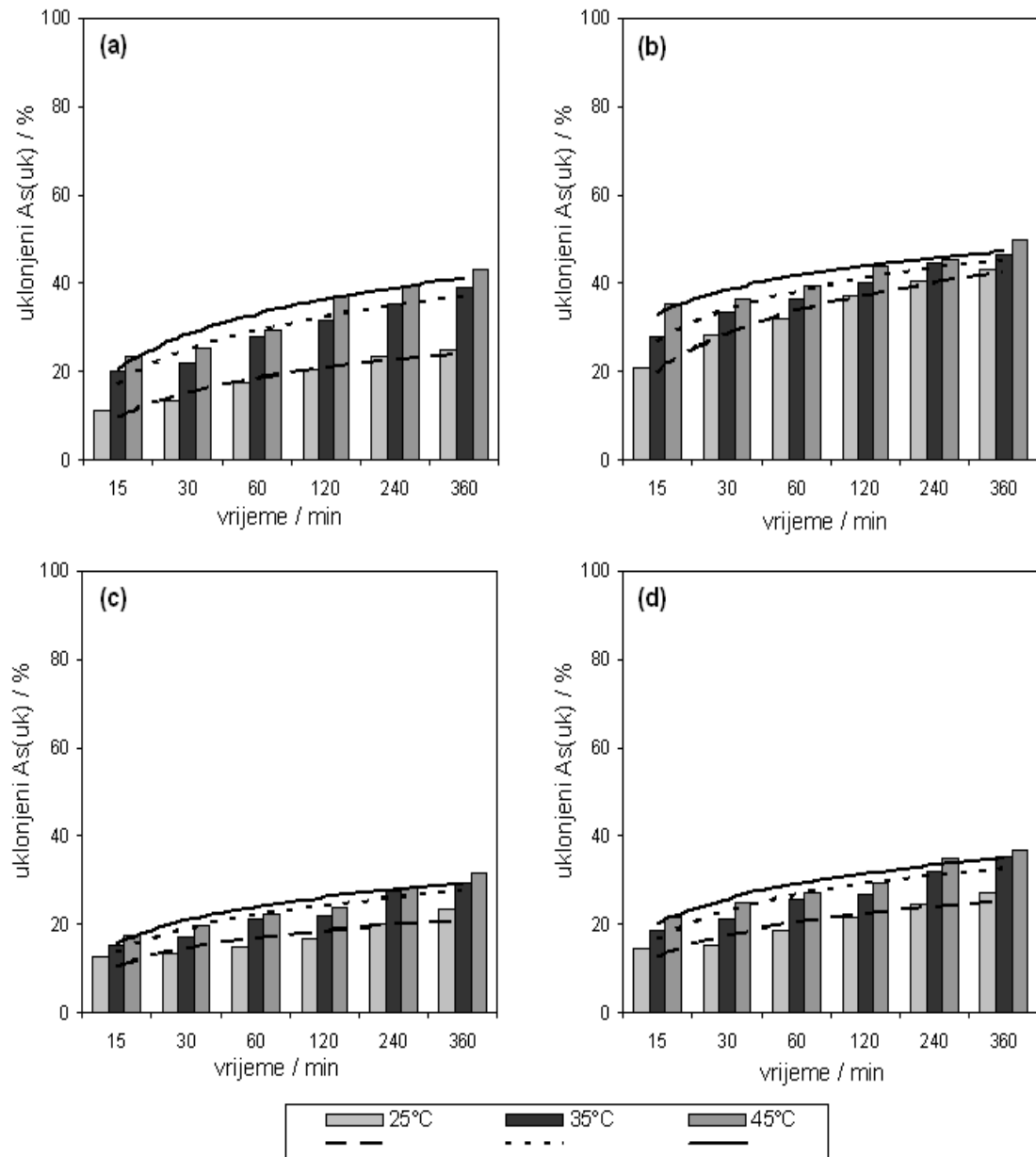
**Tablica 38.** Adsorpcija ukupnog arsena iz podzemne vode grada Osijeka na adsorbens *AUSm* ovisno o temperaturi i vremenu adsorpcije. Eksperimentalni uvjeti:  $m(\text{ads}) = 0,1 \text{ g}$ ,  $V(\text{uz}) = 100 \text{ mL}$ ,  $\text{pH} = 7,4$ ,  $\text{rpm} = 120/\text{min}$ ,  $\gamma_0(\text{As}) = 217,3 \mu\text{g L}^{-1}$ .

$\gamma_0(\text{As}) = 217,3 \mu\text{g L}^{-1}$					
Temperatura	Vrijeme, $t$	$\gamma_e(\text{As})$	uklonjeno As(uk)	$\gamma_e / \gamma_0$	$q_e$
$^{\circ}\text{C}$	min	$\mu\text{g L}^{-1}$	%		$\mu\text{g g}^{-1}$
<b>25</b>	15	185,6	14,6	0,854	31,7
	30	183,8	15,4	0,846	33,5
	60	176,8	18,6	0,814	40,5
	120	170,4	21,6	0,784	46,9
	240	163,4	24,8	0,752	53,9
	360	158,2	27,2	0,728	59,1
<b>35</b>	15	176,8	18,6	0,814	40,5
	30	171,3	21,2	0,788	46,0
	60	161,4	25,7	0,743	55,9
	120	159,7	26,5	0,735	57,6
	240	147,5	32,1	0,679	69,8
	360	140,4	35,4	0,646	76,9
<b>45</b>	15	170,3	21,6	0,784	47,0
	30	162,7	25,1	0,749	54,6
	60	158,4	27,1	0,729	58,9
	120	153,3	29,5	0,705	64,0
	240	141,5	34,9	0,651	75,8
	360	137,4	36,8	0,632	79,9



**Slika 35.** Masa adsorbiranog ukupnog arsena iz podzemne vode grada Osijeka na adsorbense (a) AUH, (b) AUHm, (c) AUS i (d) AUSm ovisno o temperaturi i vremenu adsorpcije.

$(m(ads) = 0,10 g; pH = 7,4; rpm = 120/min)$



**Slika 36.** Udjeli uklonjenog ukupnog arsena iz podzemne vode grada Osijeka adsorpcijom na adsorbense (a) *AUH*, (b) *AUHm*, (c) *AUS* i (d) *AUSm* ovisno o temperaturi i vremenu adsorpcije.

$(m(ads) = 0,10 \text{ g}; \text{pH} = 7,4; \text{rpm} = 120/\text{min})$

#### 4.4. UTJECAJ pH-VRIJEDNOSTI NA UČINAK ADSORPCIJE UKUPNOG ARSENA IZ AERIRANE PODZEMNE VODE NA FUNKCIONALIZIRANE ADSORBENSE

##### 4.4.1. Utjecaj pH-vrijednosti na učinak adsorpcije As(uk) na funkcionalizirane biopolimere

Dobiveni empirijski podaci o utjecaju pH-vrijednosti aerirane podzemne vode grada Osijeka na učinak uklanjanja As(uk) adsorpcijom na funkcionalizirane biopolimere (*Alg-FeCl<sub>3</sub>* i *CMC-FeCl<sub>3</sub>*) prikazani su u **tablicama 39 - 42** i na **slikama 37 i 38**.

**Tablica 39.** Adsorpcija ukupnog arsena iz podzemne vode grada Osijeka na adsorbens *Alg-FeCl<sub>3</sub>* ovisno o pH-vrijednosti vode i temperaturi. Eksperimentalni uvjeti:  $m(\text{ads}) = 0,1 \text{ g}$ ,  $V(\text{uz}) = 100 \text{ mL}$ ,  $\text{rpm} = 120/\text{min}$ ,  $t = 180 \text{ min}$ ,  $\gamma_0(\text{As}) = 201,9 \mu\text{g L}^{-1}$ .

$\gamma_0(\text{As}) = 201,9 \mu\text{g L}^{-1}$					
Temperatura	pH	$\gamma_e(\text{As})$	uklonjeno As(uk)	$\gamma_e / \gamma_0$	$q_e$
°C		$\mu\text{g L}^{-1}$	%		$\mu\text{g g}^{-1}$
25	4,0	102,3	49,3	0,507	99,6
	5,0	89,5	55,7	0,443	112,4
	6,0	104,7	48,1	0,519	97,2
	7,0	111,6	44,7	0,553	90,3
	8,0	115,9	42,6	0,574	86,0
	9,0	122,9	39,1	0,609	79,0
35	4,0	111,4	44,8	0,552	90,5
	5,0	101,5	49,7	0,503	100,4
	6,0	115,3	42,9	0,571	86,6
	7,0	118,1	41,5	0,585	83,8
	8,0	120,1	40,5	0,595	81,8
	9,0	126,7	37,3	0,628	75,2
45	4,0	108,2	46,4	0,536	93,7
	5,0	116,9	42,1	0,579	85,0
	6,0	123,5	38,8	0,612	78,4
	7,0	126,2	37,5	0,625	75,7
	8,0	133,9	33,7	0,663	68,0
	9,0	139,7	30,8	0,692	62,2

**Tablica 40.** Adsorpcija ukupnog arsena iz podzemne vode grada Osijeka na adsorbens *Alg-Fe(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>* ovisno o pH-vrijednosti vode i temperaturi. Eksperimentalni uvjeti:  $m(\text{ads}) = 0,1$  g,  $V(\text{uz}) = 100$  mL, rpm = 120/min,  $t = 180$  min,  $\gamma_0(\text{As}) = 201,9 \mu\text{g L}^{-1}$ .

$\gamma_0(\text{As}) = 201,9 \mu\text{g L}^{-1}$					
Temperatura	pH	$\gamma_e(\text{As})$	uklonjeno As(uk)	$\gamma_e / \gamma_0$	$q_e$
°C		$\mu\text{g L}^{-1}$	%		$\mu\text{g g}^{-1}$
<b>25</b>	4,0	103,8	48,6	0,514	98,1
	5,0	110,1	45,5	0,545	91,8
	6,0	113,6	43,7	0,563	88,3
	7,0	122,5	39,3	0,607	79,4
	8,0	131,5	34,9	0,651	70,4
	9,0	136,7	32,3	0,677	65,2
<b>35</b>	4,0	113,8	43,6	0,564	88,1
	5,0	126,7	37,3	0,628	75,2
	6,0	132,1	34,6	0,654	69,8
	7,0	138,4	31,5	0,685	63,5
	8,0	140,4	30,5	0,695	61,5
	9,0	145,8	27,8	0,722	56,1
<b>45</b>	4,0	125,2	37,9	0,620	76,7
	5,0	134,5	33,4	0,666	67,4
	6,0	137,3	32,0	0,680	64,6
	7,0	144,8	28,3	0,717	57,4
	8,0	142,3	29,5	0,705	59,6
	9,0	149,6	25,9	0,741	52,3

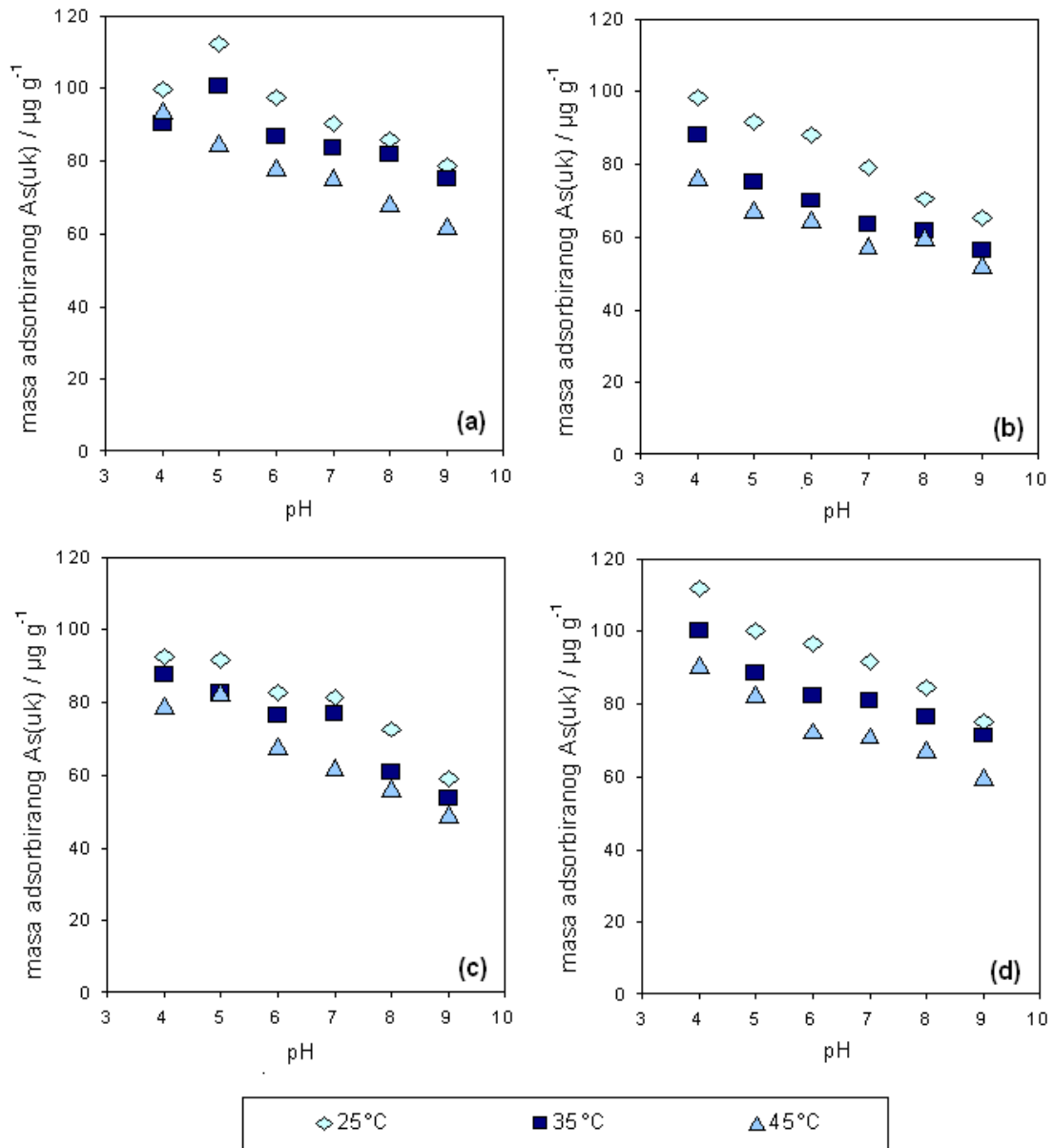
**Tablica 41.** Adsorpcija ukupnog arsena iz podzemne vode grada Osijeka na adsorbens  $CMC-FeCl_3$  ovisno o pH-vrijednosti vode i temperaturi. Eksperimentalni uvjeti:  $m(ads) = 0,1$  g,  $V(uz) = 100$  mL, rpm = 120/min,  $t = 180$  min,  $\gamma_0(As) = 201,9 \mu\text{g L}^{-1}$ .

$\gamma_0(As) = 201,9 \mu\text{g L}^{-1}$					
Temperatura	pH	$\gamma_e(As)$	uklonjeno As(uk)	$\gamma_e / \gamma_0$	$q_e$
°C		$\mu\text{g L}^{-1}$	%		$\mu\text{g g}^{-1}$
<b>25</b>	4,0	109,2	45,9	0,541	92,7
	5,0	110,1	45,5	0,545	91,8
	6,0	119,1	41,0	0,590	82,8
	7,0	120,4	40,4	0,596	81,5
	8,0	129,4	35,9	0,641	72,5
	9,0	143,1	29,1	0,709	58,8
<b>35</b>	4,0	114,4	43,3	0,567	87,5
	5,0	118,9	41,1	0,589	83,0
	6,0	125,4	37,9	0,621	76,5
	7,0	124,9	38,1	0,619	77,0
	8,0	141,2	30,1	0,699	60,7
	9,0	148,3	26,6	0,735	53,6
<b>45</b>	4,0	122,7	39,3	0,608	79,2
	5,0	119,2	40,9	0,590	82,7
	6,0	134,3	33,5	0,665	67,6
	7,0	139,7	30,8	0,692	62,2
	8,0	145,7	27,8	0,722	56,2
	9,0	152,8	24,3	0,757	49,1

**Tablica 42.** Adsorpcija ukupnog arsena iz podzemne vode grada Osijeka na adsorbens  $CMC-Fe(NO_3)_3$  ovisno o temperaturi i pH-vrijednosti podzemne vode. Eksperimentalni uvjeti:  $m(ads) = 0,1 \text{ g}$ ,  $V(uz) = 100 \text{ mL}$ ,  $t = 180 \text{ min}$ ,  $rpm = 120/min$ ,  $\gamma_0(As) = 201,9 \mu\text{g L}^{-1}$ .

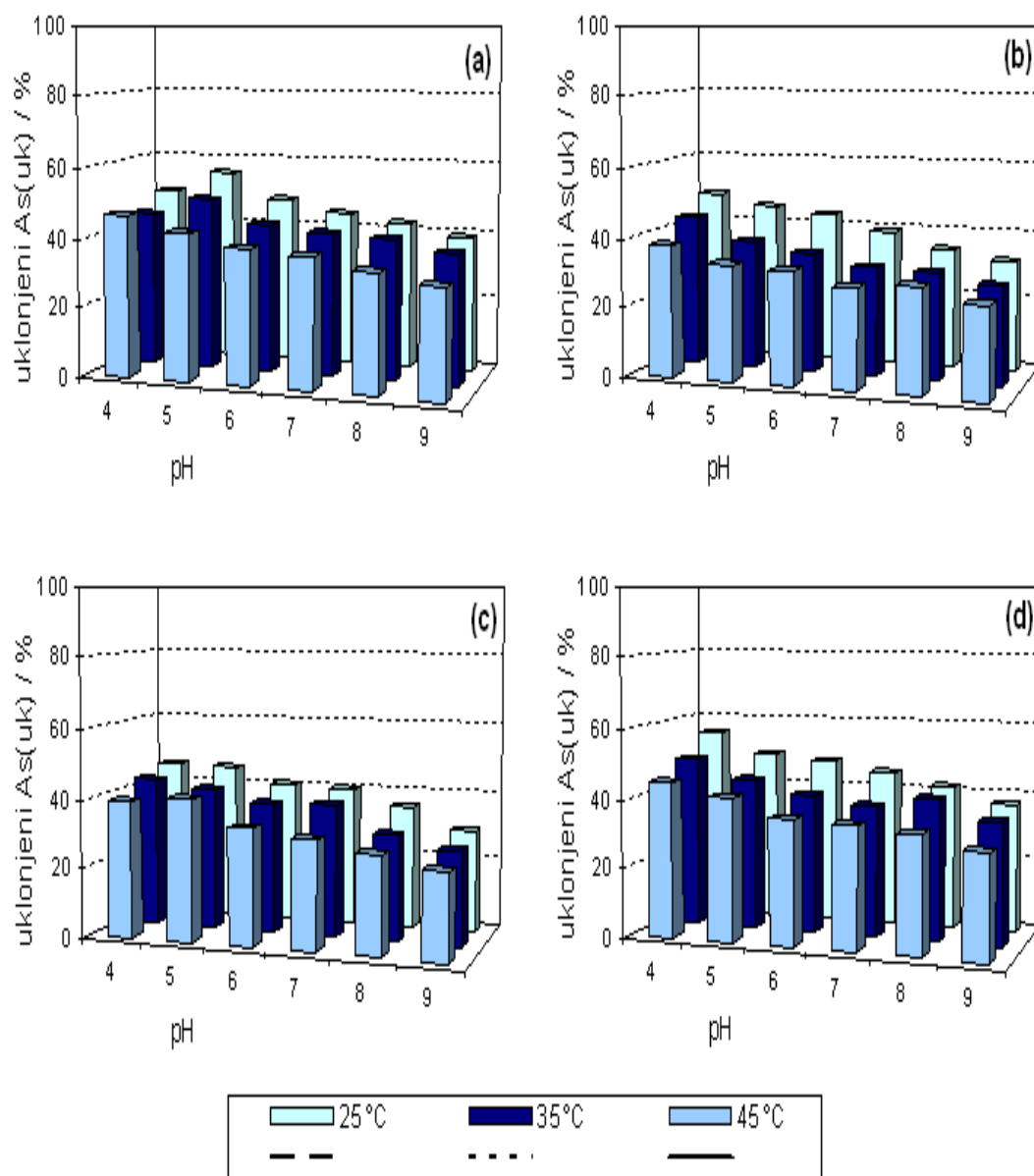
$\gamma_0(As) = 201,9 \mu\text{g L}^{-1}$					
Temperatura	pH	$\gamma_e(As)$	uklonjeno As(uk)	$\gamma_e / \gamma_0$	$q_e$
°C		$\mu\text{g L}^{-1}$	%		$\mu\text{g g}^{-1}$
25	4,0	89,8	55,5	0,445	112,1
	5,0	101,8	49,6	0,504	100,1
	6,0	105,4	47,8	0,522	96,5
	7,0	110,4	45,3	0,547	91,5
	8,0	117,3	41,9	0,581	84,6
	9,0	126,7	37,3	0,628	75,2
35	4,0	101,9	49,5	0,505	100,0
	5,0	113,2	43,9	0,561	88,7
	6,0	119,7	40,7	0,593	82,2
	7,0	120,9	40,1	0,599	81,0
	8,0	125,3	37,9	0,621	76,6
	9,0	130,8	35,2	0,648	71,1
45	4,0	111,2	44,9	0,551	90,7
	5,0	118,9	41,1	0,589	83,0
	6,0	129,2	36,0	0,640	72,7
	7,0	130,6	35,3	0,647	71,3
	8,0	134,7	33,3	0,667	67,2
	9,0	142,3	29,5	0,705	59,6





**Slika 37.** Masa adsorbiranog ukupnog arsena iz podzemne vode grada Osijeka na adsorbense (a) *Alg-FeCl<sub>3</sub>*, (b) *Alg-Fe(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>*, (c) *CMC-FeCl<sub>3</sub>* i (d) *CMC-Fe(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>* ovisno o temperaturi i pH-vrijednosti vode.

( $m(ads) = 0,10 \text{ g}$ ;  $t = 180 \text{ min}$ ;  $rpm = 120/min$ )



**Slika 38.** Udjeli uklonjenog ukupnog arsena iz podzemne vode grada Osijeka adsorpcijom na adsorbense (a) *Alg-FeCl<sub>3</sub>*, (b) *Alg-Fe(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>*, (c) *CMC-FeCl<sub>3</sub>* i (d) *CMC-Fe(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>* ovisno temperaturi i pH vrijednosti vode.  
( $m(ads) = 0,10 \text{ g}$ ;  $t = 180 \text{ min}$ ;  $rpm = 120/min$ )

#### 4.4.2. Utjecaj pH-vrijednosti na učinak adsorpcije As(uk) na funkcionalizirane zeolite

pH-vrijednost vode jedan je od najvažnijih čimbenika procesa adsorpcije arsena. Stoga je ispitan utjecaj pH-vrijednosti aerirane podzemne vode u području od 4,0 – 9,0 na adsorpciju As(uk) na funkcionalizirane frakcije zeolita u korelaciji sa temperaturom vode. Dobiveni rezultati prikazani su u **tablicama 43 – 50**, te prikazani na **slikama 39 - 42**. Početne vrijednosti ukupnog arsena u aeriranoj podzemnoj vodi bile su u rasponu od 198,4 do 203,9  $\mu\text{g L}^{-1}$ . Adsorpcijski eksperimenti provedeni su prema postupku opisanom u poglavlju 3.2.5.

**Tablica 43.** Adsorpcija ukupnog arsena iz podzemne vode grada Osijeka na adsorbens VB-I ovisno o pH-vrijednosti vode i temperaturi adsorpcije. Eksperimentalni uvjeti:  $m(\text{ads}) = 0,1 \text{ g}$ ,  $V(\text{uz}) = 100 \text{ mL}$ ,  $\text{rpm} = 120/\text{min}$ ,  $t = 180 \text{ min}$ ,  $\gamma_0(\text{As}) = 198,4 \mu\text{g L}^{-1}$ .

$\gamma_0(\text{As}) = 198,4 \mu\text{g L}^{-1}$					
Temperatura	pH	$\gamma_e(\text{As})$	uklonjeno As(uk)	$\gamma_e / \gamma_0$	$q_e$
°C		$\mu\text{g L}^{-1}$	%		$\mu\text{g g}^{-1}$
25	4,0	125,5	36,7	0,633	72,9
	5,0	120,1	39,5	0,605	78,3
	6,0	128,9	35,0	0,650	69,5
	7,0	135,1	31,9	0,681	63,3
	8,0	143,5	27,7	0,723	54,9
	9,0	151,7	23,5	0,765	46,7
35	4,0	122,1	38,5	0,615	76,3
	5,0	114,4	42,3	0,577	84,1
	6,0	121,3	38,6	0,614	77,1
	7,0	129,3	34,8	0,652	69,1
	8,0	137,5	30,7	0,693	60,9
	9,0	142,7	28,1	0,719	55,7
45	4,0	110,9	44,1	0,559	87,5
	5,0	102,5	48,3	0,517	95,9
	6,0	118,1	40,5	0,595	80,3
	7,0	123,7	37,7	0,623	74,7
	8,0	131,9	33,5	0,665	66,5
	9,0	137,4	30,8	0,693	61,0

**Tablica 44.** Adsorpcija ukupnog arsena iz podzemne vode grada Osijeka na adsorbens VB-II ovisno o pH-vrijednosti vode i temperaturi adsorpcije. Eksperimentalni uvjeti:  $m(\text{ads}) = 0,1 \text{ g}$ ,  $V(\text{uz}) = 100 \text{ mL}$ ,  $\text{rpm} = 120/\text{min}$ ,  $t = 180 \text{ min}$ ,  $\gamma_0(\text{As}) = 199,4 \mu\text{g L}^{-1}$ .

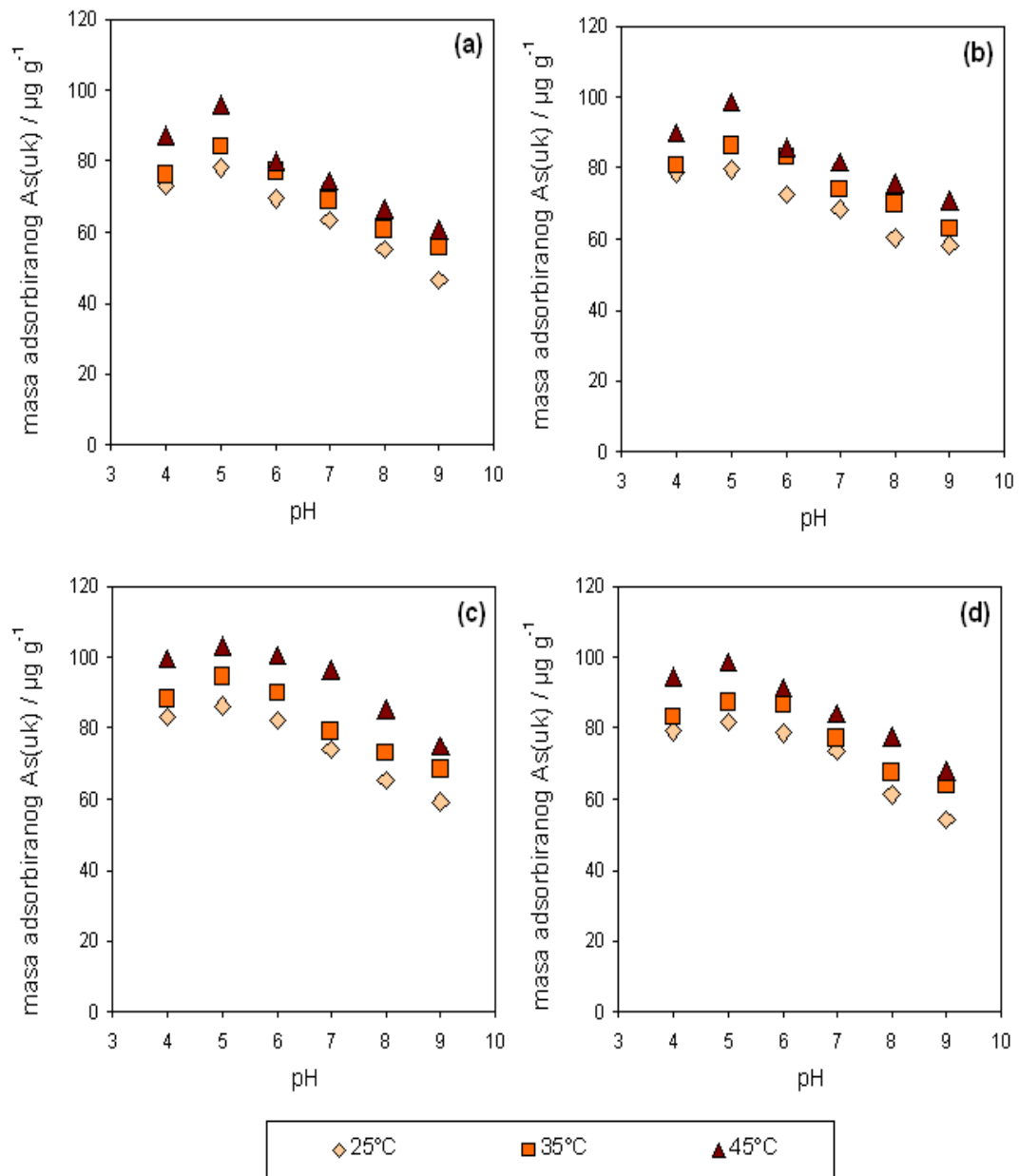
$\gamma_0(\text{As}) = 199,4 \mu\text{g L}^{-1}$					
Temperatura	pH	$\gamma_e(\text{As})$	uklonjeno As(uk)	$\gamma_e / \gamma_0$	$q_e$
°C		$\mu\text{g L}^{-1}$	%		$\mu\text{g g}^{-1}$
<b>25</b>	4,0	120,9	39,4	0,606	78,5
	5,0	119,8	39,9	0,601	79,6
	6,0	126,7	36,5	0,635	72,7
	7,0	130,8	34,4	0,656	68,6
	8,0	139,2	30,2	0,698	60,2
	9,0	141,2	29,2	0,708	58,2
<b>35</b>	4,0	118,9	40,4	0,596	80,5
	5,0	113,2	43,2	0,568	86,2
	6,0	116,4	41,6	0,584	83,0
	7,0	125,6	37,0	0,630	73,8
	8,0	129,5	35,1	0,649	69,9
	9,0	136,6	31,5	0,685	62,8
<b>45</b>	4,0	109,3	45,2	0,548	90,1
	5,0	100,8	49,5	0,506	98,6
	6,0	113,8	42,9	0,571	85,6
	7,0	117,5	41,1	0,589	81,9
	8,0	123,8	37,9	0,621	75,6
	9,0	128,3	35,7	0,643	71,1

**Tablica 45.** Adsorpcija ukupnog arsena iz podzemne vode grada Osijeka na adsorbens VB-III ovisno o pH-vrijednosti vode i temperaturi adsorpcije. Eksperimentalni uvjeti:  $m(\text{ads}) = 0,1 \text{ g}$ ,  $V(\text{uz}) = 100 \text{ mL}$ ,  $\text{rpm} = 120/\text{min}$ ,  $t = 180 \text{ min}$ ,  $\gamma_0(\text{As}) = 203,9 \mu\text{g L}^{-1}$ .

$\gamma_0(\text{As}) = 203,9 \mu\text{g L}^{-1}$					
Temperatura	pH	$\gamma_e(\text{As})$	uklonjeno As(uk)	$\gamma_e / \gamma_0$	$q_e$
°C		$\mu\text{g L}^{-1}$	%		$\mu\text{g g}^{-1}$
<b>25</b>	4,0	120,8	40,8	0,592	83,1
	5,0	117,8	42,2	0,578	86,1
	6,0	121,6	40,4	0,596	82,3
	7,0	129,9	36,3	0,637	74,0
	8,0	138,4	32,1	0,679	65,5
	9,0	144,8	28,9	0,710	59,1
<b>35</b>	4,0	115,7	43,3	0,567	88,2
	5,0	109,3	46,4	0,536	94,6
	6,0	113,8	44,2	0,558	90,1
	7,0	124,8	38,8	0,612	79,1
	8,0	130,7	35,9	0,641	73,2
	9,0	135,4	33,6	0,664	68,5
<b>45</b>	4,0	104,3	48,9	0,512	99,6
	5,0	100,7	50,6	0,494	103,2
	6,0	103,2	49,4	0,506	100,7
	7,0	107,5	47,3	0,527	96,4
	8,0	118,8	41,7	0,583	85,1
	9,0	128,7	36,9	0,631	75,2

**Tablica 46.** Adsorpcija ukupnog arsena iz podzemne vode grada Osijeka na adsorbens VB-IV ovisno o temperaturi i pH-vrijednosti podzemne vode. Eksperimentalni uvjeti:  $m(\text{ads}) = 0,1 \text{ g}$ ,  $V(\text{uz}) = 100 \text{ mL}$ ,  $t = 180 \text{ min}$ ,  $\text{rpm} = 120/\text{min}$ ,  $\gamma_0(\text{As}) = 197,8 \mu\text{g L}^{-1}$ .

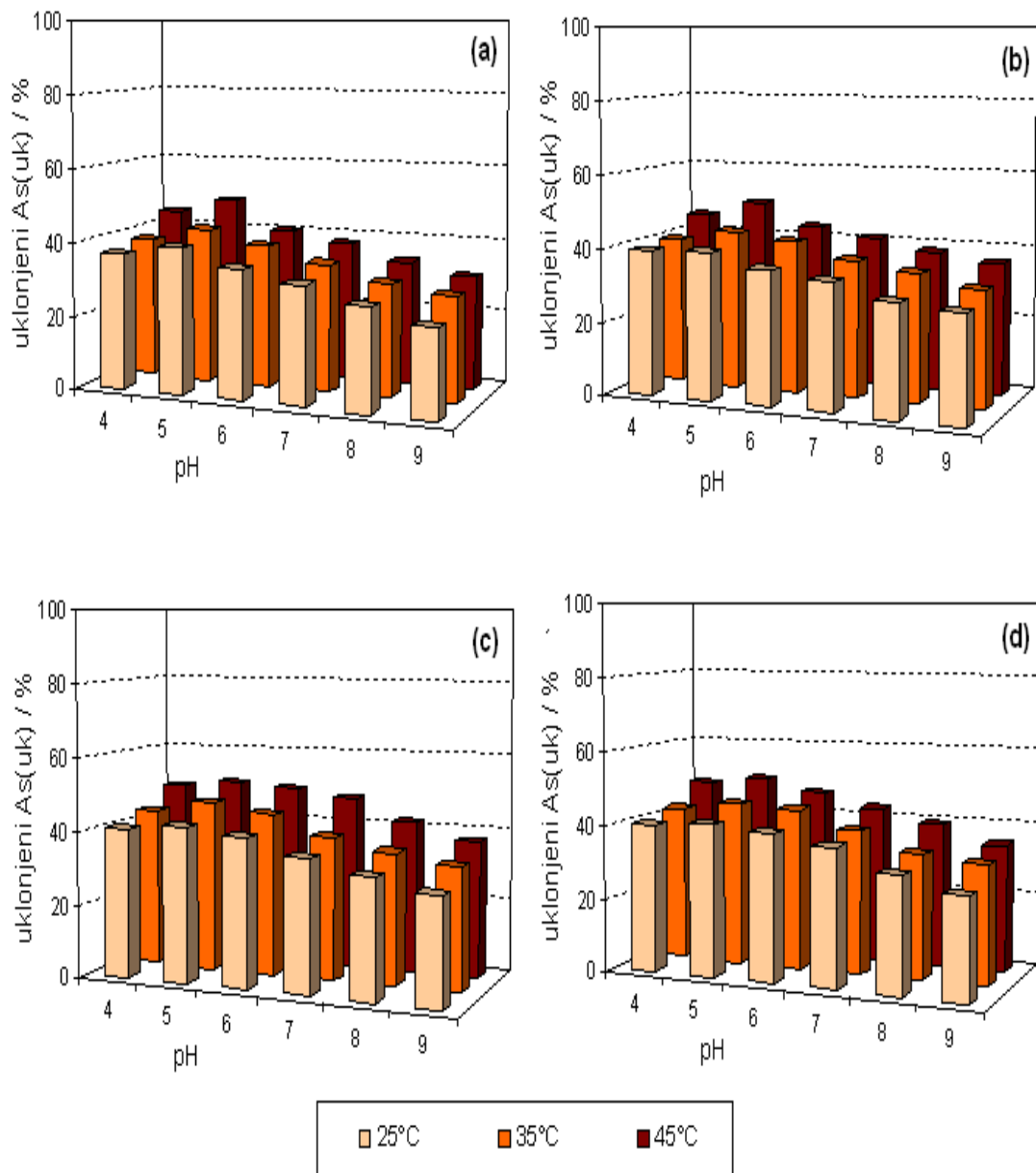
$\gamma_0(\text{As}) = 197,8 \mu\text{g L}^{-1}$					
Temperatura	pH	$\gamma_e(\text{As})$	uklonjeno As(uk)	$\gamma_e / \gamma_0$	$q_e$
°C		$\mu\text{g L}^{-1}$	%		$\mu\text{g g}^{-1}$
25	4,0	118,5	40,1	0,599	79,3
	5,0	116,2	41,3	0,587	81,6
	6,0	119,2	39,7	0,603	78,6
	7,0	124,4	37,1	0,629	73,4
	8,0	136,5	30,9	0,690	61,3
	9,0	143,5	27,5	0,725	54,3
35	4,0	114,5	42,1	0,579	83,3
	5,0	110,4	44,2	0,558	87,4
	6,0	111,2	43,8	0,562	86,6
	7,0	120,5	39,1	0,609	77,3
	8,0	130,5	34,0	0,660	67,3
	9,0	134,2	32,2	0,678	63,6
45	4,0	103,2	47,8	0,522	94,6
	5,0	99,3	49,8	0,502	98,5
	6,0	106,3	46,3	0,537	91,5
	7,0	113,4	42,7	0,573	84,4
	8,0	120,1	39,3	0,607	77,7
	9,0	129,7	34,4	0,656	68,1



**Slika 39.** Masa adsorbiranog ukupnog arsena iz podzemne vode grada Osijeka na adsorbense

(a) VB-I, (b) VB-II, (c) VB-III i (d) VB-IV ovisno o temperaturi i pH-vrijednosti vode.

( $m(ads) = 0,10 \text{ g}$ ;  $t = 180 \text{ min}$ ;  $rpm = 120/min$ )



**Slika 40.** Udjeli uklonjenog ukupnog arsena iz podzemne vode grada Osijeka adsorpcijom na adsorbense (a) VB-I, (b) VB-II, (c) VB-III i (d) VB-IV ovisno temperaturi i pH-vrijednosti vode.

( $m(ads) = 0,10\text{ g}$ ;  $t = 180\text{ min}$ ;  $rpm = 120/min$ )



**Tablica 47.** Adsorpcija ukupnog arsena iz podzemne vode grada Osijeka na adsorbens *DJ-I* ovisno o pH-vrijednosti vode i temperaturi adsorpcije. Eksperimentalni uvjeti:  $m(\text{ads}) = 0,1 \text{ g}$ ,  $V(\text{uz}) = 100 \text{ mL}$ ,  $\text{rpm} = 120/\text{min}$ ,  $t = 180 \text{ min}$ ,  $\gamma_0(\text{As}) = 197,3 \mu\text{g L}^{-1}$ .

$\gamma_0(\text{As}) = 197,3 \mu\text{g L}^{-1}$					
Temperatura	pH	$\gamma_e(\text{As})$	uklonjeno As(uk)	$\gamma_e / \gamma_0$	$q_e$
°C		$\mu\text{g L}^{-1}$	%		$\mu\text{g g}^{-1}$
<b>25</b>	4,0	133,8	32,2	0,678	63,5
	5,0	132,4	32,9	0,671	64,6
	6,0	135,7	31,2	0,688	61,6
	7,0	149,2	24,4	0,756	48,1
	8,0	153,2	22,4	0,776	44,1
	9,0	154,1	21,9	0,781	43,2
<b>35</b>	4,0	124,3	36,9	0,630	73,0
	5,0	122,1	38,1	0,619	75,2
	6,0	129,9	34,2	0,658	67,4
	7,0	139,9	29,1	0,709	57,4
	8,0	142,4	27,8	0,722	54,9
	9,0	147,8	25,1	0,749	49,5
<b>45</b>	4,0	120,9	38,7	0,613	76,4
	5,0	120,4	38,9	0,610	76,9
	6,0	122,1	38,1	0,619	75,2
	7,0	126,1	36,1	0,639	71,2
	8,0	132,9	32,6	0,674	64,4
	9,0	135,7	31,2	0,688	61,6

**Tablica 48.** Adsorpcija ukupnog arsena iz podzemne vode grada Osijeka na adsorbens *DJ-II* ovisno o pH-vrijednosti vode i temperaturi adsorpcije. Eksperimentalni uvjeti:  $m(\text{ads}) = 0,1 \text{ g}$ ,  $V(\text{uz}) = 100 \text{ mL}$ ,  $\text{rpm} = 120/\text{min}$ ,  $t = 180 \text{ min}$ ,  $\gamma_0(\text{As}) = 197,3 \mu\text{g L}^{-1}$ .

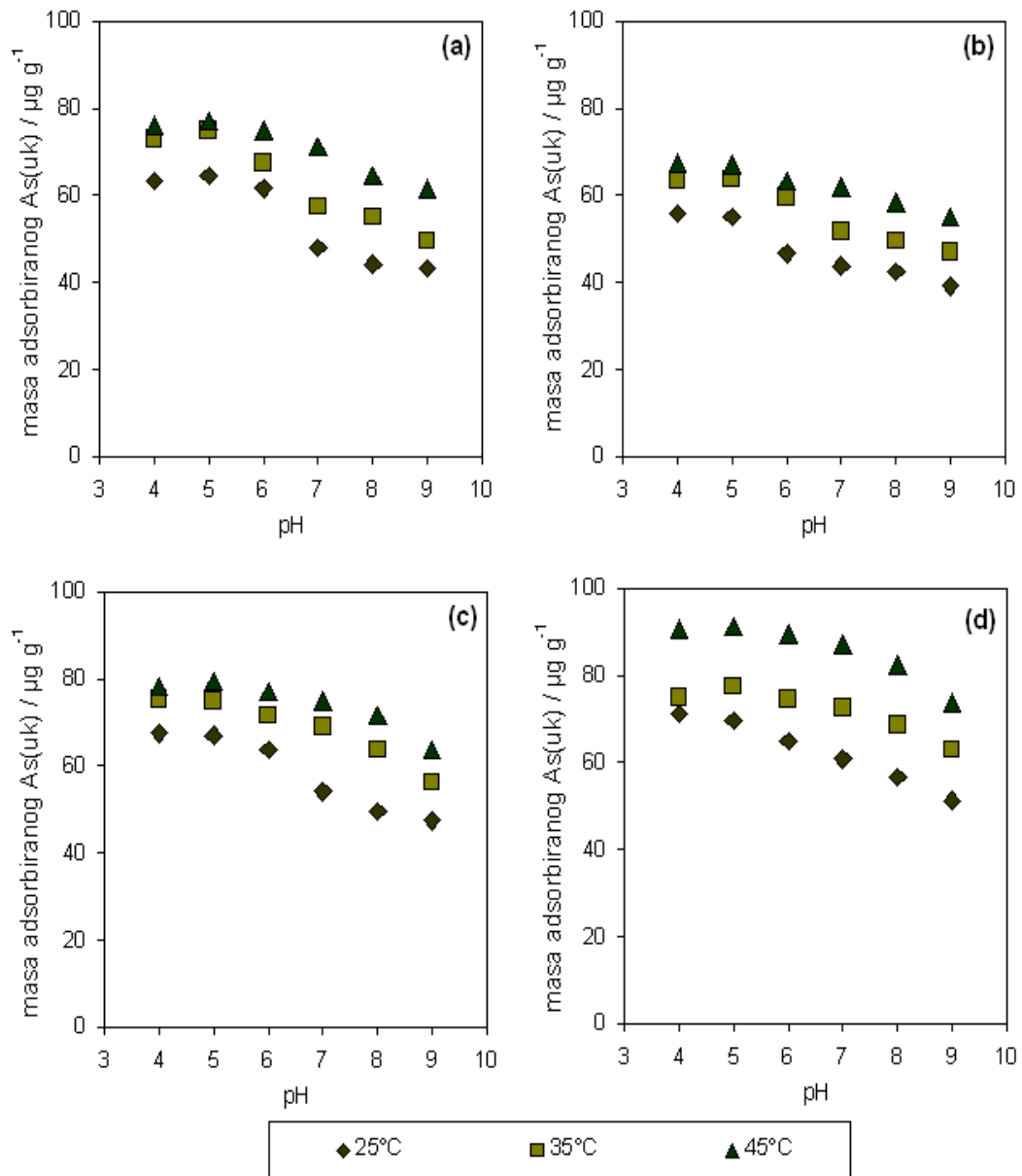
$\gamma_0(\text{As}) = 197,3 \mu\text{g L}^{-1}$					
Temperatura	pH	$\gamma_e(\text{As})$	uklonjeno As(uk)	$\gamma_e / \gamma_0$	$q_e$
°C		$\mu\text{g L}^{-1}$	%		$\mu\text{g g}^{-1}$
<b>25</b>	4,0	141,4	28,3	0,717	55,9
	5,0	142,1	27,9	0,720	55,2
	6,0	150,8	23,6	0,764	46,5
	7,0	153,4	22,3	0,777	43,9
	8,0	155,0	21,4	0,786	42,3
	9,0	158,2	19,8	0,802	39,1
<b>35</b>	4,0	134,0	32,1	0,679	63,3
	5,0	133,4	32,4	0,676	63,9
	6,0	137,9	30,1	0,699	59,4
	7,0	145,7	26,2	0,738	51,6
	8,0	147,7	25,1	0,749	49,6
	9,0	150,2	23,9	0,761	47,1
<b>45</b>	4,0	129,9	34,2	0,658	67,4
	5,0	130,1	34,1	0,659	67,2
	6,0	133,8	32,2	0,678	63,5
	7,0	135,2	31,5	0,685	62,1
	8,0	139,1	29,5	0,705	58,2
	9,0	142,1	27,9	0,720	55,2

**Tablica 49.** Adsorpcija ukupnog arsena iz podzemne vode grada Osijeka na adsorbens *DJ-III* ovisno o pH-vrijednosti vode i temperaturi adsorpcije. Eksperimentalni uvjeti:  $m(\text{ads}) = 0,1 \text{ g}$ ,  $V(\text{uz}) = 100 \text{ mL}$ ,  $\text{rpm} = 120/\text{min}$ ,  $t = 180 \text{ min}$ ,  $\gamma_0(\text{As}) = 197,3 \mu\text{g L}^{-1}$ .

$\gamma_0(\text{As}) = 197,3 \mu\text{g L}^{-1}$					
Temperatura	pH	$\gamma_e(\text{As})$	uklonjeno As(uk)	$\gamma_e / \gamma_0$	$q_e$
°C		$\mu\text{g L}^{-1}$	%		$\mu\text{g g}^{-1}$
<b>25</b>	4,0	129,7	34,3	0,657	67,6
	5,0	130,1	34,1	0,659	67,2
	6,0	133,4	32,4	0,676	63,9
	7,0	143,2	27,1	0,726	54,1
	8,0	147,8	25,1	0,749	49,5
	9,0	150,0	23,9	0,760	47,3
<b>35</b>	4,0	121,7	38,3	0,617	75,6
	5,0	122,1	38,1	0,619	75,2
	6,0	125,6	36,3	0,637	71,7
	7,0	128,1	35,1	0,649	69,2
	8,0	133,4	32,4	0,676	63,9
	9,0	140,9	28,6	0,714	56,4
<b>45</b>	4,0	118,8	39,8	0,602	78,5
	5,0	117,8	40,3	0,597	79,5
	6,0	120,1	39,1	0,609	77,2
	7,0	122,4	37,9	0,620	74,9
	8,0	125,7	36,3	0,637	71,6
	9,0	133,5	32,3	0,677	63,8

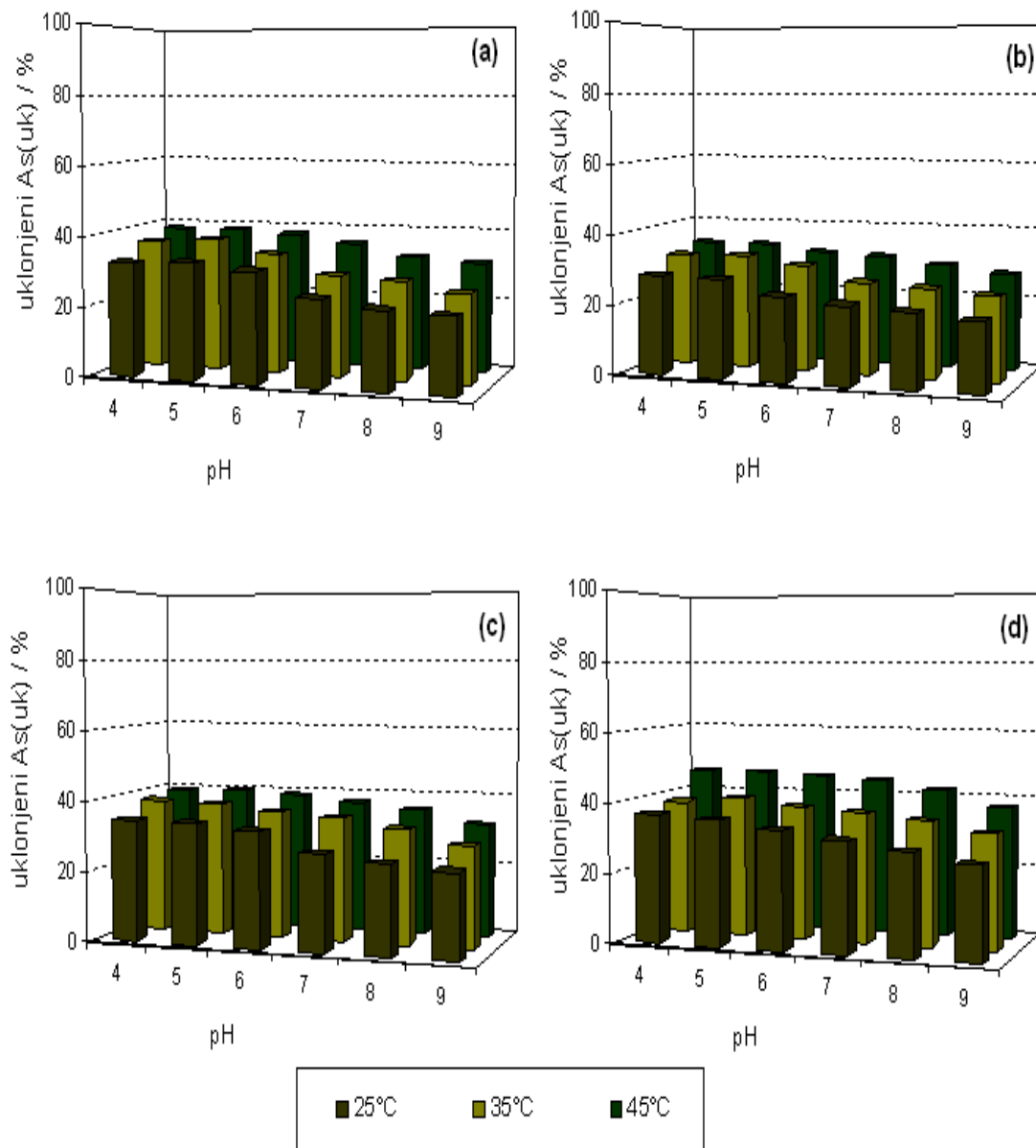
**Tablica 50.** Adsorpcija ukupnog arsena iz podzemne vode grada Osijeka na adsorbens *DJ-IV* ovisno o pH-vrijednosti vode i temperaturi adsorpcije. Eksperimentalni uvjeti:  $m(\text{ads}) = 0,1 \text{ g}$ ,  $V(\text{uz}) = 100 \text{ mL}$ ,  $\text{rpm} = 120/\text{min}$ ,  $t = 180 \text{ min}$ ,  $\gamma_0(\text{As}) = 189,7 \mu\text{g L}^{-1}$ .

$\gamma_0(\text{As}) = 189,7 \mu\text{g L}^{-1}$					
Temperatura	pH	$\gamma_e(\text{As})$	uklonjeno As(uk)	$\gamma_e / \gamma_0$	$q_e$
°C		$\mu\text{g L}^{-1}$	%		$\mu\text{g g}^{-1}$
<b>25</b>	4,0	123,4	36,6	0,634	71,2
	5,0	125,1	35,7	0,643	69,5
	6,0	129,8	33,3	0,667	64,8
	7,0	133,7	31,3	0,687	60,9
	8,0	137,9	29,1	0,709	56,7
	9,0	143,5	26,3	0,737	51,1
<b>35</b>	4,0	119,7	38,5	0,615	74,9
	5,0	117,1	39,8	0,602	77,5
	6,0	120,1	38,3	0,617	74,5
	7,0	122,2	37,2	0,628	72,4
	8,0	125,7	35,4	0,646	68,9
	9,0	131,7	32,3	0,677	62,9
<b>45</b>	4,0	103,7	46,7	0,533	90,9
	5,0	103,5	46,8	0,532	91,1
	6,0	105,1	45,9	0,540	89,5
	7,0	107,4	44,8	0,552	87,2
	8,0	122,3	42,3	0,577	82,3
	9,0	120,7	37,9	0,620	73,9



**Slika 41.** Masa adsorbiranog ukupnog arsena iz podzemne vode grada Osijeka na adsorbensima (a) *DJ-I*, (b) *DJ-II*, (c) *DJ-III* i (d) *DJ-IV* ovisno o temperaturi i pH-vrijednosti vode.

( $m(ads) = 0,10 \text{ g}$ ;  $t = 180 \text{ min}$ ;  $rpm = 120/min$ )



**Slika 42.** Udjeli uklonjenog ukupnog arsena iz podzemne vode grada Osijeka adsorpcijom na adsorbense (a) *DJ-I*, (b) *DJ-II*, (c) *DJ-III* i (d) *DJ-IV* ovisno temperaturi i pH-vrijednosti vode.

( $m(ads) = 0,10\text{ g}$ ;  $t = 180\text{ min}$ ;  $rpm = 120/min$ )

#### 4.4.3. Utjecaj pH-vrijednosti na učinak adsorpcije As(uk) na funkcionalizirane aktivne ugljene

Utjecaj pH-vrijednosti aerirane podzemne vode na učinak adsorpcije As(uk) na izvorne i funkcionalizirane oblike aktivnih ugljena (*Hydralfyn 30 N* i *Silcarbon K 835*) ispitan je u korelaciji sa temperaturom vode. Dobiveni rezultati prikazani su u **tablicama 51 – 56**, te na **slikama 43 i 44**. Početne koncentracije ukupnog arsena bile su između 215,7 i 217,6  $\mu\text{g L}^{-1}$ . Adsorpcijski eksperimenti provedeni su prema postupku opisanom u poglavlju 3.2.5.

**Tablica 51.** Adsorpcija ukupnog arsena iz podzemne vode grada Osijeka na adsorbens *AUH* ovisno o pH-vrijednosti vode i temperaturi adsorpcije. Eksperimentalni uvjeti:  $m(\text{ads}) = 0,1 \text{ g}$ ,  $V(\text{uz}) = 100 \text{ mL}$ ,  $\text{rpm} = 120/\text{min}$ ,  $t = 180 \text{ min}$ ,  $\gamma_0(\text{As}) = 217,3 \mu\text{g L}^{-1}$ .

$\gamma_0(\text{As}) = 217,3 \mu\text{g L}^{-1}$					
Temperatura	pH	$\gamma_e(\text{As})$	uklonjeno As(uk)	$\gamma_e / \gamma_0$	$q_e$
°C		$\mu\text{g L}^{-1}$	%		$\mu\text{g g}^{-1}$
25	4,0	144,7	33,4	0,665	72,6
	5,0	142,6	34,4	0,656	74,7
	6,0	151,4	30,3	0,697	65,9
	7,0	164,9	24,1	0,759	52,4
	8,0	167,3	23,0	0,770	50,0
	9,0	171,4	21,1	0,789	45,9
35	4,0	138,9	36,1	0,639	78,4
	5,0	135,7	37,6	0,624	81,6
	6,0	140,2	35,5	0,645	77,1
	7,0	143,2	34,1	0,659	74,1
	8,0	151,9	30,1	0,699	65,4
	9,0	160,1	26,3	0,737	57,2
45	4,0	125,1	42,4	0,576	92,2
	5,0	124,2	42,8	0,572	93,1
	6,0	131,7	39,4	0,606	85,6
	7,0	135,7	37,6	0,624	81,6
	8,0	142,4	34,5	0,655	74,9
	9,0	149,4	31,3	0,688	67,9

**Tablica 52.** Adsorpcija ukupnog arsena iz podzemne vode grada Osijeka na adsorbens *AUHm* ovisno o pH-vrijednosti vode i temperaturi adsorpcije. Eksperimentalni uvjeti:  $m(\text{ads}) = 0,1 \text{ g}$ ,  $V(\text{uz}) = 100 \text{ mL}$ ,  $\text{rpm} = 120/\text{min}$ ,  $t = 180 \text{ min}$ ,  $\gamma_0(\text{As}) = 217,6 \mu\text{g L}^{-1}$ .

$\gamma_0(\text{As}) = 217,6 \mu\text{g L}^{-1}$					
Temperatura	pH	$\gamma_e(\text{As})$	uklonjeno As(uk)	$\gamma_e / \gamma_0$	$q_e$
°C		$\mu\text{g L}^{-1}$	%		$\mu\text{g g}^{-1}$
<b>25</b>	4,0	126,9	41,7	0,583	81,2
	5,0	122,9	43,5	0,565	94,7
	6,0	125,3	42,4	0,576	92,3
	7,0	130,5	40,0	0,600	87,1
	8,0	138,9	36,2	0,638	78,7
	9,0	145,7	33,0	0,670	71,6
<b>35</b>	4,0	124,9	42,6	0,574	92,7
	5,0	120,2	44,7	0,552	97,4
	6,0	119,3	45,2	0,548	98,3
	7,0	126,8	41,7	0,583	90,8
	8,0	132,8	38,9	0,610	84,8
	9,0	142,6	34,5	0,655	75,0
<b>45</b>	4,0	121,8	44,0	0,560	95,8
	5,0	115,9	46,7	0,533	101,7
	6,0	118,1	45,7	0,543	99,5
	7,0	122,3	43,8	0,562	95,3
	8,0	128,9	40,9	0,590	88,7
	9,0	133,8	38,5	0,615	83,8

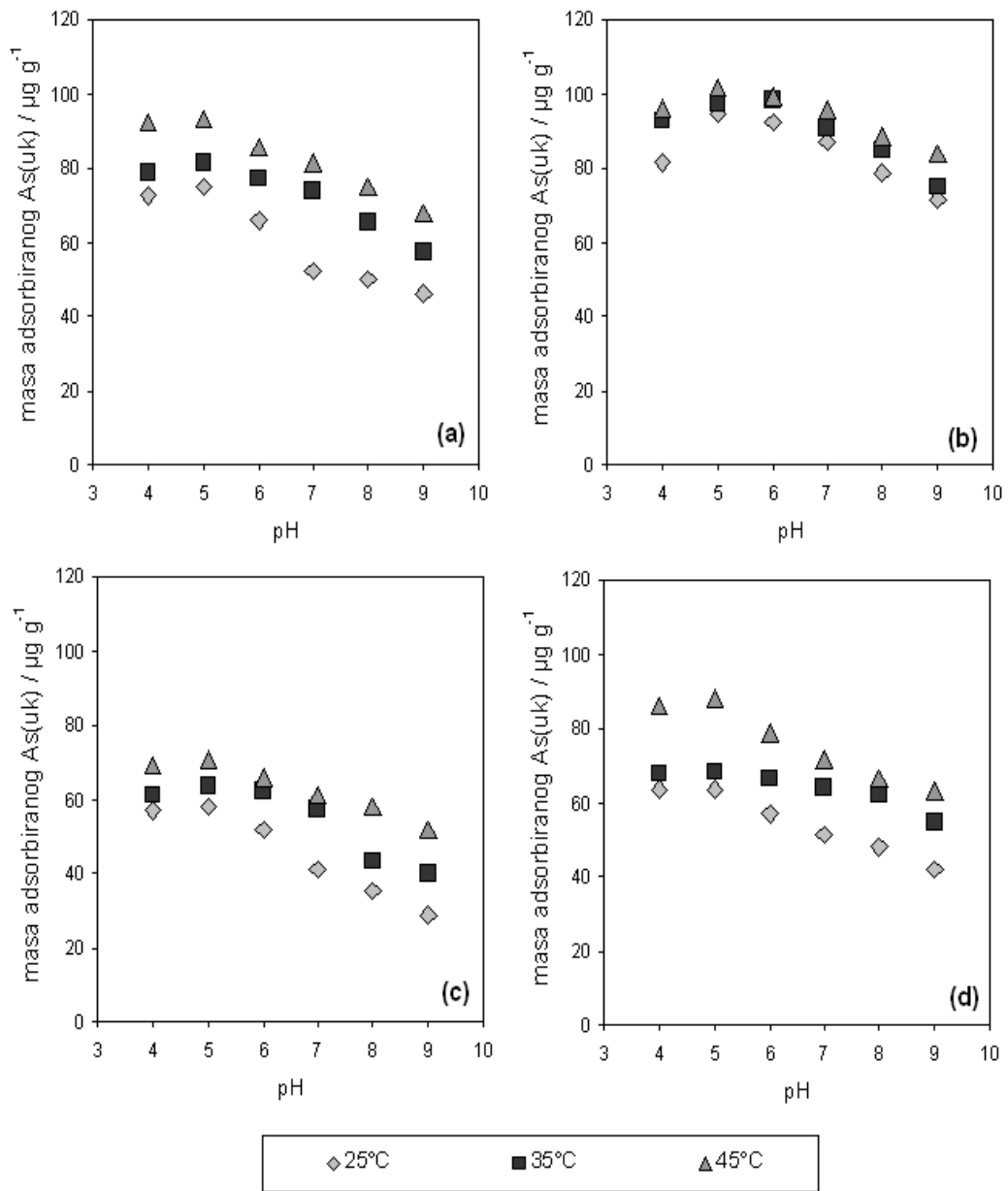


**Tablica 53.** Adsorpcija ukupnog arsena iz podzemne vode grada Osijeka na adsorbens AUS ovisno o pH-vrijednosti vode i temperaturi adsorpcije. Eksperimentalni uvjeti:  $m(\text{ads}) = 0,1 \text{ g}$ ,  $V(\text{uz}) = 100 \text{ mL}$ ,  $\text{rpm} = 120/\text{min}$ ,  $t = 180 \text{ min}$ ,  $\gamma_0(\text{As}) = 215,7 \mu\text{g L}^{-1}$ .

$\gamma_0(\text{As}) = 215,7 \mu\text{g L}^{-1}$					
Temperatura	pH	$\gamma_e(\text{As})$	uklonjeno As(uk)	$\gamma_e / \gamma_0$	$q_e$
°C		$\mu\text{g L}^{-1}$	%		$\mu\text{g g}^{-1}$
<b>25</b>	4,0	158,9	26,3	0,737	56,8
	5,0	157,9	26,8	0,732	57,8
	6,0	164,1	23,9	0,760	51,6
	7,0	174,9	18,9	0,811	40,8
	8,0	180,6	16,3	0,837	35,1
	9,0	187,2	13,2	0,868	28,5
<b>35</b>	4,0	154,3	28,5	0,715	61,4
	5,0	152,3	29,4	0,706	63,4
	6,0	153,8	28,7	0,713	61,9
	7,0	158,5	26,5	0,735	57,2
	8,0	172,3	20,1	0,799	43,4
	9,0	175,9	18,5	0,815	39,8
<b>45</b>	4,0	146,6	32,0	0,679	69,1
	5,0	145,3	32,6	0,674	70,4
	6,0	149,9	30,5	0,695	65,8
	7,0	154,6	28,3	0,717	61,1
	8,0	157,9	26,8	0,732	57,8
	9,0	164,1	23,9	0,761	51,6

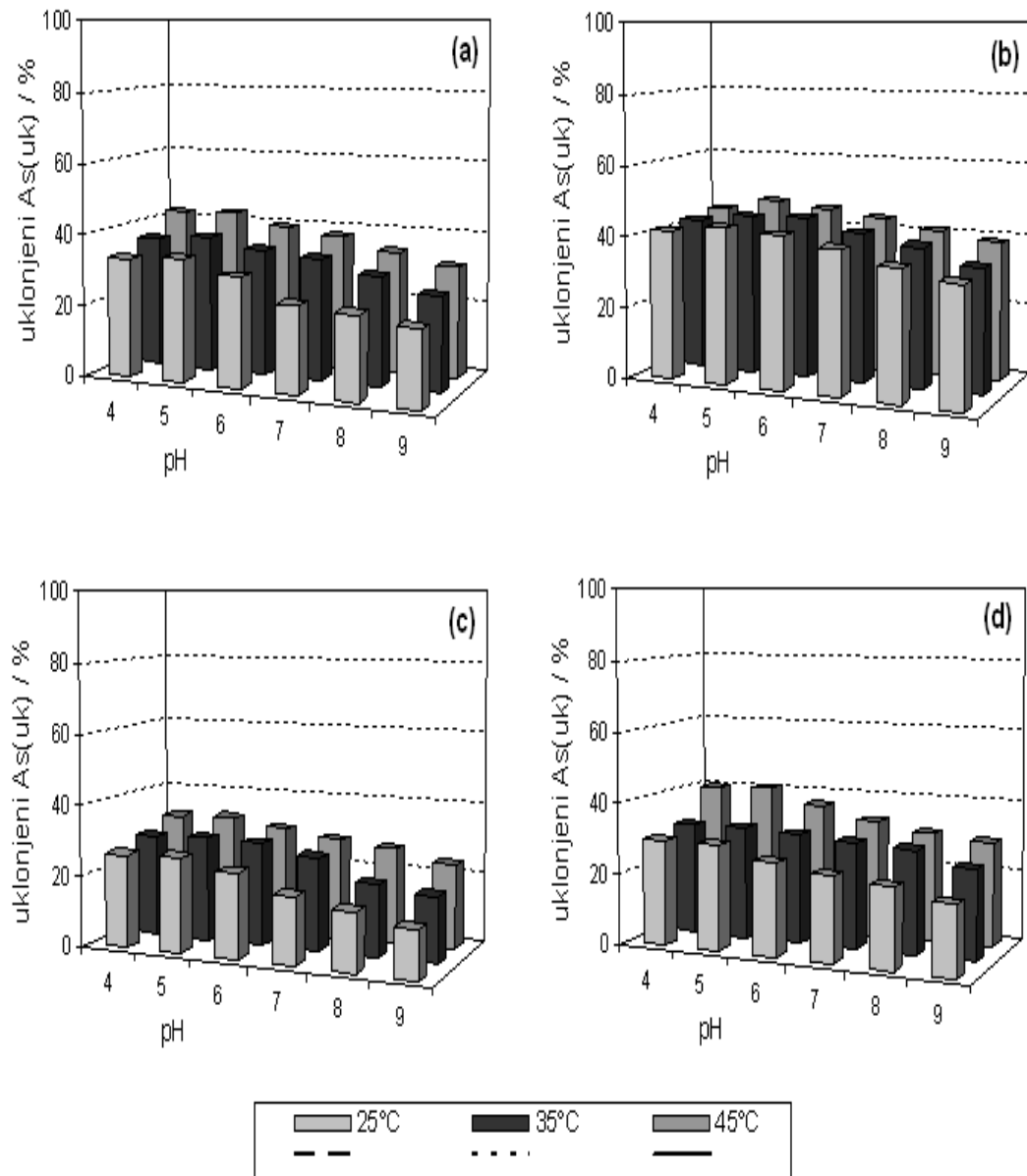
**Tablica 54.** Adsorpcija ukupnog arsena iz podzemne vode grada Osijeka na adsorbens *AUSm* ovisno o pH-vrijednosti vode i temperaturi adsorpcije. Eksperimentalni uvjeti:  $m(\text{ads}) = 0,1 \text{ g}$ ,  $V(\text{uz}) = 100 \text{ mL}$ ,  $\text{rpm} = 120/\text{min}$ ,  $t = 180 \text{ min}$ ,  $\gamma_0(\text{As}) = 215,7 \mu\text{g L}^{-1}$ .

$\gamma_0(\text{As}) = 215,7 \mu\text{g L}^{-1}$					
Temperatura	pH	$\gamma_e(\text{As})$	uklonjeno As(uk)	$\gamma_e / \gamma_0$	$q_e$
°C		$\mu\text{g L}^{-1}$	%		$\mu\text{g g}^{-1}$
<b>25</b>	4,0	152,1	29,5	0,705	63,6
	5,0	152,3	29,4	0,706	63,4
	6,0	158,9	26,3	0,737	56,8
	7,0	164,4	23,8	0,762	51,3
	8,0	167,8	22,2	0,778	47,9
	9,0	173,8	19,4	0,806	41,9
<b>35</b>	4,0	147,9	31,4	0,686	67,8
	5,0	147,5	31,6	0,684	68,2
	6,0	149,4	30,7	0,693	66,3
	7,0	151,6	29,7	0,703	64,1
	8,0	153,8	28,7	0,713	61,9
	9,0	161,2	25,3	0,747	54,5
<b>45</b>	4,0	129,4	40,0	0,600	86,3
	5,0	127,6	40,8	0,592	88,1
	6,0	137,3	36,4	0,637	78,4
	7,0	144,1	33,2	0,668	71,6
	8,0	149,2	30,8	0,692	66,5
	9,0	152,8	29,2	0,708	62,9



**Slika 43.** Masa adsorbiranog ukupnog arsena iz podzemne vode grada Osijeka na adsorbense (a) AUH, (b) AUHm, (c) AUS i (d) AUSm ovisno o temperaturi i pH-vrijednosti vode.

( $m(ads) = 0,10 \text{ g}$ ;  $t = 180 \text{ min}$ ;  $rpm = 120/min$ )



**Slika 44.** Udjeli uklonjenog ukupnog arsena iz podzemne vode grada Osijeka adsorpcijom na adsorbense (a) *AUH*, (b) *AUHm*, (c) *AUS* i (d) *AUSm* ovisno temperaturi i pH-vrijednosti vode.

( $m(ads) = 0,10 \text{ g}$ ;  $t = 180 \text{ min}$ ;  $rpm = 120/min$ )

#### 4.5. UDJELI ŽELJEZA(III) NA FUNKCIONALIZIRANIM ADSORBENSIMA

Adsorbensi korišteni u eksperimentalnom dijelu ovog rada dobiveni su obradom izvornih materijala, odnosno njihovim funkcionaliziranim modifikacijama koje su opisane u poglavlju 3.2.4. Modifikacije adsorbensa načinjene su u cilju zasićenja površine adsorbensa trovalentnim željezom. Nakon modifikacije adsorbensa, gravimetrijskom metodom opisanom u poglavlju 3.2.6. određena je količina kompleksiranog trovalentnog željeza, a dobiveni podaci za korištene adsorbense i njihove funkcionalizirane modifikacije prikazani su u **tablici 55**.

**Tablica 55.** Udio trovalentnog željeza (%) u ukupnoj masi pojedinog ispitivanog adsorbensa.

Adsorbens	udio Fe(III)
	%
<i>Alg-FeCl<sub>3</sub></i>	11,65
<i>Alg-Fe(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub></i>	14,37
<i>CMC-FeCl<sub>3</sub></i>	10,63
<i>CMC-Fe(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub></i>	11,12
<i>VB-I</i>	1,08
<i>VB-II</i>	1,13
<i>VB-III</i>	1,86
<i>VB-IV</i>	1,50
<i>DJ-I</i>	0,43
<i>DJ-II</i>	0,37
<i>DJ-III</i>	0,65
<i>DJ-IV</i>	0,95
<i>AUH</i>	0,68
<i>AUHm</i>	0,90
<i>AUS</i>	0,00
<i>AUSm</i>	0,88

## **5. RASPRAVA**

Problematika arsena u podzemnim vodama istočne Hrvatske značajno je aktualizirana istraživanjima koja su provedena posljednjih desetak godina. Rezultati navedenih istraživanja ukazuju da oko 200 000 ljudi na području istočne Hrvatske dnevno konzumira vodu za piće sa koncentracijama arsena iznad  $10 \mu\text{g L}^{-1}$ , što je Pravilnikom o zdravstvenoj ispravnosti vode za piće maksimalno dozvoljena količina arsena<sup>8,9,88,89</sup>. Ujević<sup>90</sup> u svojoj disertaciji utvrđuje da 64% uzorka ispitanih podzemnih voda sa područja istočne Hrvatske, sadrži koncentracije ukupnog arsena iznad  $10 \mu\text{g L}^{-1}$ . Također ističe da su u podzemnim vodama sa vodocrpilišta, koja se nalaze u blizini rijeka Drave i Save, zabilježene koncentracije ukupnog anorganskog arsena između 331 i  $491 \mu\text{g L}^{-1}$ . Čavar i suradnici<sup>89</sup> tijekom ispitivanja 2005. godine utvrđuju da koncentracija arsena u vodi za piće u mjestu Andijaševci iznosi  $610 \mu\text{g L}^{-1}$ . Sustavno ispitivanje podzemne vode grada Osijeka, provedeno tijekom posljednjeg desetljeća na vodocrpilištu „Vinogradi“, ukazuje da je prosječna koncentracije ukupnog arsena  $240 \mu\text{g L}^{-1}$ . Rješavanje ovog problema, kako u Hrvatskoj, tako i svjetskim razmjerima, zahtjeva značajna financijska ulaganja, stoga sve više studija naglašava važnost i prednosti adsorpcije kao metode uklanjanja arsena s obzirom na mogućnost primjene iste na mjestu potrošnje vode za piće<sup>150</sup>.

Cilj ovog rada je bio ispitivanje mogućnosti uklanjanju arsena iz vode adsorpcijom na različite vrste adsorpcijskih materijala. Dvije su vrste biopolimera – natrijev alginat i karboksimetil celuloza, dvije vrste prirodnog zeolita - iz rudnika Vranjska banja i Donje Jesenje, te dvije, komercijalno dostupne vrste aktivnog ugljena – Hydralfyn 30 N i Silcarbon K 835, funkcionalizirane ionima željeza(III), te su njihova adsorpcijska svojstva ispitana kroz dvije faze:

- I) fazu u kojoj je određen adsorpcijski kapacitet funkcionaliziranih adsorbenasa korištenjem modelnih otopina peterovalentnog arsena sa početnim masenim koncentracijama u rasponu od  $50$  do  $400 \mu\text{g L}^{-1}$  i
- II) fazu u kojoj je ispitana mogućnost uklanjanja ukupnog arsena adsorpcijom iz aerirane podzemne vode grada Osijeka. Istraživanjem se, također, utvrdio utjecaj vrste, dimenzije i modifikacije adsorpcijskog materijala, te vremena i temperature reakcije na količinu uklonjenog arsena iz vode.

## 5.1. ADSORPCIJA ARSEN(V) IONA IZ MODELNIH OTOPINA NA FUNKCIONALIZIRANE ADSORBENSE

Pojam *adsorpcija* podrazumijeva nakupljanje određene tvari na graničnoj površini dvije faze. Adsorpcija se često primjenjuje u obradi voda u cilju uklanjanja mirisa, boje ili okusa, te pri uklanjanju štetnih tvari, koje se primjenom klasičnih metoda obrade vode ne mogu ukloniti ili se uklanjaju u smanjenoj mjeri, pri čemu najširu primjenu imaju različite vrste aktivnog ugljena<sup>212</sup>.

Adsorpciju definira nekoliko čimbenika, a među najznačajnijima je početna koncentracija iona u otopini. Stoga je, na početku eksperimentalnog dijela ovog rada, ispitan učinak pojedinog adsorpcijskog materijala modelnim otopinama arsen(V) iona različitih početnih masenih koncentracija ( $\gamma_0(\text{As(V)}) = 50, 100, 150, 200, 300$  i  $400 \mu\text{g L}^{-1}$ ), a koje su odgovarale rasponu koncentracija arsena u vodonosnicima istočne Hrvatske<sup>90</sup>. Korištenim modelim otopinama prije provođenja eksperimenta podešena je pH-vrijednost na  $\text{pH} = 7,4$ , što je prosječna pH-vrijednost aerirane podzemne vode grada Osijeka. Ravnotežne masene koncentracije arsena određene su nakon 180 minuta protresanja adsorbensa u pojedinoj modelnoj otopini na tri različite temperature. Dobiveni i izračunati pokazatelji učinkovitosti vezanja arsena na granule pojedinih funkcionaliziranih adsorbensa prikazane su tablično.

### 5.1.1. Adsorpcija arsen(V) iona iz modelnih otopina na funkcionalizirane biopolimere

Dobiveni rezultati ispitivanja adsorpcije arsen(V) iona iz modelnih otopina na funkcionalizirane biopolimere prikazani su u **tablicama 3 – 6** iz kojig je vidljivo da se najveći postotci uklanjanja arsena(V) postižu pri nižim početnim koncentracijama, kod svih ispitanih funkcionaliziranih biopolimera, količina adsorbiranog As(V) raste s porastom početne masene koncentracije arsena u otopini.

Pri ispitivanju adsorpcije arsena granulama funkcionaliziranog natrijeva alginata (*Alg-FeCl<sub>3</sub>*) na temperaturi od  $25^\circ\text{C}$ , iz otopine  $\gamma_0(\text{As(V)}) = 50 \mu\text{g L}^{-1}$ , uklonjeno je 58,8% arsen(V) iona, odnosno vezano je  $29,4 \mu\text{g g}^{-1}$  arsena(V). Povećanje temperature vode za  $10^\circ\text{C}$ , uzrokovalo je smanjenje učinka adsorpcije na 57%, kao i pad količine adsorbiranog As(V) na  $28,5 \mu\text{g g}^{-1}$ . Na temperaturi od  $45^\circ\text{C}$ , učinak adsorpcije smanjen za dodatnih 5%, te je ukupno



iz otopine uklonjeno 51,6% arsen(V) iona, odnosno vezano je 25,8  $\mu\text{gAs(V) g}^{-1}$  adsorbensa. Povećanje početne koncentracije arsena očekivano je smanjilo konačni postotak adsorbiranog arsena, ali povećalo količinu adsorbiranog As(V) iona po jedinici mase adsorbensa. Pri 45°C i jednakim eksperimentalnim uvjetima, ali uz početnu masenu koncentraciju arsena od 400  $\mu\text{g L}^{-1}$ , uklanjeno je najviše 19,7% arsena(V), odnosno vezano je 78,8  $\mu\text{gAs(V) g}^{-1}$ , dok je na temperaturi od 25°C postignut nešto bolji učinak od 22,9%, odnosno vezano je 91,5  $\mu\text{gAs(V) g}^{-1}$  adsorbensa (**tablica 3**).

Uporaba granula dobivenih obradom sa otopinom  $\text{Fe(NO}_3)_3$ , rezultirala je slabijom adsorpcijom u odnosu na  $\text{Alg-FeCl}_3$  pri svim ispitanim koncentracijama, no adsorbens je pokazao manju promjenu adsorpcijskih svojstava pri temperaturnim promjenama (**tablica 4**). Naime, adsorpcijom arsen(V) iona iz otopine sa 50  $\mu\text{g L}^{-1}$  na temperaturi od 25°C, uklonjeno je 47,6%, odnosno vezano je 23,8  $\mu\text{gAs(V) g}^{-1}$ , dok je povećanje na konačnih 45°C smanjilo učinak za neznatnih 0,6%. Povećanje početne masene koncentracije arsena u otopini, očekivano je smanjilo udjele adsorbiranog arsena, no i dalje se bilježi zanemariva razlika u udjelima uklonjenog arsena, odnosno masi arsena vezanog na adsorbens. Pri početnih 100  $\mu\text{gAs(V) L}^{-1}$  i temperaturi 25°C, uklonjeno je 41,8%, a na 45°C uklonjeno je 47,0% arsen(V) iona. Ispitivanje adsorpcijskih karakteristika  $\text{Alg-Fe(NO}_3)_3$  sa najvećom početnom koncentracijom od 400  $\mu\text{gAs(V) L}^{-1}$ , potvrdilo je uočenu otpornost na temperaturnu promjenu. Naime, iako je došlo do značajnog smanjenja vezanog arsena, dobivene vrijednosti, za sve tri ispitane temperature, bile su ujednačene (25°C ~ 14,9%; 35°C ~ 14,4%; 45°C ~ 14,5%), kao i dobivene vrijednosti vezanog arsena (59,7  $\mu\text{gAs(V) g}^{-1}$ ; 57,4  $\mu\text{gAs(V) g}^{-1}$  i 58,1  $\mu\text{gAs(V) g}^{-1}$ ). Pravilnost uočenu pri ovom ispitivanju o smanjenju sorpcijskih karakteristika ispitanih materijala s povećanjem koncentracije As(V) objasnila je Tiwari sa suradnicima<sup>29</sup>, koja je također ispitala granule natrijeva alginata i karboksimetil celuloze, ali sintetiziranih u otopini kalcijeva klorida. Uočenu pravilnost smanjenja vezanog arsena s povećanjem početnih koncentracija arsena u otopini, tumači zasićenjem granice faza. Banerjee i suradnici<sup>164</sup> također su različitim početnim masenim koncentracijama arsena ispitivali adsorpcijski kapacitet željezom zasićenih granula kalcijeva alginata. Dobiveni rezultati bili su, također, u skladu sa rezultatima ovog eksperimentalnog rada. Escudero i suradnici<sup>186</sup> su ispitali učinak adsorpcije arsena na granule alginata zasićene smjesom oksida trovalentnog željeza i dvovalentnog nikla, te utvrdili jednaku međuovisnost porasta koncentracije As(V) u otopini i smanjenja adsorbiranog arsena.

Utjecaj temperature na fizikalna svojstva natrijeva alginata ispitalo je nekoliko studija<sup>29,213-216</sup> čiji rezultati mogu doprijeti razumijevanju negativnog utjecaja povećanja temperature na učinak vezanja arsena iz vode. Tako su Kim i suradnici<sup>213</sup> proučavali fizikalne karakteristike čistog i poroznog modificiranog alginatnog hidrogela u temperaturnom rasponu 25° - 45°C u deioniziranoj vodi. Zaključili su da povišenje temperature izaziva promjene u strukturi hidrogela, što uzrokuje oslobađanje nezasićenih karboksilnih skupina iz unutrašnjosti hidrogela. Druga studija<sup>214</sup> ispitala je temperaturni utjecaj na strukturu alginatnih granula inkorporacijom plavog dekstrana u strukturu, čije su oslobađanje iz granula pod utjecajem temperature pratili tijekom 24 sata u deioniziranoj vodi. Zaključili su da povećanje temperature povećava i udio oslobođenog dekstrana iz granula. Stoga se, smanjenje učinka adsorpcije arsena pod utjecajem povećanja temperature na funkcionalizirane alginatne adsorbense, koje je utvrđeno u ovom radu, može objasniti smanjenjem aktivnih adsorpcijskih mjesta sa ionima trovalentnog željeza na površini granula uslijed poremećaja u strukturi granula biopolimera, koju uzrokuje povećanje temperature vode.

U **tablici 5 i 6** prikazani su rezultati ispitivanja adsorpcije na funkcionalizirani biopolimer karboksimetil celulozu, odnosno adsorbense  $CMC-FeCl_3$  i  $CMC-Fe(NO_3)_3$ . u ovisnosti o početnoj koncentraciji i temperaturi adsorpcije. Dobiveni rezultati pokazuju da se veći udjeli arsen(V) iona adsorbiraju na granule  $CMC-Fe(NO_3)_3$  pri svim ispitanim koncentracijama i temperaturama. Iz prikazanih podataka, uočljivo je da su temperaturne promjene jednako djelovale na adsorpcijska svojstva granula funkcionalizirane CMC, kao i u slučaju ispitanih alginatnih granula, odnosno, povećanje temperature imalo je negativan učinak i smanjilo udjele adsorbiranih arsen(V) iona. Tako su, primjenom granula  $CMC-FeCl_3$  na 25°C i početnih  $50 \mu\text{g L}^{-1}$ , udjeli uklonjenog As(V) iona smanjeni za 54,4%, na 35°C, za 47,2%, dok se na 45°C adsorbira 38,3% arsena(V). Pri istim eksperimentalnim uvjetima primjenom granula  $CMC-Fe(NO_3)_3$  postižu se nešto bolji rezultati, pa je primjenom jednake početne masene koncentracije As(V) u modelnoj otopini na 25°C adsorbirano 56,4%, na 35°C adsorbirano 48,2%, dok je na 45°C adsorpcija smanjena na 42,2%.

Razlike između udjela uklonjenih As(V) iona ispitanim modifikacijama CMC, uočljivije su kada su ispitivanja provedena otopinama sa višim početnim koncentracijama arsena. Tako je uporabom granula  $CMC-FeCl_3$  na 25°C i početnih  $200 \mu\text{g(As) L}^{-1}$ , uklonjeno 30%, dok je granulama  $CMC-Fe(NO_3)_3$  uklonjeno 34,1% As(V) iona. Na 35°C učinci iznose 27,4%, odnosno

30,7% adsorbiranog arsena, dok je na 45°C adsorbirano 23,9%, odnosno 28,6% arsen(V) iona. Primjena granula obje funkcionalizirane modifikacije CMC najslabiji je učinak polučila pri najvišim ispitanim početnim koncentracijama (400  $\mu\text{gAs(V) L}^{-1}$ ). Primjenom  $\text{CMC-FeCl}_3$  na 25°C, uklonjeno je 12,5%, a primjenom granula  $\text{CMC-Fe(NO}_3)_3$  15,6% As(V) iona. Povećanje temperature uzrokuje daljnje smanjenje postotka uklonjenog arsena, te one konačno, na 45°C, iznose 7,6%, odnosno 10,4%.

Izračunom parametra  $q_e$ , koji prikazuje količinu vezanog arsena po jedinici mase adsorbensa, potvrđena su bolja adsorpcijska svojstva granula  $\text{CMC-Fe(NO}_3)_3$  u odnosu na granule  $\text{CMC-FeCl}_3$ . Količina As(V) iona vezanih na granule  $\text{CMC-Fe(NO}_3)_3$  na temperaturi 25°C, kreće od 28,2  $\mu\text{gAs g}^{-1}$  (za početnih 50  $\mu\text{g L}^{-1}$ ) do 62,5  $\mu\text{gAs g}^{-1}$  (za početnih 400  $\mu\text{g L}^{-1}$ ), dok je na granule  $\text{CMC-FeCl}_3$  vezano 27,2  $\mu\text{gAs g}^{-1}$ , odnosno 49,9  $\mu\text{gAs g}^{-1}$  pri jednakim eksperimentalnim uvjetima. Povećanje temperature uzrokuje smanjenje vrijednosti parametra  $q_e$ , za obje vrste granula na bazi CMC, te se pri 35°C na  $\text{CMC-FeCl}_3$  veže 23,6  $\mu\text{g g}^{-1}$  (na početnih 50  $\mu\text{g L}^{-1}$ ), odnosno 34,9  $\mu\text{g g}^{-1}$  (na početnih 400  $\mu\text{g L}^{-1}$ ). Na granule  $\text{CMC-Fe(NO}_3)_3$ , pri jednakim eksperimentalnim uvjetima, vezano je 24,1  $\mu\text{gAs g}^{-1}$ , odnosno 45,8  $\mu\text{gAs(V) g}^{-1}$ , dok je pri 45°C, na isti adsorpcijski materijal vezano 21,2  $\mu\text{gAs g}^{-1}$  i 41,6  $\mu\text{gAs g}^{-1}$ . Na granule  $\text{CMC-FeCl}_3$  na 45°C vezano je 19,1  $\mu\text{gAs g}^{-1}$ , odnosno 30,3  $\mu\text{gAs g}^{-1}$  pri početnim koncentracijama As(V) u modelnim otopinama od 50 i 400  $\mu\text{g L}^{-1}$ .

Najveća količina As(V) iona vezala se na obje vrste CMC granula na temperaturi od 25°C, i to 65,1  $\mu\text{gAs g}^{-1}$  vezano je na  $\text{CMC-FeCl}_3$  pri početnih 300  $\mu\text{g L}^{-1}$ , te 71,1  $\mu\text{gAs g}^{-1}$  na  $\text{CMC-Fe(NO}_3)_3$  pri početnih 150  $\mu\text{g L}^{-1}$ .

Kako je već opisano, studija<sup>29</sup> o adsorpciji arsena provedena sa granulama CMC dobivenih u otopini  $\text{CaCl}_2$ , također ukazuje na smanjenje udjela vezanog arsena sa povećanjem početne koncentracije arsena, što autori objašnjavaju saturacijom na dodirnim površinama faza. Smanjenje učinka adsorpcije uslijed povećanja temperature modelnih otopina, kod obje ispitane vrste granula CMC, moguće je objasniti, kao i u slučaju alginatnih granula, negativnim utjecajem temperature na strukturu biopolimera. Naime, Cancela i suradnici<sup>217</sup> su ispitali učinak temperature na gustoću i viskozitet otopine karboksimetil celuloze u području od 25°C do 40°C, pri čemu su utvrdili da povećanje temperature značajno smanjuje gustoću i viskozitet otopine karboksimetil celuloze, što autori studije objašnjavaju promjenom orijentacije makromolekula karboksimetil celuloze. Objašnjenje negativnog utjecaja povišenja temperature na adsorpciju arsena granulama ispitanih

biopolimera, moguće je pronaći u studiji Wu i suradnika<sup>218</sup>, koji su istražili mehanizam vezanja La(III) na granule kalcijeva alginata. Pri tome su, također, utvrdili negativan utjecaj povišenja temperature na adsorpciju lantana na alginatne granule sugerirajući da korelacija temperature i koncentracije ukazuje na egzoterman karakter adsorpcijskog procesa vezanja lantana na adsorbens. Ujedno navode da negativna korelacija između promjene temperature i količine vezane tvari na adsorbens, ukazuje da je adsorpcijski proces, u tom slučaju, fizikalnog karaktera.

### 5.1.2. Adsorpcija arsen(V) iona iz modelnih otopina na funkcionalizirane zeolite

Prethodne studije o prirodnim zeolitima su pokazale da se isti mogu primijeniti kao djelotvorni adsorbensi kationskih zagađivala voda. Studije o klinoptilolitima iz rudnika Donje Jesenje i Vranjska Banja utvrdile su da navedeni zeoliti imaju karakteristike ionskih izmjenjivača<sup>32,219</sup>. Prethodno istraživanje<sup>31</sup> je utvrdilo da zasićenje površine klinoptilolita iz rudnika Donje Jesenje ionima trovalentnog željeza značajno poboljšava adsorpcijska svojstva istog pri vezanju arsena iz modelnih otopina. Šiljeg<sup>32</sup> je, uz svojstva klinoptilolita iz Donjeg Jesenja, proučavao strukturalna svojstva modificiranog klinoptilolita iz Vranjske Banje. Ispitivanjem šire frakcije čestica obje vrste klinoptilolita, utvrdio je da su najznačajniji čimbenici kapaciteta zeolita koncentracija izmjenjivih iona, kationski oblik izmjenjivih iona, vrijeme adsorpcije, te pH-vrijednost i temperatura otopine. Stoga je u prvoj fazi ovog eksperimentalnog rada ispitan utjecaj početne koncentracije arsena(V) na adsorpciju arsena sa četiri funkcionalizirane frakcije zeolita na tri različite temperature (25°C, 35°C i 45°C). Dobiveni rezultati prikazani su u **tablicama 7 – 10** za funkcionalizirane frakcije klinoptilolita iz rudnika Vranjska Banja, te u **tablicama 11 - 14** za funkcionalizirane frakcije klinoptilolita iz rudnika Donje Jesenje.

Usporedbom rezultata adsorpcije arsena na funkcionalizirane frakcije klinoptilolita iz rudnika Vranjska Banja (**tablice 7 - 10**), vidljivo je da se najveći udjeli arsena uklanjaju kod svih ispitanih frakcija, pri najnižim početnim koncentracijama arsena(V) ( $50 \mu\text{g L}^{-1}$ ). Tako je pri temperaturi od 25°C i uporabom frakcije *VB-I* uklonjeno 75,2%, uporabom *VB-II* 79,2%, uporabom *VB-III* 86%, a uporabom frakcije *VB-IV* uklonjeno 83,2% arsena(V). Kao i kod prethodne faze ispitivanja adsorpcijskih svojstava biopolimera, i ovdje se povećanje početne

koncentracije arsena negativno odrazilo na količinu uklonjenog arsena. Već primjenom otopina sa početnih  $100 \mu\text{gAs L}^{-1}$ , udjeli uklonjenog arsena su se smanjili u rasponu od 10,9 do 16%, dok sa početnih  $200 \mu\text{gAs L}^{-1}$ , što je prosječna koncentracija ukupnog arsena u podzemnim vodama grada Osijeka, udjeli uklonjenog arsena su manji za prosječnih 25%. Dobivene vrijednosti, pri prethodno navedenim uvjetima, su između 49,3 % (*VB-I*) i 62,3% (*VB-III*). Očekivano i u skladu sa rezultatima prethodnih studijama<sup>32</sup>, najmanji udjeli As(V) su uklonjeni pri najvišoj početnoj koncentraciji ( $400 \mu\text{g L}^{-1}$ ). Tako se primjenom *VB-I* pri  $25^\circ\text{C}$ , uklanja 39,2%, primjenom *VB-II* uklanja 41,7%, primjenom *VB-III* uklanja 49,7%, a primjenom *VB-IV* uklanja 48% arsena(V).

Izračunom i usporedbom dobivenih vrijednosti parametra  $q_e$  za sve ispitane frakcije, pri temperaturi adsorpcije od  $25^\circ\text{C}$ , vidljivo je da povećanje početne koncentracije arsena(V) u modelnim otopinama povećava količinu vezanog arsena po jedinici mase adsorbensa. Na navedenoj temperaturi, najviše arsena je vezano na *VB-III* ( $198,7 \mu\text{gAs g}^{-1}$ ) i to pri najvišoj početnoj koncentracija arsena ( $400 \mu\text{g L}^{-1}$ ).

Povećanje temperature pozitivno je djelovalo na proces adsorpcije, te su sve vrijednosti udjela uklonjenog As(V) porasle u rasponu od 2,5 – 5,1%. Ispitivanje adsorpcije arsena(V) na  $45^\circ\text{C}$ , rezultiralo je daljnjim povećanjem udjela uklonjenog arsena, pri čemu je najveći udio (88,6%) uklonjen primjenom *VB-III* u otopini sa  $50 \mu\text{gAs L}^{-1}$ , dok je najveća količina As(V) po jedinici mase adsorbensa ( $208,3 \mu\text{g g}^{-1}$ ), vezana na isti adsorbens kada je korištena modelna otopina sa  $400 \mu\text{g L}^{-1}$ . Sve ostale ispitane frakcije istog zeolita, pri jednakim eksperimentalnim uvjetima, uklonile su >80% As(V) iona. Povećanje početne koncentracije As(V) u modelni otopinama od 50 do  $400 \mu\text{gAs L}^{-1}$ , kod adsorpcije na  $45^\circ\text{C}$ , smanjilo je udjele uklonjenog arsena i to u raspon za *VB-I* oko 46%, za *VB-II* oko 42%, za *VB-III* oko 41%, te za *VB-IV* oko 40%. Sumarno gledano, najbolji rezultati vezanja As(V) iona, pri svim temperaturama i svim ispitanim početnim koncentracijama, postignuti primjenom frakcije *VB-III*.

U **tablicama 11 - 14** prikazani su rezultati adsorpcije As(V) na funkcionalizirane frakcije klinoptilolita iz rudnika Donje Jesenje. Dobiveni rezultati pokazuju slabije sorpcijske karakteristike frakcija DJ u odnosu na frakcije klinoptilolita VB. Tako je najveće uklanjanje na temperaturi od  $25^\circ\text{C}$ , kod svih frakcija DJ, postignuto je pri početnih  $50 \mu\text{gAs L}^{-1}$  (*DJ-I* 55,8%; *DJ-II* 53,4%, *DJ-III* 65,2%, *DJ-IV* 68,8%). I u ovom setu ispitivanja zapažena je negativna korelacija između povećanja početne koncentracije i udjela uklonjenog As(V), te se

prethodno navedeni udjeli pri početnih  $400 \mu\text{g L}^{-1}$  smanjuju za prosječnih 30%. Najveće smanjenje udjela zabilježeno je kod primjene *DJ-IV*, gdje je učinak sa 68,8% (početnih  $50 \mu\text{gAs L}^{-1}$ ) smanjen na 33,6% (početnih  $400 \mu\text{gAs L}^{-1}$ ). Kao i kod funkcionaliziranih frakcija VB, povećanje temperature otopina, uzrokovalo je porast udjela uklonjenih As(V) iona frakcijama DJ. Tako se, na temperaturi  $35^\circ\text{C}$ , svi udjeli uklonjenog arsena, za *DJ-I* i *DJ-II*, povećavaju u rasponu od 1,5 – 2,8%, za *DJ-III* u rasponu od 0,3 – 4,4%, dok se najveći utjecaj temperature na adsorpciju arsen(V) iona bilježi za *DJ-IV* i to u rasponu od 3,0 – 8,8%.

Adsorpcija provedena na  $45^\circ\text{C}$ , kod primjene svih frakcija DJ, rezultirala je najvišim vrijednostima uklonjenog arsena. Pri tome je najbolji rezultat postignut primjenom frakcije *DJ-IV*, kada je iz otopine sa početnih  $50 \mu\text{gAs L}^{-1}$  uklonjeno 79,8% arsena(V), dok je najslabiji rezultat (62,2%) postignut primjenom frakcije *DJ-II*. Daljnje povećanje početne koncentracije As(V), na jednakoj temperaturi, smanjilo je količinu adsorbiranog arsena iz otopina, te je pri konačnih  $400 \mu\text{gAs L}^{-1}$ , uklonjeno najviše As(V) iona primjenom *DJ-IV* (45,2%), a najmanje primjenom *DJ-II* (32,9%). Usporedbom dobivenih vrijednosti parametra  $q_e$  za sve frakcije zeolita DJ prikazanih u **tablicama 11 – 14**, vidljivo je najveća količina arsen(V) iona,  $180,7 \mu\text{gAs g}^{-1}$ , vezana na *DJ-IV* ( $45^\circ\text{C}$ , početna koncentracija  $400 \mu\text{gAs L}^{-1}$ ), dok je najmanja količina od  $26,7 \mu\text{gAs g}^{-1}$  adsorbirana na frakciju *DJ-II* pri  $25^\circ\text{C}$  i početnoj koncentraciji  $50 \mu\text{g L}^{-1}$ .

Studije o adsorpcijskim karakteristikama zeolita, dokazale su da modifikacije i zasićenje površine zeolita različitim oblicima željeza, značajno povećavaju udjele uklonjenog arsena iz vode<sup>25,31,32,169,191,192,194,197,198</sup>. S obzirom da su prethodna istraživanja<sup>31,32</sup> pokazala da termičko-kemijska modifikacija značajno povećava adsorpcijski kapacitet oba klinoptilolita, isti u ovoj studiji nisu ispitani u izvornom obliku. Već navedeni rad Šiljega<sup>32</sup>, razliku u boljim adsorpcijskim svojstvima klinoptilolita iz Vranjske Banje povezuje sa većim stupnjem čistoće klinoptilolitne mineralne komponente. Stoga je, za pretpostaviti, da se u frakcijama manjih dimenzija nalazi više klinoptilolitne komponente što pridonosi većem zasićenju površine željezom(III).

### 5.1.3. Adsorpcija arsen(V) iona iz modelnih otopina na funkcionalizirane aktivne ugljene

Adsorpcija arsen(V) iona iz modelnih otopina arsena, ispitana je na dvije komercijalno dostupne vrste aktivnog ugljena: *Hydralfyn 30 N* i *Silcarbon K 835*. U eksperimentalnom dijelu ovog rada ispitana su adsorpcijska svojstva navedenih aktivnih ugljena u izvornom i modificiranom obliku, odnosno nakon zasićenja površine trovalentnim željezom. U **tablicama 15 i 16** prikazani su rezultati adsorpcije As(V) na izvorni i modificirani oblik aktivnog ugljena *Hydralfyn 30 N* na bazi bitumena. Analizom dobivenih rezultata uočava se da primjenom izvornog oblika aktivnog ugljena *Hydralfyn 30 N* (AUH), na temperaturi adsorpcije od 25°C, najveći udio arsena (48,8%) se uklanja pri najmanjoj ispitanoj početnoj koncentraciji (50 µgAs L<sup>-1</sup>). Porast koncentracije As(V) smanjuje udjele, pa se tako, na primjer, pri prosječnoj koncentraciji arsena u podzemnoj vodi grada Osijeka (200 µg L<sup>-1</sup>) uklanja 24,9%, dok se udvostručenjem koncentracije na 400 µgAs L<sup>-1</sup>, udio smanjuje na 14,3%. Funkcionalizacija *Hydralfyn 30 N* (AUHm) poboljšava njegova adsorpcijska svojstva, te se udjeli uklonjenog arsena(V) povećavaju u rasponu od 6,8% (za početnih 400 µgAs L<sup>-1</sup>) do 24,9% (za početnih 200 µgAs L<sup>-1</sup>). Ispitivanja adsorpcijskih svojstava na višim temperaturama su pokazala povećanje udjela uklonjenog arsena(V) kod obje vrste aktivnog ugljena. Tako se primjenom AUH na 35°C, udjeli uklonjenih As(V) iona povećavaju oko 7%, dok se na 45°C postiže povećanje za dodatnih prosječnih 8%. Najveći udio uklonjenog arsena (67,2%) postignut je primjenom AUH na temperaturi od 45°C i početnih 50 µgAs(V) L<sup>-1</sup>. Kod primjene AUHm povećanje temperature na 35°C nešto slabije povećava udjele uklonjenog As(V) (oko 5,9%), a na 45°C, udio uklonjenog arsena raste za dodatnih 5,8%. Primjenom AUHm postiže se učinkovitije uklanjanje arsena (uklonjeno 77,2% arsen(V) iona na 45°C i početnih 50 µg As(V) L<sup>-1</sup>). Usporedbom dobivenih vrijednosti  $q_e$ , za AUH i AUHm (**tablice 15 i 16**) vidljivo je da primjenom željezom funkcionaliziranog oblika (AUHm) se postiže veće vezanje As(V) iona po jedinici mase adsorbensa. Najveća količina od 101,7 µgAs g<sup>-1</sup> vezana je na AUH (45°C i početnih 300 µgAs L<sup>-1</sup>), dok je primjenom AUHm najviše vezano 154,6 µgAs g<sup>-1</sup> i to pri jednakim eksperimentalnim uvjetima.

Funkcionaliziranje aktivnog ugljena *Silcarbon K 835* rezultiralo je uočljivijim poboljšanjem adsorpcijskih svojstava (**tablice 17 i 18**). Tako je pri 25°C i početnoj koncentraciji od 50 µgAs(V) L<sup>-1</sup>, primjenom AUS uklonjeno 29,6% As(V), dok je primjenom AUSm uklonjeno 50,4%. Daljnjom usporedbom udjela adsorbiranog arsena na 25°C, uočava

se da porast početne koncentracije As(V) značajno smanjuje razliku između adsorpcijskih svojstava oba adsorpcijska materijala. Naime, pri početnih  $400 \mu\text{gAs L}^{-1}$ , primjenom *AUSm* uklanja se 11,8% As(V) iona, odnosno 10,1% primjenom *AUS*. Daljnje povećanje temperature značajno povećava adsorpcijski kapacitet *AUS* i *AUSm*. Tako se na  $35^\circ\text{C}$  i početnih  $50 \mu\text{gAs L}^{-1}$ , primjenom *AUS* uklanja 39,8%, a primjenom *AUSm* 63,2% As(V) iona. Na konačnih  $45^\circ\text{C}$  i pri jednakoj početnoj koncentraciji As(V) iona, granulama *AUS* uklanja se 44,4%, a primjenom *AUSm* 69,6% As(V).

Značajne razlike očekivano su i zabilježene kod usporedbe dobivenih vrijednosti parametra  $q_e$ . Tako je najviša vrijednost parametra  $q_e$  za *AUS* iznosi 78,7, a za *AUSm* 84,4  $\mu\text{gAs g}^{-1}$ . Obje vrijednosti  $q_e$  postignute su pri početnih  $300 \mu\text{gAs L}^{-1}$  i temperaturi adsorpcije od  $45^\circ\text{C}$ .

Na temelju prikazanih rezultata za obje vrste aktivnog ugljena, kao i za njihove modifikacije, može se zaključiti da se adsorpcijski kapacitet navedenih materijala značajno povećava porastom temperature. Wu sa suradnicima<sup>155</sup>, adsorbirajući arsen na modificirani aktivni ugljen, utvrđuje slična adsorpcijska svojstva, te navodi da se povećanje udjela uklonjenog arsena s povećanjem temperature može objasniti pojačanim intenzitetom difuzijskog procesa u ispitivanom sustavu.

## **5.2. OPIS ADSORPCIJE ARSEN(V) IONA NA FUNKCIONALIZIRANE ADSORBENSE ADSORPCIJSKIM IZOTERMAMA**

Kako je već opisano, adsorpcija podrazumijeva nakupljanje neke tvari na graničnoj površini dvije faze, a procesi adsorpcije često se primjenjuju u obradi voda. Kod obrade vode za piće, adsorpcijske metode se primjenjuju za učinkovito uklanjanje nepoželjnog okusa, mirisa i boje, te pri izdvajanju tvari koje se ne mogu razgraditi biološkim procesima. Ispitivanja adsorpcijskih svojstava različitih materijala pokazuju da je adsorpcija učinkovit način izdvajanja arsena iz vode<sup>26</sup>.

Proces adsorpcije tvari na adsorpcijski materijal odvija se do uspostave ravnotežnog stanja koje se definira izotermnim krivuljama pri konstantnoj temperaturi. Adsorpcijske izoterme definirali su različiti autori na različite načine, a izračun i utvrđivanje adsorpcijskih izoterma, odnosno izotermnih konstanti, daje uvid u mehanizam samog procesa adsorpcije u



ispitivanom sustavu. Dobiveni rezultati, pri tome, omogućuju definiranje vrste adsorpcije što je važan podatak pri izračunima parametara za uređaje koji vodu obrađuju procesima adsorpcije. Adsorpcijske izoterme, dakle predstavljaju kapacitet adsorbensa za adsorpciju pojedinih otopljenih tvari, dok grafički prikazi izoterma pokazuju samu djelotvornost adsorbensa pri čemu strmija adsorpcijska izoterma, u dijagramu ovisnosti parametara adsorpcije, podrazumijeva djelotvorniji adsorbens za određenu otopljenu tvar.

U ovom radu, za opis adsorpcijskih sustava primijenjena su dva, u praksi najčešće korištena matematička modela – Freundlichova i Langmuirova izoterma. Korištenjem programa „*Statistica 8*“ iz dobivenih dijagrama ovisnosti parametara adsorpcije, izračunate su vrijednosti izotermnih konstanti za ispitane adsorpcijske materijale, a dobivene vrijednosti prikazane su grafički i tablično.

### 5.2.1. Adsorpcijske izoterme funkcionaliziranih biopolimera

Adsorpcijske izoterme za ispitane funkcionalizirane biopolimere određene su pomoću standardnih otopina peterovalentnog arsena početnih koncentracija od 50 - 400  $\mu\text{gAs L}^{-1}$ , pri  $\text{pH} = 7,4$  i vremenu adsorpcije od 180 minuta. Dobivene vrijednosti grafički su prikazane na **slikama 21** i **22**, pomoću kojih su izračunate vrijednosti Freundlichovih i Langmuirovih konstanti navedenih u **tablici 19**.

Usporedbom dobivenih vrijednosti koeficijenta korelacije ( $R^2$ ), na sva tri temperaturna režima adsorpcije (25°C, 35°C, 45°C), uočava se da dobivene vrijednosti za sve ispitane biopolimerne adsorbense više odgovaraju Langmuirovom modelu adsorpcijske izoterme, s obzirom da su vrijednosti koeficijenta korelacije podataka veće u odnosu na koeficijente korelacije dobivene kod primjene Freundlichovog modela. Naime, koeficijent korelacije  $R^2$  ukazuje na izraženiju linearnu povezanost podataka ukoliko je njegova vrijednost bliža broju 1, odnosno slabija što se vrijednost bliži nuli.  $R^2$  se za Langmuirove konstante, kod adsorpcije arsena na funkcionalizirane biopolimere, kreće u rasponu od 0,883 do 0,985, dok se vrijednosti istog parametra za Freundlichove konstante kreće od 0,222 do 0,764. Navedeno upućuje da se adsorpcija arsena na funkcionalizirane biopolimere odvija u monosloju na površini adsorbensa.

Najveća dobivena vrijednost adsorpcijskog kapaciteta za As(V) ione iznosi  $6,00 \text{ mg g}^{-1}$  i dobivena je primjenom granula  $CMC-Fe(NO_3)_3$  na temperaturi od  $25^\circ\text{C}$ , dok je, na istoj temperaturi, primjenom adsorbensa  $CMC-FeCl_3$  postignuto vezanje od  $3,70 \text{ mgAs g}^{-1}$  adsorbensa. Međutim, u oba seta pokusa sa navedenim adsorbensima, dobivene su i negativne vrijednosti za  $x_m$  (**slika 21c i 21d**). Na navedenim slikama uočljivo je da linija trenda za set pokusa na  $35^\circ\text{C}$  i  $45^\circ\text{C}$ , ima negativnu vrijednost odsječka na ordinati y. S obzirom da i konstante  $K_L$  na navedenim temperaturama također imaju negativne vrijednosti, nagibi pravaca  $(1/x_m \cdot K_L)$  imaju pozitivnu vrijednost. Autori studije koja je ispitala adsorpcijske karakteristike materijala „greensend“ pri uklanjanju arsena<sup>220</sup>, slične rezultate tumače negativnim adsorpcijskim karakteristikama materijala pri visokim početnim koncentracijama arsena u otopinama. Za napomenuti je da se opisana nepravilnost uočila i kod adsorbensa  $CMC-Fe(NO_3)_3$  i  $CMC-FeCl_3$ , ali samo na temperaturama  $35^\circ\text{C}$  i  $45^\circ\text{C}$ , dok su isti tijekom eksperimenta provedenih na  $25^\circ\text{C}$ , pokazali najbolji učinak pri vezanju arsena. Iz navedenog se može zaključiti da su oba adsorpcijska materijala izrazito temperaturno osjetljiva, odnosno povećanje temperature ima značajan negativan učinak u odnosu na duge ispitane adsorbense. Nešto slabiji adsorpcijski kapaciteti zabilježeni su primjenom granula  $Alg-FeCl_3$ , no vrijednosti konstante  $x_m$  pokazuju vrlo malu oscilaciju promjenom temperaturnih uvjeta (pri  $25^\circ\text{C}$  -  $2,94 \text{ mgAs g}^{-1}$ ; pri  $35^\circ\text{C}$  -  $2,80 \text{ mgAs g}^{-1}$ ; pri  $45^\circ\text{C}$  -  $2,98 \text{ mg g}^{-1}$ ), što ukazuje na manji negativan utjecaj temperature na učinak adsorbensa.

Najslabiji rezultati zabilježeni su pri ispitivanju adsorpcijskog kapaciteta  $Alg-Fe(NO_3)_3$ . Vrijednosti se kreću od  $2,11$  do  $2,90 \text{ mgAs g}^{-1}$ , a male oscilacije prilikom promjene temperature ukazuju da temperatura ima i manji utjecaj na adsorpciju arsena kod primjene  $Alg-Fe(NO_3)_3$ . Opisana ujednačenost adsorpcijskog kapaciteta za funkcionalizirane alginatne granule pri svim temperaturnim uvjetima, vidljiva je na **slikama 22a i 22b**. Značajniji utjecaj temperature na adsorpcijske karakteristike i veće osipanje dobivenih podataka uočava se kod granula na bazi karboksimetil celuloze (**slike 22c i 22d**).

### 5.2.2. Adsorpcijske izoterme funkcionaliziranih zeolita

Adsorpcijske izoterme za ispitane frakcije funkcionaliziranih klinoptilolita iz rudnika Vranjska Banja i Donje Jesenje određene su standardnim otopinama As(V) s rasponom

početnih koncentracija od 50 do 400  $\mu\text{g L}^{-1}$ , pri pH = 7,4 i vremenu adsorpcije od 180 minuta. Dobivene vrijednosti su grafički prikazane na **slikama 23 - 26**, a pomoću kojih su izračunate vrijednosti Freundlichovih i Langmuirovih konstanti, prikazanih u **tablicama 20 i 21**.

Pregledom izračunatih vrijednosti Freundlichovih i Langmuirovih konstanti, odnosno usporedbom dobivenih koeficijenta korelacije kod primjene pojedinog matematičkog modela za tri temperaturna režima adsorpcije (25°C, 35°C, 45°C), uočljivo je da dobiveni rezultati za sve ispitane funkcionalizirane frakcije obje vrste klinoptilolita, više odgovaraju Freundlichovom modelu adsorpcijske izoterme. Naime, izračunate vrijednosti konstanti imaju više vrijednosti u odnosu na vrijednosti korelacije izračunatih Freundlichovih konstanti. Vrijednosti koeficijenta korelacije ( $R^2$ ) za sve frakcije VB kreću se između 0,988 do 0,998, iako su i primjenom Langmuirove jednadžbe dobivene visoke vrijednosti  $R^2$  (0,936-0,989).

Prema Al-Ghouti i suradnicima<sup>221</sup> nagib  $1/n$  pravca u dijagramu ovisnosti  $\log \gamma_e$  i  $\log q_e$  u rasponu od 0 do 1 podrazumijeva relativnu distribuciju energije na površini adsorbensa, odnosno upućuje na heterogenost površine adsorbensa. Veće vrijednosti  $1/n$  znače slabiju adsorpcijsku vezu, dok manja vrijednost  $1/n$  znači da je adsorpcijska veza jaka. Uvidom u **tablicu 20** vidljivo je da se dobivene vrijednosti navedenog parametra, u ispitivanim sustavima frakcija VB, kreću između 0,43 i 0,49, što ponovno potvrđuje primjenjivost Freundlichove izoterme, kao i heterogenu adsorpciju ispitanih sustava. Izračunom i usporedbom dobivenih vrijednosti konstante  $K_f$ , koja je mjera adsorpcijskog kapaciteta materijala, vidljivo je da se vrijednosti navedene konstante kreću u rasponu od 10,89  $\mu\text{gAs g}^{-1}$ , dobivenih kod primjene VB-I na 25°C, do najviših 22,54  $\mu\text{gAs g}^{-1}$ , zabilježenih pri ispitivanju VB-III. Primjenom frakcije VB-III dobivene su najviše vrijednosti konstante  $K_f$  na svim temperaturama, kao i najmanje vrijednosti  $1/n$  koje ukazuju da je u navedenom sustavu i najjača adsorpcijska veza.

Izračunate vrijednosti koeficijenta korelacije  $R^2$  za frakcije DJ, nešto su manje i kreću se između 0,97 i 0,99, osim u slučaju DJ-I, kada je za adsorpciju na 45°C izračunat koeficijent korelacije od 0,85. Dobivene vrijednosti koeficijenta korelacije za Langmuirove konstante imaju nešto niže vrijednosti, te se za frakcije VB se kreću između 0,93 i 0,98, a za frakcije DJ između 0,86 i 0,98. Navedeno upućuje da se adsorpcija arsena na ispitane frakcije zeolita odvijala heterogenim procesom.

Iz **tablice 20** vidljivo je da porast temperature pozitivno utječe na adsorpcijski kapacitet klinoptilolita VB, odnosno jačinu adsorpcije. Naime, veća vrijednost  $K_f$  označava bolju i jaču

adsorpciju. Tako navedena konstanta ( $K_f$ ), povećanjem temperature sa 25°C na 45°C vrijednosti za frakciju *VB-I* raste sa 10,89 na 15,07, za frakciju *VB-II* raste sa 12,93 na 16,17, za frakciju *VB-III* raste sa 17,86 na 22,54, dok za frakciju *VB-IV* vrijednost raste sa 14,27 na 18,06. Od svih navedenih vrijednosti konstanti  $K_f$  za frakcije VB, najviša je zabilježena pri ispitivanju frakcije *VB-III* na temperaturi od 45°C.

U **tablici 21** prikazane su izračunate vrijednosti Freundlichovih i Langmuirovih konstanti za frakcije DJ. Kao i u slučaju frakcija VB, evidentno je da porast temperature pozitivno utječe na sorpcijski kapacitet, odnosno jačinu adsorpcije. Dobivene vrijednosti koeficijenta korelacije, također ukazuju da je adsorpcijski sustav kod primjene svih vrsta frakcija DJ heterogenog karaktera. Naime dobivene vrijednosti  $R^2$  kod primjene Freundlichova matematičkog modela su u rasponu 0,831 do 0,999, dok se vrijednosti za isti parametar, kod primjene Langmuirove izoterme, kreću u rasponu od 0,898 do 0,966. Iako  $R^2$  ima širi raspon vrijednosti kod Freundlichove izoterme, uvidom u **tablicu 21**, ipak se uočava da je manja vrijednost  $R^2$  kod Freundlichove u odnosu na Langmuirovu konstantu, zabilježena samo u jednom slučaju, dok su, u svim drugim ispitanim adsorpcijskim sustavima, vrijednosti koeficijenta korelacije veće kod Freundlichove izoterme.

Prikazane vrijednosti konstante  $K_f$ , za frakcije DJ, povećavaju se povećanjem temperature. Najznačajniji porast vrijednosti navedene konstante bilježi se kod primjene frakcije *DJ-I* (sa 4,67 na 11,12  $\mu\text{gAs g}^{-1}$ ), zatim kod frakcije *DJ-III* sa 6,71 na 11,34  $\mu\text{gAs g}^{-1}$ , potom kod frakcije *DJ-IV*, gdje vrijednosti rastu sa 7,34 na 11,85  $\mu\text{gAs g}^{-1}$ . Najslabiji porast vrijednosti konstante  $K_f$  bilježi se kod frakcije *DJ-II* (sa 4,36 na 5,87  $\mu\text{gAs g}^{-1}$ ). Najviša vrijednost konstante  $K_f$  za frakcije DJ, zabilježena je na temperaturi od 45°C, i to kod primjene frakcije *DJ-IV*, te iznosi 11,85  $\mu\text{gAs g}^{-1}$ , dok je najniža vrijednost adsorpcijskog kapaciteta, od 4,36  $\mu\text{gAs g}^{-1}$ , zabilježena kod primjene frakcije *DJ-II* na temperaturi 25°C. Dobivene vrijednosti parametra  $1/n$  za frakcije DJ su veće u odnosu na vrijednosti kod frakcija VB, što znači slabije adsorpcijsko vezanje.

Bolja korelacija izračunatih podataka primjenom Freundlichova modela adsorpcije dobivena je za frakcije obje vrste zeolita, što je uočljivo na **slikama 23 i 24**, za frakcije VB, i na **slikama 25 i 26** za frakcije DJ. Na navedenim slikama uočava se manje osipanje podataka kod prikaza Freundlichovih izoterma, a što u konačnici sugerira veću vjerojatnost višeslojne adsorpcije arsena na površini funkcionaliziranih zeolita. Vrijednosti parametra  $1/n$  za obje vrste funkcionaliziranih klinoptilolita kreću se u rasponu od 0 do 1.

### 5.2.3. Adsorpcijske izoterme funkcionaliziranih aktivnih ugljena

Model Freundlichove i Langmuirove adsorpcijske izoterme primijenjen je pri obradi rezultata nakon adsorpcije arsen(V) iona na funkcionalizirane i izvorne oblike dvije vrste aktivnih ugljena (*Hydralfyn 30 N* i *Silcarbon K 835*) iz standardnih otopina s početnim koncentracijama u rasponu od 50 do 400  $\mu\text{g L}^{-1}$ , pH = 7,4 i vremenu adsorpcije od 180 minuta. Izoterme su određene za tri temperaturna režima adsorpcije - 25°C, 35°C i 45°C. Dobiveni rezultati grafički su prikazani na **slikama 27 i 28**, a izračunate vrijednosti konstanti prikazane u **tablici 22**.

Pregledom i usporedbom vrijednosti koeficijenta korelacije podataka ( $R^2$ ) za oba matematička modela definiranja adsorpcijskih procesa, uočava se da dobivene vrijednosti za oba aktivna ugljena i njihove funkcionalizirane modifikacije, bolje koreliraju primjenom Langmuirova matematičkog modela. Dobivene vrijednosti  $R^2$  kod primjene Freundlichovog matematičkog modela kreću se u rasponu od 0,733 do 0,999, dok se vrijednosti istog parametra za Langmuirove konstante kreće između 0,945 i 0,997 što znači da se adsorpcija arsena na aktivni ugljen i njegovu funkcionaliziranu modifikaciju odvija prema Langmuirovim pretpostavkama, odnosno u monosloju na površini adsorbensa. Bolja korelacija podataka za sve adsorbense na bazi aktivnog ugljena, uočava se i usporedbom grafičkih prikaza na **slikama 27 i 28**.

Pregledom izračunatih vrijednosti za adsorpcijski kapacitet As(V) iona, uočava se da najveću vrijednost od 10,64  $\text{mgAs g}^{-1}$  ima funkcionalizirani oblik aktivnog ugljena *Hydralfyn 30N (AUHm)*, pri temperaturi adsorpcije od 45°C. Usporedbom vrijednosti adsorpcijskih konstanti dobivenih ispitivanjem izvornog i funkcionaliziranog oblika aktivnog ugljena *Hydralfyn 30N*, vidljivo je da je zasićenje površine aktivnog ugljena značajno povećalo adsorpcijski kapacitet. Pri temperaturi od 25°C, vrijednost parametra  $x_m$  kod primjene *AUH* iznosi 1,54  $\text{mgAs g}^{-1}$ , a kod primjene *AUHm* 4,39  $\text{mgAs g}^{-1}$ . Na temperaturi od 35°C vrijednosti iznose 3,39  $\text{mgAs g}^{-1}$  (*AUH*) i 8,77  $\text{mgAs g}^{-1}$  (*AUHm*), dok na 45°C vrijednosti iznose 3,21  $\text{mgAs g}^{-1}$  (*AUH*) i 10,64  $\text{mgAs g}^{-1}$  (*AUHm*).

Usporedbom rezultata ispitivanja aktivnog ugljena *Silcarbon K 835 (AUS)* također se uočava porast adsorpcijskog kapaciteta nakon funkcionalizacije površine željeznim(III) ionima, te pozitivan utjecaj temperature na proces adsorpcije arsena na izvorni i funkcionalizirani oblik aktivnog ugljena *AUSm*. Pri temperaturi od 25°C vrijednost parametra

$x_m$  raste sa 0,58 mgAs g<sup>-1</sup> (AUS) na 2,31 mgAs g<sup>-1</sup>(AUSm). Na temperaturi od 35°C vrijednost raste sa 0,74 na 3,28 mgAs g<sup>-1</sup>, dok na 45°C vrijednost raste sa 1,26 na 2,74 mgAs g<sup>-1</sup>. Iz **tablice 22** vidljivo je da obje vrste materijala, AUS i AUSm, imaju najviše izračunate vrijednosti adsorpcijskog kapaciteta na 35°C.

Ujednačenost adsorpcijskog kapaciteta za ispitane vrste aktivnog ugljena pri svim temperaturnim uvjetima vidljiva je na **slici 28**.

### 5.3. UTJECAJ VREMENA ADSORPCIJE NA UČINAK ADSORPCIJE As(uk) IZ AERIRANE PODZEMNE VODE NA FUNKCIONALIZIRANE ADSORBENSE

Utjecaj vremena adsorpcije na učinak adsorpcije, odnosno, vezanje ukupnog arsena na izvorne i funkcionalizirane adsorpcijske materijale, ispitan je na termostatskoj tresilici sa 0,1 g ispitivanog adsorbensa u 100 mL aerirane podzemne vode grada Osijeka. Cilj ovog dijela ispitivanja je, da se nakon teorijski određenih adsorpcijski kapaciteta, spoznaju stvarni kapaciteti adsorpcije pojedinih ispitanih adsorpcijskih materijala u realnim uvjetima. Naime komparativne studije<sup>26</sup> su ukazale da su teorijski adsorpcijski kapaciteti adsorbenasa uobičajeno veći, nego što su stvarne adsorpcijske mogućnosti pojedinog adsorbensa u realnim uzorcima.

Tijek procesa adsorpcije arsena praćen je u ovisnosti o temperaturi (25°C, 35°C i 45°C) u šest različitih vremenskih intervala od 15, 30, 60, 120, 240 i 360 minuta. Ukoliko je bilo potrebno, pH-vrijednost vode je bila podešena na prosječnu pH-vrijednost osječke podzemne vode od 7,4. Nakon protresanja na termostatskoj tresilici u određenom vremenu, uzorci su profiltrirani, a učinkovitost uklanjanja arsena izračunata je iz razlike srednjih vrijednosti početne i ravnotežne masene koncentracije arsena u otopinama nakon određenog vremena adsorpcije.

S obzirom da je u ovom radu utjecaj vremena adsorpcije ispitan sa realnim uzorcima aerirane podzemne vode grada Osijeka, koji su svakodnevno zahvaćani iz aeracijskog bazena u pogonu, bilo je neophodno svakodnevno u uzetom uzorku odrediti koncentraciju As(uk). Pri tome je utvrđen raspon od 189,7 µg L<sup>-1</sup> do 217,3 µg L<sup>-1</sup> ukupnog arsena u osječkoj podzemnoj, a detektirane vrijednosti zabilježene su u zaglavljinama tablicama u kojima se nalaze rezultati adsorpcije arsena. Stoga je neophodno dobivene rezultate u ovom poglavlju

analizirati s aspekta vrijednosti  $q_e$ , koja predstavlja količinu vezanog arsena po jedinici mase adsorbensa, a u poglavlju 5.1. već opisan utjecaj promjene koncentracije na udio uklonjenog arsena iz vode.

### 5.3.1. Utjecaj vremena adsorpcije na učinak adsorpcije As(uk) na funkcionalizirane biopolimere

Ovisnost učinka adsorpcije ukupnog arsena iz podzemne vode grada Osijeka ispitana je funkcionaliziranim biopolimerima u ovisnosti o vremenu adsorpcije na tri različite temperature - 25°C, 35°C i 45°C, pri početnoj pH-vrijednosti od 7,4. Dobiveni rezultati prikazani su u **tablicama 23 – 26**, i na **slikama 29 i 30** iz kojih je vidljivo da se adsorpcija ukupnog arsena iz podzemne vode grada Osijeka, odvija kroz dvije faze. U prvoj fazi, na početku, reakcija adsorpcije se odvija intenzivno, a nakon toga, slijedi faza usporenog vezanja arsena na adsorbens pri čemu se reakcija približava ravnotežnom stanju.

Tako je, na primjer, na temperaturi od 25°C, nakon 15 minuta reakcije adsorbirano između 45,5  $\mu\text{gAs(uk) g}^{-1}$  (*CMC-FeCl<sub>3</sub>*) i 70,4  $\mu\text{gAs(uk) g}^{-1}$  (*CMC-Fe(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>*), dok je primjena granula na bazi alginata imala ujednačeniju adsorpciju arsena (za *Alg-FeCl<sub>3</sub>* 69,6  $\mu\text{gAs(uk) g}^{-1}$ , za *Alg-Fe(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>* 65,3  $\mu\text{gAs(uk) g}^{-1}$ ). Nakon najduže provedene adsorpcije (360 minuta), količine adsorbiranog arsena se značajno povećavaju, što ukazuje na pozitivan utjecaj vremena na učinak procesa adsorpcije. Tako na temperaturi od 25°C, vezano je na *Alg-FeCl<sub>3</sub>* 119,7  $\mu\text{gAs(uk) g}^{-1}$ , na *Alg-Fe(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>* 107,9  $\mu\text{gAs(uk) g}^{-1}$ , na *CMC-FeCl<sub>3</sub>* 93,2  $\mu\text{gAs(uk) g}^{-1}$ , a na *CMC-Fe(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>* 115,3  $\mu\text{gAs(uk) g}^{-1}$ . Uočava se da je najviše ukupnog arsena iz podzemne vode grada Osijeka, na navedenoj temperaturi i u najdužem vremenskom intervalu, vezano na granule *Alg-FeCl<sub>3</sub>*. Iako je evidentan jednako negativan utjecaj temperature na učinak adsorpcije i u ovim setovima ispitivanja biopolimernih materijala, on je ipak najslabije izražen kod granula *Alg-Fe(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>* koje su pri 45°C imale najveću zabilježenu količinu vezanog arsena od 94,4  $\mu\text{gAs(uk) g}^{-1}$ .

Pregledom grafičkih prikaza ovisnosti vremena adsorpcije i mase adsorbiranog arsena po jedinici adsorbensa (**slika 29**), vidljivo je da se u svim ispitanim adsorpcijskim sustavima, ravnotežno stanje počinje uspostavljati nakon 240 minuta adsorpcije.

Pregledom literaturnih referenci o adsorpcijskim svojstvima biopolimernih alginatnih materijala, odnosno materijala na bazi karboksimetil celuloze, utvrđeno je da adsorpcijski sustavi imaju vrlo široki vremenski raspon u kojim dolazi do uspostave ravnotežnog stanja u sustavu „adsorbent- adsorbirana tvar“. Tako Lim sa suradnicima<sup>184</sup> navodi da se u adsorpcijskom sustavu „arsen(V)–željezovim oksidom zasićene granule kalcijeva alginata“, ravnotežno stanje uspostavlja nakon 25 sati adsorpcije, Banerjee sa suradnicima<sup>164</sup> utvrđuje uspostavu ravnotežnog stanja u sustavu „As(V)- željezom zasićene granule kalcijeva alginata“ već nakon 20 minuta, dok Escudero i suradnici<sup>186</sup> ravnotežno stanje u sustavu „As(V) – granule kalcijeva alginata“ uočava nakon 48 sati, a u sustavu „As(III)-granule kalcijeva alginata“ nakon 24-satne adsorpcije.

Kako je već ranije utvrđeno, povećanje temperature i u ovom setu ispitivanja, pokazalo je negativan utjecaj na vezanje arsena kod svih biopolimernih materijala. Usporedbom dobivenih vrijednosti u navedenim tablicama, uočljivo je da se udjeli uklonjenog arsena smanjuju i više od prosječnih 10%, ukoliko se uspoređuju vrijednosti dobivene za jednaki vremenski period na temperaturi 25°C i 45°C. Najznačajnije smanjene udjela pri svim ispitanim vremenskim intervalima dobiveno je primjenom granula  $CMC-Fe(NO_3)_3$  (prosječno 12,5%) dok je najmanji pad vrijednosti zabilježen kod primjene granula  $CMC-FeCl_3$  (prosječno 7,9%).

### 5.3.2. Utjecaj vremena adsorpcije na učinak adsorpcije As(uk) na funkcionalizirane zeolite

Utjecaj vremena adsorpcije na učinak adsorpcije ispitan je u sustavima „As(uk) - željezom funkcionalizirane frakcije zeolita VB i DJ“, pomoću aerirane podzemne vode grada Osijeka na tri različite temperature - 25°C, 35°C i 45°C i pri početnoj pH-vrijednosti od 7,4. Dobiveni rezultati prikazani su u **tablicama 27 – 30** i **slikama 31 i 32** za zeolit VB, te u **tablicama 31 – 34** i **slikama 33 i 34** za zeolit DJ.

Usporedbom grafičkih prikaza ovisnosti količine adsorbiranog arsena i vremena adsorpcije na **slikama 31 i 33**, uočava se da se proces adsorpcije ukupnog arsena iz podzemne vode grada Osijeka intenzivno odvija u prvom dijelu ispitivanja kod svih frakcija zeolita VB i DJ, nakon čeka slijedi faza usporenog vezanja sve do uspostave ravnotežnog



stanja u otopini. Faze ubrzanog vezanja arsena su međutim različite za svaki zeolit, kao i za svaku frakciju pojedinog zeolita.

Tako faza intenzivnog vezanja arsena za skupinu ispitanih funkcionaliziranih frakcija VB traje nešto duže u odnosu na trajanje iste faze kod skupine funkcionaliziranih frakcija zeolita DJ. Uvidom u grafičke prikaze na **slici 31**, uočava se da se faza intenzivne adsorpcije ukupnog arsena na frakcije VB prosječno iznosi oko 240 minuta, nakon čega se značajno smanjuje nagib krivulje, a što upućuje na blizinu uspostave ravnotežnog stanja koje karakterizira paralelni položaj krivulje u odnosu na os  $x$ . Pregledom grafičkih prikaza na **slici 33** uočava se da se nagib krivulje kod svih frakcija DJ znatno ranije smanjuje. Već nakon 120 minuta krivulje imaju značajno manji nagib, nego kod ranijih vremenskih intervala, što sugerira blizinu uspostave ravnotežnog stanja u adsorpcijskom sustavu.

Na **slikama 32 i 34** vidljiv je značajan utjecaj povišenja temperature sustava na količinu uklonjenog arsena ispitanim frakcijama obje vrste klinoptilolita. Kod frakcija zeolita VB, najjači pozitivni učinak temperature, zabilježen pri uklanjanju ukupnog arsena iz podzemne vode grada Osijeka frakcijama *VB-I* i *VB-III*, dok je u slučaju primjene frakcija DJ, povišenje temperature uzrokovalo najizraženiji učinak kod frakcije *DJ-I* i *DJ-IV* (**slika 34**).

Usporedbom podataka u **tablicama 27 – 30** uočava se da je, na temperaturi od 25°C, najveći udio ukupnog arsena uklonjen primjenom frakcije *VB-III* (88,9  $\mu\text{gAs(uk)}\text{ g}^{-1}$ ), dok je u jednakim uvjetima najmanje As(uk) vezano na frakciju *VB-I* (73,9  $\mu\text{g g}^{-1}$ ). Obje vrijednosti postignute su, očekivano, u najdužem vremenu adsorpcije od 360 minuta.

U poglavlju 5.1.2. već je utvrđen pozitivan utjecaj povećanja temperature na adsorpciju arsena na sve ispitane frakcije zeolita, a što se potvrdilo i u ovom setu ispitivanja kod obje vrste zeolita. Tako je, na primjer, nakon 60 minuta reakcije, na temperaturi od 25°C, zabilježeno vezanje ukupnog arsena na *VB-I* u količini od 49,8  $\mu\text{g g}^{-1}$ , na 35°C u količini od 60,4  $\mu\text{g g}^{-1}$ , a na 45°C u količini od 63,9  $\mu\text{g g}^{-1}$ . U jednakim uvjetima na *VB-II* vezano je 52,1  $\mu\text{gAs(uk)}\text{ g}^{-1}$  (25°C), 64,8  $\mu\text{gAs(uk)}\text{ g}^{-1}$  (35°C), te 69,9  $\mu\text{gAs(uk)}\text{ g}^{-1}$ . Na *VB-III* vezano je 68,4  $\mu\text{gAs(uk)}\text{ g}^{-1}$  (25°C), 74,2  $\mu\text{gAs(uk)}\text{ g}^{-1}$  (35°C), te 82,1  $\mu\text{gAs(uk)}\text{ g}^{-1}$ , dok je na *VB-IV* vezano je 59,5  $\mu\text{gAs(uk)}\text{ g}^{-1}$  (25°C), 71,7  $\mu\text{gAs(uk)}\text{ g}^{-1}$  (35°C), te 77,7  $\mu\text{gAs(uk)}\text{ g}^{-1}$ . Od svih frakcija VB zeolita, u ovom setu, najviše ukupnog arsena (107  $\mu\text{g g}^{-1}$ ) je adsorbirano na frakciju *VB-III* u vremenu od 360 minuta i pri temperaturi od 45°C.

Ukoliko promatramo rezultate vezanja arsena na frakcije DJ u jednakim uvjetima, vidimo da su sve postignute vrijednosti manje u odnosu na primjenu VB frakcija. Tako je

nakon 60 minuta reakcije, na temperaturi od 25°C, zabilježeno vezanje ukupnog arsena na *DJ-I* u količini od 36,5  $\mu\text{g g}^{-1}$ , na 35°C u količini od 48,2  $\mu\text{g g}^{-1}$ , a na 45°C u količini od 64,5  $\mu\text{g g}^{-1}$ . U jednakim uvjetima na *DJ-II* vezano je 35,0  $\mu\text{gAs(uk) g}^{-1}$  (25°C), 46,1  $\mu\text{gAs(uk) g}^{-1}$  (35°C), te 51,5  $\mu\text{gAs(uk) g}^{-1}$ . Na *DJ-III* vezano je 44,5  $\mu\text{gAs(uk) g}^{-1}$  (25°C), 51,3  $\mu\text{gAs(uk) g}^{-1}$  (35°C), te 64,5  $\mu\text{gAs(uk) g}^{-1}$ , dok je na *DJ-IV* vezano je 48,0  $\mu\text{gAs(uk) g}^{-1}$  (25°C), 63,1  $\mu\text{gAs(uk) g}^{-1}$  (35°C), te 83,4  $\mu\text{gAs(uk) g}^{-1}$ . Najviše ukupnog arsena u iznosu od 93,5  $\mu\text{g g}^{-1}$ , vezano je na frakciju *DJ-IV* u vremenu od 360 minuta i na temperaturi od 45°C.

Utjecaj vremena adsorpcije na vezanje arsena primjenom slično modificiranih frakcija VB i DJ zeolita, ispitao je Šiljeg<sup>32</sup> pomoću modelnih otopina As(III) i As(V). Utvrdio je, da je primjenom modificiranog VB zeolita, pri početnoj koncentraciji od 200  $\mu\text{gAs(III) L}^{-1}$ , u vremenu od 3 sata, vezano je 13,4  $\mu\text{gAs(III) g}^{-1}$ , dok je pri najdužem ispitivanju od 48 sati, postignuto vezanje 28,0  $\mu\text{gAs(III) g}^{-1}$ . Značajno veće vrijednosti postignute su pri vezanju peterovalentnog arsena Tako je pri početnih 200  $\mu\text{gAs(V) L}^{-1}$  u vremenu od 3 sata vezano 101,2  $\mu\text{gAs(V) g}^{-1}$ , dok je, pri najdužem ispitivanju od 48 sati, postignuta adsorpcija od 120,2  $\mu\text{gAs(V) L}^{-1}$ .

Kod primjene modificiranog DJ zeolita, pri početnoj koncentraciji od 200  $\mu\text{gAs(III) L}^{-1}$  u vremenu od 3 sata, vezano je 13,4  $\mu\text{gAs(III) g}^{-1}$ , dok je pri najdužem ispitivanju od 48 sati, postignuta adsorpcija od 15,8  $\mu\text{gAs(III) g}^{-1}$ . Kod početnih 200  $\mu\text{gAs(V) L}^{-1}$  u vremenu od 3 sata, adsorpcijom je vezano 80,0  $\mu\text{gAs(V) g}^{-1}$ , odnosno u vremenu od 48 sati, 82,8  $\mu\text{gAs(V) g}^{-1}$  ispitane frakcije klinoptilolita DJ.

### 5.3.3. Utjecaj vremena adsorpcije na učinak adsorpcije As(uk) na funkcionalizirane aktivne ugljene

Ovisnost učinka adsorpcije As(uk) iz aerirane podzemne vode grada Osijeka o vremenu adsorpcije ispitana je na dvije komercijalno dostupne vrste aktivnog ugljena: *Hydralfyn 30 N* i *Silcarbon K 835*, i to njihovom izvornom i željezom funkcionaliziranom obliku. Ovisnost vremenskog parametara adsorpcije ispitan je u korelaciji s promjenom temperature, te su provedena ispitivanja na temperaturama od 25°C, 35°C i 45°C. Pri tome dobiveni rezultati prikazani su u **tablicama 35 – 38**, te na **slikama 35-36**. Svi eksperimenti provedeni su pri pH-vrijednosti od 7,4.

Uvidom u navedene tablice, vidljivo je da je provedena modifikacija u cilju zasićenja aktivnih ugljena ionima trovalentnog željeza, opisana u poglavlju 3.2.4. značajno povećala učinke adsorpcije arsena na obje vrste ispitanih aktivnih ugljena. Povećanje učinka adsorpcije arsena iz aerirane podzemne vode grada Osijeka, bilježi se i pri povećanju temperature i dužeg vremenskog intervala provođenja adsorpcijskog procesa.

Tako je pri temperaturi od 25°C, u najduže ispitanom vremenskom intervalu (360 minuta), primjenom izvornog oblika aktivnog ugljena *Hydralfyn 30 N (AUH)* adsorbirano je 50,4  $\mu\text{gAs(uk) g}^{-1}$ , dok je u jednakom vremenskom periodu, ali na 35°C, adsorbirano 78,5  $\mu\text{gAs(uk) g}^{-1}$ . Pri najvišoj temperaturi (45°C), količina vezanog ukupnog arsena je veća za više od 60%, u odnosu na količinu dobivenu pri 25°C, te iznosi 85,5  $\mu\text{gAs(uk) g}^{-1}$ . Kod primjene modificiranog oblika *AUHm*, u najdužem ispitanom vremenskom intervalu i pri 25°C, adsorbirano je 86,6  $\mu\text{gAs(uk) g}^{-1}$ , a vrijednost raste povećanjem temperature na 35°C i iznosi 93,3  $\mu\text{gAs(uk) g}^{-1}$ . Očekivano, na najvišoj temperaturi (45°C), adsorbira se najviše ukupnog arsena iz podzemne vode u iznosu od 99,7  $\mu\text{gAs(uk) g}^{-1}$ . Usporedbom porasta vrijednosti adsorbiranog ukupnog arsena na izvorni oblik i modificirani oblik, vidljivo je da se povećanjem temperature, veći skok vrijednosti mase adsorbiranog ukupnog arsena, bilježi kod izvornog oblika *AUH*.

Kada se adsorpcijski procesi promatraju u jednakim eksperimentalnim uvjetima kod primjene izvornog oblika aktivnog ugljena *Silcarbon K 835 (AUS)*, vidljivo je da je provedena modifikacija u cilju zasićenja površine aktivnog ugljena *AUS*, također pozitivno utjecala na adsorpciju ukupnog arsena iz realnih uzoraka vode. Pri eksperimentalnim uvjetima od 25°C i u najduže ispitanom vremenskom intervalu (360 minuta), na aktivni ugljen *AUS* adsorbirano je 51,4  $\mu\text{gAs(uk) g}^{-1}$ , na 35°C, adsorbirano 63,5  $\mu\text{gAs(uk) g}^{-1}$ , a na 45°C, adsorbirano je 69,4  $\mu\text{gAs(uk) g}^{-1}$  iz aerirane podzemne vode. Tako se količina adsorbiranog arsena na izvorni oblik *AUS* porastom temperature za 20°C povećava za 25%.

Kod primjene modificiranog oblika *AUSm*, na 25°C, tijekom 360 minuta, vezano je 59,1  $\mu\text{gAs(uk) g}^{-1}$ , na 35°C 76,9  $\mu\text{gAs(uk) g}^{-1}$ , dok se na najvišoj ispitanoj temperaturi od 45°C adsorbiralo 79,9  $\mu\text{gAs(uk) g}^{-1}$ , što predstavlja povećanje od 26% u odnosu na količinu adsorbiranog ukupnog arsena na temperaturi 25°C.

Chen i suradnici<sup>34</sup> navode da su modifikacijom komercijalnog aktivnog ugljena uspjeli u vremenu od 3 sata ukloniti više od 80% As(V) iz otopine s početnom koncentracijom arsena od 1 mg L<sup>-1</sup> pri pH-vrijednosti od 6 i 8, dok je iz otopine As(III) jednake početne koncentracije,

isti učinak zabilježio nakon vremena kontakta od 24 sata. Múniz<sup>206</sup> je sa suradnicima primjenom aktivnog ugljena sa udjelom nanesenog željeza od 2%, uklonio 100% arsena iz prirodne podzemne vode sa početnom koncentracijom ukupnog arsena od 311  $\mu\text{g L}^{-1}$ .

#### 5.4. UTJECAJ pH-VRIJEDNOSTI NA UČINAK ADSORPCIJE As(uk) IZ AERIRANE PODZEMNE VODE NA FUNKCIONALIZIRANE ADSORBENSE

S obzirom da sve studije o procesima adsorpcije određenih tvari na adsorpcijske materijale naglašavaju važnost pH-vrijednosti medija u kojem se odvija proces adsorpcije, u ovom dijelu eksperimentalnog rada ispitan je utjecaj navedenog čimbenika procesa adsorpcije na učinak uklanjanja ukupnog arsena adsorpcijom iz aerirane podzemne vode grada Osijeka. Utjecaj pH-vrijednosti vode na adsorpciju ukupnog arsena na izvorne i željezom funkcionalizirane adsorpcijske materijale ispitan je na termostatskoj tresilici sa 0,1 g ispitivanog adsorbensa u 100 mL aerirane podzemne vode grada Osijeka, kojoj je prethodno podešena pH-vrijednost u rasponu od pH = 4 do 9. Navedene pH-vrijednosti podešavane su dodatkom 0,1 M HCl i 0,1 M NaOH, a utjecaj pH-vrijednosti određen je u korelaciji sa promjenama temperature (25°C, 35°C i 45°C). Svi eksperimenti provedeni su u vremenu od 180 minuta. Nakon određivanja rezidualne koncentracije arsena, rezultati su matematički obrađeni i prikazani u tablicama, te grafički na slikama. Kako je već naglašeno u prethodnom poglavlju, realni uzorci aerirane podzemne vode grada Osijeka dnevno su zahvaćani iz aeracijskog bazena u pogonu, te je, svakodnevno u uzetom uzorku, određena koncentracija As(uk), a koja se u ovom setu pokusa kretala u rasponu od 189,7  $\mu\text{g L}^{-1}$  do 217,3  $\mu\text{g L}^{-1}$ .

##### 5.4.1. Utjecaj pH-vrijednosti na učinak adsorpcije As(uk) na funkcionalizirane biopolimere

Ovisnost adsorpcije As(uk) iz aerirane podzemne vode grada Osijeka o pH-vrijednosti vode ispitana je na funkcionaliziranim biopolimerima u korelaciji sa tri različite temperature (25°C, 35°C i 45°C). Dobiveni rezultati prikazani su u **tablicama 39 – 42**, te na **slikama 37 i 38**.

**Slika 37** ukazuje na značajan utjecaj pH-vrijednost vode na učinak adsorpcije arsena. Naime, kod svih ispitanih biopolimernih adsorbenasa, povećanje pH-vrijednosti imalo je

negativan utjecaj na količinu adsorbiranog arsena iz aerirane vode. Najbolji učinci adsorpcije arsena su najvećim dijelom postignuti pri pH = 4, jer je pri svim ispitanim temperaturama primjenom biopolimernih granula zabilježena najveća količina adsorbiranog ukupnog arsena po jedinici mase adsorbensa. Izuzetak je zabilježen samo kod adsorbensa *Alg-FeCl<sub>3</sub>*, i to pri ispitivanju adsorpcijskog kapaciteta na temperaturama 25°C i 35°C, a što je vidljivo na **slici 37a**, te primjenom *CMC-FeCl<sub>3</sub>* pri temperaturi od 45°C.

Usporedbom vrijednosti pojedinih parametara prikazanih u **tablicama 39 – 42**, vidljivo je da je porast pH-vrijednosti, u pojedinim slučajevima i u ispitanoj rasponu, smanjio količinu adsorbiranog arsena i više od 18%. Tako je pri temperaturi od 25°C zabilježeno da je udio adsorbiranog arsena iz sirove vode primjenom *CMC-Fe(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>* pri pH = 4 iznosio 55,5%, dok je porastom do pH = 9 udio adsorbiranog arsena smanjen na 37,3%, a količina adsorbiranog ukupnog arsena se, sa početnih 112,1 µgAs(uk) g<sup>-1</sup>, smanjila na 75,2 µgAs(uk) g<sup>-1</sup>. Kod primjene *Alg-FeCl<sub>3</sub>*, najbolji učinak je postignut pri pH = 5, kada je uklonjeno 55,7% ukupnog arsena. Porast pH-vrijednosti uzrokovao je smanjenje učinka, te je pri pH = 9 iznosio 39,1%, a vrijednost parametra  $q_e$  je, pri tome, smanjena sa 112,4 µgAs(uk) g<sup>-1</sup> (pH = 4) na 79,0 µgAs(uk) g<sup>-1</sup> (pH = 9). Kod primjene *Alg-Fe(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>* na 25°C, zabilježen je pad udjela adsorbiranog arsena sa 48,6% pri pH = 4, na 32,3% (pH = 9), dok je vrijednost parametra  $q_e$ , pri jednakim uvjetima, smanjena sa 98,1 µgAs(uk) g<sup>-1</sup> na 65,2 µgAs(uk) g<sup>-1</sup>. Provođenjem adsorpcije ukupnog arsena iz aerirane podzemne vode na 25°C primjenom *CMC-FeCl<sub>3</sub>*, također je najbolji rezultat postignut pri pH = 4 (uklonjeno 45,9% ukupnog arsena), dok je na završnih pH = 9, adsorbirano 29,13%. U navedenim slučajevima, vrijednost parametra  $q_e$  smanjena sa 92,7 µgAs(uk) g<sup>-1</sup> na 58,8 µgAs(uk) g<sup>-1</sup>.

Ispitivanja utjecaja pH-vrijednosti na učinak adsorpcije arsena provedenim na višim temperaturama rezultirala su smanjenjem učinka adsorpcije arsena. Negativan utjecaj porasta temperature se izražajnije pokazao u kombinaciji sa porastom pH-vrijednosti kod primjene granula *Alg-Fe(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>*, što je uočljivo na **slici 37b**, dok je primjenom ostalih vrsta granula, pad mase adsorbiranog As(uk) ujednačen povećanjem temperature.

Tiwari<sup>29</sup> ispitujući adsorpciju arsena na granule kalcijeva alginata utvrđuje da se optimalna pH-vrijednost za adsorpciju nalazi u području između pH = 3 i 5, dok niže i više vrijednosti od navedenih, smanjuju količinu vezanog arsena. Lim sa suradnicama<sup>184</sup> također ispitivanjem adsorpcije arsena na željezovim oksidom zasićene granule kalcijeva alginata utvrđuje pad količine vezanog arsena(V) sa porastom pH-vrijednosti modelne otopine što

tumači pozitivnim nabojem adsorbensa pri nižim pH-vrijednostima, odnosno stvaranjem negativnog naboja na površini alginatnih granula pri povećanju pH-vrijednosti.

#### 5.4.2. Utjecaj pH-vrijednosti na učinak adsorpcije As(uk) na funkcionalizirane zeolite

Učinak adsorpcije pri uklanjanju ukupnog arsena iz aerirane podzemne vode grada Osijeka u ovisnosti o pH-vrijednosti vode, ispitan je na funkcionaliziranim frakcijama klinoptilolita VB i DJ na tri temperaturna režima (25°C, 35°C i 45°C). Dobiveni rezultati prikazani su u **tablicama 43 – 46** i na **slikama 39 i 40** za klinoptilolit VB, te u **tablicama 47 – 50** i na **slikama 41 i 42** za klinoptilolit DJ.

Sa **slike 39**, na kojoj su prikazane mase adsorbiranog ukupnog arsena na frakcije VB u ovisnosti o temperaturi i pH-vrijednosti vode, moguće je zaključiti da je promjena pH-vrijednosti vode, i u ovom setu eksperimenata, pokazala značajan učinak na adsorpcijski sustav „As(uk)-funkcionalizirani zeolit“. Najbolji učinak adsorpcije na sve frakcije zeolita VB, pri svim ispitanim temperaturama, je postignut pri pH = 5. Najizraženiji učinak promjene pH-vrijednosti bilježi se kod primjene *VB-I* na **slici 39a** i **tablici 43**, gdje se uočava najznačajnije smanjene adsorpcije ukupnog arsena porastom pH-vrijednosti. Zapaža se, također, da je kod primjene navedenog adsorbensa najbolji učinak postignut pri pH = 5, kod svih ispitanih temperaturnih režima. Najmanji utjecaj pH-vrijednosti na adsorpciju As(uk) zabilježen kod primjene frakcije *VB-II*.

Pregledom **slike 41**, na kojoj su prikazani maseni udjeli adsorbiranog ukupnog arsena na frakcije DJ u ovisnosti o temperaturi i pH-vrijednosti vode, uočava se da je, pri ispitivanju modificiranih frakcija ovog zeolita, najveći utjecaj pH-vrijednosti zabilježen kod frakcije *DJ-I*, gdje se bilježi ujedno i najizraženiji utjecaj temperature. Najbolji rezultat primjenom navedenog adsorbensa, postignut je pri pH = 5, pri svim ispitanim temperaturama, a povećanje temperature u navedenom sustavu, smanjilo je negativan učinak pH-vrijednosti na masu adsorbiranog As(uk) (**slika 41a**). Usporedbom vrijednosti parametara prikazanih u **tablicama 43 – 46**, vidljivo je da najveći udio As(uk) iz sirove vode je adsorbiran na frakcije *VB-III* (pH = 5 i 45°C) i iznosi 50,6%. Kod primjene funkcionaliziranog zeolita DJ (**tablice 47 – 50**), najveći udio ukupnog arsena (46,8%) iz aerirane vode adsorbiran na *DJ-IV* pri pH = 5 i temperaturi adsorpcije od 45°C.

Vrijednosti parametra  $q_e$ , za ispitane frakcije zeolita VB, smanjuju se porastom pH-vrijednosti, a primjenom svih frakcija, najveća adsorpcija As(uk) na adsorbens je zabilježena pri pH = 5. Tako je na VB-I pri temperaturi 25°C, ovisno o pH-vrijednosti vode, vezano od 78,3  $\mu\text{gAs(uk) g}^{-1}$  (pH = 5) do 46,7  $\mu\text{gAs(uk) g}^{-1}$  (pH = 9), pri temperaturi 35°C od 84,1  $\mu\text{gAs(uk) g}^{-1}$  (pH = 5) do 55,7  $\mu\text{gAs(uk) g}^{-1}$  (pH = 9), te pri temperaturi 45°C od 87,5  $\mu\text{gAs(uk) g}^{-1}$  (pH = 5) do 61,0  $\mu\text{gAs(uk) g}^{-1}$  (pH = 9). Za adsorbens VB-II, raspon vrijednosti parametra  $q_e$  se kreće, za navedeni pH = 4 i pH = 9, od 79,6 do 58,2  $\mu\text{gAs(uk) g}^{-1}$  pri temperaturi 25°C, od 80,5 do 62,8  $\mu\text{gAs(uk) g}^{-1}$  pri temperaturi 35°C, te od 90,1 do 71,1  $\mu\text{gAs(uk) g}^{-1}$  pri temperaturi 45°C. Kod primjene VB-III, vrijednosti parametra  $q_e$  za jednake pH-vrijednosti sustava, su između 86,1 i 59,1  $\mu\text{gAs(uk) g}^{-1}$  pri temperaturi 25°C, između 94,6 i 68,5  $\mu\text{gAs(uk) g}^{-1}$  na temperaturi 35°C, te između 103,2 i 75,2  $\mu\text{gAs(uk) g}^{-1}$  pri temperaturi 45°C. Konačno, primjenom funkcionalizirane frakcije klinoptilolita VB-IV vrijednosti parametra  $q_e$  kreću se od 81,6 do 54,3  $\mu\text{gAs(uk) g}^{-1}$  pri temperaturi 25°C, od 87,4 do 63,6  $\mu\text{gAs(uk) g}^{-1}$  pri temperaturi 35°C, te od 98,5 do 68,1  $\mu\text{gAs(uk) g}^{-1}$  pri temperaturi 45°C. Navedene najveće vrijednosti adsorbiranog As(uk) dobivene su pri pH = 5, a najmanje pri pH = 9.

Pregledom vrijednosti parametra  $q_e$  kod primjene frakcije DJ (**tablice 47 -50**), vidimo da su najveće vrijednosti kod svih ispitanih frakcija i na svim temperaturama, postignute pri pH = 4-5. Tako je pri 25°C na DJ-I najviše adsorbirano As(uk) pri pH = 5 (64,6  $\mu\text{gAs(uk) g}^{-1}$ ), dok su na ostale frakcije najveće vrijednosti dobivene pri pH = 4 i to kod frakcije DJ-II (55,9  $\mu\text{gAs(uk) g}^{-1}$ ), DJ-III (67,6  $\mu\text{gAs(uk) g}^{-1}$ ) i frakcije DJ-IV (71,2  $\mu\text{gAs(uk) g}^{-1}$ ).

Ispitivanjem učinka adsorpcije pri temperaturi adsorpcijskog sustava od 35°C, kod svih funkcionaliziranih frakcija DJ je došlo do povećanja vrijednosti parametra  $q_e$  pri svim ispitanim pH-vrijednostima. Ipak, na navedenoj temperaturi, najveća količina ukupnog arsena adsorbirana je pri pH=5 na frakcije DJ-I od 75,2  $\mu\text{gAs(uk) g}^{-1}$ , DJ-II od 63,9  $\mu\text{gAs(uk) g}^{-1}$  i DJ-IV od 77,5  $\mu\text{gAs(uk) g}^{-1}$ , dok je kod frakcije DJ-III najbolja adsorpcija postignuta kod pH = 4 od 75,6  $\mu\text{gAs(uk) g}^{-1}$ . Daljnjim povećanjem temperature na 45°C, došlo je do dodatnog povećanja vrijednosti  $q_e$  pri čemu je, jedino kod frakcije DJ-II najveći učinak adsorpcije postignut pri pH = 4 (67,4  $\mu\text{gAs(uk) g}^{-1}$ ), dok je kod ostalih frakcija, najbolji učinak postignut pri pH = 5 (za DJ-I 76,9  $\mu\text{gAs(uk) g}^{-1}$ , za DJ-III 79,5  $\mu\text{gAs(uk) g}^{-1}$ , te za DJ-IV 91,1  $\mu\text{gAs(uk) g}^{-1}$ ). Povećanje pH iznad navedenih vrijednosti, uzrokovalo je smanjenje količine adsorbiranog arsena po jedinici mase adsorbensa. Na **slici 41** vidljivo je se značajniji pad vrijednosti parametra  $q_e$  najčešće bilježi nakon pH = 7.

Šiljeg<sup>32</sup>, ispitujući utjecaj pH-vrijednosti na adsorpciju arsena na klinoptilolit VB i DJ, navodi da, kod adsorpcije arsena(V) iz vodenih otopina arsenata, rast pH-vrijednosti otopine između 5 i 7, nema značajniji utjecaj na adsorpcijski proces, no daljnji rast pH-vrijednosti otopina do pH = 10, smanjuje učinak za 28,4% kod primjene zeolita DJ, odnosno za 31,4% kod zeolita VB.

Elizade-Gonzales sa suradnicima<sup>167</sup> tumači u svom radu da je slab utjecaj pH medija u području 5 – 8 na sorpciju arsena, posljedica činjenice da se izoelektrična točka željezovih oksid-hidroksida, koji su odgovorni za adsorpcijski proces, nalazi oko pH = 8,5 te se, stoga, može očekivati značajniji pad adsorpcijskog kapaciteta željezom modificiranog zeolita iznad navedene pH-vrijednosti. Edwards<sup>130</sup> pak tumači da pH-vrijednost medija može imati značajan utjecaj kod adsorpcije arsenovih aniona zbog izraženog negativnog naboja arsenata, dok kod adsorpcije arsena(III), pH-vrijednost otopine nema značajniji utjecaj uslijed neutralnog površinskog naboja spojeva arsena(III).

#### **5.4.3. Utjecaj pH-vrijednosti na učinak adsorpcije As(uk) na funkcionalizirane aktivne ugljene**

Utjecaj pH-vrijednosti vode na adsorpcijski proces uklanjanja ukupnog arsena iz aerirane podzemne vode primjenom izvornih i funkcionaliziranih oblika aktivnih ugljena *Hydralfyn 30 N (AUH)* i *Silcarbon K 835 (AUS)*, ispitan je u korelaciji s promjenom temperature (25°C, 35°C i 45°C), a dobiveni rezultati prikazani su u **tablicama 51 – 54**, te na **slikama 43 i 44**.

Pregledom rezultata u navedenim tablicama, vidljivo je promjena pH-vrijednosti sirove vode ima različit utjecaj na aktivne ugljene i njihove modifikacije, iako se općenito može reći da povećanje pH-vrijednosti uzrokuje pad količine vezanog arsena na ispitane aktivne ugljene.

Usporedbom učinka povećanja pH vode, kod primjene *AUH* i *AUHm*, prikazanim na **slici 43a i 43b**, vidljivo je da je funkcionalizirani oblik *AUHm* pokazao veću otpornost na promjenu pH-vrijednosti vode. Najveće količine ukupnog arsena adsorbirane su iz aerirane podzemne vode dobivene su adsorpcijom pri nižim pH-vrijednostima. Tako je primjenom *AUH* najviše arsena uklonjeno kod pH = 4 pri svim ispitanim temperaturama, a udio uklonjenog arsena je



porastao sa 34,4% (25°C) na 42,8% (45°C). Primjenom modificiranog oblika *AUHm*, zabilježeno je povećanje udjela pri svim ispitanim temperaturama i svim ispitanim pH-vrijednostima. Kod 25°C, najveći udio uklonjenog arsena iznosi 43,5% i postignut je kod pH = 5, na 35°C najveći udio uklonjenog arsena je postignut pri pH = 6 i iznosi 45,2%, dok je na najviših 45°C, najviše As(uk) uklonjeno iz aerirane podzemne vode pri pH = 5 (46,7%).

Usporedbom vrijednosti mase adsorbiranog As(uk) kod primjene *AUS* i *AUSm*, na **slici 43c** i **43d**, vidimo da izvorni oblik *AUS* pokazuje manje količine adsorbiranog arsena u odnosu na *AUSm* pri svim ispitanim temperaturama i pH-vrijednostima. Pregledom vrijednosti parametara u **tablicama 53** i **54**, uočava se da je primjenom navedenih adsorbenasa, najveći učinak uklanjanja arsena postignut pri pH = 5, osim kod primjene *AUSm*, gdje se najbolji učinak bilježi pri pH = 4 kod adsorpcije na 25°C. Tako, primjenom *AUS*, iz vode uklonjeni udjeli ukupnog arsena se, ovisno o pH-vrijednosti, kreću između 26,8 i 13,2% na temperaturi 25°C, između 29,4 i 18,5% na temperaturi 35°C, te između 32,6 i 23,9% na temperaturi 45°C. U jednakim uvjetima, primjenom *AUSm* uklonjeno je ukupnog arsena od 29,5 do 19,4% na temperaturi 25°C, te od 31,6 do 25,3% na temperaturi 35°C, i konačno od 40,8 do 29,2% na temperaturi 45°C.

Usporedbom vrijednosti parametra  $q_e$  iz navedenih **tablica 51 - 54**, vidimo da se najveće količine arsena vežu pri višim temperaturama i nižim pH-vrijednostima. Tako, na primjer, usporedbom vrijednosti  $q_e$  pri pH = 5, pri kojem je najčešće adsorbirano i najviše ukupnog arsena ispitanim aktivnim ugljenima, uočavamo da se primjenom *AUH* količina vezanog ukupnog arsena povećava sa 74,7  $\mu\text{g g}^{-1}$  pri 25°C na 93,1  $\mu\text{g g}^{-1}$  pri 45°C, kod primjene *AUHm* količina vezanog As(uk) se povećava sa 94,7  $\mu\text{g g}^{-1}$  pri 25°C na 101,7  $\mu\text{g g}^{-1}$  pri 45°C. Kod primjene *AUS* vrijednost  $q_e$  raste sa 57,8  $\mu\text{g g}^{-1}$  pri 25°C, na 70,4  $\mu\text{g g}^{-1}$  pri 45°C, dok se kod primjene *AUSm* vrijednost parametra  $q_e$  povećava sa 63,4  $\mu\text{g g}^{-1}$  pri 25°C na 88,1  $\mu\text{g g}^{-1}$  pri 45°C. Navedene vrijednosti količine adsorbiranog arsena pri pH = 5 i temperaturi 45°C, ujedno su i najveće količine adsorbiranog ukupnog arsena koje su postignute primjenom pojedinog oblika aktivnog ugljena.

### 5.5. UTJECAJ UDJELA ŽELJEZA(III) NA FUNKCIONALIZIRANIM ADSORBENSIMA NA UČINAK ADSORPCIJE ARSENA

Mohan i Pittman<sup>26</sup> u preglednom radu navode da se zasićenje i funkcionalizacija različitih vrsta adsorbenasa općenito provodi s ciljem poboljšanja njihovih adsorpcijskih karakteristika. Stoga su i funkcionalizirani adsorpcijski materijali, korišteni u eksperimentalnom dijelu ovog rada, dobiveni obradom izvornih materijala, odnosno funkcionalizacijom koja je provedena s ciljem zasićenja adsorbenasa željezovim(III) ionima.

U završnom dijelu ovog rada, gravimetrijskom metodom je određen udio kompleksiranog željeza na korištenim adsorbensima metodom opisanom u poglavlju 3.2.6. Dobiveni podaci prikazani su u **tablici 55**. Najveći udjeli željeza u odnosu na masu adsorbensa određeni su analizom uzoraka biopolimernih granula. No, komparacijom u ovom radu prezentiranih rezultata adsorpcijskih karakteristika svih ispitanih materijala, može se reći da udio željeza, kojim je zasićena površina adsorbensa, nije u direktnom odnosu sa adsorpcijskim svojstvima adsorbensa.

Naime, iako su daleko manji udjeli kompleksiranog željeza zabilježeni na drugim korištenim modificiranim materijalima, isti su, tijekom ispitivanja, pokazali vrlo dobre adsorpcijske karakteristike. Tako su značajno manje količine kompleksiranog željeza utvrđene na frakcijama klinoptilolita. Kod klinoptilolita VB udjeli željeza se u ispitanim frakcijama kreću između 1,08 i 1,86% (najveća količina zabilježena na frakciji *VB-III*), dok se udjeli željeza utvrđeni na frakcijama DJ, kreću od 0,37 do 0,95% (najveća količina zabilježena je na frakciji *DJ-IV*).

Šiljeg<sup>32</sup> je strukturnim analizama zasićenih klinoptilolita VB i DJ utvrdio da je bolje kompleksiranje željeza na klinoptilolit VB posljedica većeg stupnja čistoće mineralne komponente, te da se arseniti i arsenati u procesu adsorpcije, vežu samo na područja obogaćena željezovim kompleksom.

Gravimetrijskom analizom korištenih oblika aktivnog ugljena, utvrđeno da *AUH* u izvornom obliku posjeduje 0,68% željeza, dok se nakon zasićenja udio željeza povećava na 0,90%. Analizom izvornog oblika *AUS*, nije zabilježeno prisustvo željeza, dok je nakon zasićenja površine, udio Fe(III) iznosio 0,88%.

Usprkos što je primjena izotermnih modela adsorpcije pokazala da se arsen na ispitane oblike aktivnog ugljena veže prema Langmuirskoj teoriji u monosloju, a što podrazumijeva

adsorpciju na točno određeni broj aktivnih mjesta, dobar učinak ispitanih vrsta aktivnog ugljena vjerojatno je u svezi sa poroznom strukturom ovih materijala, odnosno velikom aktivnom površinom. Ovu tezu, kao i razlog boljeg zasićenja površine *AUS* u odnosu na *AUH*, moguće je objasniti rezultatima istraživanja Chena i suradnika<sup>34</sup>. Navedena grupa autora je također ispitala adsorpcijske karakteristike različitih vrsta aktivnog ugljena prethodno zasićenih željezom, te zaključila da oksidirani aktivni ugljeni, dobiveni na bazi biomase, pokazuju bolje mogućnosti zasićenja površine željezom u odnosu aktivne ugljene bitumenskog porijekla. Navedenu činjenicu povezuju sa većom mikroporoznošću i većom aktivnom površinom aktivnih ugljena na bazi biomase.

S obzirom da podaci pokazuju da su najveći udjeli kompleksiranog željeza(III) utvrđeni na biopolimernim adsorbensima (*Alg-FeCl<sub>3</sub>* - 11,65%; *Alg-Fe(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>* - 14,37%; *CMC-FeCl<sub>3</sub>* - 10,63%; te *CMC-Fe(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>* - 11,12%), bilo je za očekivati da će, uslijed izrazito visokih udjela željeza na biopolimernim adsorbensima, primjena istih rezultirati najboljim adsorpcijskim karakteristikama. No, pregledom i usporedbom rezultata, vidljivo je da je primjenom drugih zasićenih vrsta adsorpcijskih materijala postignut još bolji adsorpcijski učinak.

Objašnjenje omjera udjela kompleksiranog željeza i relativno malih udjela adsorbiranog ukupnog arsena iz vode, moguće je dati s aspekta vrste adsorpcijskog procesa, te samu strukturu granula. Naime, primjenom matematičkih modela adsorpcijskih izoterma, utvrđeno je da se adsorpcijski proces arsena na biopolimere odvija u vidu monomolekularnog sloja. Pojedine studije navode da je kod takovih vrsta adsorpcije, broj mjesta za adsorpciju arsena ograničen. S druge strane, iako su približno deset puta manji udjeli željeza zabilježeni kod zeolitnih materijala, postignuti su značajni udjeli pri uklanjanju arsena, a što se ponovo može povezati sa rezultatima dobivenim obradom podataka matematičkim izotermama. Naime, prema navedenim matematičkim modelima, adsorpcijski sustav „arsen-zeolit“ ima heterogeni karakter. Tiwari sa suradnicima<sup>29</sup> nadalje objašnjava da morfološka kompaktnost biopolimernih materijala može smanjiti količinu adsorbiranog arsena.

S obzirom da se prosječna vrijednosti ukupnog arsena u uzorcima aerirane podzemne vode osječčkog vodocrpilišta, koji su korišteni u eksperimentalnom dijelu ovog rada, kreće oko 200  $\mu\text{g L}^{-1}$ , kao zaključni dio ove rasprave, prikazana je tablica u kojoj se nalaze izračunate vrijednosti adsorpcijskih kapaciteta svih ispitanih, izvornih i funkcionaliziranih adsorpcijskih materijala dobivenih na temperaturi od 25°C i pri početnoj koncentraciji

arsena(V) od  $200 \mu\text{g L}^{-1}$  uz pH-vrijednost modelnih otopina od 7,4, a što je prosječna pH-vrijednost korištenih uzoraka aerirane podzemne vode (**tablica 56**).

**Tablica 56.** Adsorpcijski kapaciteti ispitanih funkcionaliziranih adsorbenasa pri početnoj koncentracija As(V) od  $200 \mu\text{g L}^{-1}$ , pH=7,4 i  $25^\circ\text{C}$

Adsorbens	$\gamma_0$ As(V)	uklonjeni As(uk)	Kapacitet uklanjanja As(V)
	$\mu\text{g L}^{-1}$	%	$\mu\text{g g}^{-1}$
<i>Alg-FeCl<sub>3</sub></i>	200,0	38,8	77,5
<i>Alg-Fe(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub></i>	200,0	37,1	74,1
<i>CMC-FeCl<sub>3</sub></i>	200,0	30,1	60,1
<i>CMC-Fe(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub></i>	200,0	34,1	68,2
<i>VB-I</i>	200,0	49,3	98,5
<i>VB-II</i>	200,0	50,3	100,5
<b><i>VB-III</i></b>	200,0	<b>62,3</b>	<b>124,6</b>
<i>VB-IV</i>	200,0	59,1	118,2
<i>DJ-I</i>	200,0	37,1	74,2
<i>DJ-II</i>	200,0	33,5	66,9
<i>DJ-III</i>	200,0	41,2	82,4
<i>DJ-IV</i>	200,0	45,9	91,9
<i>AUH</i>	200,0	24,9	49,7
<i>AUHm</i>	200,0	44,9	89,2
<i>AUS</i>	200,0	17,2	34,4
<i>AUmS</i>	200,0	22,3	44,5

Iz podataka u **tablici 56** vidljivo je da je najbolji učinak uklanjanja aniona arsena(V), od  $124,6 \mu\text{gAs(V) g}^{-1}$ , postignut adsorpcijom na funkcionaliziranu frakciju zeolita iz Vranjske Banje *VB-III*. Nešto slabiji rezultat od  $118,2 \mu\text{gAs(V) g}^{-1}$ , postignut primjenom *VB-II*, dok su,

pri navedenim eksperimentalnim uvjetima, najslabiji rezultati postignuti primjenom izvornog i funkcionaliziranog oblika aktivnog ugljena *Silcarbon K 835* (34,4 i 44,5  $\mu\text{gAs(V)} \text{ g}^{-1}$ ).

Uspoređujući vrijednosti adsorpcijskih kapaciteta adsorbensa *VB-III* u modelnim otopinama arsena i u realnim uzorcima (aerirana podzeman voda), vidljivo je da učinak adsorpcije značajno opada. U **tablici 57** prikazane su vrijednosti adsorpcijskog kapaciteta adsorbensa *VB-III* pri adsorpciji  $\text{As(uk)}$  iz realnih uzoraka aerirane podzemne vode, u vremenu od 15 minuta na temperaturi od 25°C i ovisno o pH-vrijednosti vode.

**Tablica 57.** Adsorpcijski kapaciteti funkcionaliziranog adsorbensa *VB-III* kod primjene na uzorcima aerirane podzemne vode (eksperimentalni uvjeti: 15 min; 25°C).

Adsorbens	$\gamma_0 \text{ As(uk)}$	pH	uklonjeni As(uk)	Kapacitet uklanjanja As(uk)
	$\mu\text{g L}^{-1}$		%	$\mu\text{gAs(uk)} \text{ g}^{-1}$
<i>VB-III</i>	203,9	4,0	40,8	<b>83,1</b>
	203,9	5,0	42,2	<b>86,1</b>
	203,9	6,0	40,4	<b>82,3</b>
	203,9	7,0	36,3	<b>74,0</b>
	203,9	8,0	32,1	<b>65,5</b>
	203,9	9,0	28,9	<b>59,1</b>

U **tablici 57** uočava se da je primjena *VB-III* u realnim uzorcima, najučinkovitija pri  $\text{pH} = 5$ , kada je vezano 86,1  $\mu\text{gAs(uk)} \text{ g}^{-1}$ . Povećanje pH-vrijednosti smanjuje količinu adsorbiranog arsena, te u području između  $\text{pH} = 7 - 8$  iznosi 74,0 i 65,5  $\mu\text{gAs(uk)} \text{ g}^{-1}$ , što je oko 50% manja vrijednost od adsorpcijskog kapaciteta dobivenog kod primjene navedenog adsorbensa u modelnim otopinama arsen(V) aniona. Dobiveni rezultati su u skladu sa mnogim studijama čije su rezultate komparirali Mohan i Pittman u preglednom članku<sup>26</sup>.

## **6. ZAKLJUČCI**

Δ U ovom radu ispitana je mogućnost uklanjanja aniona arsena primjenom različitih adsorpcijskih materijala i njihovih funkcionaliziranih modifikacija, pri čemu su korišteni slijedeći materijali: *biosorbenti* – natrijev alginat i karboksimetil celuloza, *zeoliti* – klinoptiloliti iz ležišta Vranjska Banja (Srbija) i Donje Jesenje (Hrvatska), te *aktivni ugljen* – „Hydraffyn 30 N“, granulirani aktivni ugljen na bitumenskoj bazi i „Silcarbon K 835“, granulirani aktivni ugljen na bazi ljuske kokosova oraha.

Δ Svi navedeni adsorpcijski materijali funkcionalizirani su zasićenjem površine Fe(III)-kompleksom, u cilju poboljšanja adsorpcijskih karakteristika, a udjeli kompleksiranog željeza naknadno su određeni gravimetrijskom analizom.

Δ Kapacitet i adsorpcijske karakteristike funkcionaliziranih materijala ispitani su pomoću modelnih otopina As(V) aniona, a dobiveni rezultati su obrađeni primjenom Freundlichove i Langmuirove adsorpcijske izoterme koje su pružile uvid u jačinu adsorpcijskih veza i način adsorpcije arsena na funkcionalizirani materijal.

Δ Utvrđeno je da se proces adsorpcije arsen(V) aniona na funkcionalizirane biopolimere odvija prema Langmuirovom modelu, koji podrazumijeva adsorpciju u vidu monomolekularnog sloja na određeni broj aktivnih mjesta na površini adsorbensa. Pri ispitivanju adsorpcijskog kapaciteta biopolimernih materijala, najveća vrijednost konstante  $x_m$  od  $6,0 \text{ mg g}^{-1}$ , zabilježena je kod primjene  $CMC-Fe(NO_3)_3$ , što je potvrđeno i najvećim udjelom uklonjenih arsen(V) aniona (56,4%). No, izračun Langmuirovih konstanti, ukazuje da navedeni adsorbens, kao i  $CMC-FeCl_3$ , na povišenim temperaturama i pri visokim koncentracijama arsena posjeduje negativne adsorpcijske karakteristike. Negativan učinak povećanja temperature na adsorpcijski kapacitet kod svih ispitanih vrsta biopolimernih granula je posljedica strukturnih promjena u orijentaciji molekula biopolimernih granula.

Δ Primjena izotermnih modela, kod obrade podataka adsorpcije arsen(V) aniona na funkcionalizirane zeolite – klinoptilolite, pokazala je da ispitani sustav „arsen(V)-funkcionalizirani zeolit“ odgovara Freundlichovoj teoriji adsorpcije, koja podrazumijeva heterogenost adsorpcije uz relativnu distribuciju energije na površini adsorbensa, a što znači da postoje favorizirana adsorpcijska mjesta, te da se adsorbant može slobodno gibati po

površini adsorbensa. Pri ispitivanju adsorpcijskog kapaciteta pojedinih funkcionaliziranih frakcija oba zeolita, najveća vrijednost konstante  $K_f$  je zabilježena kod frakcije *VB-III*, ( $22,54 \text{ } (\mu\text{g g}^{-1}) (\text{L } \mu\text{g}^{-1})^{1/n}$ ), a što je sukladno i najvećem postignutom udjelu uklonjenog arsena od 88,6%, u uvjetima početnih  $50 \text{ } \mu\text{gAs(V) L}^{-1}$  i temperaturi od  $45^\circ\text{C}$ . Kod frakcija zeolita *DJ*, najbolji učinak je postignut pri jednakim, prethodno navedenim, uvjetima primjenom frakcije *DJ-IV* od 79,8%, a konstanta  $K_f$  imala je vrijednost  $11,85 \text{ } (\mu\text{g g}^{-1}) (\text{L } \mu\text{g}^{-1})^{1/n}$ . Kod svih ispitanih funkcionaliziranih frakcija klinoptilolita, zabilježen je pozitivan učinak povećanja temperature na količinu adsorbiranog arsen(V) aniona, što se povezuje sa posljedičnim smanjenjem energije aktivacije adsorpcijskog procesa uslijed povećanja temperature sustava.

Δ Ispitivanje adsorpcijskog kapaciteta aktivnih ugljena, pokazalo je da se adsorpcija arsen(V) aniona na izvorne i funkcionalizirane aktivne ugljene odvija prema Langmuirovom modelu adsorpcije, što znači da se arsen u monomolekularnom sloju adsorbira na površini aktivnog ugljena. Najveća vrijednost konstante  $x_m$  od  $10,67 \text{ mg g}^{-1}$ , zabilježena je kod primjene modificiranog *AUHm*, kao i najveći udio uklonjenog arsena od 77,2% (početnih  $50 \text{ } \mu\text{gAs(V) L}^{-1}$  i na  $45^\circ\text{C}$ ). Povišenjem temperature sustava, kod obje vrste izvornog i modifikacije aktivnog ugljena, učinak uklanjanja arsen(V) anion raste.

Δ Ispitivanjem utjecaja vremena adsorpcije na učinak adsorpcije zabilježeno je da se najveće količine arsena uklanjaju pri najduže ispitanom vremenskom intervalu od 360 minuta. Kod svih ispitanih sustava, proces adsorpcije arsen(V) aniona tijekom vremena se može podijeliti u dvije faze – fazu intenzivne adsorpcije arsena na adsorbens, te fazu usporene adsorpcije, u kojoj se adsorpcijski sustav približava uvjetima ravnotežnog stanja, odnosno kada je brzina adsorpcije jednaka brzini desorpcije. Najkraću intenzivnu fazu adsorpcije imale su frakcije zeolita *DJ*, dok je uspostava ravnotežnog stanja najsporije tekla dok primjene aktivnih ugljena.

Δ Ova studija ispitala je i utjecaj pH-vrijednosti u rasponu od  $\text{pH} = 4 - 9$ , na količinu adsorbiranog arsena na funkcionalizirane adsorbense. Rezultati su pokazali da se optimalna pH-vrijednost ispitanih adsorpcijskih sustava, najčešće nalazi u području između  $\text{pH} = 4$  i  $\text{pH} = 6$ , a što je u svezi s činjenicom da spojevi arsena(V) u navedenom pH području imaju



površinski izražen negativan naboj, koji uzrokuje veliki afinitet istih ka adsorpciji na željezovim kompleksom funkcionalizirane uzorke adsorbensa.

Δ Gravimetrijsko određivanje udjela Fe(III) na funkcionaliziranim adsorbensima pokazalo je da povećani udio željeza može indicirati i bolju adsorpciju arsena, ali samo unutar grupe istih adsorbensa. Navedeno ukazuje da za dobra adsorpcijska svojstva ispitanih vrsta adsorbensa, nije od presudne važnosti količina kompleksiranog željeza na adsorbensu, već prije svega, vrsta adsorpcijskih veza između arsena i adsorbensa, odnosno nastalog željezovog kompleksa (adsorpcija u monomolekularnom sloju ili višeslojna adsorpcija), te sama struktura primijenjenog adsorbensa.

## **7. LITERATURA**

1. P.L. Smedley, D.G. Kinniburgh: A review of the source, behavior and distribution of arsenic in natural waters. *Appl Geochem*, 17, 517-568, 2002.
2. E.S. Gurzau, A.E. Gurzau: Arsenic in drinking water from groundwater in Transylvania, Romania: In: Abernathy, C.O., Calderon, R.L., Chapell, W.R., (Eds) Arsenic Exposure and Health Effects IV. Elsevier, Amsterdam, 181-184. 2001.
3. I. Varsányi, L. O. Kovács: Arsenic, iron and organic matter in sediments and groundwater in the Pannonian Basin, Hungary. *Appl Geochem*, 21, 949–963, 2006.
4. M. Habuda-Stanić, M. Kuleš, B. Kalajdžić, Ž. Romić: Quality of groundwater in eastern Croatia. The problem of arsenic pollution. *Desalination*, 210, 157–162, 2007.
5. P. Ravenscroft, H. Brammer, K. Ridchards: Arsenic Pollution: A Global Synthesis, Wiley-Blackwell, Chichester, 2009.
6. M. Ujević, Ž. Duić, C. Casiot, L. Sipos, V. Santo, Ž. Dadić, J. Halamić: Occurrence and geochemistry of arsenic in the groundwater of Eastern Croatia. *Appl Geochem*, 25, 1017–1029, 2010.
7. H.A.L. Rowland, E.O. Omoregie, R. Millot, C. Jimenez, J. Mirtens, C. Bactu, S.J. Hug, M. Berg: Geochemistry and arsenic behaviour in groundwater resources of the Pannonian Basin (Hungary and Romania). *Appl Geochem*, 26, 1-17, 2011.
8. Ž. Romić, M. Habuda-Stanić, B. Kalajdžić, M. Kuleš: Arsenic distribution, concentration and speciation in groundwater of the Osijek area, eastern Croatia. *Appl Geochem*, 26, 37-44, 2011.
9. Ž. Romić: Arsen u podzemnoj vodi osječkog vodocrpilišta i oksidacija arsenita pri kondicioniranju vode. *Doktorska disertacija*. Prehrambeno-tehnološki fakultet u Osijeku, 2009.
10. National Research Council, Arsenic in drinking water. National Academy Press, Washington, D.C., 1999.
11. World Health Organization: Environmental Health Criteria 224: Arsenic and Arsenic Compounds, 2nd edition. Geneva, 2001.
12. World Health Organization: Guidelines for Drinking Water Quality, Vol. 1: Recommendations, 2nd edition, Geneva, 1993.
13. European Commission: Directive related with drinking water quality intended for human consumption, 98/83/EC, European Commission, Brussels, Belgium, 1998.
14. Pravilnik o zdravstvenoj ispravnosti vode za piće, Narodne novine br. 47/2008.
15. K.N. Scott, J.F. Green, H.D. Do, S.J. McLean: Arsenic removal by coagulation. *J Am Water Works Assoc*, 87, 114-126, 1995.
16. M. M.T. Khan, K. Yamamoto, M. F. Ahmed: A low cost technique of arsenic removal from drinking water by coagulation using ferric chloride salt and alum. *Water Supply*, 2, 281-288, 2002.
17. AWWA: Water Quality and Treatment. A Handbook of Community Water Supplies. Fifth edition. Raymond D. Letterman (ur.) McGraw-Hill, Inc. New York, 1999.

18. L. Dominguez, J. Economy, K. Benak, C. L. Mangun: Anion exchange fibers for arsenate removal derived from a vinylbenzyl chloride precursor. *Polymers for Advanced Techn*, 14, 632-637, 2003.
19. M. Hódi, K. Polyák, M. Hlavay: Removal of pollutants from drinking water by combined ion exchange and adsorption methods. *Environ Internat*, 21, 325-331, 1995.
20. R.Y. Ning: Arsenic removal by reverse osmosis. *Desalination*, 143, 237-241, 2002.
21. M.C. Shin: An overview of arsenic removal by pressure-driven membrane processes. *Desalination*, 172, 85-97, 2005.
22. Y. Sato, M. Kang, T. Kamei, Y. Magara: Performance of nanofiltration for arsenic removal. *Water Res*, 36, 3371-3377, 2002.
23. W. Dreihaus: Arsenical removal from drinking water: The GEH<sup>®</sup> process. AWWA Inorganic Contaminants Workshop, Albuquerque. NM, U.S.A., 2000.
24. B. Daus, R. Wennrich, H. Weiss: Sorption materials for arsenic removal from water: a comparative study. *Water Res*, 38, 2948-2954, 2004.
25. B. Doušová, T. Grygar, A. Martaus, L. Fuitová, D. Koloušek, V. Machovič: Modified aluminosilicates as low-cost sorbents of As(III) from anoxic groundwater. *J Colloid Interf Sci*, 302, 424-431, 2006.
26. D. Mohan, C.U. Pittman Jr.: Arsenic removal from water/wastewater using adsorbents—A critical review. *J Hazard Mater*, 142, 1-53, 2007.
27. C.M. Iesan, C. Capat, F. Ruta, I. Udrea: Evaluation of a novel hybrid inorganic/organic polymer type material in the arsenic removal process from drinking water. *Water Res*, 42, 4327-4333, 2008.
28. M. Habuda-Stanić, B. Kalajdžić, M. Kuleš, N. Velić: Arsenite and arsenate sorption by hydrous ferric oxide/polymeric material. *Desalination*, 229, 1-9, 2008.
29. A. Tiwari, T. Dewangan, A.K. Bajpai: Removal of Toxic As (V) Ions by Adsorption onto Alginate and Carboxymethyl Cellulose Beads. *J Chinese Chem Soc*, 55, 952-961, 2008.
30. A.N. Bezbaruah, S. Krajangpan, B.J. Chisholm, E. Khan, J.J. Elorza Bermudez: Entrapment of iron nanoparticles in calcium alginate beads for groundwater remediation applications. *J Hazard Mater*, 166, 1339-1343, 2009.
31. M. Habuda-Stanić: Uklanjanje arsen (V) aniona iz vode adsorpcijom i koagulacijom. *Magistarski rad*. Prehrambeno-tehnološki fakultet u Osijeku, 2006.
32. M. Šiljeg: Sorpcija arsena iz podzemnih voda na modificirani prirodni zeolit. *Doktorska disertacija*. Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije u Zagrebu, 2008.
33. F. Di Natale, A. Erto, A. Lancia, D. Musmarra: Experimental and modelling analysis of As(V) ions adsorption on granular activated carbon. *Water Res*, 42, 2007 – 2016, 2008.
34. W. Chen, R. Parette, J.Zou, F. S. Cannon, B. A. Dempsey: Arsenic removal by iron-modified activated carbon. *Water Res*, 41, 1851 – 1858, 2007.
35. I. Filipović, S. Lipanović: *Opća i anorganska kemija, II. dio, Kemijski elementi i njihovi spojevi*. L. Ivanček (ur.), Školska knjiga, Zagreb, str. 789-794, 1995.

36. M.J. Dudas: Enriched levels of arsenic in post-active acid sulfate soils in Alberta. ***Soil Sci Soc Am J***, 48, 1451-1452, 1984.
37. M.E. Fleet, A.H. Mumin: Gold-bearing arsenian pyrite and marcasite and arsenopyrite from Carlin Trend gold, deposits and laboratory synthesis. ***Am Mineral***, 82, 182–193, 1997.
38. H.V. Warren, R.E. Delavault, J. Barakso: The role of arsenic as a pathfinder in biogeochemical prospecting. ***Econ Geol Bull Soc Econ Geol***, 59, 1381–1386, 1964.
39. S. Wang, C.N. Mulligan: Occurrence of arsenic contamination in Canada: Sources, behavior and distribution. ***Sci Total Envir***, 366, 701-721, 2006.
40. D.C. Adriano: *Trace Elements in the Terrestrial Environments: Biogeochemistry Bioavailability, and Risks of Metals*. Springer-Verlag, New York, 2001.
41. R.F. Bishop, D. Chisholm: Arsenic accumulation in Annapolis Valley orchards. ***Can J Soil Sci***, 42, 77–80, 1961.
42. R.B. Finkelman, H.E. Belkin, B. Zheng: Health impacts of domestic coal use in China. ***Proc Nat Acad Sci USA***, 96, 3427–3431, 1999.
43. P. Thanabalasingam, W. F. Pickering: Arsenic sorption by humic acids. ***Environ Pollut B*** 12, 233-246, 1986.
44. D.K. Nordstrom, G. Southam: *Geomicrobiology of sulfide mineral oxidation. Geomicrobiology: Interactions between microbes and minerals, Reviews in Mineralogy*, J. F. Banfield i K. H. Nealson (ur.): Vol. 35, Mineralogical Society of America, Washington, str. 361-390, 1997.
45. J.D. Rimstidt, J.A. Chermak, P.M. Gagen: *Rates of Reaction of Galena, Sphaleritem Chalcopyrite and Arsenopyrite with Fe(III) in Acidic Solution. Environmental Geochemistry of Sulfide Oxidation*. C.N. Alpers i D. W. Blowes (ur.): ACS Symposium, 550, str. 2-13, 1994.
46. H.J. Reisinger, D.R. Burris, J.G. Hering: Remediating subsurface arsenic contamination with monitored natural attenuation. ***Environ Sci Technol***, 39, 458A–464A, 2005.
47. R.G. Robins: Solubility and stability of scorodite: discussion. ***Am Miner***, 72, 842-844, 1987.
48. B.W. Vink: Stability relations of antimony and arsenic compounds in the light of revised and extended Eh-pH diagrams. ***Chem Geo***, 130, 21-30, 1996.
49. J. Zobrist, P. R. Dowdle, J. A. Davis, R. S. Oremland: Mobilization of Arsenite by Dissimilatory Reduction of Adsorbed Arsenate. ***Environ Sci Technol***, 34, 4747-4753, 2000.
50. M.F. Kirk, T.R. Holm, J. Park, Q.S. Jin, R.A. Sanford, B.W. Fouke, C.M. Bethke: Bacterial sulfate reduction limits natural arsenic contamination in groundwater. ***Geology***, 32, 953-956, 2004.
51. H.M. Anawar, J. Akai, K. Komaki, H. Terao, T. Yoshioka, T. Ishizuka, S. Safiullah, K. Kato: Geochemical occurrence of arsenic in groundwater of Bangladesh:sources and mobilization processes. ***J Geochem Explor***, 77, 109–131, 2003.
52. A.H.M. Selim Reza, J.S. Jean, M. K. Lee, C.C. Liu, J.Bundschuh, H.J. Yang, J.F. Lee, Y.C. Lee: Implications of organic matter on arsenic mobilization into groundwater: Evidence from

- northwestern (Chapai-Nawabganj), central (Manikganj) and southeastern (Chandpur) Bangladesh. *Water Res*, 44, 5556-5574, 2010.
53. D. Lièvremon, P.N. Bertin, M.C. Lett: Arsenic in contaminated waters: Biogeochemical cycle, microbial metabolism and biotreatment processes. *Biochimie*, 91, 1229-1237, 2009.
54. R.S. Oremland, J. F. Stolz: Arsenic, microbes and contaminated aquifers. *Trends Microbiol*, 13, 45-49, 2005.
55. A.A. Duker, E.J.M. Carranza, M. Hale: Arsenic geochemistry and health. *Environ Int*, 31, 631– 641, 2006
56. W.R. Cullen, K.J. Reimer: Arsenic speciation in the environment. *Chem Rev*, 89, 713–764, 1989.
57. K.W. Kim, S. Bang, Y. Zhu, A.A. Meharg, P. Bhattacharya: Arsenic geochemistry, transport mechanism in the soil–plant system, human and animal health issues. *Environ Int*, 35, 453–454, 2009.
58. A.R. Achour, A.R., Bauda, P., Billard, P., 2007. Diversity of arsenite transporter genes from arsenic-resistant soil bacteria. *Res Microbiol*, 158, 128–137, 2007.
59. V.H.C. Liao, Y.J. Chu, Y.C. Su, S.Y. Hsiao, C.C. Wei, C.W. Liu, C.M. Liao, W.C. Shen, F.-J. Chang: Arsenite-oxidizing and arsenate-reducing bacteria associated with arsenic-rich groundwater in Taiwan. *J Contam Hydrol*, 123, 20-29, 2011.
60. V.K. Sharma, M. Sohn: Aquatic arsenic: Toxicity, speciation, transformations, and remediation. *Environ Int*, 35, 743–759, 2009.
61. A. Mukherjee, P. Bhattacharya, K. Savage, A. Foster, J. Bundschuh: Distribution of geogenic arsenic in hydrologic systems: Controls and challenges. *J Contam Hydrol*, 99, 1–7, 2008.
62. A.H. Welch, M.S. Lico, J.L. Hughes: Arsenic in ground water of the western United States. *Ground Water*, 26, 333–347, 1988.
63. J.I. Ryu, S. Gao, R.A. Dahlgren, R.A. Zierenberg: Arsenic distribution, speciation and solubility in shallow groundwater of Owens Dry Lake, California. *Geochim Cosmochim Acta* 66, 2981–2994, 2002.
64. M.J. Kim, J. Nriagu, S. Haack: Arsenic species and chemistry in groundwater of southeast Michigan. *Environm Pollut*, 120, 379–390, 2002.
65. M.L. Erickson, R.J. Barnes: Glacial Sediment Causing Regional-Scale Elevated Arsenic in Drinking Water. *Ground Water*, 43, 796–805, 2005.
66. S. Haque, K.H. Johannesson: Arsenic concentrations and speciation along a groundwater flow path: The Carrizo Sand aquifer, Texas, USA. *Chem Geo*, 228, 57–71, 2006.
67. S.C. Peters, L. Burkert: The occurrence and geochemistry of arsenic in groundwaters of the Newark basin of Pennsylvania. *Appl Geochem*, 23, 85–98, 2008.
68. L.M. Del Razo, M.A. Arellano, M.E. Cebrián: The oxidation states of arsenic in well-water from a chronic arsenicism area of Northern Mexico. *Environ Pollut*. 64, 143-153, 1990.

69. J. Bech, C. Poschenrieder, M. Llugany, J. Barceló, P. Tume, F.J. Tobias, J.L. Barranzuela, E.R. Vázquez: Arsenic and heavy metal contamination of soil and vegetation around a copper mine in Northern Peru. *Sci Total Envir*, 203, 83-91, 1997.
70. P. Bhattacharya, M. Claesson, J. Bundschuh, O. Sracek, J. Fagerberg, G. Jacks, R.A. Martin, A. del R. Storniolo, J.M. Thir: Distribution and mobility of arsenic in the Río Dulce alluvial aquifers in Santiago del Estero Province, Argentina. *Sci Total Envir*, 358, 97-120, 2006.
71. B.K. Mandal, T.R. Chowdhury, G. Samanta, G.K. Basu, P.P. Chowdhury, C.R. Chanda, D. Lodh, N.K. Karan, R.K. Dhar, D.K. Tamili, D. Das, K.C. Saha, D. Chakraborti: Arsenic in groundwater in seven districts of West Bengal, India—the biggest arsenic calamity in the world. *Curr Sci*, 70, 976–986, 1996.
72. Z. Ning, D.T. Lobdell, R.K. Kwok, Z. Liu, S. Zhang, C. Ma, M. Riediker, J.L. Mumford: Residential exposure to drinking water arsenic in Inner Mongolia, China. *Toxicol Appl Pharm*, 222, 351-356, 2007.
73. G. Sun: Arsenic contamination and arsenicosis in China. *Toxicol Appl Pharm*, 198, 268-271, 2004.
74. V.A. Nguyen, S. Bang, P.H. Viet, K.W. Kim: Contamination of groundwater and risk assessment for arsenic exposure in Ha Nam province, Vietnam. *Environ Int*, 35, 466-472, 2009.
75. A.K. Matin, P. Bhattacharya, M.A. Hasan, S.H. Akhter, S.M. Alam, M.A.H. Bhuyian, M.B. Imam, A.A. Khan, O. Sracek: Arsenic enrichment in groundwater of the alluvial aquifers in Bangladesh: an overview. *Appl Geochem*, 19, 181–200, 2004.
76. T. Roychowdhury: Groundwater arsenic contamination in one of the 107 arsenic-affected blocks in West Bengal, India: Status, distribution, health effects and factors responsible for arsenic poisoning. *Int J Hyg Envir Heal*, 213, 414-427, 2010.
77. A. Aiuppa, W. D'Alessandro, C. Federico, B. Palumbo, M. Valenza: The aquatic geochemistry of arsenic in volcanic groundwaters from southern Italy. *Appl Geochem*, 18, 1283–1296, 2003.
78. A. Kouras, I. Katsoyiannis, D. Voutsas: Distribution of arsenic in groundwater in the area of Chalkidiki, Northern Greece. *J Hazard Mater*, 147, 890–899, 2007.
79. I.A. Katsoyiannis, S.J. Hug, A. Ammann, A. Zikoudi, C. Hatziliontos: Arsenic speciation and uranium concentrations in drinking water supply wells in Northern Greece: Correlations with redox indicative parameters and implications for groundwater treatment. *Sci Total Envir*, 383, 128-140, 2007.
80. G. Heinrichs, P. Udluft: Natural arsenic in Triassic rocks: a source of drinking-water contamination in Bavaria, Germany. *Hydrogeol J*, 7, 468–476, 1999.
81. P. Kurttio, E Pukkala, H Kahelin, A Auvinen, and J Pekkanen: Arsenic concentrations in well water and risk of bladder and kidney cancer in Finland. *Environ Health Perspect*, 107, 705-710, 1999.
82. E. Hiller, L. Jurkovič, J. Kordík, I. Slaninka, M. Jankulár, J. Majzlan, J. Göttlicher, R. Steininger: Arsenic mobility from anthropogenic impoundment sediments – Consequences of contamination to biota, water and sediments, Poša, Eastern Slovakia. *Appl Geochem* 24, 2175-2185, 2009.

83. M. José Medrano, R. Boix, R. Pastor-Barriuso, M. Palau, J. Damián, R. Ramis, J.L. del Barrio, A. Navas-Acien: Arsenic in public water supplies and cardiovascular mortality in Spain. *Environ Res*, 110, 448-454, 2010.
84. M. Vidović, Z. Nikić, B. Milovanović: Water quality of the North Banat basal aquifer system. *Geograph Pannon*, 10, 43–46, 2006.
85. S. Stauder: Chemistry and treatment of ground water in the Vojvodina. *Water Sci Technol: Wat Supply*, 7, 93-101, 2007.
86. D. Manojlović, A. Popara, B.P. Dojčinović, A. Nikolić, B.M. Obradović, M.M. Kuraica, J. Purić: Comparison of two methods for removal of arsenic from potable water. *Vacuum*, 83, 142-145, 2008.
87. D. Jovanović, B. Jakovljević, Z. Rašić-Milutinović, K. Paunović, G. Peković, T. Knezević: Arsenic occurrence in drinking water supply systems in ten municipalities in Vojvodina Region, Serbia. *Environ Res*, 111, 315-318, 2011.
88. M. Habuda-Stanić, M. Kuleš: Arsen u vodi za piće. *Kem Ind*, 51, 337-342, 2002.
89. S. Čavar, T. Klapac, R. Jurišić Grubešić, M. Valek: High exposure to arsenic from drinking water at several localities in eastern Croatia. *Sci Total Envir*, 339, 277–282, 2005.
90. M. Ujević: Biogeokemijski ciklus arsena u podzemnim vodama. *Doktorska disertacija*. Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije u Zagrebu, 2010.
91. Arsenic and Arsenic compounds (Group 1)  
<http://www-cie.iarc.fr/htdocs/monographs/suppl7/arsenic.html>
92. W. Goessler, D. Kuehnett: Analytical methods for the determination of arsenic and arsenic compounds in the environment. U *Environmental chemistry of arsenic*. W.T.T. Frankenberger Jr (ur.), Marcel Dekker, New York, 2002.
93. J.C. Ng, J. Wang, A.A. Sharim: A global health problem caused by arsenic from natural sources. *Chemosphere*, 52, 1353–1359, 2003.
94. J.C. Ng: Environmental contamination of arsenic and its toxicological impact on humans. *Environ Chem*, 2, 146–160, 2005.
95. E.I. Brima, P.I. Harris, R.O. Jenkins, D.A. Polya, A.G. Gault, C.F. Harrington: Understanding arsenic metabolism through a comparative study of arsenic levels in the urine, hair and fingernails of healthy volunteers from three unexposed ethnic groups in the United Kingdom. *Toxicol Appl Pharm*, 216, 122–130, 2006.
96. A.G. Gault, H.A.L. Rowland, J.M. Charnock, R.A. Wogelius, I. Gomaz-Morilla, S. Vong, M. Leng, S. Samreth, M.L. Sampson, D.A. Polya: Arsenic in hair and nails of individuals exposed to arsenic-rich groundwaters in Kandal Province, Cambodia. *Sci Total Environ*, 393, 168–176. 2008.
97. S. Sthiannopkao, K.W. Kim, K.H. Cho, K. Wantala, S. Sotham, C. Sokuntheara, J.H. Kim: Arsenic levels in human hair, Kandal Province, Cambodia: The influences of groundwater arsenic, consumption period, age and gender. *Appl Geochem*, 25, 81–90, 2010.
98. H. Naranmandura, N. Suzuki, K.T Suzuki: Trivalent arsenicals are bound to proteins during reductive methylation. *Chem Res Toxicol*, 19, 1010–1018, 2006.



99. H.V. Aposhian, M.M. Aposhian: Arsenic toxicology: five questions. *Chem Res Toxicol*, 19, 1–15, 2006.
100. N. Suzuki, H. Naranmandura, S. Hirano, L.T. Suzuki: Theoretical calculations and reaction analysis on the interaction of pentavalent thioarsenicals with biorelevant thiol compounds. *Chem Res Toxicol*, 21,550–553, 2008.
101. W.P. Tseng, M.H. Chu, S.W. How, J.M. Fong, C.S. L in, S. Yeh: Prevalence of skin cancer in an endemic area of chronic arsenicism in Taiwan. *J Natl Cancer Inst*, 40, 453-463, 1968.
102. U.K. Chowdhury, B.K. Biswas, T.R. Chowdhury, G. Samanta, B.K. Mandal, G.C. Basu, C.R. Chanda, D. Lodh, K.C. Saha, S.K. Mukherjee, S. Roy, S. Kabir, Q. Quamruzzaman, D. Chakraborti: Groundwater arsenic contamination in Bangladesh and West Bengal, India, *Environ Health Perspect*, 108, 393–397, 2000.
103. M.M. Khan, F. Sakauchi, T. Sonoda, M. Washio, M. Mori: Magnitude of arsenic toxicity in tube-well drinking water in Bangladesh and its adverse effects on human health including cancer: evidence from a review of the literature. *Asian Pac J Cancer Prev*, 4, 7–14, 2003.
104. T. Piamphongsant: Chronic environmental arsenic poisoning. *Int J Dermatol*, 38, 401-410, 1999.
105. J.C. Saha, A.K. Dikshit, M. Bandyopadhyay, K.C. Saha: A review of arsenic poisoning and its effects on human health. *Crit Rev Environ Sci Technol*, 29, 281-313, 1999.
106. C.J. Chen, H.Y. Chiou, M.H. Chiang, L.J. Lin, T.Y. Tai: Dose-response relationships between ischemic heart disease mortality and long-term arsenic exposure. *Arterioscler Thromb Vasc Biol*, 16, 504-510, 1996.
107. A. Hernandez-Zavala, L.M. DelRazo, G.G. Garcia-Vargas, C. Aquilar, V.H. Borja, A. Albores, M.E. Cebrain: Altered activity of heme biosynthesis pathway enzymes in individuals chronically exposure to Arsenic in Mexico. *Arch Toxicol*, 73, 90-95, 1999.
108. A. Navas-Acien, A.R. Sharrett, E.K. Silbergeld, B.S. Schwartz, K.E. Nachman, T.A. Burke, E. Guallar: Arsenic exposure and cardiovascular disease: a systematic review of the epidemiologic evidence. *Am J Epidemiol*, 162, 1037–1049, 2005.
109. D. Basu, J. Dasgupta, A. Mukherjee, D.N. Guha Mazumder: Chronic neuropathy due to arsenic intoxication from geo-chemical source – A five year follow-up. *JANEI*, 1, 45-47, 1996.
110. M. Börzsönyi, A. Berecsky, P. Rudnai, M. Csanady, A. Horvath: Epidemiological studies on human subjects exposed to arsenic in drinking water in southeast Hungary. *Arch Toxicol*, 66, 77-78, 1992.
111. C. Hopenhayn-Rich, S.R. Browning, I. Hertz-Picciotto, C. Ferreccio, C. Peralta, H. Gibb: Chronic arsenic exposure and risk of infant mortality in two areas of Chile. *Environ Health Perspect*, 108, 667-673, 2000.
112. C. Hopenhayn, C. Ferreccio, S.R. Browning, B. Huang, C. Peralta, H. Gibb, I. Hertz-Picciotto: Arsenic exposure from dinking water and birth weight. *Epidemiology*, 14, 593-602, 2003.

113. M.S. Lai, Y.M. Hsueh, C.J. Chen, M.P. Shyu, S.Y. Chen, T.L. Kuo, M.M. Wu, T.Y. Tai: Ingested inorganic arsenic and prevalence of diabetes mellitus. *Am J Epidemiol*, 139, 484-492, 1994.
114. M. Rahman, M. Tondel, S.A. Ahmad, O. Axelson: Diabetes mellitus associated with arsenic exposure in Bangladesh. *Am J Epidemiol*, 148, 198-203, 1998.
115. C.H. Tseng, C.P. Tseng, H.Y. Chiou, Y.M. Hsueh, C.K. Chong, C.J. Chen: Epidemiological evidence of diabetogenic effect of arsenic. *Toxicology Letters*, 133, 69-76, 2002.
116. A. Navas-Acien, E.K. Silbergeld, R.A. Streeter, J.M. Clark, T.A. Burke, E. Guallar: Arsenic exposure and type 2 diabetes: a systematic review of the experimental and epidemiological evidence. *Environ Health Perspect*, 114, 641-648, 2006.
117. C.J. Chen, Y.C. Chuang, S.L. You, T.M. Lin, H.Y. Wu: A retrospective study on malignant neoplasms of bladder, lung and liver in blackfoot disease endemic area in Taiwan. *Br J Cancer*, 53, 399-405, 1986.
118. A.H. Smith, C. Hopenhayn-Rich, M.N. Bates, .H.M. Goeden, I. Hertz-Picciotto, H.M. Duggan, R. Wood, M.J. Kosnett, M.T. Smith: Cancer Risks from Arsenic in Drinking Water. *Environ Health Perspect*, 97, 259-267, 1992.
119. M.R. Karagas, T.D. Tosteson, J. Blum, J.S. Morris, J.A. Baron, B. Klaue: Design of an epidemiologic study of drinking water arsenic exposure and skin and bladder cancer risk in a U.S. population. *Environ Health Perspect*, 106, 1047-1050, 1998.
120. M.R. Karagas, T.D. Tosteson, J.S. Morris, E. Demidenko, L.A. Mott, J. Heaney, A. Schned: Incidence of transitional cell carcinoma of the bladder and arsenic exposure in New Hampshire. *Cancer Causes Control*, 15, 465-472, 2004.
121. H.F. Chiu, S.C. Ho, C.Y. Yang: Lung cancer mortality reduction after installation of tap-water supply system in an arseniasis-endemic area in Southwestern Taiwan. *Lung Cancer* 46, 265-270, 2004.
122. T.S.Y. Choong, T.G. Chuah, Y. Robiah, F.L. Gregory Koay, I. Azni: Arsenic toxicity, health hazards and removal techniques from water: an overview. *Desalination*, 217, 139-166, 2007.
123. A.S. Andrew, R.A. Mason, K.T. Kelsey, A.R. Schned, C.J. Marsit, H.H. Nelson, M.R. Karagas: DNA repair genotype interacts with arsenic exposure to increase bladder cancer risk. *Toxicol Lett*, 187, 10-14, 2009.
124. S. Tapio, B. Grosche: Arsenic in the aetiology of cancer. *Mutat Res*, 612, 215-246, 2006.
125. I. Celik, L. Gallicchio, K. Boyd, T.K. Lam, G. Matanoski, X. Tao, M. Shiels, E. Hammond, L. Chen, K.A. Robinson, L.E. Caulfield, J.G. Herman, E. Guallar, A.J. Alberg: Arsenic in drinking water and lung cancer: A systematic review. *Environ Res*, 108, 48-55, 2008.
126. V. Korać: Tehnologija vode za potrebe industrije. M. Jelić (ur.) Udruženje za tehnologiju vode, Beograd, 1985.
127. I. Gulić: Kondicioniranje vode. Veselin Simović (ur.) Hrvatski savez građevinskih inženjera, Zagreb, str. 53-64, 2003.

128. J.H. Gullledge, J.T. O'Connor: Removal of Arsenic(V) from water by adsorption on aluminum and ferric hydroxides. *J Am Water Works Assoc*, 65, 548-552, 1973.
129. T.J. Sorg, G.S. Longsdon: Treatment technology to meet the interim primary drinking water regulations for inorganics. Part 2. *J Am Water Works Assoc*, 70, 379-393, 1978.
130. M. Edwards: Chemistry of arsenic removal during coagulation and Fe-Mn oxidation. *J Am Water Works Assoc*, 88, 155-167, 1994.
131. D. Lakshmanan, D. Clifford, G.J. Samanta: Arsenic Removal by Coagulation with Aluminum, Iron, Titanium, and Zirconium. *Am Water Works Ass*, 100, 76 – 88, 2008.
132. W. R. Richmond, M. Loan, J. Morton, G.M. Parkinson: Arsenic removal from aqueous solution via ferrihydrite crystallization control. *Environ Sci Technol*, 38, 2368–2372, 2004.
133. P. Pal, S.Z. Ahammad, A. Pattanayak, P. Bhattacharya: Removal of arsenic from drinking water by chemical precipitation - a modeling and simulation study of the physical-chemical processes. *Water Environ Res*, 79, 357-366, 2007.
134. J.G. Hering, P. Y. Chen, J. A. Wilkie, M. Elimelech: Arsenical removal from drinking water during coagulation. *J Environ Eng*, 123, 800-807, 1997.
135. R.M. Jekel. Removal of arsenic in drinking water treatment. Arsenic in the environment: part 1: Cycling and characterization. J.O. Nriagu (ur.), John Wiley & Sons, Inc. New York, str. 119-130, 1994.
136. M..J. Kim, J. Nriagu: Oxidation of arsenite in groundwater using ozone and oxygen. *Sci Total Envir*, 274, 71-79, 2000.
137. C.R. Reiss, J.S. Taylor, C. Robert: Surface water treatment using nanofiltration - pilot testing results and design considerations. *Desalination*, 125, 97-112, 1999.
138. R.Y. Ning: Arsenic removal by reverse osmosis. *Desalination*, 143, 237-241, 2002.
139. Y. Sato, M. Kang, T. Kamei, Y. Magara: Performance of nanofiltration for arsenic removal. *Wat Res*, 36, 3371–3377, 2002.
140. B. Van der Bruggen, C. Vandecasteele: Removal of pollutants from surface water and groundwater by nanofiltration: overview of possible applications in the drinking water industry. *Environ Pollut*. 122, 435–445, 2003.
141. M.C. Shin: An overview of arsenic removal by pressure-driven membrane processes. *Desalination*, 172, 85-97, 2005.
142. K. Košutić, L. Furač, L. Šipoš, B. Kunst: Removal of arsenic and pesticides from drinking water by nanofiltration membranes. *Sep Purif Technol*, 42, 137–144, 2005.
143. D. Qu, J. Wang, D. Hou, Z. Luan, B. Fan, C. Zhao: Experimental study of arsenic removal by direct contact membrane distillation. *J Hazard Mater*, 163, 874–879, 2009.
144. P. Pal, A.K. Manna: Removal of arsenic from contaminated groundwater by solar-driven membrane distillation using three different commercial membranes. *Water Res*, 44, 5750-5760, 2010.
145. B. Petrusovski, S. Sharma, J.C. Schippers, K. Shordt: *Arsenic in Drinking Water. Thematic Overview Paper 17*. C. van Wijk (ur.), International Water and Sanitation Centre, 2007.

146. M. Sen, A. Manna, P. Pal: Removal of arsenic from contaminated groundwater by membrane-integrated hybrid treatment system. *J Memb Sci*, 354, 108-113, 2010.
147. W.H. Flickin: Separation of arsenic(III) and arsenic(V) in ground waters by ion-exchange. *Talanta*, 30, 371-373, 1983.
148. I. Yoshida, K. Ueno: Selective separation of arsenic(III) with ferric complex of chelating ion-exchange resin. *Sep Sci Technol*, 13, 173-184, 1978.
149. I.A. Katsoyiannis, A.I. Zouboulis: Removal of arsenic from contaminated water sources by sorption onto iron-oxide-coated polymeric materials. *Water Res*, 36, 5141-5155, 2002.
150. I.A.W. Tan, B.H. Hameed, A.L. Ahmad: Equilibrium and kinetic studies on basic dye adsorption by oil palm fibre activated carbon. *Chem Eng J*, 127, 111-119, 2007.
151. R. Nagar, D. Sarkar, K.C. Makris, R. Datta: Effect of solution chemistry on arsenic sorption by Fe- and Al-based drinking-water treatment residuals. *Chemosphere*, 78, 1028-1035, 2010.
152. M. Šeruga: *Laboratorijske vježbe iz fizikalne kemije*. Prehrambeno-tehnološki fakultet, Osijek, str. 50-55, 1998.
153. C.L. Chuang, M. Fan, M. Xu, R.C. Brown, S. Sung, B. Saha, C.P. Huang, Adsorption of arsenic(V) by activated carbon prepared from oat hulls. *Chemosphere*, 61, 478-483, 2005.
154. Z.Gu, J.Fang, B. Deng: Preparation and evaluation of GAC-based iron-containing adsorbents for arsenic removal. *Environ Sci Technol*, 39, 3833-3843, 2005.
155. Y. Wu, X. Ma, M. Feng, M. Liu: Behavior of chromium and arsenic on activated carbon. *J Hazard Mater*, 159, 380-384, 2008.
156. W. Dreihaus: Arsenical removal from drinking water: The GEH<sup>®</sup> process. AWWA Inorganic Contaminants Workshop, Albuquerque. NM, U.S.A., 2000.
157. O.S. Thirunavukkarasu, T. Viraraghavan, K.S. Subramanian: Arsenic removal from water using granular ferric hydroxide. *Water SA*, 29, 161-166, 2003.
158. M. Badruzzaman, P. Westerhoff, D.R.U. Knappe: Intraparticle diffusion and adsorption of arsenate onto granular ferric hydroxide (GFH). *Water Res*, 38, 4002-4012, 2004.
159. N. Zhang, P. Blowers, J. Farrell: Evaluation of density functional theory methods for studying chemisorption of arsenite on ferric hydroxides. *Environ Sci Technol*, 39, 4816-4822, 2005.
160. M.J. DeMarco, A.K. SenGupta, J.E. Greenleaf: Arsenic removal using polymeric/inorganic hybrid sorbent. *Water Res*, 37, 164-176, 2003.
161. B. Tatineni, M. Hideyuki: Adsorption characteristics of As(III) and As(V) with titanium dioxide loaded Amberlite XAD-7 resin. *Anal Sci*, 18, 1345-1349, 2002.
162. A.I. Zouboulis, I.A. Katsoyiannis: Arsenic removal by iron loaded alginate beads, *Ind Eng Chem Res*, 41, 6149-6155, 2002.
163. X. Guo, F. Chen: Removal of arsenic by bead cellulose loaded with iron oxyhydroxide from groundwater. *Environ Sci Technol*, 39, 6808-6818, 2005.

164. A. Banerjee, D. Nayak, S. Lahiri : Speciation-dependent studies on removal of arsenic by iron-doped calcium alginate beads. *Appl Radiat Isotopes*, 65, 769–775, 2007.
165. S.F. Lim, Y. M. Zheng, S.W. Zou, J. P. Chen: Uptake of arsenate by an alginate-encapsulated magnetic sorbent: Process performance and characterization of adsorption chemistry. *J Colloid Interface Sci*, 333, 33–39, 2009.
166. S. K. R. Yadanaparthi, D. Graybill, R. vonWandruszka: Adsorbents for the removal of arsenic, cadmium, and lead from contaminated waters. *J Hazard Mater*, 171, 1–15, 2009.
167. M.P. Elizalde-González, J. Mattusch, R. Wennrich, P. Morgenstern, Uptake of arsenite and arsenate by clinoptilolite-rich tuffs. *Micropor Mesopor Mater*, 46, 277–286, 2001.
168. S. Shevade, R.G. Ford: Use of synthetic zeolites for arsenate removal from pollutant water. *Water Res*, 38, 3197–3204, 2003.
169. C.S. Jeon, K. Baek, J.K. Park, Y.K. Oh, S.D. Lee: Adsorption characteristics of As(V) on iron-coated zeolite. *J Hazard Mater*, 163, 804–808, 2009.
170. R. Han, J. Zhang, P. Han, Y. Wang, Z. Zhao, M. Tang: Study of equilibrium, kinetic and thermodynamic parameters about methylene blue adsorption onto natural zeolite. *Chem Eng J*, 145, 496–504, 2009.
171. J. Gregor: Arsenic removal during conventional aluminium-based drinking-water treatment. *Water Res*, 35, 1659–1664, 2001.
172. T.F. Lin, J.K. Wu: Adsorption of arsenite and arsenate within activated alumina grains: Equilibrium and kinetics. *Water Res*, 35, 2049–2057, 2001.
173. K.Y. Kim, C. Choi, S. Rengaraj, J. Yi: Arsenic removal using mesoporous alumina prepared via a templating method. *Environ Sci Technol*, 38, 924–931, 2004.
174. D. Manjare, M.H. Sadique, A.K. Ghoshal: Equilibrium and kinetics studies for As(III) adsorption on activated alumina and activated carbon. *Environ Technol*, 26, 1403–1410, 2005.
175. T.S. Singh, K.K. Pant: Kinetics and mass transfer studies on the adsorption of arsenic onto activated alumina and iron oxide impregnated activated alumina. *Water Qual Res J Can*, 41, 147–156, 2006.
176. P.K. Dutta, A.K. Ray, V.K. Sharma, F.J. Millero, Adsorption of arsenate and arsenite on titanium dioxide suspensions. *J Colloid Interf Sci*, 278, 270–275, 2004.
177. S. Bang, M. Patel, L. Lippincott, X. Meng: Removal of arsenic from groundwater by granular titanium dioxide adsorbent. *Chemosphere*, 60, 389–397, 2005.
178. M. Pena, X. Meng, G.P. Korfiatis, C. Jing: Adsorption mechanism of arsenic on nanocrystalline titanium dioxide. *Environ Sci Technol*, 40, 1257–1262, 2006.
179. K.S. Subramanian, T. Viraraghavan, T. Phommovong, S. Tanjore: Manganese Greensand for removal of arsenic in drinking water. *Water Qual Res J Canada*, 32, 551–561, 1997.
180. T. Viraraghavan, K.S. Subramanian, J.A. Aruldoss: Arsenic in drinking water—problems and solutions, *Water Sci Technol*, 40, 69–76, 1999.

181. O.S. Thirunavukkarasu, T. Viraraghavan, K.S. Subramanian, O. Chaalal, M.R. Islam: Arsenic removal in drinking water—impacts and novel removal technologies. **Energy Sources**, 27, 209–219, 2005.
182. J.A. Brierley: Biotechnology for the extractive metals industries. **JOM** 42, 28-30, 1990.
183. J.H. Min, J.G. Hering: Arsenate sorption by Fe(III)-doped alginate gels. **Water Res**, 32, 1544-1552, 1998.
184. S.F. Lim, J. P. Chen: Synthesis of an innovative calcium-alginate magnetic sorbent for removal of multiple contaminants. **Appl Surf Sci**, 253, 5772–5775, 2007.
185. S.F. Lim, Y.M. Zheng, S.W. Zou, J.P. Chen: Uptake of arsenate by an alginate encapsulated magnetic sorbent: Process performance and characterization of adsorption chemistry. **J Colloid Interf Sci**, 333, 33–39, 2009.
186. C. Escudero, N. Fiol, I. Villaescusa, J.C. Bollinger: Arsenic removal by a waste metal (hydr)oxide entrapped into calcium alginate beads. **J Hazard Mater**, 164, 533–541, 2009.
187. C. Colella, F.A. Mumpton: Natural zeolites for the third millennium, De-Frede-Editore, Napulj, 2000.
188. M.P. Pina, R. Mallada, M. Arruebo, M. Urbiztondo, N. Navascués, O. de la Iglesia, J. Santamaria: Zeolite films and membranes. Emerging applications. **Micropor Mesopor Mat**, 144, 19-27, 2011.
189. P. Chutia, S. Kato, T. Kojima, S. Satokawa: Adsorption of As(V) on surfactant-modified natural zeolites. **J Hazard Mater**, 162, 204-211, 2009.
190. A.M. Yusof, N.A.N.N. Malek: Removal of Cr(VI) and As(V) from aqueous solutions by HDTMA-modified zeolite Y. **J Hazard Mater**, 162, 1019–1024, 2009.
191. M.J. Jiménez-Cedillo, M.T. Olgúina, Ch. Fall: Adsorption kinetic of arsenates as water pollutant on iron, manganese and iron–manganese-modified clinoptilolite-rich tuffs. **J Hazard Mater**, 163, 939-945, 2009.
192. M. Šiljeg, Š. Cerjan Stefanović, M. Mazaj, N. Novak Tušar, I. Arčon, J. Kovač, K. Margeta, V. Kaučić, N. Zabukovec Logar: Structure investigation of As(III)- and As(V)-species bound to Fe-modified clinoptilolite tuffs. **Micropor Mesopor Mat**, 118, 408–415, 2009.
193. S. Wang, Y. Peng: Natural zeolites as effective adsorbents in water and wastewater treatment. **Chem Eng J**, 156, 11–24, 2010.
194. Z. Li, J.S. Jean, W.T. Jiang, P.H. Chang, C.J. Chen: Removal of Arsenic from Water Using Fe-Exchanged Natural Zeolite. **J Hazard Mater**, 187, 318-323, 2011.
195. H. Hong, H. Kim, K. Baek, J.W. Yang: Removal of arsenate, chromate and ferricyanide by cationic surfactant modified powdered activated carbon. **Desalination**, 223, 221–228, 2008.
196. A.P. Sincero, G.A. Sincero, Physical-Chemical Treatment of Water and Wastewater, CRC Press, New York, 2002.
197. M.K. Doula: Synthesis of a clinoptilolite–Fe system with high Cu sorption capacity. **Chemosphere**, 67, 731–749, 2007.

198. M.G. Macedo-Miranda, M.T. Olguín: Arsenic sorption by modified clinoptilolite–heulandite rich tuffs. *J Incl Phenom Macrocycl Chem*, 59, 131–142, 2007.
199. M. Stachowicz, T. Hiemstra, W.H. van Riemsdijk: Surface speciation of As(III) and As(V) in relation to charge distribution. *J Colloid Interf Sci*, 302, 62–75, 2006.
200. R.Ch.Vaishya, S.K. Gupta: Modeling arsenic (V) removal from water by sulfate modified iron-oxide-coated sand (SMIOCS). *Sep Sci Techno.*, 39, 645–666, 2004.
201. S. Fendorf, M.J. Eick, P. Grossl, D.L. Sparks: Arsenate and Chromate Retention Mechanisms on Goethite. 1. Surface Structure. *Environ Sci Technol*, 31, 315–320, 1997.
202. N.P. Nikolaidis, G.M. Dobbs, J.A. Lackovic: Arsenic removal by zero-valent iron: field, laboratory and modeling studies. *Water Res*, 37, 1417–1425, 2003.
203. J.A. Lackovic, N.P. Nikolaidis, G.M. Dobbs: Inorganic Arsenic Removal by Zero-Valent Iron. *Environ Eng Sci*, 17, 29–39, 2000.
204. S. Bang, M.D. Johnson, G.P. Korfiatis, X. Meng: Chemical reactions between arsenic and zero-valent iron in water. *Water Res*, 39, 763–770, 2005.
205. C.P. Huang, L.M. Vane: Enhancing As<sup>5+</sup> removal by a Fe<sup>2+</sup>-treated activated carbon. *J Water Pollut Control Fed*, 61, 1596–1603, 1989.
206. G. Múniz, V. Fierro, A. Celzard, G. Furdin, G. Gonzalez-Sánchez, M.L. Ballinas: Synthesis, characterization and performance in arsenic removal of iron-doped activated carbons prepared by impregnation with Fe(III) and Fe(II). *J Hazard Mater*, 165, 893–902, 2009.
207. V. Fierro, G. Múniz, G. Gonzalez-Sánchez, M.L. Ballinas, A. Celzard: Arsenic removal by iron-doped activated carbons prepared by ferric chloride forced hydrolysis. *J Hazard Mater*, 168, 430–437, 2009.
208. D.A. Skoog, D.M. West, F.J. Holler: *Osnove analitičke kemije*, 1. hrvatsko izdanje, Dubravka Bešenić (ur.), Školska knjiga, Zagreb, 1999.
209. Application Bulletin 226/2e: Determination of arsenic by ASV at the rotating gold electrode. Metrohm, Zúrich, 2003.
210. D. Monticelli, E. Ciceri, C. Dossi: Optimization and validation of an automated voltametric stripping technique for ultratrace metal analysis, *Anal Chim Acta*, 594, 192–198, 2007.
211. AWWA: *Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater*. 3th Ed., American Water Works Association i Water Pollution Control Federation, 1999.
212. T. Karanfil: Chapter 7 - Activated carbon adsorption in drinking water treatment. Activated Carbon Surfaces in Environmental Remediation. *Interface Science and Technology*, 7, 345–373, 2006.
213. J.H. Kim, S.B. Lee, S.J. Kim, Y.M. Lee: Rapid temperature/pH response of porous alginate-g-poly(Nisopropylacrylamide) hydrogels. *Polymer*, 43, 7549–7558, 2002.
214. M.H. Kim, J.C. Kim, H.Y. Lee, J.D. Kim, J.H. Yang: Release property of temperature-sensitive alginate beads containing poly(N-isopropylacrylamide). *Colloid Surfaces B*, 46, 57–61, 2005.

- 
215. X. Huang, Y. Tan, Q. Zhou, Y. Wang, Y. Che: Aggregation behavior of sodium alginate with cucurbit[6]uril in aqueous solution. *Carbohyd Polym*, 74, 685–690, 2008.
216. A. Sand, M. Yadav, D.K. Mishra, K. Behari: Modification of alginate by grafting of N-vinyl-2-pyrrolidone and studies of physicochemical properties in terms of swelling capacity, metal-ion uptake and flocculation. *Carbohyd Polym*, 80, 1147–1154, 2010.
217. M.A. Cancela, E. Álvarez, R. Maceiras: Effects of temperature and concentration on carboxymethylcellulose with sucrose rheology. *J Food Eng*, 71, 419–424, 2005.
218. D. Wu, J. Zhao, L. Zhang, Q. Wu, Y. Yang: Lanthanum adsorption using iron oxide loaded calcium alginate beads. *Hydrometallurgy*, 101, 76-83, 2010.
219. L. Čurković: Vežanje bakrovih(II) iona na prirodni zeolit. *Disertacija*. Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije u Zagrebu.
220. US Department of the Interior Bureau of Reclamation: Arsenic Removal from Water Using Manganese Greensand: Laboratory scale batch and Column Studies. str.36-41, 1999.  
[www.usbr.gov/water/media/pdfs/report041.pdf](http://www.usbr.gov/water/media/pdfs/report041.pdf)
221. M.A. Al-Ghouti, M.A.A. Khraisheh, S.J. Allen, M.N. Ahmad: The removal of dyes from textile wastewater: a study of the physical characteristics and adsorption mechanisms of diatomaceous earth. *J Environ Manage*, 69, 229– 238, 2003.



## 8. PRILOG



## **9. ŽIVOTOPIS**

*Životopis*

Mirna Habuda-Stanić, dipl. ing. rođena je 5. siječnja 1973. godine u Osijeku, Republika Hrvatska. Osnovnu školu završila je u Bizovcu, a srednju – Zdravstveno učilište u Zagrebu. Na Prehrambeno-tehnološkom fakultetu u Osijeku diplomirala je 13. svibnja 1999. sa temom diplomskog rada "Određivanje formaldehida FT - IR spektrofotometrijom" koji je izradila pod mentorstvom prof. dr. sc. Mirka Kuleša. Za stručni rad pod istim nazivom 1999. godine dodijeljena joj je Nagrada Rektora Sveučilišta Josipa Jurja Strossmayera u Osijeku.

13. siječnja 2006. godine na Prehrambeno-tehnološkom fakultetu u Osijeku obranila je magistarski rad „Uklanjanje arsen(V) aniona iz vode adsorpcijom i koagulacijom“ koji je izradila također, pod mentorstvom prof. dr. sc. Mirka Kuleša.

Od 1999. zaposlena je na Prehrambeno-tehnološkom fakultetu u Osijeku kao asistent na Katedri za Tehnologiju vode i Ekologiju, a kao vanjski suradnik, od akademske godine 2008/09. sudjeluje u izvođenju nastave na dodiplomskom studiju Građevinskog fakulteta u Osijeku.

U periodu od 2002.-2007. godine sudjelovala je u znanstveno-istraživačkom projektu "Arsen u vodi za piće istočne Hrvatske", te u periodu od 2008.–2010. godine, na projektu "Razgradnja huminskih kiselina podzemnih voda naprednim oksidacijskim postupcima". U svojstvu istraživača sudjelovala je i u hrvatsko-francuskom znanstveno-istraživačkom projektu "Cogito": „Arsen u podzemnim vodama istočne Hrvatske“, te je tijekom 2008. boravila je na Sveučilištu „Universite Montpellier 2“ u laboratoriju „Hydrosciences Montpellier“ u cilju upoznavanja i rada sa najnovijim analitičkim metodama određivanja arsena u vodama.

Od 2005. godine redoviti je član nekoliko Povjerenstava za pakirane vode pri Ministarstvu poljoprivrede, ruralnog razvoja i ribarstva Republike Hrvatske.

Kao autor i koautor objavila je udžbenik i skripte za studente Prehrambeno-tehnološkog fakulteta u Osijeku, te poglavlje u knjizi. Kao autor ili koautor publicirala je više radova od kojih su tri (3) rada u časopisima indeksiranim u CC i/ili SCI (a1), jedan (1) znanstveni rad indeksiran u časopisima druge vrijednosne skupine (a2), te četiri (4) znanstvena rada u zbornicima radova s međunarodnih znanstvenih skupova (a3). Sa više znanstvenih i stručnih radova i sažetaka sudjelovala je na više međunarodnih i domaćih znanstveno-stručnih skupova.

Udana je i majka Karle, Lare i Roberta.