Određivanje brzine i mehanizama adsorpcije fluorida iz vode aktivnim ugljenom pomoću ravnotežnih i kinetičkih modela

Ergović Ravančić, Maja

Doctoral thesis / Disertacija

2014

Degree Grantor / Ustanova koja je dodijelila akademski / stručni stupanj: **Josip Juraj Strossmayer University of Osijek, FACULTY OF FOOD TECHNOLOGY / Sveučilište Josipa Jurja Strossmayera u Osijeku, Prehrambeno-tehnološki fakultet Osijek**

Permanent link / Trajna poveznica: https://urn.nsk.hr/urn:nbn:hr:109:564978

Rights / Prava: In copyright / Zaštićeno autorskim pravom.

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

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

Repository / Repozitorij:

Repository of the Faculty of Food Technology Osijek

SVEUČILIŠTE JOSIPA JURJA STROSSMAYERA U OSIJEKU

dabar DIGITALNI AKADEMSKI ARHIVI I REPOZITORIJI

SVEUČILIŠTE JOSIPA JURJA STROSSMAYERA U OSIJEKU
PREHRAMBENO-TEHNOLOŠKI FAKULTET OSIJEK

Maja Ergović Ravančić

ODREĐIVANJE BRZINE I MEHANIZAMA ADSORPCIJE FLUORIDA IZ VODE AKTIVNIM UGLJENOM POMOĆU RAVNOTEŽNIH I KINETIČKIH MODELA

DOKTORSKA DISERTACIJA

Osijek, studeni, 2014.

TEMELJNA DOKUMENTACIJSKA KARTICA

DOKTORSKA DISERTACIJA

Sveučilište Josipa Jurja Strossmayera u Osijeku
Prehrambeno-tehnološki fakultet Osijek
Poslijediplomski sveučilišni (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 IV. sjednici Fakultetskog vijeća Prehrambeno-tehnološkog fakulteta Osijek održanoj 29. siječnja 2014.
Voditelj: *Doc. dr. sc. Mirna Habuda-Stanić*

ODREĐIVANJE BRZINE I MEHANIZAMA ADSORPCIJE FLUORIDA IZ VODE AKTIVNIM UGLJENOM POMOĆU RAVNOTEŽNIH I KINETIČKIH MODELA

Maja Ergović Ravančić, 44/D

Sažetak: Vode koje sadrže povišene koncentracije fluorida predstavljaju javnozdravstveni problem i prijetnja su za okoliš. Adsorpcija je jedna od najčešće korištenih metoda za uklanjanje fluorida iz vode. Stoga su u ovom radu ispitana adsorpcijska svojstva četiri komercijalna aktivna ugljena te njihovih modificiranih oblika dobivenih oksidacijom s HNO_3 i H_2O_2. Ispitivanje adsorpcijskih svojstava svih adsorbensa obuhvaćalo je utjecaj početne koncentracije fluorida (2 – 40 mg/L), pH vrijednosti (4 – 9), vremena adsorpcije (15 – 360 minuta), koncentracije adsorbensa (2 – 20 g/L) i temperature (25 – 45ºC). Rezultati istraživanja pokazali su smanjenje udjela adsorbiranih fluorida povećanjem njihove početne koncentracije dok je povećanje temperature pozitivno djelovalo na povećanje udjela uklonjenih fluorida. Najveća količina adsorbiranih fluorida ostvarena je pri pH vrijednostima od 4 do 6. S ciljem određivanja mehanizma adsorpcije primijenjene su Langmuirova, Freundlichova, Temkinova i Dubinin-Radushkevicheva izoterma pri čemu su eksperimentalni podaci pokazali najbolje slaganje s Freundlichovim modelom pri svim temperaturama dok je kinetičkim modelom pseudo-drugog reda najbolje opisana brzina adsorpcije. Povećanje temperature adsorpcije pozitivno je utjecalo na adsorpcijska svojstva aktivnih ugljena pri svim ispitanim parametrima. Iz dobivenih rezultata istraživanja može se zaključiti kako su ispitani komercijalni aktivni ugljeni, a posebice njihovi oksidirani oblici, pogodni za uklanjanje povišenih koncentracija fluorida iz vode.

Ključne riječi: Uklanjanje fluorida, Aktivni ugljen, Adsorpcija, Voda

Rad sadrži: 204 stranice
40 slika
74 tablice
220 literaturnih referenci

Jezik izvornika: Hrvatski

Sastav Povjerenstva za obranu:

1.	Prof. dr. sc. *Srećko Tomas*	predsjednik
2.	Doc. dr. sc. *Mirna Habuda-Stanić*	član-mentor
3.	Doc. dr. sc. *Mario Šiljeg*	član
4.	Izv. prof. dr. sc. *Lidija Jakobek*	zamjena člana

Datum obrane: 13. studenoga 2014.

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

BASIC DOCUMENTATION CARD

DOCTORAL THESIS

University Josip Juraj Strossmayer in Osijek
Faculty of Food Technology Osijek
Postgraduate University Study-Food Engineering
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. IV. held on 29. January 2014.
Mentor: *Mirna Habuda-Stanić*, PhD, assistant prof.

DETERMINATION OF RATE AND EQUILIBRIUM ADSORPTION MECHANISMS FOR FLUORIDE REMOVAL FROM WATER ON ACTIVATED CARBONS WITH KINETIC MODELS AND ADSORPTION ISOTHERMS

Maja Ergović Ravančić, 44/D

Summary: The water containing high fluoride ions could do harm to human and environment and the adsorption process is widely used method for the removal of fluoride. In this study, the applicability of four commercial activated carbons as adsorbents for the removal of excess fluoride from water was investigated. Activated carbons were also modified by liquid-phase oxidation using HNO_3 and H_2O_2. Adsorption experiments were carried out at various initial fluoride concentration (2 – 40 mg/L), pH (4 – 9), time interval (15 – 360 minutes), adsorbent dose (2 – 20 g/L) and temperature (25 – 45ºC). The amount of fluoride adsorbed decreased with increasing initial fluoride concentration but increased with temperature increasing. The optimal pH for the adsorption was from 4 to 6. Adsorption isotherms have been modeled using Langmuir, Freundlich, Temkin and Dubinin-Radushkevich isotherms and adsorption followed Freundlich isotherm model. From the results of various kinetic models, pseudo-second-order fit well with the fluoride adsorption kinetic conducted at different temperature. Study of temperature effect on fluoride adsorption confirmed the endothermic behavior of the process. As a result of this study, it was concluded that activated carbons and their oxidized forms are efficient adsorbent for the removal of fluoride. The ability of oxidized activated carbon to remove fluoride ions was greater than with non-oxidizing.

Key words: Fluoride removal, Activated Carbon, Adsorption, Water

Thesis contains: 204 pages
40 figures
74 tables
220 references

Original in: Croatian

Defense committee:

1.	*Srećko Tomas*, PhD, full prof	chair person
2.	*Mirna Habuda-Stanić*, PhD, assistant prof.	supervisor
3.	*Mario Šiljeg*, PhD, assistant prof.	member
4.	*Lidija Jakobek*, PhD, associate prof.	stand-in

Defense date: 13. november 2014.

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

Neizmjerno se zahvaljujem cijenjenoj mentorici doc. dr. sc. Mirni Habuda-Stanić na bezuvjetnoj pomoći, podršci, razumijevanju kao i lijepim riječima i postupcima kada je bilo najteže.

Veliko hvala mojem suprugu Damiru na beskrajnom strpljenju i podršci tijekom izrade ovoga rada.

Također veliko hvala cijeloj mojoj obitelji i prijateljima koji su mi bili potpora kada je to bilo potrebno.

Sadržaj

1. UVOD ... 1

2. TEORIJSKI DIO ... 4

2.1. FLUOR ... 5

2.1.1. Svojstva i struktura fluora ... 5

2.1.2. Rasprostranjenost fluorida u vodama ... 5

2.1.3. Utjecaj fluora na zdravlje ... 7

2.2. ADSORPCIJA ... 9

2.2.1. Mehanizam adsorpcije ... 9

2.2.2. Čimbenici koji utječu na adsorpciju ... 12

2.2.3. Adsorpcijska ravnoteža ... 14

2.2.3.1. Langmuirova adsorpcijska izoterma ... 14

2.2.3.2. Freundlichova adsorpcijska izoterma ... 15

2.2.3.3. Temkinova adsorpcijska izoterma ... 16

2.2.3.4. Dubinin-Radushkevicheva adsorpcijska izoterma ... 17

2.2.4. Adsorpcijska kinetika ... 18

2.2.4.1. Model pseudo-prvog-reda ... 18

2.2.4.2. Model pseudo-drugog-reda ... 19

2.2.4.3. Elovichev model ... 19

2.2.4.4. Model međučestične difuzije ... 20

2.2.5. Primjena različitih adsorbenasa u procesu uklanjanja fluorida iz vode ... 21

2.2.6. Primjena ostalih metoda za uklanjanje fluorida iz vode ... 26

2.3. AKTIVNI UGLJEN ... 28

2.3.1. Struktura aktivnog ugljena ... 29

2.3.2. Funkcionalne skupine na površini aktivnog ugljena ... 32

2.3.3. Proizvodnja aktivnog ugljena ... 35

2.3.4. Vrste aktivnog ugljena ... 40

2.3.5. Modifikacija aktivnog ugljena ... 41

3. EKSPERIMENTALNI DIO ... 43

3.1. ZADATAK ... 44

3.2. MATERIJAL I METODE ... 45

3.2.1. Otopine i kemikalije ... 45

3.2.2. Mjerni uređaji ... 45

3.2.3. Priprava standardnih i modelnih otopina fluorida ... 45

3.2.4. Adsorbensi i priprava modificiranih uzoraka adsorbenasa ... 46

3.2.5. Provedba adsorpcije fluorida na pripremljene adsorbense ... 48

3.2.5.1. Utjecaj početne masene koncentracije fluorida na adsorpciju ... 50

3.2.5.2. Utjecaj pH vrijednosti modelne otopine na adsorpciju fluorida ... 50

3.2.5.3. Utjecaj masene koncentracije adsorbensa na adsorpciju fluorida ... 50

3.2.5.4. Utjecaj vremena kontakta na adsorpciju fluorida 50
3.2.5.5. Utjecaj temperature na adsorpciju fluorida 51
3.2.6. Mjerenje koncentracije fluorida 51
4. REZULTATI 53
4.1. ADSORPCIJA FLUORIDA NA NEOKSIDIRANE AKTIVNE UGLJENE 54
4.1.1. Utjecaj početne masene koncentracije fluorida na adsorpciju 54
4.1.2. Utjecaj vremena na adsorpciju fluorida 58
4.1.3. Utjecaj pH vrijednosti modelne otopine na adsorpciju fluorida 62
4.1.4. Utjecaj masene koncentracije adsorbensa na adsorpciju fluorida 66
4.1.5. Određivanje mehanizama adsorpcije fluorida adsorpcijskim izotermama 70
4.1.6. Određivanje mehanizama adsorpcije fluorida iz modelnih otopina kinetičkim modelima 78
4.2. ADSORPCIJA FLUORIDA NA AKTIVNE UGLJENE OKSIDIRANE NITRATNOM KISELINOM (HNO_3) 86
4.2.1. Utjecaj početne masene koncentracije fluorida na adsorpciju 86
4.2.2. Utjecaj vremena na adsorpciju fluorida 90
4.2.3. Utjecaj pH vrijednosti modelne otopine na adsorpciju fluorida 94
4.2.4. Utjecaj masene koncentracije adsorbensa na adsorpciju fluorida 98
4.2.5. Određivanje mehanizama adsorpcije fluorida adsorpcijskim izotermama 102
4.2.6. Određivanje mehanizama adsorpcije fluorida kinetičkim modelima 110
4.3. ADSORPCIJA FLUORIDA NA AKTIVNE UGLJENE OKSIDIRANE VODIKOVIM PEROKSIDOM (H_2O_2) 118
4.3.1. Utjecaj početne masene koncentracije fluorida na adsorpciju 118
4.3.2. Utjecaj vremena na adsorpciju fluorida 122
4.3.3. Utjecaj pH vrijednosti modelne otopine na adsorpciju fluorida 126
4.3.4. Utjecaj masene koncentracije adsorbensa na adsorpciju fluorida 130
4.3.5. Određivanje mehanizama adsorpcije fluorida adsorpcijskim izotermama 134
4.3.6. Određivanje mehanizama adsorpcije fluorida kinetičkim modelima 142
5. **RASPRAVA** 150
5.1. UTJECAJ POČETNE MASENE KONCENTRACIJE FLUORIDA NA ADSORPCIJU 151
5.2. UTJECAJ VREMENA NA ADSORPCIJU FLUORIDA 156
5.3. UTJECAJ PH VRIJEDNOSTI MODELNE OTOPINE NA ADSORPCIJU FLUORIDA 160
5.4. UTJECAJ KONCENTRACIJE ADSORBENASA NA ADSORPCIJU FLUORIDA 166
5.5. ODREĐIVANJE MEHANIZAMA ADSORPCIJE FLUORIDA ADSORPCIJSKIM IZOTERMAMA 170
5.6. ODREĐIVANJE MEHANIZAMA ADSORPCIJE FLUORIDA KINETIČKIM MODELIMA 178
6. **ZAKLJUČCI** 186
7. **LITERATURA** 191

Popis oznaka, kratica i simbola

WHO	World Health Organization, Svjetska zdravstvena organizacija
IUPAC	International Union of Pure and Applied Chemistry, Međunarodna unija za čistu i primijenjenu kemiju
TISAB	Total Ionic Strength Adjustment Buffer, Puferska otopina za održavanje stalne ionske jakosti
AU-I	Aktivni ugljen Norit ROW 0,8 SUPRA
AU-II	Aktivni ugljen Norit GAC 1240
AU-III	Aktivni ugljen Cullar D
AU-IV	Aktivni ugljen Hidraffyn 30 N
AU-I-HNO_3	Aktivni ugljen Norit ROW 0,8 SUPRA modificiran nitratnom kiselinom
AU-II-HNO_3	Aktivni ugljen Norit GAC 1240 modificiran nitratnom kiselinom
AU-III-HNO_3	Aktivni ugljen Cullar D modificiran nitratnom kiselinom
AU-IV-HNO_3	Aktivni ugljen Hidraffyn 30 N modificiran nitratnom kiselinom
AU-I-H_2O_2	Aktivni ugljen Norit ROW 0,8 SUPRA modificiran vodikovim peroksidom
AU-II-H_2O_2	Aktivni ugljen Norit GAC 1240 modificiran vodikovim peroksidom
AU-III-H_2O_2	Aktivni ugljen Cullar D modificiran vodikovim peroksidom
AU-IV-H_2O_2	Aktivni ugljen Hidraffyn 30 N modificiran vodikovim peroksidom

1. UVOD

Kontaminacija vode za piće fluoridima predstavlja globalni zdravstveni problem budući da više od 250 milijuna ljudi diljem svijeta konzumira vodu u kojoj koncentracija fluorida prelazi 1,5 mg/L što je prema preporuci Svjetske zdravstvene organizacije (WHO, 2006.) te Pravilniku o parametrima sukladnosti i metodama analize vode za ljudsku potrošnju (2013.) maksimalno dopuštena koncentracija fluorida u vodi za piće. U podzemnim vodama koncentracija fluorida prvenstveno je određena geološkim sastavom vodonosnika, ali sve je veći utjecaj različitih industrija koje kroz ispuštanje otpadnih voda i plinova znatno povećavaju njihovu koncentraciju (Oguz, 2005.).

Najviše zdravstvenih posljedica unosa prekomjerne koncentracije fluorida koje se najčešće očituju kao dentalne i skeletne fluoroze, zabilježeno je u nerazvijenim zemljama u kojima se uglavnom konzumira voda za piće iz koje prethodno nisu uklonjeni fluoridi (Dissanayake, 1991.; Islam i sur., 2011.). Međutim, ni razvijene zemlje ne zaobilazi problem povišenih koncentracija fluorida upravo zbog razvijenih industrija i njihovog utjecaja na okoliš. Najveće koncentracije fluorida u podzemnim vodama zabilježene su u Kini, Indiji, Sjedinjenim Američkim Državama, Tanzaniji, Meksiku, Keniji, Poljskoj i Pakistanu (Zhao i sur., 2010.; Asgari i sur., 2012.; Chatterjee i De, 2014.)

S ciljem uklanjanja povišenih koncentracija fluorida iz vode i postizanja maksimalno dopuštene i po zdravlje prihvatljive koncentracije postoje brojne metode kao što su ionska izmjena (Castel i sur., 2000), membranski procesi (Tahaikta i sur., 2007.; Pontie i sur., 2013.), elektrokoagulacija (Shen i sur., 2003.; Ghosh i sur., 2008.), koagulacija i precipitacija (Reardon i Wang, 2000.) te adsorpcija koja se smatra vrlo prihvatljivom metodom zbog niskih troškova te jednostavnosti provedbe što omogućuje njenu primjenu u krajevima niskog tehnološkog razvitka (Tchomgui-Kamga i sur., 2010.; Wang i sur., 2013.; He i Chen, 2014.). Povišene koncentracije fluorida moguće je adsorbirati na različite materijale poput aktivne glinice, koštanog ugljena, oksida i hidroksida, boksita, crvenog mulja, biomase, zeolita, aktivnog ugljena te slične porozne materijale (Mohapatra i sur., 2009.). Aktivni ugljen je vrlo često primjenjivan adsorbens u procesu obrade vode i uklanjanja brojnih štetnih tvari, kao i boje te neugodnog mirisa i okusa iz voda različitog stupnja onečišćenja upravo zbog razvijene mikroporozne strukture te iznimnog broja različitih funkcionalnih skupina na površini, niske cijene proizvodnje te velike dostupnosti.

Istraživanja su pokazala iznimno dobra adsorpcijska svojstva aktivnog ugljena kao i na mogućnost njihova poboljšanja provedbom različitih modifikacija kojima je namjera promijeniti sastav aktivne površine radi povećanja afiniteta prema fluoridnim ionima (Mohapatra i sur., 2009.; Loganathan i sur., 2013.), cilj ovoga istraživanja bio je utvrditi mogućnost uklanjanja fluorida adsorpcijom iz modelnih otopina različitih početnih masenih koncentracija pomoću četiri komercijalna aktivna ugljena te njihovih modifikacija. U tu svrhu

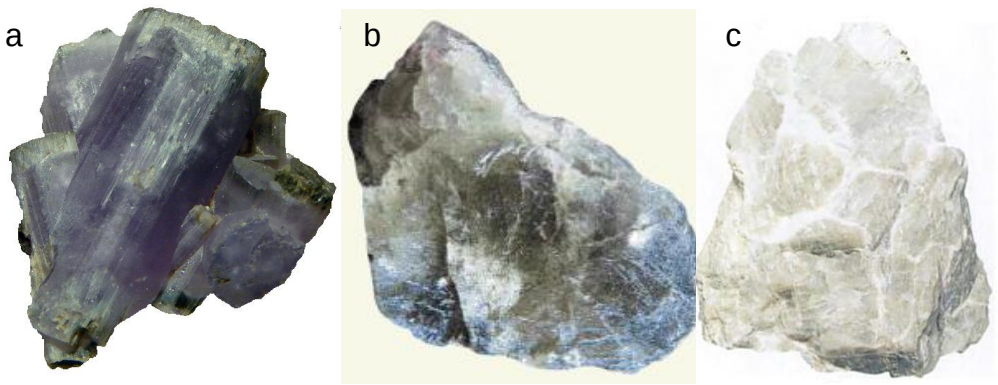
ispitani su aktivni ugljeni Norit ROW 0,8 SUPRA, Norit GAC 1240, Cullar D i Hidraffyn 30 N te modificirani oblici navedenih adsorbensa dobiveni oksidacijom nitratnom kiselinom i vodikovim peroksidom. Učinkovitost uklanjanja fluorida iz modelnih otopina ispitana je s obzirom na početnu masenu koncentraciju fluorida, koncentraciju adsorbensa, pH vrijednost modelne otopine, te temperaturu i vrijeme provedbe procesa adsorpcije. Mehanizam adsorpcije određen je pomoću Langmuirove, Freundlichove, Temkinove i Dubinin-Radushkevicheve adsorpcijske izoterme, dok je brzina određena kinetičkim modelima pseudo-prvog i pseudo-drugog reda, modelom međučestične difuzije te Elovichevim modelom na tri temperaturna režima.

2. TEORIJSKI DIO

2.1. FLUOR

2.1.1. Svojstva i struktura fluora

Fluor se u prirodi pojavljuje isključivo u spojevima s negativnim stupnjem oksidacije budući da ima svojstvo izvanredne kemijske aktivnosti (Filipović i Lipanović, 1995.). Najreaktivniji je element iz skupine halogenih elemenata koji se u prirodi ne nalazi u elementarnom stanju nego vezan sa različito valentnim kationima u stabilne spojeve. Budući da fluoridni ion ima isti negativni naboj kao hidroksidni, može ga vrlo lako zamijeniti u strukturi minerala. Procjenjuje se kako je fluor sa udjelom od 0,065 % sedamnaesti po redu najzastupljeniji element u zemljinoj kori gdje se uglavnom nalazi u obliku fluorapatita ($Ca_5(PO_4)_3F$), fluorita (CaF_2) te kriolita (Na_3AlF_6) (**Slike 1a, 1b, 1c**) (Rajković i Novaković, 2007.; Patil i Ingole, 2012.).



Slika 1 Minerali fluorida (a) fluorapatit, (b) fluorit, (c) kriolit (Bishop i sur., 1999.; Gamon, 2010.)

Fluorit je čest mineral fluorida slabe topljivosti koji se pojavljuje u vulkanskim i sedimentnim stijenama. Kriolit i fluorapatit su komercijalno važni minerali budući da se kriolit upotrebljava u proizvodnji aluminija i kao pesticid dok se fluorapatit upotrebljava kao fosfatno gnojivo nakon što se iz njega ukloni do 4,2 % fluorida koji se upotrebljava se kao izvor fluorida za fluoridaciju vode za piće u nekim zemljama kao jedan od načina za sprječavanje razvoja karijesa (WHO, 2006.).

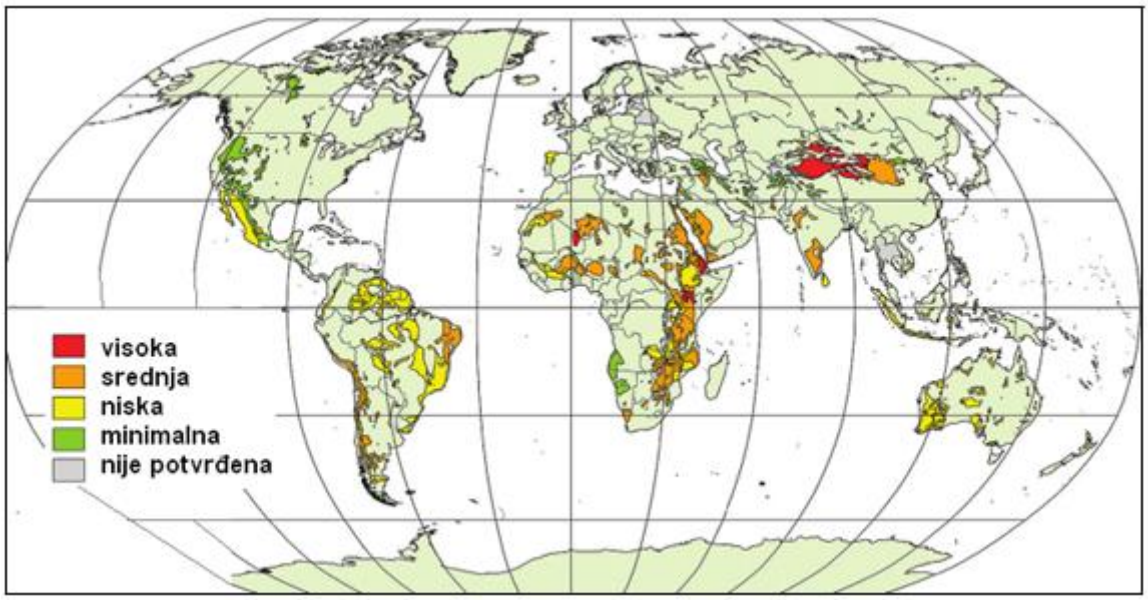
2.1.2. Rasprostranjenost fluorida u vodama

Koncentracija fluorida u površinskim i podzemnim vodama ovisi o dostupnosti i topljivosti minerala bogatih fluoridima s kojima voda dolazi u doticaj, poroznosti stijena, brzini protjecanja vode, temperaturi i pH vrijednosti vode kao i koncentraciji kalcijevih iona prisutnih

u vodi. Ukoliko su spojevi fluora otopljeni u vodi uglavnom se nalaze u disociranom obliku pri čemu su fluoridni ioni, ovisno o njihovoj koncentraciji i pH vrijednosti vode, u obliku aniona fluorida ili vezani sa vodikom u fluorovodik (Patil i Ingole, 2012.).

Fluoridi su prisutni u svim vodama u različitim koncentracijama. Morska voda obično sadržava oko 1 mg/L, dok riječna i jezerska voda sadrže manje od 0,5 mg/L fluorida. U podzemnim vodama koncentracija fluorida može biti vrlo različita budući da ovisi o prirodi stijena i minerala koji sadrže fluoride, a s kojima voda dolazi u doticaj. U tom slučaju, koncentracija fluorida u vodi je ograničena topljivošću fluorida i prisutnosti kalcijevih iona koji smanjuju topljivost fluorida budući da ih vežu u komplekse. Prema tome, visoka koncentracija fluorida u podzemnim vodama može se očekivati u kalcijem siromašnim vodonosnicima, kao i onima koji sadrže velike količine minerala sa visokom koncentracijom fluorida (WHO, 2006.).

Vode sa visokom koncentracijom fluorida uglavnom se pojavljuju u opsežnim geografskim pojasevima koji obuhvaćaju sedimente morskog podrijetla u planinskim područjima te vulkanske i granitne stijene (**Slika 2**). Tipični primjeri takvog područja su pojas od Irana i Iraka preko Sirije i Turske do Mediterana te pojas južnog dijela SAD-a, južne Europe te južni dijelovi bivšeg SSSR-a. Najpoznatije područje sa vulkanskom aktivnošću obuhvaća istočni dio afričke doline Rift te se nastavlja kroz Sudan, Etiopiju, Ugandu, Keniju i Republiku Tanzaniju. Mnoga jezera u sustavu Rift doline sadrže iznimno visoke koncentracije fluorida. U tanzanijskom jezeru Momella zabilježena koncentracija fluorida iznosila je 690 mg/L, dok su u kenijskim jezerima Elmentaita i Nakuru zabilježene maksimalne koncentracije 1640 mg/L i 2800 mg/L (WHO, 2006.).



Slika 2 Rasprostranjenost fluorida u podzemnim vodama (Margat i Gun, 2013.)

Detaljno istraživanje sadržaja fluorida u podzemnim vodama Kenije proveli su Nair i sur. (1984.). Ispitivanja preko 1000 uzoraka podzemnih voda s različitih područja Kenije pokazala su kako 61 % vodonosnika ima koncentraciju veću od 1 mg/L, kod 20 % uzoraka premašuje 5 mg/L dok 12 % sadrži više od 8 mg/L fluorida. Najveća koncentracija fluorida u podzemnim vodama zabilježena je u vulkanskim područjima Nairobija i Rift doline koja je dosezala 30 do 50 mg/L. Većina ispitivanih izvora i bušotina predviđeni su kao izvori vode za piće te samim time postaju glavni uzročnik različitih bolesti uzrokovanih povećanim koncentracijama fluorida. Iscrpno istraživanje problematike povećane koncentracije fluorida u vodama Latinske Amerike donose Alarcón-Herrera i sur. (2013.). Autori upozoravaju na visok rizik izloženosti više milijuna ljudi različitim bolestima, ne samo uzrokovanim fluoridima, nego i spojevima arsena kroz konzumaciju vode za piće, naročito u sušnim područjima. Naime, trećini stanovništva na području Meksika, Argentine i Čilea glavni izvor vode za piće su podzemne vode koje prolaskom kroz područja različitog geološkog porijekla postaju kontaminirane spojevima fluora. Pored navedenog, značajan doprinos povećanih koncentracija fluorida svakako su i razvijenija industrijska područja kao i primjena različitih sredstava za zaštitu bilja. Jedno od takvih područja je Los Azufres u čijim podzemnim vodama se unutar dvogodišnjeg istraživanja bilježi porast koncentracije fluorida s 10 na čak 90 mg/L (Birkle i Merkel, 2000.).

Ljudska djelatnost također može utjecati na razinu fluorida u okolišu. Skjelkavle (1994.) je ustanovio da izvori vode u Norveškoj u blizini pogona za preradu aluminija sadržavaju i do deset puta veću koncentraciju fluorida u usporedbi s izvorima koji nisu u blizini takve industrije. Drugi znatni izvori fluorida su industrije fosfatnih gnojiva koje mogu povisiti prirodnu koncentraciju fluorida u vodi i za više od 100 puta, zatim proizvodnja kemikalija kao što su fluorovodična kiselina, kalcijev i natrijev fluorid te sumporni heksafluorid, proizvodnja opeke, keramike i stakla te korištenje pesticida koji sadržavaju fluoride (Camargo, 1996.; Zingde i Mandalia, 1988.; Fuge i Andrews, 1988.).

2.1.3. Utjecaj fluora na zdravlje

Unos optimalne koncentracije fluorida putem vode, hrane i različitih suplemenata u organizam uzrokuje pojačanu mineralizaciju zubi i povećanje gustoće kostiju te smanjuje rizik od karijesa. Prema Svjetskoj zdravstvenoj organizaciji preporučena koncentracija fluorida u vodi najmjenjenoj za ljudsku potrošnju iznosi 1,5 mg/L. Već ranim istraživanjima 1930-ih godina utvrđena je ovisnost zdravlja zubi o koncentraciji fluorida u vodi pri čemu je utvrđeno kako koncentracija fluorida od 0,7 do 1,2 mg/L značajno reducira zubni karijes dok su promijene na caklini zuba neznatne (Palmer i Anderson, 2001.).

Dostupnost vode za piće mjeri se brojem ljudi koji pod razumnim uvjetima dobivaju adekvatnu količinu vode koja je sigurna za zdravlje. Međutim, znatno smanjenje dostupnosti vode za piće u manje razvijenim zemljama, primarno proizlazi od različitih kontaminacija i zagađenja. Istraživanja su pokazala kako 80 % svih bolesti u svijetu nastaje uslijed smanjene kvalitete vode za piće, dok je prisutnost povećanih koncentracija fluorida u pitkoj vodi odgovorna za 65 % endemskih fluoroza u svijetu (WHO, 2002.). Viswanathan i sur. (2009.) istražujući prisutnost fluorida u vodama južne Indije došli su do saznanja kako je 50 % izvora podzemnih voda kontaminirano fluoridima, pri čemu se u više od 90 % ruralnih naselja voda za piće dobavlja upravo iz tih izvora. Sporadična pojava povećanih koncentracija fluorida u vodi za piće, osim u Indiji, zabilježena i u Kini, Sri Lanki, Španjolskoj, Nizozemskoj, Italiji, Meksiku, Sjevernoj i Južnoj Americi. Libiji, Egiptu, Turskoj, Iranu, Iraku, Keniji, Tanzaniji, Južnoj Africi, Australiji, Novom Zelandu, Japanu, Tajlandu, Saudijskoj Arabiji, Siriji itd. (Meenakshi i Meheshwari, 2006.). Ispitujući kvalitetu podzemne vode u Shri Lanki, autor Dissanayake (1991.) zabilježio je koncentracije fluorida veće od 10 mg/L.

Budući da koncentracije fluorida u vodi ovise o čimbenicima kao što su pH, ukupno otopljene tvari, alkalitetu te tvrdoći vode, optimalna koncentracija se mijenja ovisno o njezinom procesiranju. Mnogim prethodim studijama diljem svijeta došlo se do spoznaja kako je moguća pojava dentalnih fluoroza konzumiranjem vode čija je koncentracija fluorida ispod 1 mg/L što ukazuje na činjenicu da koncentracija fluorida unesenih u organizam ne ovisi samo o onima unesenim vodom, nego i hranom. Istraživanja su pokazala kako ukupno unesena koncentracija fluorida u organizam putem hrane ovisi o klimatskim uvjetima uzgoja (Khan i sur., 2004.), metodama prerade (Grimaldo i sur., 1995.), količini unesene hrane (Karthikevan, 2005.; Viswanathan i sur., 2009.) te dijetalnim navikama potrošača (Kaseva, 2006.).

Unos prekomjerne koncentracije fluorida u organizam uzrokuje brojne zdravstvene probleme koji se u većoj ili manjoj mjeri manifestiraju različitim pojavama. Od ukupne količine fluorida koji se unesu u organizam čak se 75 do 90 % apsorbira. U kiseloj sredini želuca, fluoridi se prevode u hidrogenfluorid koji se u udjelu od 40 % prenosi dalje u probavni trakt odakle dospijeva u krvotok. Nakon što se apsorbiraju u krvi, fluoridi putuju kroz cijelo tijelo dok se 99 % ne zadrži u kalcijem bogatim područjima kao što su zubi i kosti gdje se inkorporiraju u njihove kristalne rešetke. Mali udio apsorbiranih fluorida koji se nisu ugradili u kristalne rešetke zubi i kostiju, izbacuje se iz tijela putem urina (WHO, 2006.).

Dokazana je značajna ovisnost između unosa fluorida iz vode i rasprostranjenosti zubne fluoroze (Mandinić i sur., 2010.). Dentalna fluoroza je karakteristična promjena u izgledu zubne cakline uzrokovana prekomjernim unosom fluorida u organizam tijekom mineralizacije zubi (u dobi od osam do deset godina). Pojava se klinički manifestira bijelim, mutnim

prugama različite širine koje se javljaju na zubima (Meenakshi i Meheshwari, 2006.). Utjecaj na zdravlje povećane koncentracije fluorida u vodi za piće na području Srbije istraživao je Mandinić i sur. (2009.; 2010.). Ispitujući oralno zdravlje 164. zdrave dvanaestogodišnje djece autor je dokazao kako postoji korelacija između koncentracije fluorida u vodi za piće i koncentracije fluorida u ljudskoj kosi te dentalne fluoroze.

Koštana fluoroza bolest je koja također nastaje prekomjernim unosom fluorida u organizam (više od 3 mg/L), a pogađa podjednako djecu i odrasle. Teško se otkriva u ranoj fazi, dok se u razvijenoj fazi manifestira otežanim hodanjem budući da zahvaća uglavnom kosti vrata, koljena i ramena. Simptomi koštane fluoroze vrlo su slični spondilitisu i artritisu, a rani simptomi obuhvaćaju mjestimičnu bol, ukočenost vrata, bridenje, peckanje i trnjenje udova, slabost mišića te kronični umor. U kasnoj fazi uzrokuje propadanje kostiju, paralizu, karcinom kostiju te izrazito oštećenje mišićnog i živčanog sustava (Meenakshi i Meheshwari, 2006.).

Studija koju su proveli Valdez-Jiménez i sur. (2011.) pokazala je kako izloženost povećanim koncentracijama fluorida u vodi za piće čak i u embrionalnoj dobi dovodi do poremećaja centralnog živčanog sustava te kasnijeg manjka inteligencije kod takve djece. Poremećaji nastaju zbog mogućnosti fluoridnih iona da prijeđu krvno-moždanu barijeru te uzrokuju biokemijske i funkcionalne promijene u mozgu.

Endemske fluoroze poprimile su globalne razmjere, događaju se diljem svijeta i pogađaju milijune ljudi. Samo u Kini je zabilježeno 38 milijuna ljudi pogođeno dentalnom, a 1,7 milijuna koštanom fluorozom, dok u Indiji 20 milijuna ljudi ima neki od oblika fluoroze. Smatra se da na svjetskoj razini ima oko 70 milijuna ljudi pogođenih fluorozom uzrokovanom prekomjernom koncentracijom fluorida u vodi (WHO, 2006.).

2.2. ADSORPCIJA

Adsorpcija je proces koji podrazumijeva promjenu koncentracije neke od komponenata na graničnoj površini heterogenog sustava, a zasniva se na kontaktu tekuće ili plinovite faze s čvrstom površinom pri čemu dolazi do migracije komponenti adsorbanta na površinu ili u unutrašnjost adsorbensa. Na kojem području adsorbensa će doći do kontakta s adsorbantom ovisi o nizu interakcija između adsorbanta, adsorbensa i otopine.

2.2.1. Mehanizam adsorpcije

Razumijevanjem mehanizma adsorpcije moguće je kontrolirati kapacitet, energiju vezanja te kinetiku adsorpcije fluoridnih iona na adsorbens. Također je važno poznavati mehanizam

adsorpcije radi optimizacije procesa pročišćavanja vode te regeneracije adsorbensa radi što ekonomski isplativijeg procesa (Loganathan i sur. 2013.).

Objašnjenje mehanizama adsorpcije fluoridnih iona zna adsorbens predložili su Loganathan i suradnici (2013.). Autori smatraju da se fluoridni ion može adsorbirati na adsorbens Van der Waalsovim silama (vanjsko vezanje), ionskom izmjenom (vanjsko vezanje), vodikovim vezama (unutarnje vezanje), izmjenom liganda (unutarnje vezanje) te kemijskom modifikacijom površine adsorbensa. Prva dva mehanizma karakterizira slaba fizikalna adsorpcija nespecifična za fluoridne ione, dok su treći i četvrti regulirani jakom kemijskom adsorpcijom specifičnom za fluoridne ione. Peti mehanizam adsorpcije ima karakteristike fizikalne i kemijske adsorpcije. Budući da prva dva mehanizma adsorpcije nisu specifični za fluoridne ione, prisutnost ostalih aniona u vodi može vrlo lako ometati adsorpciju fluoridnih iona. Iz navedenog razloga, adsorpcija je učinkovitija ukoliko se fluoridni ioni adsorbiraju na adsorbens stvarajući vodikove veze ili vezanjem u komplekse jer prisutnost ostalih aniona ne ometa vezanje fluoridnih iona budući da je vezanje specifično za fluoridne ione (Loganathan i sur. 2013.).

Van der Waalsove sile karakteriziraju slabe privlačne sile između dva atoma tako da što je molekula adsorbanta veća, veća će biti i sila kojom se privlači na adsorbens. Budući da je anion fluorida male molekulske mase, privlačna sila između njega i molekule adsorbensa neće biti velika u usporedbi s ionima i molekulama veće molekulske mase (Loganathan i sur. 2013.).

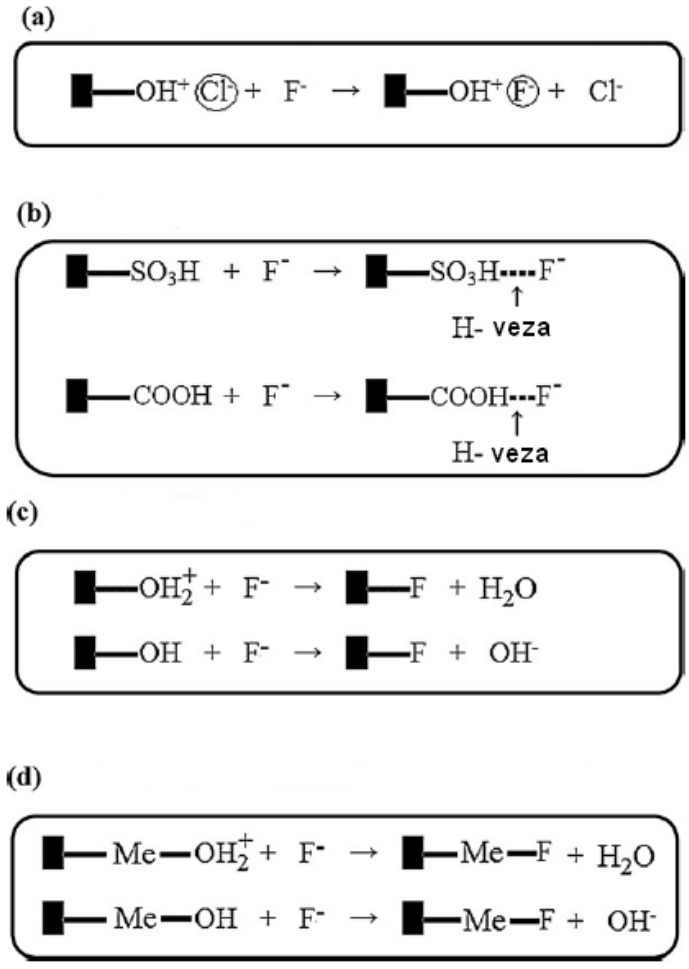
Ionska izmjena je, s druge strane, stehiometrijski proces pri kojemu ioni koji „napuste“ površinu adsorbensa bivaju zamijenjeni s ekvivalentnim brojem molova dok se ne postigne neutralnost na području izmjene. Proces je brz i reverzibilan, a omogućuje ga djelovanje elektrostatskih sila. Uklanjanje fluorida adsorpcijom, koja podrazumijeva mehanizam ionske izmjene, uglavnom je moguć kod ionoizmjenjivačkih smola i vlakana pri čemu prednost izmjene nad fluoridnim ionima imaju ioni veće valencije i koncentracije (**Slika 3a**) (Loganathan i sur. 2013.).

Vodikova veza je jaka dipolna veza između jakog elektropozitivnog vodikovog iona u molekuli adsorbensa ili adsorbanta i jakog elektronegativnog atoma kao što je fluor u drugoj molekuli. Energija adsorpcije vodikove veze je jača od Van der Waalsove sile te ionske izmjene, ali je slabija od izmjene liganda (**Slika 3b**) (Loganathan i sur. 2013.).

U mehanizmu izmjene liganda, adsorbirajući anioni kao što su fluoridni tvore snažne kovalentne veze s metalnim kationima na površini adsorbensa pri tome oslobađajući prethodno vezane ione s metalnim kationom (**Slike 3c**). Adsorpcijom fluoridnih iona na nekoliko multivalentnih metalnih oksida dokazan je mehanizam adsorpcije zamjenom liganda

na način da je hidroksidni ion vezan za metal zamijenjen fluoridnim ionom, što je uzrokovalo povećanje pH vrijednosti zbog povećanja koncentracije slobodnih hidroksidnih iona (Tokunaga i sur., 1995.; Maliyekkal i sur., 2006.; Loganathan i sur. 2013.).

Nekoliko je autora svojim studijama dokazalo povećanje adsorpcijskog kapaciteta adsorbenasa čija je površina kemijski modificirana na način da su površinu adsorbensa impregnirali pozitivno nabijenim metalnim multivalentnim kationima kao što su La^{4+}, Al^{3+}, Zr^{4+}, Fe^{3+} i Ce^{3+} (**Slika 3d**) (Onyango i sur., 2004., Zhou i sur., 2004.; Samatya i sur., 2007.; Loganathan i sur. 2013.). Modifikacija je učinkovita ukoliko adsorbens uglavnom posjeduje negativno nabijene funkcionalne skupine na svojoj površini koje odbijaju fluoridne ione zbog istog naboja. Djelovanjem multivalentnih metalnih kationa na površinu takvog adsorbensa dolazi do promjene naboja na površini i mogućnosti vezanja fluoridnih iona.



Slika 3 Mehanizam adsorpcije fluorida (a) ionskom izmjenom, (b) vodikovim vezama, (c) izmjenom liganda, (d) modifikacijom površine adsorbensa (■ – adsorbens, Me – multivalentni metalni kation) (Loganathan i sur. 2013.)

2.2.2. Čimbenici koji utječu na adsorpciju

Učinkovitost uklanjanja fluorida iz vode adsorpcijom ovisi o brojnim čimbenicima kao što su početna koncentracija fluorida, pH vrijednost, prisutnost drugih iona, temperatura, vrijeme provođenja adsorpcije, granulacija i količina adsorbensa kao i njegov način aktivacije i modifikacije. Svi čimbenici su međusobno ovisni jedni o drugima, stoga je glavni cilj ispitivanja najpogodnijih pravilna optimizacija procesa adsorpcije u praksi, a time i njegova ekonomska isplativost.

Utjecaj koncentracije adsorbanta je važan čimbenik kojeg je potrebno poznavati radi pravilne i učinkovite provedbe procesa adsorpcije budući da različiti adsorbensi imaju različit kapacitet za adsorbant (Dwivedi i sur., 2010.). Ovisno o sadržaju pojedinih funkcionalnih skupina, specifičnoj aktivnoj površini te volumenu pora, različiti adsorbensi će se različito ponašati u kontaktu s adsorbantom. Brojni su autori svojim istraživanjima dokazali kako se porastom koncentracije fluoridnih iona povećava adsorpcijski učinak adsorbensa, ali se smanjuje postotak ukupno uklonjenih fluoridnih iona (Tripathy i sur., 2006.; Ma i sur., 2007.; Sun i sur., 2011.; Sivasankar i sur., 2012.).

Početna koncentracija ima značajan utjecaj na učinak uklanjanja fluorida. Povećanjem koncentracije adsorbensa dolazi do porasta specifične aktivne površine, a time i do porasta aktivnih mjesta zbog čega može adsorbirati veću količinu fluoridnih iona. Termodinamički gledano, primjenom manje koncentracije adsorbensa adsorpcija je brža budući da je cijela specifična aktivna površina lako dostupna adsorbantu čime se u kratko vrijeme postiže stanje zasićenosti. Međutim, povećanjem koncentracije adsorbensa dolazi do smanjenja aktivnih mjesta na površini s velikom energijom i stvaranja velikog broja mjesta s nižom energijom vezanja što dovodi do smanjenja cjelokupne energije vezanja na površini adsorbensa čime proces vezanja fluorida postaje reverzibilan (Sepehr i sur., 2013.). Autori Vivek Vardhan i Karthikeyan (2001.) u svojoj studiji ističu izrazito dobra svojstva ljuske mahune kao adsorbensa, budući da sadržava visoki udio netopivih vlakana, proteina i funkcionalne skupine poput karboksilne, hidroksidne i amidne. Navedeni autori navode kako koncentracija adsorbensa ima značajnu ulogu budući da se njegovim povećanjem od 1 do 6 g/L udio uklonjenih fluorida poveća za 12 %, dok svako daljnje povećanje ne utječe na učinak adsorpcije.

Jedan od najvažnijih čimbenika koji utječu na mehanizam i brzinu adsorpcije je pH vrijednost. Istraživanja su pokazala kako vrlo niske i visoke pH vrijednosti nepovoljno utječu na proces adsorpcije fluorida na različite adsorbense pri čemu je optimalni utvrđeni pH između 4 i 8 ovisno o karakteristikama adsorbenasa. Poboljšanje učinka adsorpcije fluorida može se postići povećanjem pozitivno nabijenih funkcionalnih skupina na površini adsorbensa

protoniranjem adsorbensa pri pH vrijednosti manjoj od broja nultog naboja kada se povećava koncentracija vodikovih atoma na površini, a time i broj vodikovih veza između vodikovih i fluoridnih iona. Glavni razlog smanjenja adsorpcijskog kapaciteta adsorbensa pri pH vrijednostima manjim od 4 je taj što su fluoridni spojevi slabo ionizirani i uglavnom se nalaze u obliku fluorovodika. Pri pH vrijednostima iznad 7 utvrđeno je kako se učinak uklanjanja fluorida smanjuje zbog prisutnosti negativno nabijenih funkcionalnih skupina na površini adsorbensa te povećanja hidroksidnih, karbonatnih i silikatnih iona koji se natječu s fluoridnim ionima za aktivna mjesta na površini adsorbensa (Loganathan i sur., 2013.; Sepehr i sur., 2013.). Istražujući adsorpcijska svojstva švermanita, Eskandapour sa suradnicima (2008.) navodi kako i pH vrijednost manja od 4 može biti pogodna sredina za adsorpciju fluorida budući da je pri pH 3,7 učinak adsorpcije na navedeni adsorbens bio najveći. Uspoređujući adsorpcijska svojstva praha opeke s komercijalnim aktivnim ugljenom pri pH vrijednostima od 4 do 9, Yadav i sur. (2006.) ističu izrazito bolja adsorpcijska svojstva komercijalnog aktivnog ugljena pri nižim pH vrijednostima, dok je maksimalni adsorpcijski kapacitet praha cigle postignut pri pH 8.

Još jedan važan čimbenik koji utječe na učinak adsorpcije fluorida je prisutnost drugih iona. Naime, u prirodnim vodama je pored fluoridnih istodobno prisutno i nekoliko drugih aniona kao što su PO_4^{3-}, Cl^-, SO_4^{2-}, Br^- te NO_3^- koji se natječu s fluoridnim ionima za mjesto na adsorbensu. Stupanj kompetencije ostalih aniona s fluoridnim ovisi o njihovoj koncentraciji, ali i o afinitetu adsorbensa za određeni anion (Loganathan i sur.,2012.; 2013.). Sivasankar je sa suradnicima (2012.) ispitao utjecaj u podzemnoj vodi uobičajeno prisutnih aniona na adsorpcijska svojstva aktivnog ugljena pripremljenom od tamarida. Najveću inhibiciju adsorpcije fluoridnih iona uzrokovali su HCO_3^- i SO_4^{2-} ioni koji su smanjili učinak adsorpcije za 7,5 %.

Temperatura, iako najčešće ubrzava adsorpciju, nema specifičan utjecaj na učinak adsorpcije budući da su istraživanja pokazala kako porast temperature može adsorpcijski kapacitet pojedinog adsorbensa povećati, smanjiti ili ga ne promijeniti (Loganathan i sur., 2013.).

Istraživanja su, također, pokazala kako primjenom gotovo svih vrsta adsorbenasa učinak uklanjanja fluoridnih iona raste s vremenom provođenja adsorpcije. Porast adsorbiranih iona je proporcionalan s vremenom do nekog određenog maksimalnog adsorpcijskog kapaciteta primijenjenog adsorbensa, odnosno faze u kojoj se popune sva raspoloživa adsorpcijska mjesta pri određenim uvjetima, nakon čega vrijeme više gotovo i ne utječe na adsorpciju. Tako Babaeivelni i Khodadoust (2013.) navode kako je prilikom adsorpcije fluorida na titanijev dioksid potrebno adsorpciju provoditi 180 min do postizanja ravnotežnog stanja, dok se adsorpcijom na zeolit postiže ravnoteža već nakon 120 minuta (Sun i sur., 2011.).

2.2.3. Adsorpcijska ravnoteža

Adsorpcijska ravnoteža nastaje kada se izjednače brzina adsorpcije i desorpcije na granici faza adsorbens – adsorbant. Naime, pri kontaktu otopine i čvrste faze, otopljene čestice iz otopine su na početku procesa usmjerene prema površini čvrste faze pri čemu se neke odmah adsorbiraju, a neke difundiraju nazad u otopinu. Tijekom vremena koncentracija adsorbanta na površini adsorbensa raste. Paralelno s procesom adsorpcije, odvija se i proces desorpcije koji obuhvaća vraćanje adsorbanta s adsorbensa nazad u otopinu. U određenom trenutku brzine adsorpcije i desorpcije se izjednačavaju te se postiže termodinamička ravnoteža.

Budući da je u sustavu adsorbens-adsorbant količina adsorbiranih čestica funkcija temperature i tlaka, kada dolazi do promijene temperature, pri konstantnom tlaku, proces se opisuje adsorpcijskim izobarama. U slučaju da je temperatura sustava konstanta, proces se opisuje adsorpcijskim izotermama koje daju uvid u sam mehanizam adsorpcije (Inglezakis i Poulopoulos, 2006.). Najpoznatije izoterme koje su u upotrebi radi proučavanja i opisivanja mehanizama adsorpcije su Langmuirova, Freundlichova, Redlich-Petersonova, Temkinova, Brunauer-Emmett-Tellerova (BET) i Dubinin-Radushkevicheva izoterma.

2.2.3.1. Langmuirova adsorpcijska izoterma

Langmuirova izoterma je najčešće korištena izoterma s ciljem opisivanja mehanizama različitih adsorpcijskih procesa, a temelji se na pretpostavci da se adsorpcija odvija na energetski ujednačenoj površini adsorbensa pri čemu svaki adsorpcijski centar može vezati samo jednu molekulu adsorbanta čija mogućnost vezanja ovisi od stupnja pokrivenosti površine. Proces adsorpcije završava postizanjem ravnoteže, odnosno kada se dostigne konačan kapacitet za određeni adsorbens koji odgovara monomolekularnom sloju adsorbirane tvari na površini adsorbensa, a koje ne ostvaruju međusobno nikakvu interakciju (Ayoob i Gupta, 2008.; Soto i sur., 2011.; Babaeivelni i Khodadoust, 2013.).

Langmuirova jednadžba ima sljedeći oblik:

$$q_e = \frac{q_m K_L C_e}{1 + K_L C_e} \tag{1}$$

Linerizacijom jednadžbe (1) dobiju se dva moguća oblika:

$$\frac{C_e}{q_e} = \frac{C_e}{q_m} + \frac{1}{K_L q_m} \tag{2}$$

$$\frac{1}{q_e} = \frac{1}{q_m K_L} \cdot \frac{1}{C_e} + \frac{1}{q_m} \quad (3)$$

Gdje je: q_e – ravnotežni adsorpcijski kapacitet (mg/g)

q_m – maksimalni adsorpcijski kapacitet (mg/g)

C_e – ravnotežna koncentracija adsorbirane tvari (mg/L)

K_L – Langmuirova konstanta (L/mg)

Maksimalni adsorpcijski kapacitet, q_m, daje uvid u zasićenost monomolekularnog sloja na površini adsorbensa, dok se Langmuirova konstanta, K_L, odnosi na energiju adsorpcije (Ayoob i Gupta, 2008).

2.2.3.2. Freundlichova adsorpcijska izoterma

Freundlichova izoterma opisuje adsorpciju u sustavima s visoko heterogenom površinom. Pretpostavka je da se adsorpcija ne odvija izričito stvaranjem monomolekularnog sloja nego je moguć nastanak i višemolekularnog sloja adsorbiranih čestica kao i da postoji interakcija među adsorbiranim molekulama pri čemu energija adsorpcije ovisi o stupnju pokrivenosti površine adsorbensa adsorbantom (Soto i sur., 2011.). Freundlichov model, također, pretpostavlja da su adsorpcijska mjesta na adsorbensu eksponencijalno raspoređena u odnosu na toplinu adsorpcije, a prikazuje se jednadžbom (Babaeivelni i sur., 2013.):

$$q_e = K_F C_e^{1/n} \quad (4)$$

Linearizirizacijom Freundlichove jednadžbe (4) dobije se oblik:

$$\ln q_e = \ln K_F + \left(\frac{1}{n}\right) \ln C_e \quad (5)$$

Gdje je: q_e – ravnotežni adsorpcijski kapacitet (mg/g)

C_e – ravnotežna koncentracija adsorbirane tvari (mg/L)

K_F – Freundlichova konstanta $(mg/g)(mg/L)^{1/n}$

n – parametar koji se odnosi na jačinu adsorpcije (-)

Slaganje mehanizma adsorpcije s pretpostavkama Freundlichovog modela očituje se kroz veličinu Freundlichove konstante koja ukazuje na relativni adsorpcijski kapacitet adsorbensa, te vrijednosti *1/n* koja je pokazatelj jačine adsorpcije. Ukoliko je vrijednost *1/n* manja od jedan, smatra se da je adsorpcijski proces velikog intenziteta (Babaeivelni i sur., 2013.).

2.2.3.3. Temkinova adsorpcijska izoterma

Temkinov model adsorpcijske izoterme se temelji na pretpostavci da toplina adsorpcije svih adsorbiranih molekula u sloju linearno opada s povećanjem stupnja pokrivenosti površine adsorbensa, odnosno da postoji linearna ovisnost interakcije adsorbant-adsorbens što za posljedicu ima smanjenje topline adsorpcije za sve molekule u monosloju (Swain i sur., 2012.). Temkinova izoterma prikazuje se jednadžbom:

$$q_e = \left(\frac{RT}{b} \right) \ln(A_T C_e) \tag{6}$$

Linearni oblik jednadžbe (6) je:

$$q_e = \left(\frac{RT}{b} \right) \ln(A_T) + \left(\frac{RT}{b} \right) \ln(C_e) \tag{7}$$

Pri čemu je:

$$B_T = \frac{RT}{b} \tag{8}$$

Gdje je: q_e – ravnotežni adsorpcijski kapacitet (mg/g)

C_e – ravnotežna koncentracija adsorbirane tvari (mg/L)

A_T – konstanta ravnotežnog vezanja (L/g)

b – konstanta topline adsorpcije (J/mol)

T – temperatura (K)

R – opća plinska konstanta (J/mol K)

B_T – konstanta povezana s toplinom adsorpcije (-)

Primjena Temkinovog modela moguća je ukoliko se pretpostavlja da se mehanizam adsorpcije odvija na način da postoji jednolika raspodjela energije vezanja sve do neke maksimalne energije vezanja. Konstante Temkinove jednadžbe se određuju iz jednadžbe pravca koji prikazuje ovisnost ravnotežne koncentracije i ravnotežnog adsorpcijskog kapaciteta. Konstanta A_T određuje Temkinov adsorpcijski potencijal i odnos ravnotežne energije vezanja prema maksimalno mogućoj ostvarenoj energiji vezanja, dok je konstanta b pokazatelj topline adsorpcije (Babaeivelni i sur., 2013.).

2.2.3.4. Dubinin-Radushkevicheva adsorpcijska izoterma

Dubinin-Raduschkevichev model za opisivanje ravnotežnih stanja razvijen je s ciljem opisivanja značenja slobodne energije u adsorpcijskim procesima kao i mehanizma Gaussove raspodjele energije na heterogenim površinama adsorbenasa (Nigussie i sur., 2007.; Babaeivelni i sur., 2013.).

Jednadžba Dubinin-Raduschkevicheve izoterme je:

$$q_e = q_m \exp(-K_{DR}\varepsilon^2) \tag{9}$$

Linearni oblik jednadžbe (9) :

$$\ln q_e = \ln q_m - K_{DR}\varepsilon^2 \tag{10}$$

Pri čemu je:

$$\varepsilon = RT \ln\left(1 + \frac{1}{C_e}\right) \tag{11}$$

Gdje je: q_e – ravnotežni adsorpcijski kapacitet (mg/g)

ε – Polanyiev potencijal (-)

C_e – ravnotežna koncentracija adsorbirane tvari (mg/L)

q_m – maksimalni adsorpcijski kapacitet (mg/g)

K_{DR} – Dubinin-Raduschkevicheva konstanta (mol^2/kJ^2)

T – temperatura (K)

R – opća plinska konstanta (J/mol K)

E – slobodna energija (kJ/mol)

Dubinin-Raduschkevicheva adsorpcijska izoterma se obično upotrebljava za determinaciju vrste adsorpcije (fizikalna ili kemijska) pomoću slobodne energije koja je definirana kao promjena energije potrebne za premještanje molekule s adsorpcijskog mjesta, na kojem se trenutno nalazi, na beskonačnu udaljenost u otopinu. Količinu slobodne energije moguće je izračunati prema jednadžbi:

$$E = \frac{1}{\sqrt{(2K_{DR})}} \tag{12}$$

Ukoliko je vrijednost slobodne energije, E, manja od 8 kJ/mol tada se smatra da je ostvarena fizikalna adsorpcija dok se kemisorpcija odvija ukoliko se vrijednosti slobodne energije (E) kreću između 8 i 16 kJ/mol (Babaeivelni i sur., 2013.).

2.2.4. Adsorpcijska kinetika

S ciljem razumijevanja mehanizama adsorpcije koji podrazumijevaju procese prijenosa mase i procese kemijskih reakcija, primjenjuju se odgovarajući modeli koji ih opisuju.

Različite studije o adsorpciji fluorida pokazale su kako je tijekom 120 minuta adsorbira više od 90% ukupno adsorbiranih fluoridnih iona nakon čega dolazi do pada brzine i postizanja ravnotežnog stanja. Takvu pojavnost brzine adsorpcije moguće je objasniti prisutnošću velikog broja upražnjenih adsorpcijskih mjesta te velikog gradijenta koncentracije fluoridnih iona između otopine i površine adsorbensa na početku adsorpcije. Tijekom vremena dolazi do smanjenja koncentracijskog gradijenta te slobodnih adsorpcijskih mjesta na adsorbensu što dovodi do smanjenja brzine adsorpcije. Istraživanja su, također, pokazala povećanje brzine adsorpcije fluoridnih iona s povećanjem koncentracije adsorbensa te smanjenjem koncentracije fluoridnih iona (Loganathan i sur., 2013.).

2.2.4.1. Model pseudo-prvog reda

Općenito prvi model koji opisuje neki adsorpcijski proces je model pseudo-prvog reda kojeg je razvio Lagergren 1898. godine kako bi opisao kinetički proces adsorpcije oksalne i malonske kiseline na drveni ugljen (Ho i McKay, 1999.; Qiu i sur., 2009.). Navedeni model se primjenjuje i danas s ciljem opisivanja mehanizma adsorpcije, a opisuje brzinu adsorpcije koja je proporcionalna broju slobodnih mjesta za vezanje adsorbanta na površini adsorbensa prikazuje se jednadžbom:

$$\frac{dq_t}{dt} = k_1(q_{m1} - q_t) \tag{13}$$

Integriranjem jednadžbe (13) pri graničnim uvjetima $q_t = 0$ pri $t = 0$ i $q_t = q_t$ pri $t = t$ dobije se jednadžba:

$$\ln\left(\frac{q_{m1}}{q_{m1} - q_t}\right) = k_1 t \tag{14}$$

Pojednostavljenjem jednadžbe (14) dobije se linearni oblik jednadžbe:

$$\ln(q_{m1} - q_t) = \ln q_{m1} - \frac{k_1}{2{,}303} t \tag{15}$$

Gdje je: q_{m1} – ravnotežni adsorpcijski kapacitet (mg/g),

q_t – adsorpcijski kapacitet u vremenu t (mg/g),

t – vrijeme (min)

k_1 – konstanta brzine adsorpcije pseudo-prvog reda (min^{-1})

2.2.4.2. Model pseudo-drugog reda

Jednadžba modela pseudo-drugog reda bazira se na ravnotežnom adsorpcijskom kapacitetu, a prikazuje se jednadžbama (Fan i sur., 2003.; Hu i sur., 2012.):

$$\frac{dq_t}{dt} = k_2(q_{m2} - q_t)^2 \tag{16}$$

$$\frac{d(q_{m2} - q_t)}{(q_{m2} - q_t)} = -k_2 dt \tag{17}$$

Integriranjem jednadžbe (17) pri graničnim uvjetima kada je $t = 0$ do $t = t$ i $q_t = 0$ do $q_t = q_t$ dobije se sljedeći oblik jednadžbe:

$$q_t = \frac{k_2 {q_{m2}}^2 t}{1 + k_2 q_{m2} t} \tag{18}$$

Radi pojednostavljenja određivanja parametara linearni oblik jednadžbe (16) ima oblik:

$$\frac{t}{q_t} = \frac{t}{q_{m2}} + \frac{1}{(k_2 {q_{m2}}^2)} \tag{19}$$

Gdje je: q_{m2} – ravnotežni adsorpcijski kapacitet (mg/g),

q_t – adsorpcijski kapacitet u vremenu t (mg/g),

t – vrijeme (min)

k_2 – konstanta brzine adsorpcije pseudo-drugog reda (g/mg min)

Kinetički model pseudo-drugog reda zasnovan je na pretpostavci da se adsorpcija temelji na kemisorpciji drugog reda. Pokretačka sila adsorpcije, koja je razlika između ravnotežnog adsorpcijskog kapaciteta i adsorpcijskog kapaciteta u nekom vremenu, t, je proporcionalna broju aktivnih mjesta na adsorbensu. Jednadžba pseudo-drugog reda uspješno je primijenjena za opisivanje adsorpcijskih procesa različitih tvari iz vode (Qiu i sur., 2009.).

2.2.4.3. Elovichev model

Elovichev model također je našao primjenu u opisivanju kinetike reakcija pod pretpostavkom da je površina adsorbensa energetski heterogena. Model se prvobitno primjenjivao samo za opisivanje kemisorpcije plinova na čvrstim adsorbensima, ali s vremenom je našao primjenu i za opisivanje adsorpcijskih procesa različitih polutanata iz vode na čvrstim adsorbensima

(Qiu i sur., 2009.). Elovichev model je primjenjiv za opisivanje početnog stanja adsorpcije, kada je sustav još nije u stanju ravnoteže. Također je usko povezan s modelom pseudo-drugog reda prilikom opisivanja adsorpcijskih procesa kod djelomične površinske pokrivenosti adsorbensa (Soto i sur., 2011.).

Elovichev kinetički model opisan je jednadžbom (Sivasankar i sur., 2010.; Faroog i sur., 2012.):

$$\frac{dq_t}{d_t} = \alpha \exp(-\beta q_t) \tag{20}$$

Gdje je: q_t – adsorpcijski kapacitet u vremenu t (mg/g)

α – početna brzina adsorpcije (mg/g min)

β – desorpcijska konstanta (g/mg)

Pojednostavljen oblik jednadžbe (20) dobije se pod pretpostavkom da je $\alpha\beta >> 1$ te primjenom graničnih uvjeta kada je $q_t = 0$ u vremenu $t = 0$ i $q_t = q_t$ u vremenu $t = t$. Elovicheva jednadžba tada poprimi oblik:

$$q_t = \beta \ln(\alpha\beta) + \ln(t) \tag{21}$$

Konstante prisutne u Elovichevom modelu mogu se odrediti iz nagiba i odsječka pravca koji prikazuje ovisnost q_t o ln$t$. Visoki koeficijent korelacije dobivenih eksperimentalnih podataka je pokazatelj učinkovite adsorpcije fluorida na primijenjeni adsorbens te je pokazatelj kemisorpcijskog vezanja (Sivasankar i sur., 2010.; Faroog i sur., 2012.).

2.2.4.4. Model međučestične difuzije

Prema modelu međučestične difuzije, adsorbant prelazi iz otopine na površinu adsorbensa u jednom ili nekoliko koraka pod kojima se podrazumijeva vanjska difuzija ili difuzija u filmu, difuzija unutar pora adsorbensa te adsorpcija na površini pora adsorbensa. Ovaj model adsorpcije kontroliran je koeficijentom prijenosa mase te brzinom kojom adsorbant difundira prema adsorbensu (Sivasankar i sur., 2010.; Alagumuthu i sur., 2011., Sivasankar i sur., 2013.).

Karakteristike međučestične difuzije najbolje su opisane modelom međučestične difuzije:

$$q_t = k_{id} t^{1/2} + C \tag{22}$$

Gdje je: k_{id} – konstanta brzine međučestične difuzije (mg/g min$^{1/2}$)

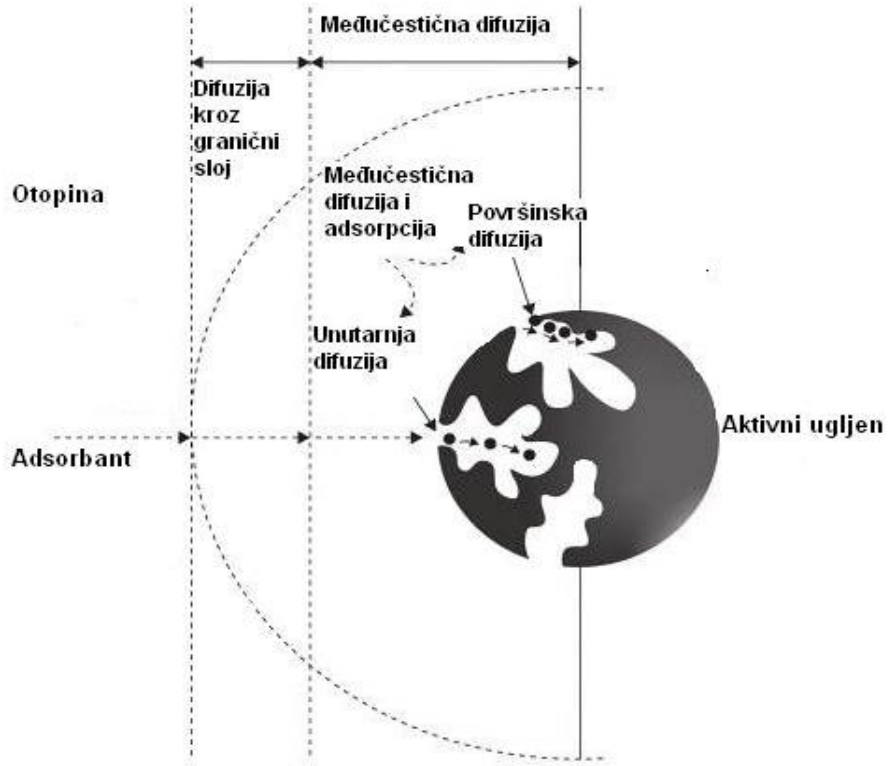
C – odsječak koji daje uvid u debljinu graničnog sloja (veći *C* znači da je veći utjecaj graničnog sloja)

2.2.5. Primjena različitih adsorbenasa u procesu uklanjanja fluorida iz vode

Adsorpcija, kao jedan od postupaka uklanjanja povišenih koncentracija fluorida iz vode, posljednjih godina pronalazi sve veću primjenu budući da je metoda krajnje ekonomski isplativa i učinkovita. Prilikom pročišćavanja voda različitog stupnja zagađenja najučinkovitija je adsorpcija na čvrstim adsorbensima čijom se upotrebom ne opterećuje dodatno voda doziranjem kemikalija kao kod nekih drugih konvencionalnih metoda obrade voda. Mehanizam vezanja fluoridnih iona na čvrsti adsorbens predložio je Fan sa suradnicima (2003.), a shematski prikaz mehanizma na **Slici 4** Çeçen i Aktaş (2012.). Prema navedenim autorima adsorpcija se odvija u tri koraka:

- fluoridni ioni difuzijom ili nekim drugim oblikom transporta dospijevaju iz otopine kroz granični sloj do vanjske površine adsorbensa,
- fluoridni ioni se adsorbiraju na površinu adsorbensa,
- fluoridni ioni, ovisno o strukturi adsorbensa, prelaze u unutrašnjost adsorbensa mehanizmom ionske izmjene ili jednostavnim procesom difuzije (međučestična difuzija).

Izrazito je veliki broj studija o adsorpcijskim karakteristikama pojedinih materijala s ciljem uklanjanja povišenih koncentracija fluorida iz vode rezultiralo brojnim saznanjima o najpogodnijim parametrima adsorpcije koje su temelj ostvarivanja maksimalne učinkovitosti adsorbensa. Kvaliteta razvijenog adsorbensa podrazumijeva ostvarivanje maksimalnog adsorpcijskog kapaciteta koji ovisi o pH vrijednosti sredine, vremenu koje je potrebno kako bi se uspostavilo ravnotežno stanje sustava adsorbens-adsorbant, stabilnosti adsorbensa, njegovoj moći regeneracije i ponovne upotrebe, ponašanju prilikom prisutnosti ostalih iona u otopini, a posebice cijeni i dostupnosti. U skupinu materijala koja odgovara prethodno navedenim karakteristikama ubrajaju se različiti prirodni materijali, biosorbenti, oksidi i hidroksidi kao i otpadni nusproizvodi različitih industrija.



Slika 4 Vanjski i unutarnji prijenos adsorbanta na aktivni ugljen (Çeçen i Aktaş, 2012.)

Aktivni ugljen je jedan od najstarijih i najprimjenjivanijih adsorbenasa za uklanjanje štetnih tvari iz vode različitog stupnja onečišćenja upravo zbog svoje iznimno velike aktivne površine s razvijenom mikroporoznošću i prisutnosti različitih funkcionalnih skupina, niske cijene i lake dostupnosti. Posljednjih godina sve veći broj istraživanja ide u smjeru primjene materijala za proizvodnju aktivnog ugljena koji su podrazumijevali biomasu različitih biljnih vrsta. Sivasankar je sa skupinom autora (2010.; 2012.a; 2012.b) ispitao mogućnost adsorpcije fluoridnih iona na aktivni ugljen dobiven iz ljuske ploda tamarida. Navedena sirovina je vrlo bogata komponentama koje sadržavaju kalcij, a koji se tijekom procesa karbonizacije ugrađuje u strukturu adsorbensa i pogoduje adsorpciji fluoridnih iona. Uspoređujući adsorpcijska svojstva adsorbensa prije i nakon karbonizacije, kao i prije i nakon impregnacije manganovim oksidom i amonijevim karbonatom, autori ističu kako neimpregnirani karbonizirani adsorbens ima 8,4 puta bolji adsorpcijski učinak. Slična ispitivanja proveo je Ramírez-Montoya sa suradnicima (2014.) uspoređujući adsorpcijska svojstva ljuske pekan oraha i koštice šljive u nativnom obliku (bez karbonizacije), nakon karbonizacije na 800°C te nakon impregnacije kalcijevim acetatom i karbonizacije. Najveći adsorpcijski kapacitet pokazuje aktivni ugljen dobiven impregnacijom i karbonizacijom s tendencijom danjeg povećanja s povećanjem koncentracije kalcijevog acetata pri čemu ljuska tzv. pekan oraha ima nešto bolja svojstva od koštice šljive kao sirovina za dobivanje primijenjenog

adsorbensa. Autori su također usporedili navedene adsorbense sa komercijalnim aktivnim ugljenima pripremljenim od različitih lignoceluloznih materijala, bituminiziranog ugljena te kostiju pri čemu je ponovno impregnirani i karbonizirani aktivni ugljen ljuske pekan oraha imao bolja adsorpcijska svojstva od većine ispitanih adsorbenasa. Sinha je sa suradnicima (2003.) na karboniziranoj i nekarboniziranoj biomasi biljke *Eichhornia crassipes* ispitao mogućnost adsorpcije fluorida, nakon čega je utvrdio da karbonizacija pogoduje adsorpcijskom kapacitetu adsorbensa jer se na taj način povećava udio anorganskih tvari te omogućava lakši pristup fluoridnih iona aktivnoj površini ugljena. Kemijsku i termalnu aktivaciju kore i vlakana kokosa te ljuske riže, poljoprivrednih nusproizvoda u Indiji koji predstavljaju znatan problem okolišu proveli su Mohan i sur. (2008.) s ciljem proizvodnje aktivnog ugljena. Adsorpciji je pogodovala viša temperatura, a najpogodnijim adsorbensom pokazao se aktivni ugljen pripremljen iz vlakana kore kokosa kada je uklonjeno više od četvrtine fluorida iz otopine. U nedostatku određenih funkcionalnih skupina na površini aktivnog ugljena dobivenog iz materijala biljnog porijekla, a s ciljem povećanja adsorpcijskog kapaciteta, primjenjuju se metode impregnacije s različitim kemijskim agensima. Jedan od primjera koji potvrđuju navedenu tvrdnju su aktivni ugljen ljuske indijskog oraščića impregniranog s cirkonijem kojim su Alagumuthu i sur. (2010.) uklonili 80,33 % fluoridnih iona iz vodene otopine za razliku od neimpregniranog kojim je bilo moguće ukloniti 72,67 % fluoridnih iona. Slična ispitivanja proveli su Ramos i sur. (1999.) impregnacijom aktivnog ugljena kore kokosa aluminijevim ionima čime su povećali adsorpcijski kapacitet adsorbensa četiri puta.

Zeolit je kristalični mikroporozni aluminosilikat s dobro razvijenom trodimenzionalnom strukturom te jedan od najčešćih prirodnih materijala koji je pronašao upotrebu kao adsorbens. Upotreba im je u uklanjanju fluorida ograničena zbog činjenice da imaju negativno nabijene funkcionalne skupine na površini pri svim pH vrijednostima što ih čini pogodnim adsorbensima za katione, ali lošima za anione. Međutim, istraživanja su pokazala značajnu promjenu u afinitetu prema fluoridnim ionima modifikacijom zeolita (Gómez-Hortigüela i sur., 2013.). Jedna od najčešćih modifikacija zeolita s ciljem poboljšavanja njegovih adsorpcijskih svojstava prema fluoridnim ionima je impregnacija trovalentnim željezom i aluminijem pri čemu se postiže značajno veći adsorpcijski kapacitet u odnosu na neimpregnirani zeolit (Rahmani i sur., 2010.; Sun i sur., 2011.; Teutli-Sequeira i sur., 2014.).

Adsorpcijska svojstva boksita s ciljem uklanjanja povišenih koncentracija fluorida u podzemnim vodama i termalnim izvorima tri mjesta u Indiji ispitali su Sujana i Anand (2011.). Istraživanja su dokazala dobra adsorpcijska svojstva adsorbensa koja su vrlo ovisna o pH vrijednosti, temperaturi kao i o koncentraciji adsorbanta te ostalih iona u vodi. Postignut je maksimalni adsorpcijski kapacitet 5,16 mg/g što ga čini pogodnim adsorbensom koji je

znatno rasprostranjen i jeftin. Skupina autora ispitala je te komparirala i neke od ostalih prirodnih minerala koji su široko rasprostranjeni i primjenjivi za defluoridaciju vode poput hematita, kalcita, siderita, hidroksipatita, kvarca i fluorspara (Fan i sur., 2003.; Jiménez-Reyes i Solache-Ríos, 2010.; Wang i sur., 2011.; Nie i sur., 2012.; Shan i Guo, 2013.; Teutli-Sequeira, 2014.).

Različiti metalni oksidi i hidroksidi, zbog svoje velike aktivne površine, pokazali su se vrlo dobri adsorbensi za uklanjanje teških metala, aniona i ostalih štetnih tvari iz otpadnih voda zbog čega su postali predmet interesa mnogih autora koji se bave problematikom uklanjanja fluorida adsorpcijom. Tako je skupina kineskih autora razvila Fe-Al-Ce oksid koji je pokazao izrazito dobra adsorpcijska svojstva prema fluoridnim ionima. Adsorpcija na navedenom trimetalnom oksidu odvija se zamjenom hidroksidnih iona s fluoridnim do maksimalnog adsorpcijskog kapaciteta prema Langmuirovom modelu koji iznosi 195 mg/g u neutralnom pH područja (Wu i sur., 2007.; Wu i sur., 2013.). Budući da se primjena oksida kao adsorbensa pokazala vrlo uspješnom, mnogi drugi autori su razvili i ispitali okside različitih metala poput dimetalnog Mn-Ce oksida, željezovog, cirkonijevog ili titanijevog oksida. Navedeni metali imaju veliki afinitet prema fluoridnim ionima stoga njihovi oksidi imaju visok adsorpcijski kapacitet, a posebice u kiseloj sredini, kada pH vodene otopine iznosi od 4 do 5 (Deng i sur., 2011.; Huang i sur., 2011.; Dou i sur., 2012.; Babaeivelni i Khodadoust, 2013.; Nur i sur., 2014.). Pored oksida, učinkoviti adsorbensi mogu biti i hidroksidi različitih metala. U tu svrhu ispitana je mogućnost uklanjanja fluorida željezovim, titanijevim, aluminijevim te kombiniranim magnezijevim i željezovim hidroksidom u različitim adsorpcijskim uvjetima kao što su pH, početna koncentracija adsorbensa i fluoridnih iona, koncentracija i vrsta ostalih prisutnih iona i dr. (Wajima i sur., 2009.; Tang i sur., 2009.; Liu i sur., 2011.; Kang i sur., 2013.;).

Pored navedenih oksida i hidroksida, često primjenjivan adsorbens je glinica, aluminijev oksid dobiven dehidroksilacijom aluminijevog hidroksida. Glinica se priprema pri različitim pH vrijednostima i temperaturama zbog čega se razlikuje po svojim adsorpcijskim svojstvima. Glavni nedostatak ovoga adsorbensa je slaba kinetika adsorpcije zbog spore međučestične difuzije te mali adsorpcijski kapacitet za fluoride u kiseloj sredini zbog tendencije da se fluoridni ioni višestruko vežu na trovalentne aluminijeve ione na površini. Lužnata sredina također ne pogoduje adsorpciji s obzirom da se tada fluoridni ioni natječu s hidroksidima za aktivno mjesto na adsorbensu. Prema tome, optimalne pH vrijednosti za učinkovitu adsorpciju fluorida na glinicu su blizu neutralnog. Gong je sa skupinom autora (2012.) ispitao pet različitih vrsta glinica s obzirom na način pripreme koji je podrazumijevao različit pH i temperaturu obrade adsorbensa. Povećanje temperature je pogodovalo adsorpcijskom kapacitetu i to najviše u neutralnom području. Istraživanja su također pokazala značajno

povećanje adsorpcijskog kapaciteta glinice impregnirane multivalentnim kationima poput aluminijevih, magnezijevih te lantanovih pri čemu je učinkovitost adsorpcije i dalje bila najpogodnija u neutralnoj sredini (Maliyekkal i sur.,2006.; 2008.; Tripathy i sur., 2006.; Teng i sur., 2009.; Gong i sur., 2012.; Cheng i sur., 2014.).

S ciljem ispitivanja procesnih, kinetičkih i ravnotežnih parametra adsorpcije, Chen je s grupom suradnika (2010.a; 2010.b; 2011.) razvio keramički adsorbens koji je smjesa vulkanskog praha, zeolita te željezova sulfata. Adsorbens je ispitan u nativnom obliku, u obliku kalciniranih granula te kao željezni i aluminijev oksid pri čemu su sva tri uspješno reducirala fluoridne ione iz modelnih otopina.

Posljednjih godina sve je više autora svoja istraživanja usmjerilo k razvijanju i modificiranju adsorbenasa koji će biti ekonomski isplativi i učinkoviti. U tu svrhu primjenjuju se najrazličitiji materijali koji nastaju kao nusproizvodi u industrijskoj proizvodnji. Postoji niz publikacija vezanih uz primjenu polisaharidnih materijala koji imaju visoki afinitet prema fluoridnim ionima. Zhao i sur. (2008.) su razvili željezom modificirani visokoselektivni celulozni adsorbens dobiven iz pamuka koji uspješno uklanja fluoride ione iz vode za piće u gotovo 100 % - tnom udjelu dok su Tian i sur. (2011.) primijenili N,N-dimetil aminoetil metakrilatom modificirani oblik celuloze kao adsorbens za uklanjanje fluorida i arsena pri čemu je adsorbens pokazao bolji afinitet prema arsenu. Osim celuloze, kao adsorbens za fluoride može se koristiti i škrob. U tu svrhu je Sivasankar sa suradnicima (2013.) impregnirao škrob dobiven iz krumpira sa amonij cerij (IV) sulfat hidratom čiji je maksimalni adsorpcijski kapacitet iznosio 29,1 mg/L pri optimalnom pH 7,75. Ostaci kore i soka naranče također sadrže brojne polisaharide koji su temelj za modifikaciju različitim multivalentnim metalnim ionima kao što su Al^{3+}, La^{3+}, Ce^{3+}, $Ti^{3+,}$ Sn^{4+} i V^{4+} koji stvaraju vrlo stabilne spojeve s fluoridima i na taj način povećavaju adsorpcijski učinak adsorbensa u svrhu njihova uklanjanja (Paudyal i sur., 2011.; 2012.; 2013a.; 2013b.). Pored navedenih, postoji još niz adsorbenasa dobivenih od različitih otpadnih tvari kao što su kosti (Tovar-Gómez i sur., 2013.), ljuska jajeta (Bhaumik i sur., 2011.; Lunge i sur., 2012.), mulj (Tor i sur., 2009.; Kemer i sur., 2009.; Liang i sur., 2014.), pepeo (Goswami i Das., 2006.; Xu i sur., 2011.) i drugi.

Jedan od novijih načina defluorizacije vode je biosorpcija koja podrazumijeva mehanizam adsorpcije na prirodnim polimerima kao što su kitin odnosno njegov derivat kitozan. Kitozan se dobiva N-deacetilacijom kitina, u adsorpcijskim procesima upotrebljava u obliku pahuljica ili praha, uglavnom za uklanjanje kationa i teških metala, dok je manju primjenu u nativnom obliku našao za uklanjanje fluorida. U tu svrhu mu se djelomično modificira struktura prevođenjem amino i hidroksidne skupine u H^+ oblik ili impregnacijom s različitim metalima koji mu povećavaju adsorpcijski kapacitet (Ma i sur., 2007.; Kamble i sur., 2007.; Yao i sur.,

2009.; Sairam Sundaram i sur., 2009.; Jagtap i sur., 2009.; Viswanathan i sur., 2009.; Viswanathan i Meenakshi, 2010a i 2010b.). Miretzky i Cirelli (2011.) u preglednom radu povezujući stotinu različitih publikacija ističu najvažnija svojstva i modifikacije ovih adsorbenasa kao i njihove prednosti u odnosu na ostale jeftine i lako dostupne (*eng. „low cost“*) adsorbense.

Osim kitina i kitozana, alginat je još jedan biopolimer koji je našao primjenu u defluoridaciji vode. Alginat je anionski biopolimer izoliran iz smeđih algi te se najčešće upotrebljava kao nosač imobiliziranih enzima i proteina, ali je u posljednje vrijeme našao upotrebu i kao adsorbens za uklanjanje različitih štetnih tvari iz otpadnih voda. U nativnom obliku alginat nije prikladan za uklanjanje fluorida, ali je Sujana sa suradnicima (2013.) razvio adsorbens koji je podrazumijevao kuglice kalcijevog alginata impregnirane željezovim oksidom. Primijenjeni adsorbens vrlo je učinkovito uklanjao fluoridne ione pri čemu je utvrđeno da je maksimalni adsorpcijski učinak postignut u kiselom mediju, kada je uklonjeno približno 70 % fluoridnih iona.

Ionoizmjenjivačke smole i vlakna su važna skupina adsorbenasa za uklanjanje kationa i aniona iz voda različitog stupnja onečišćenja. Okosnicu njihove nepravilne strukture čini trodimenzionalna mreža ugljikovodičnih lanaca, dok se na površini nalaze pozitivno i negativno nabijene funkcionalne skupine koje omogućavaju adsorpciju kationa i aniona. Adsorpcijska svojstva Amberlit XAD-4 smole modificirane smjesom nitratne i sumporne kiseline ispitao je Solangi sa suradnicima. (2009.). Novo sintetizirani adsorbens uklonio je pri neutralnom pH 90 % fluoridnih iona za razliku od nemodificiranog gdje je uklonjeno svega 30 %. Viswanathan i Meenakshi (2009.) su poboljšali selektivnost komercijalne ionoizmjenjivačke smole Indion FR 10 inkorporacijom natrijevih i aluminijevih iona u strukturu čime su povećali broj kationskih funkcionalnih skupina zbog čega je učinkovitost adsorpcije fluoridnih iona porasla dvostruko.

2.2.6. Primjena ostalih metoda za uklanjanje fluorida iz vode

Pored adsorpcije, koja je najčešća metoda za uklanjanje povišenih koncentracija fluorida iz vode, primjenjuju se i metode koagulacije/precipitacije, ionske izmjene te membranski procesi. Postoje velike razlike u odabiru metode s obzirom na socio-ekonomsku razvijenost područja s povišenim koncentracijama fluorida. Tako su u zemljama u razvoju najprimjenjivije metode adsorpcije i koagulacije zbog niske cijene i jednostavnosti izvedbe budući da se problemi često javljaju u slabo razvijenim područjima. S druge strane, razvijene zemlje primjenjuju učinkovitije i skuplje ionoizmjenjivačke smole kao i napredne tehnologije koje

obuhvaćaju reverznu osmozu i elektrodijalizu (Jinadasa i sur., 1988.; Vigneswaran i Visvanathan, 1995.; Padmasiri i Dissanayake, 1995.; Zevenbergen i sur., 1996.).

Metode koagulacije i precipitacije obuhvaćaju primjenu različitih kemijskih sredstava s ciljem dobivanja taloga u čijem sastavu su prisutni fluoridni ioni. U tu svrhu najčešće se upotrebljava vapnenac (kalcijev karbonat) što za rezultat daje istaložene fluoridne ione u obliku kalcijevog fluorida zbog čije slabe topljivosti nastaju poteškoće ukoliko je koncentracija fluorida veća od 20 mg/L. Od ostalih sredstava za koagulaciju i precipitaciju fluoridnih iona upotrebljavaju se trovalentno željezo, kalcij i aktivna glinica (Bhatnagar i sur., 2011.). Rješavajući problematiku povećanih koncentracija fluorida u podzemnim vodama Indije, autori Nath i Dutta (2010.), ističu kako je metoda precipitacije vapnencem vrlo prihvatljiva upravo zbog niskih troškova i mogućnosti smanjenja koncentracije fluorida na prihvatljivu vrijednost oko 1 mg/L. Međutim, upotreba navedenog sredstva znatno povećava pH vode, što dovodi do promjene organoleptičkih svojstava vode, ali i do otežavanja samoga procesa. Kako bi smanjili negativno djelovanje na organoleptička svojstva, a povećali disocijaciju kalcijevog karbonata, autori su ispitali mogućnost primjene octene i limunske kiseline u procesu uklanjanja fluorida metodom precipitacije. Primjena navedenih kiselina se pokazala vrlo učinkovitom budući da se koncentracija fluorida od početnih 10 mg/L smanjila na 1,74 mg/L uz primjenu limunske te na 0,997 mg/L primjenom octene kiseline.

Nedavna istraživanja pokazuju vrlo učinkovitu primjenu elektrokemije kao alternative tradicionalnim metodama uklanjanja fluorida iz vode. Jedna od takvih metoda je elektrokoagulacija koja obuhvaća elektrokemijsku proizvodnju destabilizacijskih sredstava pomoću aluminijeve ili željezne anode, koje izazivajući neutralizaciju naboja omogućuju koagulaciju nepoželjnih tvari. Najnovija istraživanja elektrokoagulacije pokazuju visoku učinkovitost uklanjanja, kompaktan izgled postrojenja te potpunu automatizaciju procesa bez dodatnog otpadnog taloga i troškova za kemijska sredstva (Hu i sur., 2003.; Zhao i sur., 2009.; Emamjomeh i sur., 2011.; Behbahani i sur., 2011.; Drouiche i sur., 2012.; Tezcan i sur., 2013.). Prilikom uklanjanja fluorida elektrokoagulacijom proces je najučinkovitiji u neutralnoj sredini, primjenom aluminijeve elektrode, a učinkovitost se povećava povećanjem koncentracije fluorida u početnoj otopini (Zhu i sur., 2007.; Sailaja Kumari i sur., 2014.).

Membranski procesi koji obuhvaćaju primjenu nanofiltracije, reverzne osmoze, dijalize i elektrodijalize su učestali kao metode za uklanjanje raznih onečišćenja iz vode. Reverznom osmozom moguće je dobiti vodu izuzetno visoke čistoće, dok su pore membrana za nanofiltraciju nešto većeg promjera zbog čega mogu propustiti manje ione kroz membranu. Ndiaye je sa suradnicima (2005.) vrlo uspješno ispitao mogućnost uklanjanja fluorida iz vode reverznom osmozom pri čemu je uklonjeno više od 98 % iona.

Elektrodijaliza obuhvaća uklanjanje ionskih komponenti iz vodenih otopina pomoću ionoizmjenjivačkih membrana djelovanjem pokretačke sile električnog polja. Annouar je sa suradnicima (2004.), uspoređujući metodu adsorpcije koristeći kitozan kao adsorbens, s elektrodijalizom došao do saznanja kako su metode vrlo uspješne za smanjenje razine fluorida. Nakon nekoliko godina istraživanja marokanskih podzemnih voda, Sahli je sa suradnicima (2007.) uspio povezati navedene dvije metode i učinkovito ukloniti fluoride iz vode koja je sadržavala čak 3000 mg/L ukupno otopljenih soli. Na temelju dotadašnjih rezultata različitih ispitivanja, Kabay i sur. (2008.) su istražili optimizaciju procesa elektrodijalize s obzirom na karakteristike poput prijenosa mase i potrošnje energije nakon čega su utvrdili porast učinkovitosti uklanjanja s porastom početne koncentracije fluoridnih iona i primijenjenog potencijala.

Primjena jakih anionskih izmjenjivačkih smola je najmanje zastupljena od svih navedenih metoda za uklanjanje fluorida zbog niskog kapaciteta i relativno visoke cijene, ali i zbog spoznaje kako je proces učinkovit samo ukoliko je koncentracija fluorida niža od 10 mg/L (Veressinina i sur., 2001.).

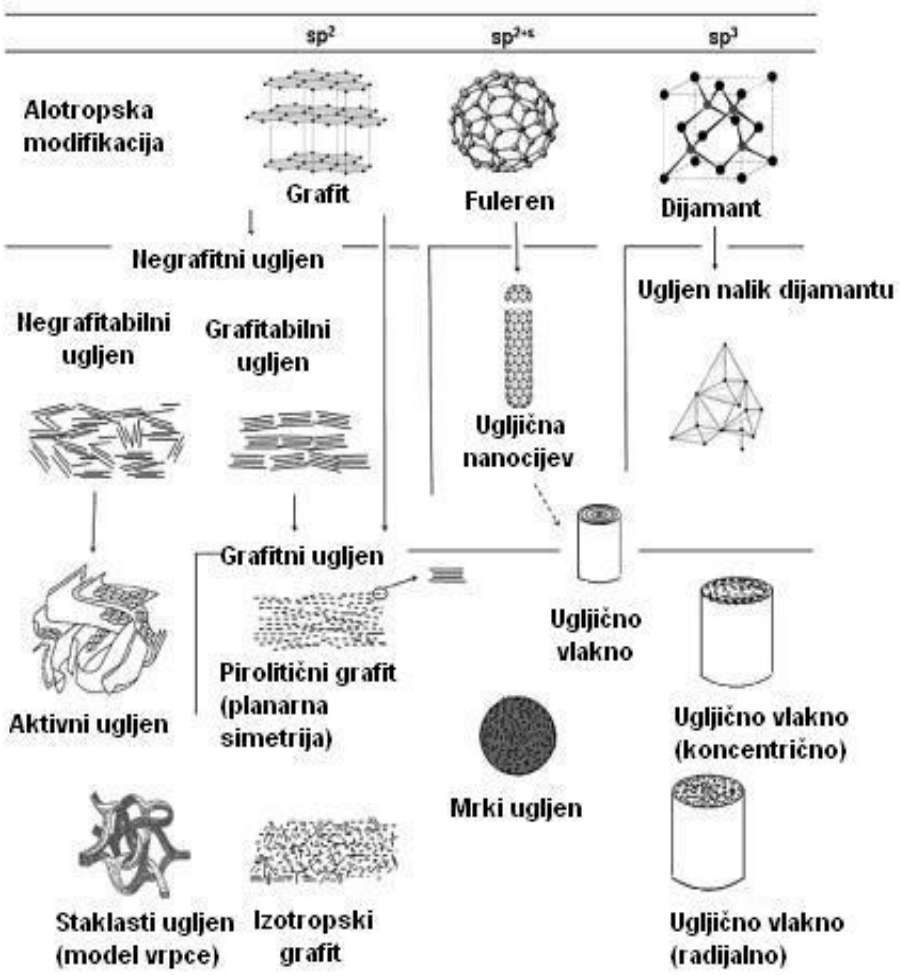
2.3. AKTIVNI UGLJEN

Aktivni ugljen je diljem svijeta najčešće korišten adsorbens za pročišćavanje pitkih voda. Učinkovito uklanjanje različitih organskih i anorganskih onečišćenja otopljenih u vodi ili raspršenih u plinovitom mediju omogućuje mu izrazito velika aktivna površina koja najčešće iznosi od 500 do 1500 m^2/g, razvijena unutarnja mikroporozna struktura te prisutnost različitih funkcionalnih skupina (Bhatnagar i Minocha, 2006.; Yin i sur., 2007.).

Najraniji pisani tragovi o upotrebi aktivnog ugljena zabilježeni su još davne 3750. godine prije Krista kada su Egipćani i Sumerani upotrebljavali prah drveta u proizvodnji bronce dok je u medicinske svrhe korišten od 1500. godine prije Krista. Prvi puta aktivni ugljen u svrhu pročišćavanja vode za piće preporučio je Hipokrat 420. godine prije Krista u cilju prevencije prenošenja zaraznih bolesti putem vode. Švedski je kemičar Karl Wilhelm 1773. godine proučavao primjenu aktivnog ugljena kao adsorbensa za uklanjanje štetnih tvari iz plinova (Bansal i Goyal, 2005.). U Češkoj je 1914. godine aktivacijom piljevine drveta pomoću cink klorida proizveden prvi komercijalni aktivni ugljen naziva Karborafin čija se upotreba uvelike proširila početkom I. svjetskog rata kao sastavni dio zaštitnih maski od otrovnih bojnih plinova. Ekspanzija široke primjene aktivnog ugljena dogodila se tijekom 20. stoljeća zbog sve veće porasti svijesti o važnosti kakvoće vode i zaštiti vodnih resursa, primijeni čistih ispušnih plinova kao i regeneracije određenih kemikalija (Bandosz, 2006.; Cecen i Aktas, 2012.).

2.3.1. Struktura aktivnog ugljena

Ugljični materijali uglavnom se sastoje od elementarnog ugljika. Analizom elementarnog sastava aktivnog ugljena ustanovljeno je kako on, ovisno o sastavu početne sirovine, sadrži 88 % ugljika, 0,5 % vodika 0,5 % dušika, 1 % sumpora te 6 do 7 % kisika. Zbog specifične atomske strukture ($1s^2$, $2s^2$, $2p^2$), ugljik ima jedinstvene mogućnosti vezanja s ostalim elementima ili s drugim ugljikovim atomima pri čemu ovisno o vrsti hibridizacije nastaju tri glavne alotropske modifikacije: dijamant, grafit i fuleren. Alotropske modifikacije, nadalje, se mogu derivirati u različite oblike i strukture prikazane na **Slici 5**.

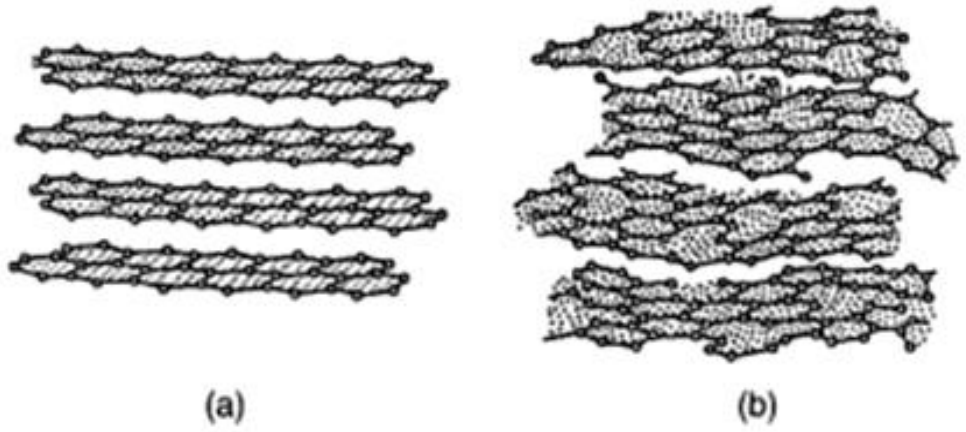


Slika 5 Ugljične strukture nastale iz glavnih alotropskih modifikacija ugljika (Bandosz, 2006.)

Aktivni ugljen ima mikrokristaličnu strukturu koja nastaje tijekom procesa karbonizacije. Mikrokristalična struktura je sastavljena od slojeva kondenziranih heksagonalnih ugljikovih prstenova tzv. grafenskih slojeva sličnih kao u strukturi grafita. Razmak između grafenskih slojeva u grafitu iznosi 0,335 nm, dok je u aktivnom ugljenu promjenjiv te može iznositi od 0,34 do 0,35 nm. Kako je prikazano na **Slici 6**, struktura grafita i aktivnog ugljena razlikuje se

osim po razmaku grafenskih slojeva i po orijentaciji slojeva u mikrokristaličnoj strukturi koja je manje uređena u strukturi aktivnog ugljena u odnosu na grafit (Bansal i Goyal, 2005.).

U strukturi aktivnog ugljena, grafenski slojevi povezani su slabim van der Waalsovim silama, a ugljikovi prstenovi su uklopljeni u heksagonalnu rešetku tako da je svaki sloj polinuklearna aromatična jedinica. Tri od četiri elektrona ugljikovog atoma sudjeluju u izgradnji σ veze sa susjednim ugljikovim atomima rešetke, dok je četvrti elektron delokaliziran u π elektronskoj matrici čime svaka veza dobiva djelomično nezasićen karakter.

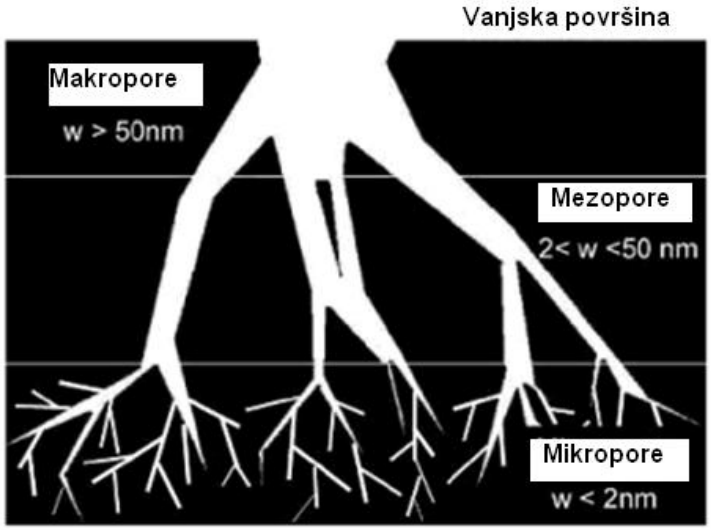


Slika 6 Trodimenzionalna struktura: (a) grafita i (b) aktivnog ugljena (Bansal i Goyal, 2005.)

Tijekom proizvodnje aktivnog ugljena procesom karbonizacije kao posljedica raskidanja veza nastaju slobodni radikali i nespareni elektroni na rubnim dijelovima grafenskih slojeva koji brzo reagiraju s kisikom, vodikom, sumporom i dušikom pri čemu nastaju karakteristične organske funkcionalne skupine. Na taj način nastaju alifatsko-aromatske strukture koje pomiješane s mikrokristalima stvaraju heterogenu strukturu aktivnog ugljena. Mikrokristali su debljine od 2 do 5 nm, a sastoje se od 5 do 15 grafenskih slojeva. Unutar mikrokristalične strukture prisutne su šupljine koje ovise o nečistoćama u sirovini od koje će se proizvesti aktivni ugljen, kao i samoj metodi proizvodnje, dok veličina mikrokristala ovisi najviše o temperaturi karbonizacije (Faust i Aly, 1998.).

Svi ugljični materijali, a time i aktivni ugljen, imaju poroznu strukturu koja, ovisno o sastavu početne sirovine, sadržava određeni udio heteroatoma kao što su vodik i kisik te različite mineralne tvari. Porozna struktura je glavno fizikalno svojstvo koje najbolje karakterizira aktivni ugljen, a načinjena je od pora različitih veličina koje su prema IUPAC-u klasificirane u tri glavne skupine: mikropore, mezopore i makropore. Navedena klasifikacija se temelji na širini pora koja predstavlja promjer cilindrične pore ili razmak između stijenki nepravilnih pora (**Slika 7**) (Bandosz, 2006.).

Mikropore imaju efektivni promjer manji od 2 nm. Adsorpcija mikroporama ostvaruje se kroz cijeli volumen bez kapilarne kondenzacije. Energija adsorpcije mikroporama mnogo je veća od energije adsorpcije mezoporama ili na neporoznoj površini zbog preklapanja adsorpcijskih sila suprotnih stijenki mikropora. Mikropore zauzimaju oko 95 % specifične aktivne površine aktivnog ugljena s volumenom pora od 0,15 do 0,70 cm^3/g.



Slika 7 Shematski prikaz veza između pora različitih veličina u aktivnom ugljenu (Bandosz, 2006.)

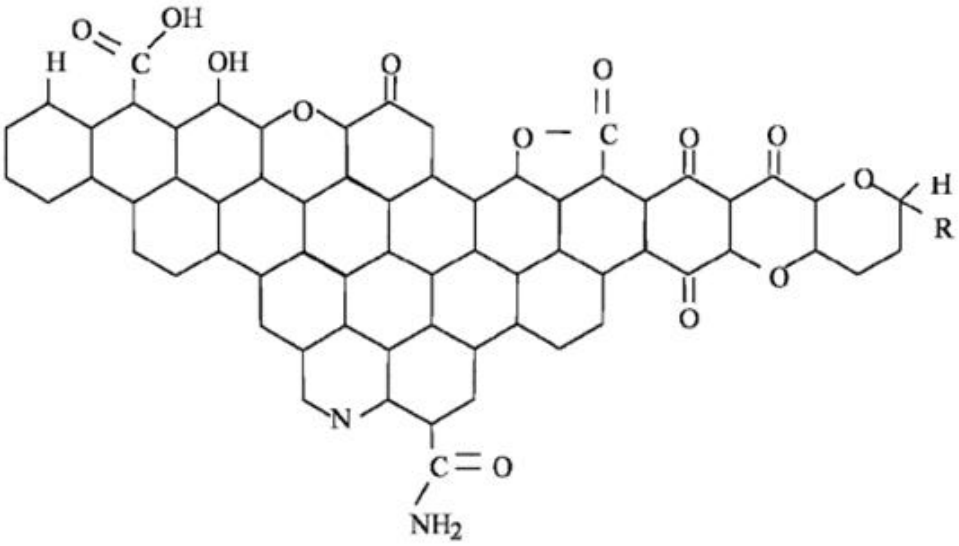
Mezopore, koje se nazivaju i prijelazne pore, imaju efektivni promjer od 2 do 50 nm dok im se volumen kreće u rasponu od 0,1 do 0,2 cm^3/g. Površina mezopora u aktivnom ugljenu ne prelazi 5 % ukupne aktivne površine. Međutim, upotrebom posebnih metoda, moguće je proizvesti aktivni ugljen s povećanom mezoporoznošću pri čemu se može postići volumen pora od 0,2 do 0,65 cm^3/g i specifična površina čak do 200 m^2/g. Mezopore karakterizira kapilarna kondenzacija i stvaranje meniskusa tekućeg adsorbanta. Osim toga, značajan je njihov doprinos adsorpciji budući da služe kao transportni put adsorbanta prema mikroporama.

Makropore u aktivnom ugljenu nisu od posebnog značaja za proces adsorpcije budući da je njihov doprinos adsorpciji izrazito mali, a služe uglavnom kao transportni put prema mezo i mikroporama. Najveća specifična aktivna površina makropora u aktivnom ugljenu je 0,5 m^2/g, volumen pora od 0,2 do 0,4 cm^3/g dok je efektivni promjer veći od 50 nm, često čak u rasponu od 500 do 2000 nm (Bansal i Goyal, 2005.).

2.3.2. Funkcionalne skupine na površini aktivnog ugljena

Adsorpcijski kapacitet pojedinog aktivnog ugljena, a time i njegova kvaliteta i mogućnost upotrebe, određen je u prvom redu poroznošću strukture, brojem pora kao i brojem te vrstom površinskih aktivnih skupina.

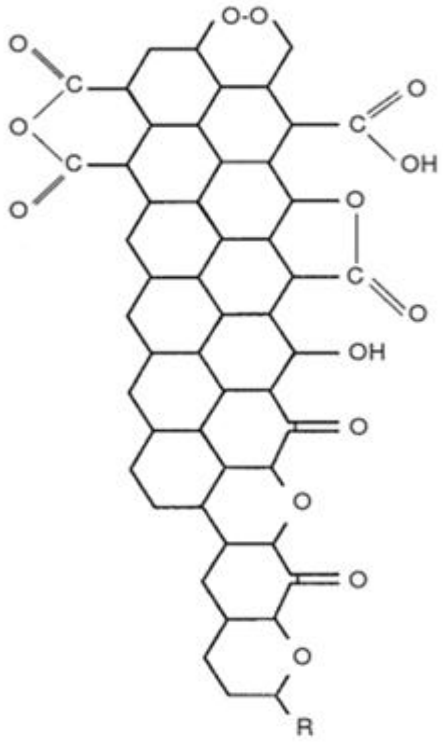
Površina grafenskog sloja predstavlja mjesto reaktivnosti heteroatoma poput kisika, dušika, vodika, sumpora i fosfora koji reagiraju sa ugljikovim atomima na krajevima aromatskog prstena stvarajući različite funkcionalne skupine (**Slika 8**) (Bansal i Goyal, 2005.).



Slika 8 Funkcionalne skupine na površini aktivnog ugljena (Bandosz, 2006.)

Funkcionalne skupine s kisikom su najviše zastupljene na površini aktivnog ugljena i odraz su njegove reaktivnosti s kisikom iz zraka, a utječu na karakteristike površine kao što su moć upijanja, polarnost, kiselost te fizikalno-kemijska svojstva poput katalitičke, električne i kemijske aktivnosti. Najčešće funkcionalne skupine s kisikom su hidroksilne, karbonilne, karboksilne i dr. (**Slika 9**).

Aktivni ugljen koji je izložen struji kisika, ugljičnog dioksida ili zraka pri povišenim temperaturama podliježe kemisorpciji kisika što rezultira povećanjem broja površinskih funkcionalnih skupina kao što su fenolne, laktonske i karboksilne. S ciljem ispitivanja strukturnih svojstava i sastava funkcionalnih skupina, Nwosu je sa suradnicima (2009.) priredio aktivne ugljene od ljuski koštica šest vrsta tropskog voća karbonizacijom pri 200°C te aktivacijom s CO_2 pri 840°C kroz tri sata. Modificiranom metodom po Boehmu određeno je kako priređeni adsorbensi sadrže karbonilne, karboksilne te u nešto većem udjelu fenolne i laktonske skupine.



Slika 9 Funkcionalne skupine s kisikom na površini aktivnog ugljena (Marsh i Rodríguez-Reinoso, 2006.)

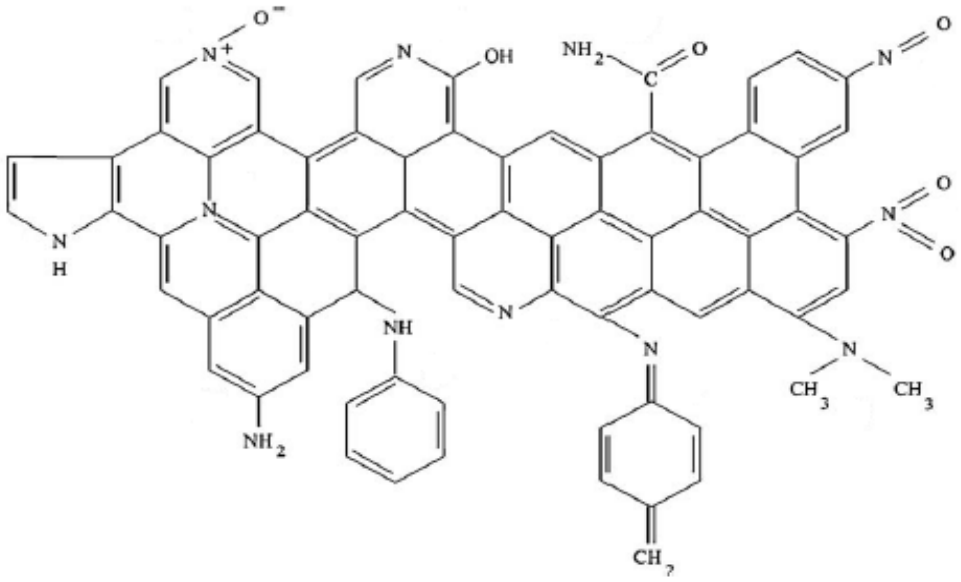
Postoje tri vrste funkcionalnih skupina s kisikom na površini aktivnog ugljena: kisele, bazične i neutralne. Funkcionalne skupine s kisikom na površini nastaju tretiranjem ugljena kisikom pri temperaturama većim od 400°C ili tretiranjem s oksidativnom otopinom na sobnoj temperaturi. Ovako dobivene funkcionalne skupine manje su termički stabilne i razlažu se prilikom termičke obrade u vakuumu ili inertnoj atmosferi u temperaturnom području od 350 do 750°C razvijajući pri tome CO_2 (Bansal i Goyal, 2005.). Pretpostavka je da funkcionalne skupine poput karboksilne kiseline, anhidrida karboksilne kiseline, laktona te fenolnog hidroksila daju kiseli karakter površini aktivnog ugljena (Shafeeyan i sur., 2010.).

Bazične funkcionalne skupine s kisikom su manje okarakterizirane, a nastaju kada se površina aktivnog ugljena oslobodi funkcionalnih skupina s kisikom termičkim tretiranjem na 1000°C u inertnoj atmosferi te ohladi na sobnu temperaturu i dovede u kontakt s plinovitim kisikom. Smatra se da bazični karakter površini aktivnog ugljena daju kromenske, ketonske i pironske funkcionalne skupine (Shafeeyan i sur., 2010.) (**Slika 9**).

Neutralne funkcionalne skupine s kisikom nastaju ireverzibilnom kemisorpcijom kisika na nezasićena mjesta na površini aktivnog ugljen. Mnogo su stabilnije od kiselih funkcionalnih

skupina s kisikom budući da se veze raskidaju tek pri temperaturama od 500 do 600°C, a potpuno se uklanjaju pri 950°C (Bansal i Goyal, 2005.).

Funkcionalne skupine s dušikom koje se nalaze na površini aktivnog ugljena uglavnom potječu iz sirovine od koje je proizveden, dok je vezanje dušika iz zraka minimalno. Značajan udio funkcionalnih skupina s dušikom postiže se tretiranjem sirovine spojevima koji sadrže visoki udio dušika kao što su amonijak, urea, melamin i cijanovodik ili sintezom ugljena iz sirovina koje sadrže visoki udio dušika (dušični polimeri). Vrsta dušičnih skupina na površini aktivnog ugljena ovisi prvenstveno od postupka njegova dobivanja. Ukoliko se ugljični materijal tretira amonijakom pri povišenim temperaturama, on se razlaže na slobodne radikale kao što su NH_2, NH, H i N koji „napadaju“ ugljik dok se ne stvore odgovarajuće funkcionalne skupine s dušikom (**Slika 10**) (Shafeeyan i sur., 2010.). Autor Jia sa suradnicima (2002.) u svojem istraživanju funkcionalnih skupina komercijalnog aktivnog ugljena impregniranog amonijakom navodi kako su funkcionalne skupine s dušikom uglavnom u obliku piridinske, piridonske te inolne strukture smještene na krajevima grafenskih slojeva. Prisutnost navedenih funkcionalnih skupina s dušikom zabilježena je i djelovanjem nitratne kiseline na aktivni ugljen kao oksidirajućeg sredstva.



Slika 10 Funkcionalne skupine s duškom na površini aktivnog ugljena (Shafeeyan i sur., 2010.)

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

vezane za ugljikove atome. Kemijska veza ugljika i vodika je jaka i termički se raskida na temperaturama višim od 1200°C.

Sumpor je prisutan u strukturi aktivnog ugljena u elementarnom obliku te u obliku anorganskih i organskih spojeva. Kompleksi ugljika i sumpora vrlo su stabilni i ne uklanjaju se ni na temperaturama višim od 1100°C, osim ako se ne djeluje redukcijskom atmosferom vodika. U strukturu aktivnog ugljena sumpor ulazi kapilarnom kondenzacijom, adsorpcijom, kemisorpcijom kao i reagiranjem s površinskim funkcionalnim skupinama s kisikom. Osim toga, sumpor se može vezati na nezasićene aktivne centre formirajući pri tome sulfidne i sulfoksidne skupine. Funkcionalne skupine sa sumporom pospješuju adsorpciju metala kao što su kadmij, živa i olovo.

Fosfor je u strukturi aktivnog ugljena prisutan u slobodnom obliku alotropske modifikacije crvenog fosfora te kemijski vezan s ugljikom direktno ili preko kisika. U strukturu se uvodi putem kemijske aktivacije sa spojevima koji sadrže fosfor gdje se transformira u određenu funkcionalnu skupinu.

Tretiranje aktivnog ugljena parama halogenih elemenata dovodi do stvaranja kompleksa ugljika s halogenim elementom na površini čvrste faze. Reaktivnost halogena, a time i stabilnost nastalih kompleksa opada u nizu klor > brom > jod. Vezanje atoma klora na ugljičnu mrežu i nastajanje veoma stabilnih kompleksa se odvija reakcijom adicije na nezasićenim centrima nastalim eliminacijom oksida s rubova grafenskih slojeva ili supstitucijom vodika klorom u alifatskim skupinama na niskim temperaturama. Vezanje broma se događa isključivo na nezasićenim centrima grafenskih slojeva ili uz izmjenu vodika, dok je vezanje joda reverzibilno (Bandosz, 2006.).

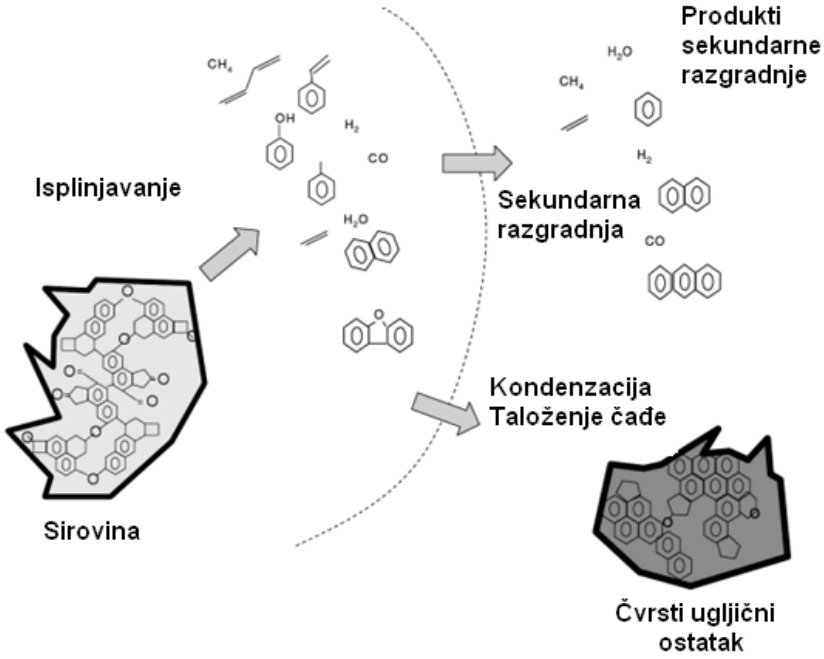
2.3.3. Proizvodnja aktivnog ugljena

Aktivni ugljen je prvi adsorbens koji je razvijen u svrhu uklanjanja različitih tvari. Gotovo bilo koji čvrsti materijal s visokim sadržajem ugljika može se prevesti u aktivni ugljen. Tako su brojna istraživanja s ciljem uklanjanja povišenih koncentracija fluorida iz vode obuhvatila pripremu i primjenu aktivnih ugljena dobivenih od aktivnog mulja (Al-Qodah i Shawabkah, 2009.), voća *Acacia farnesiana* (Hanumantharao i sur., 2011.), kore tikve *Legenaria siceraria* (Hanumantharao i sur., 2012.), ljuske tamarida (Sivasankar i sur., 2012a., 2012b.), ljuske različitog tropskog voća (Nwosu i sur., 2009.), ljuske kokosovog oraha i riže (Mohan i sur., 2008.; Daifullah i sur., 2007.), biljke *Cynodon dactylon* (Alagumuthu i sur., 2010.), kore *Morringa indica* (Karthikeyan i sur., 2007.), kore indijskog oraščića i kikirikija (Algamunthu i Rayan., 2010a., 2010b., 2011.), biljaka *Pithacelobium dulce*, *Ipomoea batatas* i *Peltophorum ferrugineum* (Emmanuel i sur., 2008.) i dr.

Proizvodnja aktivnog ugljena započinje pripremanjem sirovine na način da se ona višekratno ispere vodom ili razrijeđenim otopinama kiseline s ciljem uklanjanja mineralnih nečistoća, osuši, usitni kako bi omogućio što veći pristup sredstvu za aktivaciju te prosije radi dobivanja odgovarajućeg granulometrijskog sastava.

Faza karbonizacije

Nakon pripreme sirovine slijedi faza karbonizacije tj. termičke obrade na visokim temperaturama pri čemu se počinje stvarati mikroporozna struktura aktivnog ugljena. Plinovita frakcija koja nastaje u fazi karbonizacije je bogata vodikom, ugljikovodicima kratkog lanca i slobodnim radikalima koji ovisno o primijenjenoj temperaturi i vremenu žarenja mogu međusobno reagirati i stvarati različite sekundarne produkte. Na temperaturama do 500°C moguće je stvaranje nekoliko sekundarnih reakcija kojima se dobije nekoliko stabilnih primarnih produkata dok se na temperaturama oko 1000°C sekundarnim reakcijama stvara metan, vodik i čađa. U fazi karbonizacije, osim plinovitih produkata, nastaje i čvrsti ugljični ostatak (eng. *char*) kod kojega je udio ugljika znatno veći nego u početnoj sirovini, a sastoji se od dezorijentiranih grafitnih kristalnih nakupina dok prostor između njima čini osnovu mikroporoznosti (**Slika 11**).



Slika 11 Shematski prikaz faze karbonizacije u procesu proizvodnje aktivnog ugljena (Bandosz, 2006.)

Istraživanjem je utvrđeno kako žarenje na nižim temperaturama, sa sporijim režimom zagrijavanja i dužim vremenom zadržavanja na definiranoj temperaturi, daje najoptimalnije uvjete za dobivanje ostatka koji će u fazi aktivacije dati aktivni ugljen zadovoljavajuće

poroznosti, gustoće i tvrdoće. U industrijskoj proizvodnji aktivnih ugljena najčešće se koriste velike peći s direktnom oksidacijskom atmosferom za aktivaciju na temperaturi od 600°C i režimom zagrijavanja od 100 – 300°C/h (Bandosz, 2006.).

Faza aktivacije

Nakon faze karbonizacije, materijal još uvijek nema razvijenu poroznu strukturu zbog čega se ne može upotrebljavati kao adsorbens osim ako se poroznost ne poboljša ili aktivira nekim od sredstava za aktivaciju. U fazi se aktivacije, koja može biti fizikalna (termička) ili kemijska, stvaraju kanali u grafenskom području, prodori među mikrokristalima kao i pukotine unutar i paralelno s grafenskim slojevima čija je posljedica nastanak porozne strukture visoke specifične površine.

Fizikalna aktivacija podrazumijeva parcijalnu oksidaciju proizvoda karbonizacije pomoću vodene pare, ugljik dioksida, kisika ili zraka. Najveća reaktivnost i utjecaj na promjenu strukture uzrokovana je djelovanjem kisika, a najmanja ugljikovim dioksidom. Navedeni plinovi uklanjaju nepravilno postavljenu čvrstu fazu u kanalima mikropora formirajući pri tome dobro razvijeni mikroporozni materijal dok se u isto vrijeme dio elementarnog ugljika gubi u obliku plinovite faze.

Ukoliko se fizikalna aktivacija provodi djelovanjem kisika, on egzotermno reagira s ugljikom pri čemu se stvara ugljikov monoksid i ugljikov dioksid čiji se odnos povećava porastom temperature. U primarnoj fazi kisik se kemisorbira na temperaturama od 200 do 300°C nakon čega se atmosfera kisika zamjenjuje pogodnom inertnom atmosferom uz povišenje temperature zagrijavanja tako da kisik sagorijeva stvarajući pri tome karakteristične kisikove funkcionalne skupine. Proizvod se zatim hladi do sobne temperature u inertnoj atmosferi. Industrijska primjena ovakvog načina dobivanja aktivnog ugljena je prilično skupa te se unatoč izrazito dobrim osobinama proizvoda vrlo rijetko koristi (Bandosz, 2006.).

U industrijskoj proizvodnji, aktivni ugljen se najčešće proizvodi aktivacijom vodenom parom. Specifična površina i volumen mikropora raste sa stupnjem konverzije koji se može definirati kao odnos mase ugljika koji je izreagirao i početne mase ugljika u sirovini. Većina sirovina sadrži mineralne soli koje djeluju kao katalizatori prilikom aktivacije vodenom parom te na taj način djeluju na razvijanje mikropora. Utvrđeno je kako je aktivni ugljen dobiven iz kokosove ljuske izuzetne tvrdoće i visoko razvijene mikroporoznosti upravo zato jer sirovina sadrži značajnu količinu kalija. Aktivni ugljeni koji su dobiveni aktivacijom pomoću vodene pare imaju specifičnu površinu preko 1000 m^2/g. Istraživanje koje su proveli Kim i Hong (1998.) pokazuje značajnu ovisnost temperature karbonizacije te aktivacije vodenom parom i njegove specifične aktivne površine. U fazi karbonizacije specifična aktivna površina raste s

porastom temperature do 900°C nakon čega značajno opada, dok udio vodene pare koji odgovara maksimalnoj specifičnoj aktivnoj površini u fazi aktivacije iznosi 2 g/g ugljena.

Aktivacija ugljikovim dioksidom može biti kemijski ili difuzijski kontrolirana. U slučaju kemijske kontrole procesa, razvoj poroznosti je dobar koliko i u slučaju kada se koristi vodena para dok je kod difuzijski kontroliranog procesa slaba i nedovoljna te omogućava sagorijevanje čestica na površini. Ispitujući svojstva aktivnog ugljena ljuske uljane palme aktiviranog ugljikovim dioksidom, Herawan i sur. (2013.) navode kako postoji značajna ovisnost specifične aktivne površine i udjela mikropora o temperaturi aktivacije. Povećanjem temperature aktivacije s 500 na 700°C pri brzini strujanja ugljikova dioksida 150 ml/min i brzini zagrijavanja 10°C/min ukupna aktivna površina se poveća s 521,5 na 905 m^2/g, a ukupni volumen pora s 0,215 na 0,569 cm^3/g pri čemu volumen mikropora iznosi od 0,217 do 0,449 cm^3/g.

Kemijska aktivacija obuhvaća karbonizaciju sirovine pri temperaturama od 450 do 700°C prethodno tretirane odgovarajućim aktivirajućim sredstvom u inertnoj atmosferi, pri čemu se proces odvija u jednom stupnju. Najčešća aktivirajuća sredstva koja se koriste su cinkov klorid, fosfatna, nitratna, sumporna i klorovodična kiselina te kalijev i natrijev hidroksid, a čija je uloga da olakšavaju piroliticku razgradnju djelujući dehidratacijski (Martínez i sur., 2003.; Bandosz, 2006.; Ioannidou i Zabaniotou, 2007.; Hiremath i sur., 2012.; Kwaghger i Ibrahim, 2013.; Thajeel i sur., 2013.).

Najpogodnije sredstvo za aktivaciju sirovina s visokim udijelom hlapivih tvari i kisika poput raznih lignoceluloznih materijala je cinkov klorid. Njegova upotreba je u znatnom padu u Europi i Sjevernoj Americi zbog nedovoljne učinkovitosti regeneracije, prisutnosti rezidualnog cinka u dobivenom aktivnom ugljenu te problema s korozijom (Alhamed, 2006.; Sing, 2014.). Postupak aktivacije započinje impregnacijom sirovog materijala prezasićenom otopinom cinkova klorida, predzagrijavanjem dobivene smjese na nižim temperaturama pri čemu se hidroliziraju veze u lignoceluloznoj strukturi uz povećanje elastičnosti i bubrenje mase te naposljetku žarenjem u inertnoj atmosferi na temperaturama od 400 do 700°C (Hernandez-Montoya i sur., 2012.). Istraživanja su pokazala kako udio inkorporiranog cinkova klorida u početni materijal te temperatura karbonizacije direktno utječu na razvijenu poroznost aktivnog ugljena. Navedenu tvrdnju dokazuju istraživanja koju su proveli Catrula i sur. (1991.) karbonizirajući koštice breskve na 800°C prethodno obrađene cinkovim kloridom u impregnacijskom omjeru 2,5 pri čemu je dobiveni aktivni ugljen imao specifičnu aktivnu površinu 2000 m^2/g. Slično ispitivanje provelo je i Hu sa suradnicima (2001.) koji je smanjujući impregnacijski omjer na 2 pri istoj temperaturi karbonizacije, proizveo aktivni ugljen ljuske kokosa specifične aktivne površine 2400 m^2/g.

Posljednjih 20 godina aktivacija lignocelulozno materijala fosfornom kiselinom u znatnom je porastu zbog male potrošnje energije, mogućnosti regeneracije i ponovne upotrebe te visokog prinosa konačnog produkta (Zuo i sur., 2009.). Aktivni ugljen dobiven ovakvim načinom aktivacije ima specifičnu površinu preko 1500 m^2/g, manju gustoću, manji abrazivni otpor te razvijeniju mezoporoznost u odnosu na ostala aktivirajuća sredstva. Sirovine na koje se primjenjuje ovaj oblik aktivacije moraju sadržavati veliki udio lako hlapivih tvari (npr. ljuska lješnjaka, koštica masline, avokada, uljane palme i dr.) (Hernandez-Montoya i sur., 2012.). Postupak aktivacije započinje mljevenjem polazne sirovine, miješanjem s fosfatnom kiselinom te zagrijavanjem smjese na temperaturama od 100 do 200°C u inertnoj atmosferi kroz jedan sat nakon čega slijedi zagrijavanje na temperaturama od 400 do 500°C u istom trajanju. Tijekom zagrijavanja kiselina razara lignin i hemicelulozu hidrolizirajući pri tome glikozidne veze uz oslobađanje ugljikova dioksida, ugljikova monoksida i metana što rezultira gubitkom mase i smanjenjem volumena čestica. Na višim temperaturama opada brzina konverzije mase i dolazi do razvijanja pora. Čestice najprije podliježu kontrakciji dok pri 200°C dolazi do intenzivnog širenja mikropora koje na temperaturama većim od 450°C prerastaju u mezopore. Nakon 450°C mikropore i mezopore podliježu skupljanju koja se događa usporedno sa skupljanjem čestica. Ove promijene su praćene suženom raspodjelom pora jer se prethodno ostvarene fosfatne veze između celuloznih vlakana kidaju uzrokujući preraspodjelu strukture i porast aromatičnosti. Nakon aktivacije slijedi hlađenje aktivnog ugljena, pranje u cilju uklanjanja zaostalog sredstva, sušenje, a potom prosijavanje. Najčešći maseni omjer fosfatne kiseline i sirovine koja se aktivira iznosi 1,5:1. Hafizi-Atabak je sa suradnicima (2013.) optimizirao proces aktivacije otpadnog materijala drvne industrije različitim aktivirajućim sredstvima (H_3PO_4, H_2SO_4, HNO_3, HCl, $ZnCl_2$, NH_4Cl, K_2CO_3, $NaCO_3$, $CaCl_2$, $MgCl_2$, NaOH i KOH), pri čemu se aktivacija fosfornom kiselinom pokazala najučinkovitijom i to pri uvjetima kada je impregnacijski omjer 1,5, a temperatura aktivacije kroz dva sata 550°C.

Upotrebom različitih alkalnih sredstava kao što su hidroksidi (KOH, NaOH) te karbonati (K_2CO_3, Na_2CO_3) kao aktivirajućeg sredstva moguće je dobiti aktivne ugljene izuzetno visoke aktivne površine (>1000 m^2/g). Kemijska aktivacija hidroksidima obuhvaća redukciju hidroksida i oksidaciju ugljika do stvaranja određene poroznosti, a proces se odvija miješanjem određenog hidroksida u čvrstom stanju ili u obliku koncentrirane otopine s početnom sirovinom nakon čega slijedi termička obrada u struji dušika (Hernandez-Montoya i sur., 2012.). Aktivaciju biomase bambusa kalijevim hidroksidom proveli su Hirunpraditkoon i sur. 2011.) nakon čega su ispitali specifičnu aktivnu površinu i volumen pora karboniziranog materijala na 800°C kroz jedan, dva i tri sata. Dobivenom aktivnom ugljenu s vremenom se povećavao volumen pora i specifična aktivna površina koja je nakon tri sata karbonizacije

iznosila 1532,8 m^2/g. U usporedbi s komercijalnim aktivnim ugljenom navedeni postupak aktivacije se pokazao vrlo pogodnim. Unatoč vrlo povoljnom aktivacijskom djelovanju, upotreba NaOH i KOH izaziva koroziju i druga štetna djelovanja te se sve više zamjenjuje aktivacijom karbonatima koji nemaju takvo djelovanje i imaju široku primjenu u prehrambenoj industriji.

2.3.4. Vrste aktivnog ugljena

Prema granulaciji aktivni ugljen se dijeli na praškasti (**Slika 12a**) i granulirani (**Slike 12b, 12c**). Veličina čestica praškastog aktivnog ugljena kreće se od 0,015 do 0,1 mm. Njihova primjena je najčešća kod pročišćavanja industrijskih i komunalnih otpadnih voda, u industriji šećera gdje se upotrebljava za obezbojenje, u prehrambenoj i farmaceutskoj industriji te za uklanjanje žive i dioksina u dimnjacima. Praškasti aktivni ugljen se dodaje u čvrstom ili suspendiranom obliku u prosječnoj dozi od 10 do 15 mg/L, a nakon procesa se izdvaja filtracijom ili taloženjem.

Prednosti upotrebe praškastih aktivnih ugljena nad granuliranim su niži investicijski troškovi i mogućnost mijenjanja doze ovisno o kvaliteti vode. S druge strane, upotreba praškastih aktivnih ugljena uzrokuje određene probleme kao nemogućnost potpune separacije iz vode te ekonomsku neisplativost regeneracije (Bhatnagar i Minocha, 2006.).



Slika 12 Vrste aktivnog ugljena a. praškasti, b. granulirani – oblikovani, c. granulirani – neoblikovani (www.norit.com)

Granulirani aktivni ugljeni obično ima veličine čestica od 1 do 5 mm, a dijele se na neoblikovane (lomljene) i oblikovane čiji se specifični oblik može dobiti pelatizacijom ili ekstruzijom praškastog aktivnog ugljena s određenim vezivnim sredstvima, najčešće katranom. Proizvodnja aktivnog ugljena se temelji na preoksidaciji pri nižim temperaturama

radi stabilizacije katrana uslijed čega dolazi do uspostavljanja veza između grafenskih slojeva kako bi došlo do kristalizacije i kako bi se spriječila kompletna piroliza katrana. Nakon stabilizacije ekstrudata slijedi visokotemperaturna aktivacija vodenom parom kojom se razvija porozna struktura. Lomljeni je aktivni ugljen sačinjen od nepravilnih čestica čija se granulacija određuje jednostavnim metodama prosijavanja (Wang i sur., 2005).

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

2.3.5. Modifikacija aktivnog ugljena

Spoznaja da se gotovo bilo koji čvrsti materijal s visokim sadržajem ugljika može prevesti u aktivni ugljen, postala je predmet interesa brojnih znanstvenika koji kroz svoja istraživanja na različite načine žele poboljšati i unaprijediti adsorpcijska svojstva primijenjenog adsorbensa.

Modifikacija površine aktivnog ugljena obuhvaća promjenu postojećih ili stvaranje novih funkcionalnih skupina radi poboljšanja adsorpcijskog kapaciteta i njegove što šire primjene. Heteroatomi na površini aktivnog ugljena vezani na krajeve ugljičnih slojeva su kisik, dušik, vodik i halogeni elementi. Pored navedenih heteroatoma značajnu ulogu na površini aktivnog ugljena imaju kisikove funkcionalne skupine (površinski oksidi) koje mogu, ovisno o vrsti oksidacije, biti kisele, bazične i neutralne, a utječu na adsorpcijska svojstva (Shen i sur., 2008.). Svojstva pojedinih funkcionalnih skupina opisana su u **poglavlju 2.3.2.**

Brojni autori u svojim istraživanjima navode kako djelovanje različitih oksidirajućih agensa poput HNO_3, NH_3, H_2O_2 i $HClO_4$, H_2SO_4, $H_2S_2O_4$, $(CH_3CO)_2O$, $KMnO_4$, $(NH_4)_2S_2O_8$ utječe na povećanje adsorpcijskog kapaciteta zbog različitih promjena strukture i funkcionalnih skupina na površini aktivnog ugljena pri čemu struktura oksidirane površine aktivnog ugljena ovisi o vrsti oksidirajućeg agensa kao i uvjetima oksidacije (Pradhan i Sandle, 1999.; Moreno-Castilla i sur., 2000.; Chingombe i sur., 2005.; Bhatnagar i Minocha, 2006.; Yin i sur., 2007.; Mahalakshmy i sur., 2009.). Na temelju prethodno navedenog, u ovom radu su komercijalno dostupni aktivni ugljeni modificirani nitratnom kiselinom i vodikovim peroksidom kako bi se istražili mogući pozitivni učinci na povećanje adsorpcijskog kapaciteta ispitivanih adsorbenasa.

Djelovanjem kiselina (najčešće sumpornom i nitratnom kiselinom) na aktivni ugljen dolazi do oksidacije porozne ugljične strukture, poboljšanja kiselinskih svojstava, uklanjanja mineralnih

elemenata i poboljšanja hidrofilnosti površine (Shen i sur., 2008.; Balhachemi i Addoun, 2011.). Istraživanjem strukture površine aktivnog ugljena dobivenog iz kore kokosa modificiranog nitratnom kiselinom i natrijevim hidroksidom, utvrđeno je kako je modifikacija uzrokovala smanjenje specifične površine aktivnog ugljena uz povećanje broja pozitivnih kiselih kisikovih funkcionalnih skupina djelovanjem nitratne kiseline te zamjenu vodikovih natrijevim ionima djelovanjem natrijevog hidroksida (Shen i sur., 2008.).

Daifullah je sa suradnicima (2007.) ispitao utjecaj temperature aktivacije vodenom parom tijekom proizvodnje aktivnog ugljena iz ljuske riže te modifikacije različitim oksidirajućim sredstvima dobivenog aktivnog ugljena na učinak uklanjanja različitih koncentracija fluorida iz modelnih otopina. Oksidacija aktivnih ugljena je provedena nitratnom kiselinom, vodikovim peroksidom te kalijevim permanganatom. Istraživanje je pokazalo kako se povećanjem temperature aktivacije smanjuje aktivna površina aktivnog ugljena, dok je oksidirajuća sredstva povećavaju, a najviše kalijev permanaganat. Autori navode kako se poboljšani učinak uklanjanja fluoridnih iona temelji na prisutnosti MnO_2 nastalom redukcijom $KMnO_4$ što je dokazano i termodinamičkim studijama koje su pokazale kako je ispitivana adsorpcija kemijske prirode.

Zbog visokog elektronskog afiniteta metalnih iona poput La^{3+}, Ce^{3+}, Al^{3+} i Fe^{2+} prema fluoridnim ionima, Zhang i sur. (2014.) ispitali su utjecaj impregnacije aluminijevim sulfatom i lantanovim nitratom na adsorpcijska svojstva stijene troske. Strukturalna analiza impregniranog adsorbensa pokazala je veliki udio La-Al-oksida na površini koji su znatno utjecali na dobra adsorpcijska svojstva prema fluoridnim ionima.

Također je utvrđena poboljšana defluoridacijska aktivnost adsorbenasa s visokim sadržajem kalcija (Tchomgui-Kamga i sur., 2010.). Autori Sivasankar i sur. (2012.) uspoređivali su adsorpcijska svojstva aktivnog ugljena tamarida dobivenog fizikalnom aktivacijom te amonijevim karbonatom modificiranom verzijom istog adsorbensa. Navedena modifikacija nije povećala adsorpcijski kapacitet navedenog aktivnog ugljena kako su autori očekivali, a razlog tomu navode izrazito visoka koncentracija kalcijevih iona u nemodificiranom aktivnom ugljenu.

3. EKSPERIMENTALNI DIO

3.1. ZADATAK

Zadatak ovoga rada je ispitati mogućnost i učinkovitost uklanjanja fluorida iz modelnih otopina adsorpcijom na četiri komercijalno dostupna aktivna ugljena čija primarna namjena nije predviđena za tu svrhu.

Ispitivanja su obuhvatila sljedeće aktivne ugljene:

- Norit ROW 0,8 SUPRA (Norit Nederland BV, Amersfoort, Nizozemska)
- Norit GAC 1240 (Norit Nederland BV, Amersfoort, Nizozemska)
- Cullar D (Culligan Italiana S.P.A., Cadriano, Italija)
- Hidraffyn 30 N (Donau Carbon Corporation, Springfield, SAD)

Učinkovitost adsorpcije fluorida na navedene adsorbense ispitana je na temelju sljedećih čimbenika:

- početne masene koncentracije fluorida,
- pH vrijednosti modelne otopine fluorida,
- masene koncentracije adsorbensa,
- vremena provođenja adsorpcije,
- temperature provođenja adsorpcije,
- načina modifikacije adsorbenasa,
- vrste adsorbensa.

Adsorpcijska svojstva svakog pojedinog prethodno navedenog adsorbensa, kao i njihovih modifikacija te učinkovitost provedene adsorpcije temelje se na:

- određivanju parametara adsorpcijske ravnoteže pomoću četiri različita modela adsorpcijskih izotermi,
- određivanju parametara kinetike adsorpcije pomoću četiri različita kinetička modela,
- određivanju adsorpcijskih parametara s obzirom na različite čimbenike.

3.2. MATERIJAL I METODE

3.2.1. Otopine i kemikalije

U eksperimentalnom dijelu ovoga rada korištene su sljedeće kemikalije:

- natrijev fluorid, NaF p.a. (Sigma-Aldrich, SAD)
- kloridna kiselina, HCl, konc., 0,1 mol/L (Kefo, Hrvatska)
- natrijev hidroksid, NaOH, konc. 0,1 mol/L (Kefo, Hrvatska)
- nitratna kiselina, HNO_3, konc. 65 % (Carlo Erba Reagents, Italija)
- vodikov peroksid, H_2O_2, konc. 30 % (Carlo Erba Reagents, Italija)
- TISAB (Total Ionic Strength Adjustment Buffer) (Merck, Njemačka)
- MCE membranski filtar papir 0,45 μm (Filtres Fioroni, Francuska)

3.2.2. Mjerni uređaji

U eksperimentalnom dijelu ovoga rada korišteni su sljedeći uređaji:

- HQ430D jednokanalni digitalni multi metar, Hach Lange
- INTELLICAL ISEF 12101 kombinirana fluorid ion-selektivna elektroda, Hach Lange
- Laboratorijski pH-metar, Seven Easy, Mettler Toledo
- Termostatska tresilica Polytest 20, Bioblock Scientific
- Magnetska termostatska miješalica, Shott
- Laboratorijska vaga, AW 220 M, Shimadzu

3.2.3. Priprava standardnih i modelnih otopina fluorida

Standardna otopina fluorida masene koncentracije 100 mg/L pripravljena je otapanjem 0,221 g bezvodnog natrijevog fluorida (Sigma-Aldrich, SAD) u 1 L deionizirane vode.

Razrjeđivanjem standardne otopine pripravljene su modelne otopine masenih koncentracija 2, 5, 10, 20, 30 i 40 mg/L s ciljem ispitivanja adsorpcijskih svojstava adsorbenasa pri različitim početnim masenim koncentracijama. Prije provedbe adsorpcije, modelnim otopina

je podešena pH vrijednost pomoću 0,1 mol/L otopine NaOH i 0,1 mol/L otopine HCl (Kefo, Hrvatska).

Podešavanje pH vrijednosti praćeno je pomoću pH-metra *Seven Easy* (Mettler Toledo, Švicarska) koji ima mjerni raspon od 0 do 14, s mogućnošću određivanja od 0,01 pH jedinice. Prije početka mjerenja, pH metar je svakodnevno kalibriran puferima pH 4,01, 7,00 i 9,21 (Kemika, Zagreb).

3.2.4. Adsorbensi i priprava modificiranih uzoraka adsorbenasa

Eksperimentalni dio rada obuhvaća ispitivanje adsorpcijskih svojstava četiri komercijalno dostupna aktivna ugljena kojima je osnovna namjena uklanjanje različitih onečišćenja iz vode, a razlikuju se prema vrsti sirovine od koje su proizvedeni, adsorpcijskim karakteristikama, načinu proizvodnje i granulaciji. Neke od karakteristika pojedinih aktivnih ugljena navedene su u **Tablici 1**.

Tablica 1 Karakteristike ispitanih vrsta aktivnog ugljena

	Norit ROW 0,8 SUPRA	**Norit GAC 1240**	**Cullar D**	**Hidraffyn 30 N**
Veličina čestica (mm)	0,8	0,6 – 0,7	0,42 – 0,84	0,6 – 2,36
Ukupna površina (B.E.T.) (m^2/g)	1300	1175	1050	900
Jodni broj	1175	1075	750	900
Deklorinacijski kapacitet (cm)	4	2,5	2	2,3
Gustoća (kg/m^3)	400	480	200 - 220	440 - 500
Udio pepela (%)	7	7	15	12
Udio vode (%)	2	2	3	5

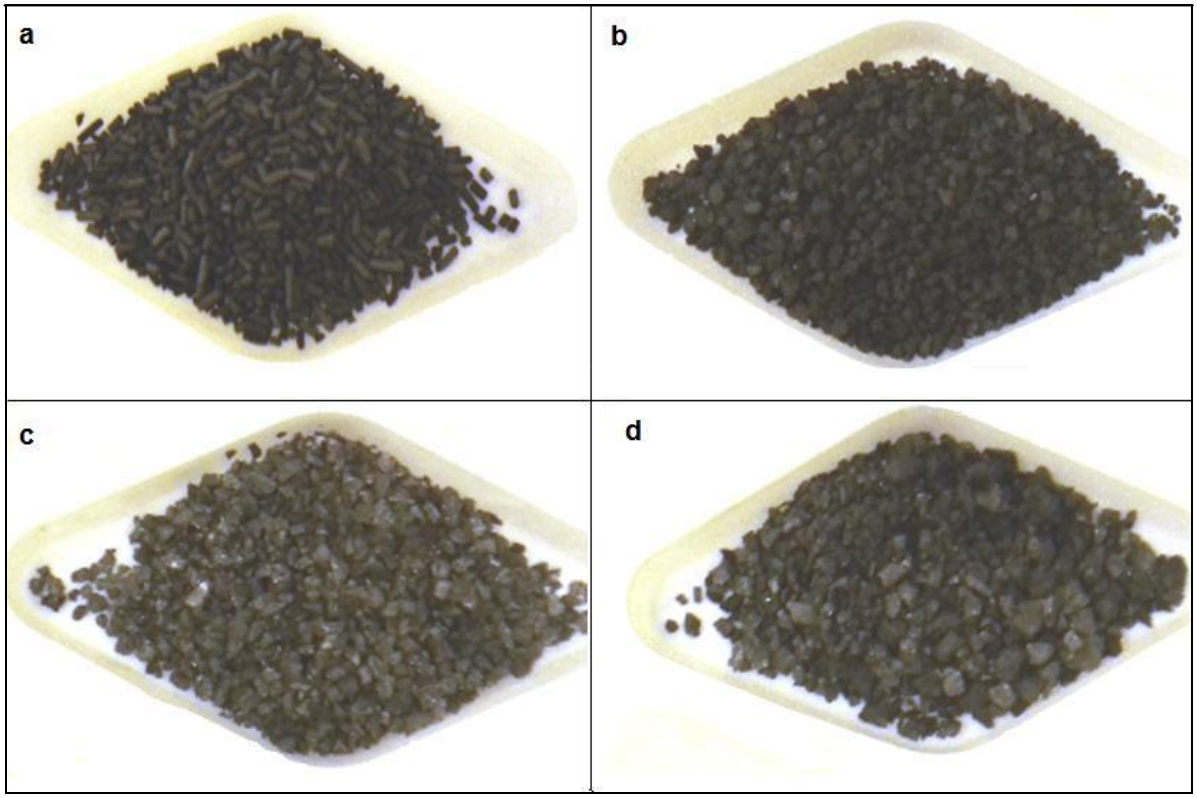
Norit ROW 0,8 SUPRA (**Slika 13a**) je ekstrudirani aktivni ugljen promjera granula 0,8 mm proizvođača Norit Nederland BV iz Nizozemske. Prema specifikaciji proizvođača, aktivni ugljen je namijenjen za pročišćavanje vode za piće, a najpogodniji je za uklanjanje stranih mirisa i okusa, organskih mikro onečišćenja kao što su pesticidi te klora i ozona.

Norit GAC 1240 (**Slika 13b**) je granulirani aktivni ugljen efektivne veličine čestica od 0,6 do 0,7 mm, proizvođača Norit Nederland BV iz Nizozemske. Namijenjen je za uklanjanje

organskih tvari, različitih obojenja, pesticida, deterdženata, klora te tvari koje uzrokuju promjenu okusa i mirisa. Aktivni ugljen je proizveden fizikalnom aktivacijom vodenom parom izdvojenih frakcija drvenog ugljena.

Cullar D (**Slika 13c**) je granulirani aktivni ugljen, proizvođača Culligan Italiana S.P.A. iz Italije, dobiven aktivacijom mineralnog ugljena na temperaturama od 900 do 1000ºC do razvijanja optimalnog volumena pora i aktivne površine. Granule, čija je veličina od 0,42 do 0,84 mm, odlikuju se izvanrednom tvrdoćom, gustoćom te mehaničkom otpornošću zbog čega je pogodan za ugrađivanje u kolone za pročišćavanje vode. Uglavnom se primjenjuje za uklanjanje rezidualnog klora koji je uzročnik loših organoleptičkih karakteristika vode za piće zbog nastajanja kloramina, klorfenola i raznih taninskih tvari. Također pokazuje dobar afinitet za uklanjanje povišenih koncentracija teških metala iz vode (željezo i mangan), deterdženata, pesticida i ostalih organskih tvari.

Hidraffyn 30 N (**Slika 13d**) je granulirani aktivni ugljen na bazi bitumena veličine čestica od 0,6 do 2,36 mm, proizvođača Donau Carbon Corporation iz SAD-a. Namijenjen je za uklanjanje otopljenih organskih komponenti iz vode za piće, kao i za uklanjanje boje mirisa i različitih spojeva klora.



Slika 13 Fotografije ispitanih vrsta aktivnog ugljena (a) Norit ROW 0,8 SUPRA, (b) Norit GAC 1240, (c) Cullar D i (d) Hidraffyn 30 N

Prethodna istraživanja su pokazala poboljšanje adsorpcijskih svojstava različitih adsorbenasa kroz djelomičnu ili potpunu modifikaciju funkcionalnih skupina na površini različitim oksidacijskim sredstvima poput nitratne i sumporne kiseline, amonijevog persulfata ili vodikovog peroksida (**poglavlje 2.3.5.**). Upravo s ciljem povećanja adsorpcijskog kapaciteta ispitivanih komercijalnih aktivnih ugljena, u eksperimentalnom dijelu ovoga rada navedeni adsorbensi oksidirani su nitratnom kiselinom koncentracije 65 % i vodikovim peroksidom koncentracije 30 %.

Postupak oksidacije započeo je miješanjem uzorka aktivnog ugljena i oksidirajućeg sredstva u omjeru 1:10, nakon čega je smjesa uz povremeno miješanje ostavljena na sobnoj temperaturi kroz 24 sata. Potom je smjesa profiltrirana pomoću membranskog filter papira veličine pora 0,45 μm te višekratno isprana deioniziranom vodom do neutralnog pH. Filtrirani i isprani uzorci aktivnog ugljena zatim su sušeni u sušioniku na 105ºC, ohlađeni u eksikatoru i čuvani u odgovarajućoj ambalaži bez pristupa zraka.

Oznake svih ispitani uzoraka u eksperimentalnom dijelu rada prije i nakon oksidacije s nitratnom kiselinom i vodikovim peroksidom navedene su u **Tablici 2.**

Tablica 2 Oznake ispitanih uzoraka aktivnog ugljena

Aktivni ugljen	Neoksidirani oblik aktivnog ugljena	Aktivni ugljen oksidiran s HNO_3	Aktivni ugljen oksidiran s H_2O_2
Norit ROW 0,8 SUPRA	AU-I	AU-I-HNO_3	AU-I-H_2O_2
Norit GAC 1240	AU-II	AU-II-HNO_3	AU-II-H_2O_2
Cullar D	AU-III	AU-III-HNO_3	AU-III-H_2O_2
Hidraffyn 30 N	AU-IV	AU-IV-HNO_3	AU-IV-H_2O_2

3.2.5. Provedba adsorpcije fluorida na pripremljene adsorbense

Učinkovitost uklanjanja fluorida na navedenim adsorbensima i njihovim modificiranim oblicima ispitana je kroz različite čimbenike koji utječu na adsorpciju poput početne masene koncentracije modelne otopine, masene koncentracije adsorbensa, pH vrijednosti modelne otopine, vremena trajanja adsorpcije te temperature. Ispitivanje adsorpcijskih svojstava navedenih adsorbenasa provedeno je na način da se u Winklerove bočice odvaže određena

masa adsorbensa te doda 100 ml modelne otopine fluorida određene koncentracije. Postupak adsorpcije proveden je u termostatskoj tresilici (**Slika 14)** sa 120 potresanja u minuti kroz određeno vrijeme i pri zadanoj temperaturi. Nakon provedene adsorpcije, uzorci su profiltrirani pomoću membranskog filtar papira čija je veličina pora 0,45 μm. Od dobivenog filtrata, odmjeri se 25 ml za određivanje koncentracije fluorida nakon adsorpcije.



Slika 14 Fotografija termostatske tresilice Polytest 20 (Bioblock Scientific)

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

$$q_e = \frac{(\gamma_0 - \gamma_e) \cdot V}{m_{ad}} \tag{23}$$

Gdje je: q_e – ravnotežni adsorpcijski kapacitet (mg/g)

γ_0 – početna masena koncentracija fluorida (mg/L)

γ_e – ravnotežna masena koncentracija fluorida (mg/L)

V – volumen modelne otopine fluorida (L)

m_{ad} – masa adsorbensa (g)

Učinkovitost uklanjanja fluorida iz modelnih otopina na adsorbens izračunava se iz sljedeće jednadžbe:

$$R = \frac{(\gamma_0 - \gamma_e)}{\gamma_0} \cdot 100 \tag{24}$$

Gdje je: R – udio uklonjenih fluorida (%)

γ_0 – početna masena koncentracija fluorida (mg/L)

γ_e – ravnotežna masena koncentracija fluorida (mg/L)

3.2.5.1. Utjecaj početne masene koncentracije fluorida na adsorpciju

Adsorpcija fluorida na adsorbense provedena je pri početnim masenim koncentracijama fluorida 2, 5, 10, 20, 30 i 50 mg/L. Utjecaj početnih masenih koncentracija fluorida na učinak adsorpcije ispitan je pri temperaturama 25, 35 i 45ºC kroz 120 min sa 120 potresanja u minuti. pH vrijednost modelnih otopina podešena je na 7 dok je masena koncentracija pojedinog adsorbensa iznosila 10 mg/L. Slaganje eksperimentalno dobivenih parametara adsorpcije uspoređeno je s matematičkim modelima adsorpcijskih izotermi (Langmuirova, Freundlichova, Temkinova i Dubinin-Raduschkevicheva izoterma) čija su svojstva detaljnije opisana u **poglavlju 2.2.3.**.

3.2.5.2. Utjecaj pH vrijednosti na adsorpciju fluorida

Utjecaj pH vrijednosti modelne otopine na adsorpciju fluorida na različitim aktivnim ugljenima i njihovim modifikacija ispitan je u rasponu vrijednost od 4 do 9. pH vrijednost je podešena pomoću 0,1 mol/L otopine NaOH i 0,1 mol/L otopine HCl (Kefo, Hrvatska) upotrebom pH-metra Seven Easy (Mettler Toledo, Švicarska). Ispitivanje utjecaja pH na adsorpciju provedeno je na temperaturama 25, 35 i 45ºC kroz 120 min sa 120 potresanja u minuti, pri čemu je masena koncentracija adsorbanta iznosila 5 mg/L, a masena koncentracija adsorbensa 10 g/L.

3.2.5.3. Utjecaj masene koncentracije adsorbensa na adsorpciju fluorida

Kroz 120 min sa 120 potresanja u minuti, pri početnoj masenoj koncentraciji fluorida u modelnim otopinama 5 mg/L i pH 7 određen je utjecaj masene koncentracije adsorbensa na adsorpciju koji je iznosio 2, 4, 6, 8, 10 i 20 g/L. Pri navedenim uvjetima adsorpcija je provedena na temperaturama 25, 35 i 45ºC.

3.2.5.4. Utjecaj vremena kontakta na adsorpciju fluorida

Ispitivanje kinetike adsorpcije rađeno je s početnom masenom koncentracijom fluorida u modelnim otopinama 5 mg/L, masenom koncentracijom adsorbensa 10 mg/L te pH

vrijednosti modelne otopine 7. Adsorpcija se odvijala pri 25, 35 i 45ºC te 120 potresanja u minuti u sljedećim vremenskim intervalima: 15, 30, 60, 120, 240 i 360 min. Eksperimentalni rezultati su obrađeni odgovarajućom kinetičkim modelima (model pseudo-prvog reda, model pseudo-drugog reda, Elovichev model te model međučestične difuzije) čije su karakteristike detaljnije opisane u **poglavlju 2.2.4.**.

3.2.5.5. Utjecaj temperature na adsorpciju fluorida

Utjecaj na adsorpciju svih navedenih čimbenika ispitan je pri tri različite temperature (25, 35 i 45ºC) koje su održavane konstantnima pomoću termostatske tresilice *Polytest 20* (Bioblock Scientific), a adsorpcija je provedena s 120 potresanja u minuti.

3.2.6. Mjerenje koncentracije fluorida

Mjerenje koncentracije fluorida u modelnim otopinama prije i nakon adsorpcije provedeno je pomoću jednokanalnog digitalnog multi metra, model HQ430D, s INTELLICAL ISEF 12101 standardnom kombiniranom fluorid ion selektivno elektrodom koja ima ugrađeni temperaturni senzor proizvođača Hach Lange (**Slika 15**).



Slika 15 HQ430D jednokanalni digitalni multi metar s INTELLICAL ISE standardnom elektrodom za fluoride (Hach Lange)

Navedena elektroda ima mogućnost mjerenja koncentracije fluoridnih iona u rasponu od 0,02 do 19 000 mg/L pri temperaturnom rasponu od 5 do 50ºC. Prije početka rada potrebno je napraviti kalibraciju uređaja sa standardnim otopinama fluorida u određenom

koncentracijskom rasponu koji najbliže odgovara rasponu koncentracija koje se određuju tijekom ispitivanja adsorpcijskih svojstava.

Prije mjerenja početne i ravnotežne koncentracije fluorida, potrebno je odmjeriti 25 ml uzorka u staklenu čašu od 50 ml. U uzorak se potom odmjeri 2,5 ml otopine TISAB proizvođača Merck (Njemačka) nakon čega se smjesa homogenizira na magnetnoj miješalici kroz jednu minutu. Otopina TISAB (Total Ionic Strength Adjustment Buffer) ima funkciju da ustali pH vrijednost i ionsku jakost u otopini te da oslobodi fluoridne ione iz kompleksa s kojima eventualno mogu biti povezani. pH vrijednost je potrebo učiniti konstantnom budući da fluorid ion selektivna elektroda reagira na promjenu koncentracije hidroksidnih iona u otopini, pogotovo pri višim pH vrijednostima, što može izazvati odstupanje konačnog rezultata mjerenja (Campbell, 1987.).

Nakon homogenizacije uzorka mjerenje se provodi uranjanjem elektrode i direktnim očitavanjem koncentracije fluoridnih iona u mg/L.

4. REZULTATI

4.1. ADSORPCIJA FLUORIDA NA NEOKSIDIRANE AKTIVNE UGLJENE

4.1.1. Utjecaj početne masene koncentracije fluorida na adsorpciju

Tablica 3 Adsorpcija fluorida iz modelnih otopina na adsorbens **AU-I** ovisno o temperaturi i početnoj masenoj koncentraciji fluorida (m_{ad} = 1 g, V_{uz} = 100 ml, pH = 7, t = 120 min, rpm = 120/min)

T/(°C)	γ_o/(mg/L)	γ_e/(mg/L)	R/(%)	γ_e/γ_0	q_e/(mg/g)
25	2	1,90	4,85	0,95	0,010
	5	4,79	4,16	0,96	0,021
	10	9,64	3,57	0,96	0,036
	20	19,38	3,11	0,97	0,062
	30	29,29	2,37	0,98	0,071
	40	38,98	2,56	0,97	0,102
35	2	1,70	15,00	0,85	0,030
	5	4,34	13,20	0,87	0,066
	10	8,69	13,10	0,87	0,131
	20	18,15	9,27	0,91	0,185
	30	27,30	9,00	0,91	0,270
	40	36,74	8,15	0,92	0,326
45	2	1,64	17,84	0,82	0,036
	5	4,19	16,25	0,84	0,081
	10	8,44	15,58	0,84	0,156
	20	17,22	13,88	0,86	0,278
	30	26,23	12,57	0,87	0,377
	40	35,78	10,55	0,89	0,422

Tablica 4 Adsorpcija fluorida iz modelnih otopina na adsorbens **AU-II** ovisno o temperaturi i početnoj masenoj koncentraciji fluorida (m_{ad} = 1 g, V_{uz} = 100 ml, pH = 7, t = 120 min, rpm = 120/min)

T/(°C)	γ_o/(mg/L)	γ_e/(mg/L)	R/(%)	γ_e/γ_0	q_e/(mg/g)
25	2	1,80	9,91	0,90	0,020
	5	4,57	8,61	0,91	0,043
	10	9,24	7,59	0,92	0,076
	20	18,56	7,18	0,93	0,144
	30	28,22	5,92	0,94	0,178
	40	38,57	3,59	0,96	0,143
35	2	1,65	17,61	0,82	0,035
	5	4,22	15,67	0,84	0,078
	10	8,42	15,78	0,84	0,158
	20	16,85	15,73	0,84	0,315
	30	25,97	13,43	0,87	0,403
	40	36,21	9,47	0,91	0,379
45	2	1,58	21,00	0,79	0,042
	5	4,04	19,25	0,81	0,096
	10	8,06	19,41	0,81	0,194
	20	16,97	15,15	0,85	0,303
	30	24,25	19,16	0,81	0,575
	40	32,86	17,86	0,82	0,714

Tablica 5 Adsorpcija fluorida iz modelnih otopina na adsorbens **AU-III** ovisno o temperaturi i početnoj masenoj koncentraciji fluorida (m_{ad} = 1 g, V_{uz} = 100 ml, pH = 7, t = 120 min, rpm = 120/min)

T/(°C)	γ_o/(mg/L)	γ_e/(mg/L)	R/(%)	γ_e/γ_0	q_e/(mg/g)
25	2	1,77	11,45	0,89	0,023
	5	4,58	8,32	0,92	0,042
	10	9,25	7,50	0,93	0,075
	20	18,42	7,89	0,92	0,158
	30	28,14	6,21	0,94	0,186
	40	37,91	5,23	0,95	0,209
35	2	1,63	18,26	0,82	0,037
	5	4,30	14,05	0,86	0,070
	10	9,05	9,48	0,91	0,095
	20	18,19	9,05	0,91	0,181
	30	27,47	8,43	0,92	0,253
	40	37,09	7,27	0,93	0,291
45	2	1,51	24,75	0,75	0,050
	5	3,83	23,49	0,77	0,117
	10	7,95	20,49	0,80	0,205
	20	16,26	18,69	0,81	0,374
	30	25,13	16,23	0,84	0,487
	40	34,33	14,17	0,86	0,567

Tablica 6 Adsorpcija fluorida iz modelnih otopina na adsorbens **AU-IV** ovisno o temperaturi i početnoj masenoj koncentraciji fluorida (m_{ad} = 1 g, V_{uz} = 100 ml, pH = 7, t = 120 min, rpm = 120/min)

T/(°C)	γ_o/(mg/L)	γ_e/(mg/L)	RI(%)	γ_e/γ_0	q_e/(mg/g)
25	2	1,74	12,96	0,87	0,026
	5	4,43	11,33	0,89	0,057
	10	9,01	9,91	0,90	0,099
	20	18,09	9,57	0,90	0,191
	30	27,16	9,48	0,91	0,284
	40	37,14	7,16	0,93	0,286
35	2	1,55	22,39	0,78	0,045
	5	3,97	20,53	0,79	0,103
	10	8,27	17,28	0,83	0,173
	20	16,94	15,30	0,85	0,306
	30	25,93	13,57	0,86	0,407
	40	34,85	12,89	0,87	0,515
45	2	1,51	24,50	0,76	0,049
	5	3,81	23,79	0,76	0,119
	10	8,04	19,61	0,80	0,196
	20	16,46	17,68	0,82	0,354
	30	24,79	17,37	0,83	0,521
	40	33,38	16,55	0,83	0,662

4.1.2. Utjecaj vremena na adsorpciju fluorida

Tablica 7 Adsorpcija fluorida iz modelnih otopina na adsorbens **AU-I** ovisno o temperaturi i vremenu adsorpcije (γ_0 = 5 mg/L, m_{ad} = 1 g, V_{uz} = 100 ml, pH = 7, rpm = 120/min)

***T*/(°C)**	***t*/(min)**	**γ_e/(mg/L)**	***R*/(%)**	**γ_e/γ_0**	**q_e/(mg/g)**
	15	4,96	0,87	0,99	0,004
	30	4,93	1,36	0,99	0,007
25	60	4,90	1,95	0,98	0,010
	120	4,83	3,41	0,97	0,017
	240	4,72	5,65	0,94	0,028
	360	4,68	6,31	0,94	0,032
	15	4,77	4,66	0,95	0,023
	30	4,66	6,89	0,93	0,034
35	60	4,57	8,65	0,91	0,043
	120	4,39	12,26	0,88	0,061
	240	4,20	16,10	0,84	0,080
	360	4,02	19,62	0,80	0,098
	15	4,28	14,46	0,86	0,072
	30	4,26	14,76	0,85	0,074
45	60	4,25	15,06	0,85	0,075
	120	4,20	15,94	0,84	0,080
	240	3,94	21,28	0,79	0,106
	360	3,79	24,27	0,76	0,121

Tablica 8 Adsorpcija fluorida iz modelnih otopina na adsorbens **AU-II** ovisno o temperaturi i vremenu adsorpcije (γ_0 = 5 mg/L, m_{ad} = 1 g, V_{uz} = 100 ml, pH = 7, rpm = 120/min)

***T*/(°C)**	***t*/(min)**	**γ_e/(mg/L)**	***R*/(%)**	**γ_e/γ_0**	**q_e/(mg/g)**
25	15	4,91	1,74	0,98	0,009
	30	4,87	2,62	0,97	0,013
	60	4,67	6,53	0,93	0,033
	120	4,58	8,38	0,92	0,042
	240	4,44	11,11	0,89	0,056
	360	4,39	12,15	0,88	0,061
35	15	4,63	7,36	0,93	0,037
	30	4,41	11,73	0,88	0,059
	60	4,39	12,17	0,88	0,061
	120	4,10	17,97	0,82	0,090
	240	4,00	20,10	0,80	0,100
	360	3,96	20,76	0,79	0,104
45	15	4,40	11,99	0,88	0,060
	30	4,16	16,82	0,83	0,084
	60	4,14	17,23	0,83	0,086
	120	3,98	20,47	0,80	0,102
	240	3,66	26,86	0,73	0,134
	360	3,59	28,19	0,72	0,141

Tablica 9 Adsorpcija fluorida iz modelnih otopina na adsorbens **AU-III** ovisno o temperaturi i vremenu adsorpcije (γ_0 = 5 mg/L, m_{ad} = 1 g, V_{uz} = 100 ml, pH = 7, rpm = 120/min)

***T*/(°C)**	***t*/(min)**	**γ_e/(mg/L)**	***R*/(%)**	**γ_e/γ_0**	**q_e/(mg/g)**
25	15	4,95	0,97	0,99	0,005
	30	4,87	2,62	0,97	0,013
	60	4,81	3,90	0,96	0,019
	120	4,61	7,89	0,92	0,039
	240	4,52	9,70	0,90	0,048
	360	4,35	12,99	0,87	0,065
35	15	4,72	5,68	0,94	0,028
	30	4,59	8,29	0,92	0,041
	60	4,62	10,30	0,92	0,051
	120	4,33	13,50	0,87	0,067
	240	4,22	15,52	0,84	0,078
	360	4,02	19,52	0,80	0,098
45	15	4,13	17,43	0,83	0,087
	30	4,08	18,34	0,82	0,092
	60	3,97	20,64	0,79	0,103
	120	3,75	24,91	0,75	0,125
	240	3,62	27,51	0,72	0,138
	360	3,42	31,66	0,68	0,158

Tablica 10 Adsorpcija fluorida iz modelnih otopina na adsorbens **AU-IV** ovisno o temperaturi i vremenu adsorpcije (γ_0 = 5 mg/L, m_{ad} = 1 g, V_{uz} = 100 ml, pH = 7, rpm = 120/min)

***T*/(°C)**	***t*/(min)**	**γ_e/(mg/L)**	***R*/(%)**	**γ_e/γ_0**	**q_e/(mg/g)**
25	15	4,87	2,62	0,97	0,013
	30	4,75	4,94	0,95	0,025
	60	4,79	4,19	0,96	0,021
	120	4,48	10,33	0,90	0,052
	240	4,35	12,90	0,87	0,065
	360	4,26	14,78	0,85	0,074
35	15	4,59	8,19	0,92	0,041
	30	4,58	8,38	0,92	0,042
	60	4,38	12,45	0,88	0,062
	120	3,94	21,20	0,79	0,106
	240	3,73	25,33	0,75	0,127
	360	3,51	29,81	0,70	0,149
45	15	4,29	14,20	0,86	0,071
	30	4,20	15,92	0,84	0,080
	60	4,02	19,51	0,80	0,098
	120	3,76	24,81	0,75	0,124
	240	3,69	26,12	0,74	0,131
	360	3,51	29,74	0,70	0,149

4.1.3. Utjecaj pH vrijednosti modelne otopine na adsorpciju fluorida

Tablica 11 Adsorpcija fluorida iz modelnih otopina na adsorbens **AU-I** ovisno o temperaturi i pH vrijednosti otopine (γ_0 = 5 mg/L, m_{ad} = 1 g, V_{uz} = 100 ml, t = 120 min, rpm = 120/min)

T/(°C)	pH	γ_e/(mg/L)	R/(%)	γ_e/γ_0	q_e/(mg/g)
25	4	4,84	3,12	0,96	0,016
	5	4,74	5,29	0,94	0,026
	6	4,77	4,53	0,95	0,023
	7	4,75	4,90	0,95	0,025
	8	4,84	3,19	0,96	0,016
	9	4,85	3,08	0,96	0,015
35	4	4,25	15,03	0,84	0,075
	5	4,22	15,69	0,84	0,078
	6	4,30	14,09	0,85	0,070
	7	4,30	13,93	0,86	0,070
	8	4,32	13,64	0,86	0,068
	9	4,40	12,02	0,87	0,060
45	4	4,26	14,76	0,85	0,074
	5	4,10	17,98	0,82	0,090
	6	4,15	16,99	0,83	0,085
	7	4,20	16,01	0,83	0,080
	8	4,37	12,66	0,87	0,063
	9	4,49	10,22	0,89	0,051

Tablica 12 Adsorpcija fluorida iz modelnih otopina na adsorbens **AU-II** ovisno o temperaturi i pH vrijednosti otopine (γ_0 = 5 mg/L, m_{ad} = 1 g, V_{uz} = 100 ml, t = 120 min, rpm = 120/min)

***T*/(°C)**	**pH**	**γ_e/(mg/L)**	***R*/(%)**	**γ_e/γ_0**	**q_e/(mg/g)**
25	4	4,40	11,95	0,88	0,060
	5	4,33	13,49	0,87	0,067
	6	4,43	11,31	0,89	0,057
	7	4,53	9,37	0,91	0,047
	8	4,68	6,44	0,94	0,032
	9	4,68	6,39	0,94	0,032
35	4	4,23	15,39	0,85	0,077
	5	4,08	18,31	0,82	0,092
	6	4,13	17,42	0,83	0,087
	7	4,15	16,98	0,83	0,085
	8	4,19	16,22	0,84	0,081
	9	4,24	15,21	0,85	0,076
45	4	4,03	19,31	0,81	0,097
	5	3,86	22,70	0,77	0,114
	6	3,93	21,44	0,79	0,107
	7	4,00	20,02	0,80	0,100
	8	4,05	19,01	0,81	0,095
	9	4,16	16,82	0,83	0,084

Tablica 13 Adsorpcija fluorida iz modelnih otopina na adsorbens **AU-III** ovisno o temperaturi i pH vrijednosti otopine (γ_0 = 5 mg/L, m_{ad} = 1 g, V_{uz} = 100 ml, t = 120 min, rpm = 120/min)

***T*/(°C)**	**pH**	**γ_e/(mg/L)**	***R*/(%)**	**γ_e/γ_0**	**q_e/(mg/g)**
25	4	4,57	8,63	0,91	0,043
	5	4,56	8,85	0,91	0,044
	6	4,59	8,19	0,92	0,041
	7	4,59	8,13	0,92	0,041
	8	4,74	5,22	0,95	0,026
	9	4,83	3,33	0,97	0,017
35	4	4,26	14,74	0,85	0,074
	5	4,22	15,61	0,84	0,078
	6	4,27	14,68	0,85	0,073
	7	4,32	13,54	0,86	0,068
	8	4,34	13,22	0,87	0,066
	9	4,39	12,16	0,88	0,061
45	4	3,95	21,06	0,79	0,105
	5	3,87	22,61	0,77	0,113
	6	3,91	21,86	0,78	0,109
	7	3,99	20,28	0,80	0,101
	8	4,08	18,35	0,82	0,092
	9	4,07	18,52	0,81	0,093

Tablica 14 Adsorpcija fluorida iz modelnih otopina na adsorbens **AU-IV** ovisno o temperaturi i pH vrijednosti otopine (γ_0 = 5 mg/L, m_{ad} = 1 g, V_{uz} = 100 ml, t = 120 min, rpm = 120/min)

***T*/(°C)**	**pH**	**γ_e/(mg/L)**	***R*/(%)**	**γ_e/γ_0**	**q_e/(mg/g)**
25	4	4,43	11,37	0,89	0,057
	5	4,30	13,92	0,86	0,070
	6	4,47	10,54	0,89	0,053
	7	4,48	10,30	0,90	0,052
	8	4,51	9,70	0,90	0,049
	9	4,63	7,43	0,93	0,037
35	4	3,98	20,33	0,80	0,102
	5	3,84	23,20	0,77	0,116
	6	3,95	21,04	0,79	0,105
	7	3,80	24,04	0,76	0,120
	8	4,17	16,51	0,83	0,083
	9	4,62	7,61	0,92	0,038
45	4	3,92	21,51	0,78	0,108
	5	3,64	27,13	0,73	0,136
	6	3,85	23,01	0,77	0,115
	7	3,84	23,22	0,77	0,116
	8	4,00	19,98	0,80	0,100
	9	4,12	17,56	0,82	0,088

4.1.4. Utjecaj koncentracije adsorbensa na adsorpciju fluorida

Tablica 15 Adsorpcija fluorida iz modelnih otopina na adsorbens **AU-I** ovisno o temperaturi i masenoj koncentraciji adsorbensa (γ_0 = 5 mg/L, pH = 7, t = 120 min, rpm = 120/min)

T/(°C)	γ_{ad}/(g/L)	γ_e/(mg/L)	R/(%)	γ_e/γ_0	q_e/(mg/g)
25	2	4,92	1,56	0,98	0,039
	4	4,85	3,03	0,97	0,038
	6	4,76	4,85	0,95	0,040
	8	4,74	5,20	0,95	0,032
	10	4,71	5,81	0,94	0,029
	20	4,66	6,76	0,93	0,017
35	2	4,49	10,11	0,90	0,253
	4	4,37	12,64	0,87	0,158
	6	4,33	13,39	0,87	0,112
	8	4,24	15,17	0,85	0,095
	10	4,21	15,73	0,84	0,079
	20	4,05	18,91	0,81	0,047
45	2	4,43	11,37	0,89	0,284
	4	4,42	11,55	0,88	0,144
	6	4,41	11,72	0,88	0,098
	8	4,35	12,90	0,87	0,081
	10	4,24	15,26	0,85	0,076
	20	4,18	16,36	0,84	0,041

Tablica 16 Adsorpcija fluorida iz modelnih otopina na adsorbens **AU-II** ovisno o temperaturi i masenoj koncentraciji adsorbensa (γ_0 = 5 mg/L, pH = 7, t = 120 min, rpm = 120/min)

T/(°C)	γ_{ad}/(g/L)	γ_e/(mg/L)	R/(%)	γ_e/γ_0	q_e/(mg/g)
25	2	4,81	3,81	0,96	0,095
	4	4,68	6,33	0,94	0,079
	6	4,60	7,97	0,92	0,066
	8	4,53	9,36	0,91	0,059
	10	4,40	11,93	0,88	0,060
	20	4,22	15,55	0,84	0,039
35	2	4,59	8,14	0,92	0,203
	4	4,37	12,65	0,87	0,158
	6	4,28	14,41	0,86	0,120
	8	4,25	15,00	0,85	0,094
	10	4,20	16,08	0,84	0,080
	20	4,00	19,90	0,80	0,050
45	2	4,34	13,24	0,87	0,331
	4	4,17	16,53	0,83	0,207
	6	4,06	18,72	0,81	0,156
	8	4,03	19,31	0,81	0,121
	10	3,99	20,15	0,80	0,101
	20	3,81	23,86	0,76	0,060

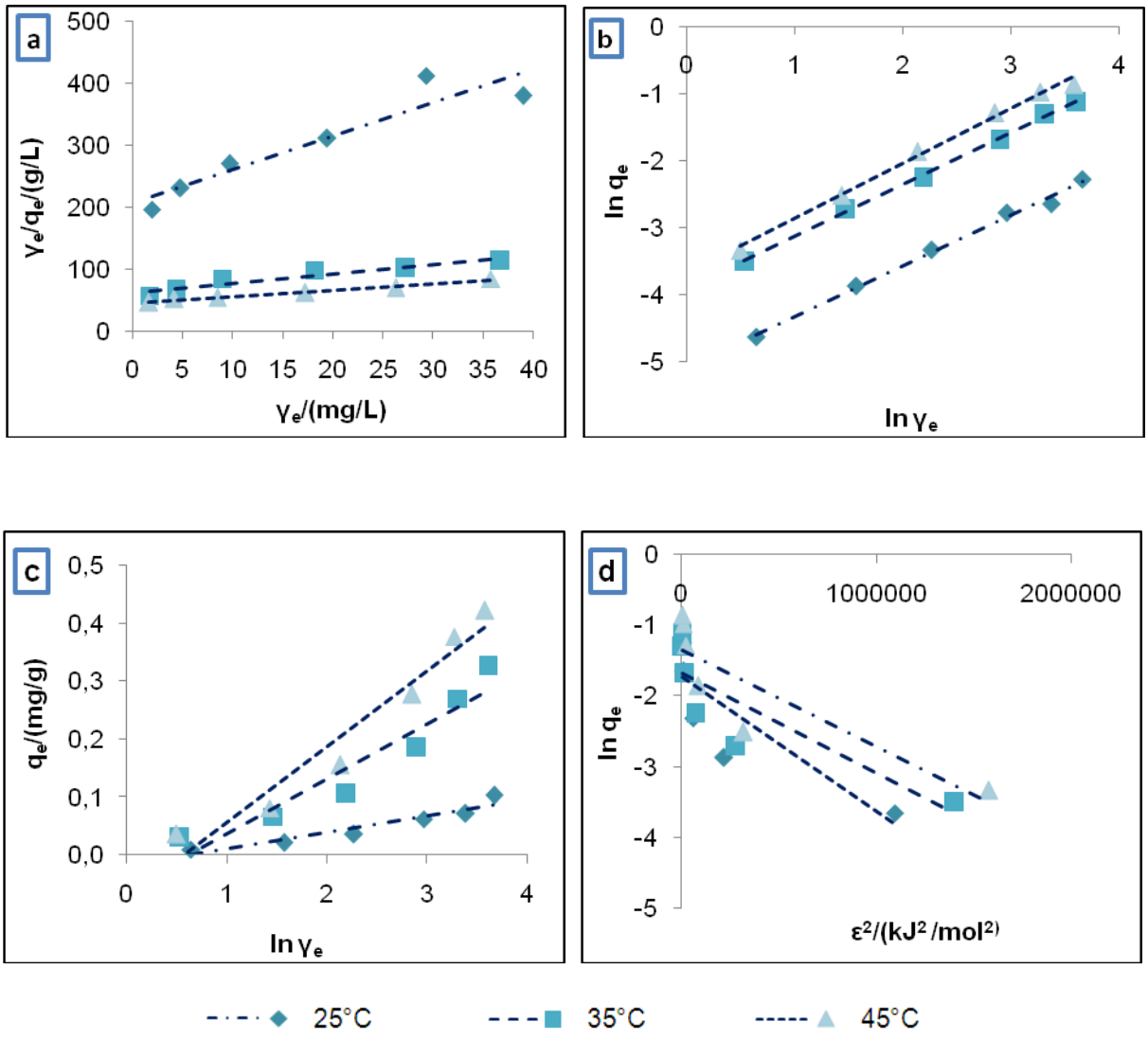
Tablica 17 Adsorpcija fluorida iz modelnih otopina na adsorbens **AU-III** ovisno o temperaturi i masenoj koncentraciji adsorbensa (γ_0 = 5 mg/L, pH = 7, t = 120 min, rpm = 120/min)

T/(°C)	γ_{ad}/(g/L)	γ_e/(mg/L)	R/(%)	γ_e/γ_0	q_e/(mg/g)
25	2	4,81	3,82	0,96	0,095
	4	4,72	5,56	0,94	0,069
	6	4,63	7,47	0,93	0,062
	8	4,55	8,94	0,91	0,056
	10	4,46	10,85	0,89	0,054
	20	4,28	14,41	0,86	0,036
35	2	4,52	9,59	0,90	0,240
	4	4,44	11,15	0,89	0,139
	6	4,38	12,43	0,88	0,104
	8	4,15	17,06	0,83	0,107
	10	4,10	17,94	0,82	0,090
	20	3,82	23,53	0,76	0,059
45	2	4,02	19,53	0,80	0,488
	4	3,94	21,18	0,79	0,265
	6	3,88	22,31	0,78	0,186
	8	3,76	24,83	0,75	0,155
	10	3,69	26,22	0,74	0,131
	20	3,63	27,34	0,73	0,068

Tablica 18 Adsorpcija fluorida iz modelnih otopina na adsorbens **AU-IV** ovisno o temperaturi i masenoj koncentraciji adsorbensa (γ_0 = 5 mg/L, pH = 7, t = 120 min, rpm = 120/min)

T/(°C)	γ_{ad}/(g/L)	γ_e/(mg/L)	R/(%)	γ_e/γ_0	q_e/(mg/g)
25	2	4,89	2,12	0,98	0,053
	4	4,85	3,00	0,97	0,038
	6	4,77	4,59	0,95	0,038
	8	4,60	7,95	0,92	0,050
	10	4,51	9,81	0,90	0,049
	20	4,20	15,99	0,84	0,040
35	2	4,72	5,68	0,94	0,142
	4	4,51	9,88	0,90	0,124
	6	4,23	14,04	0,85	0,129
	8	4,21	15,75	0,84	0,098
	10	4,12	17,51	0,82	0,088
	20	3,79	24,27	0,76	0,061
45	2	4,63	7,47	0,93	0,187
	4	4,39	12,16	0,88	0,152
	6	4,21	15,77	0,84	0,131
	8	4,19	20,02	0,84	0,102
	10	3,84	23,15	0,77	0,116
	20	3,61	27,85	0,72	0,070

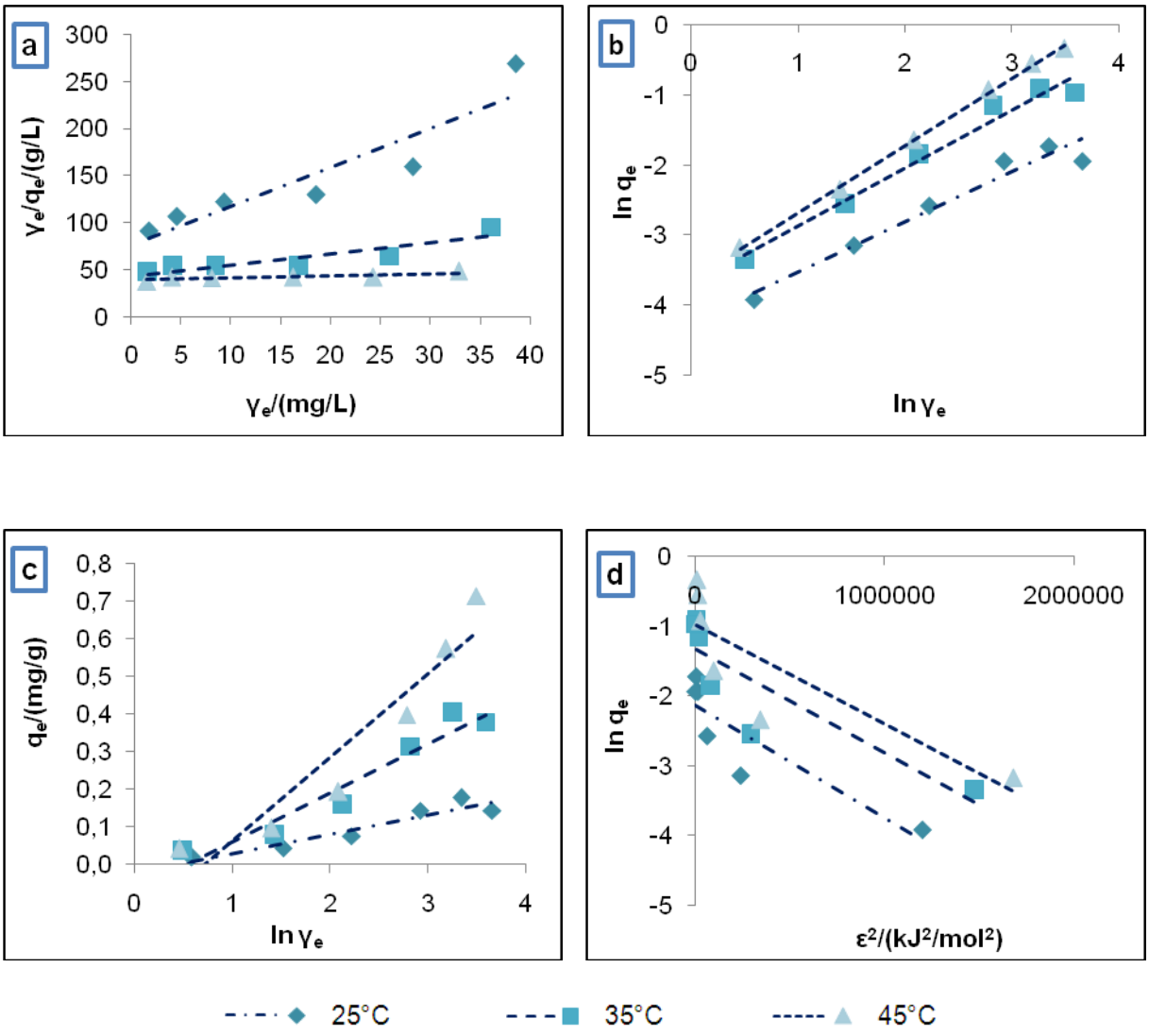
4.1.5. Određivanje mehanizama adsorpcije fluorida adsorpcijskim izotermama



Slika 16 (a) Langmuirove, (b) Freundlichove, (c) Temkinove, (d) Dubinin-Raduchkevicheve izoterme adsorpcije fluorida na adsorbens **AU-I** pri različitim temperaturama (γ_{ad} = 10 g/L, pH = 7, t = 120 min, rpm = 120/min)

Tablica 19 Ravnotežni parametri Langmuirove, Freundlichove, Temkinove i Dubinin-Radushkevicheve izoterme adsorpcije fluorida na adsorbens **AU-I** pri različitim temperaturama

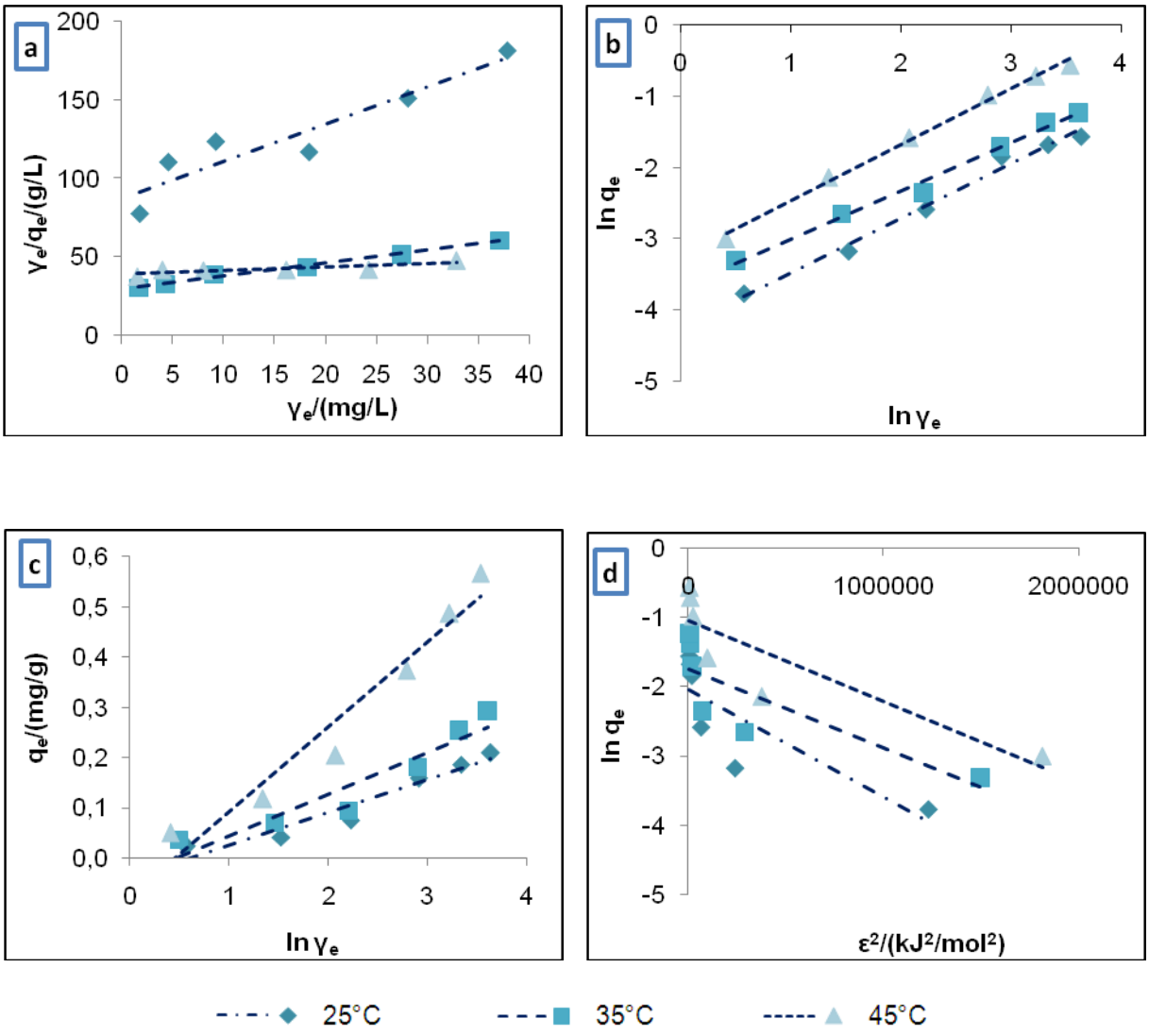
Langmuirova izoterma			
T/(°C)	q_m/ (mg/g)	K_L/(L/mg)	R^2
25	0,184	0,026	0,883
35	0,616	0,028	0,933
45	0,959	0,023	0,979
Freundlichova izoterma			
T/(°C)	n	K_F/(mg/g)(L/mg)$^{1/n}$	R^2
25	1,319	0,006	0,994
35	1,302	0,021	0,991
45	1,217	0,025	0,994
Temkinova izoterma			
T/(°C)	A_T/(L/g)	B_T	R^2
25	0,520	0,029	0,906
35	0,576	0,095	0,929
45	0,560	0,131	0,946
Dubinin-Radushkevicheva izoterma			
T/(°C)	q_m/(mg/g)	K_{DR}/(mol^2/kJ^2)	R^2
25	0,179	$2\cdot10^{-6}$	0,732
35	0,196	$1\cdot10^{-6}$	0,769
45	0,261	$1\cdot10^{-6}$	0,764



Slika 17 (a) Langmuirove, (b) Freundlichove, (c) Temkinove, (d) Dubinin-Raduchkevicheve izoterme adsorpcije fluorida na adsorbens **AU-II** pri različitim temperaturama (γ_{ad} = 10 g/L, pH = 7, t = 120 min, rpm = 120/min)

Tablica 20 Ravnotežni parametri Langmuirove, Freundlichove, Temkinove i Dubinin-Radushkevicheve izoterme adsorpcije fluorida na adsorbens **AU-II** pri različitim temperaturama

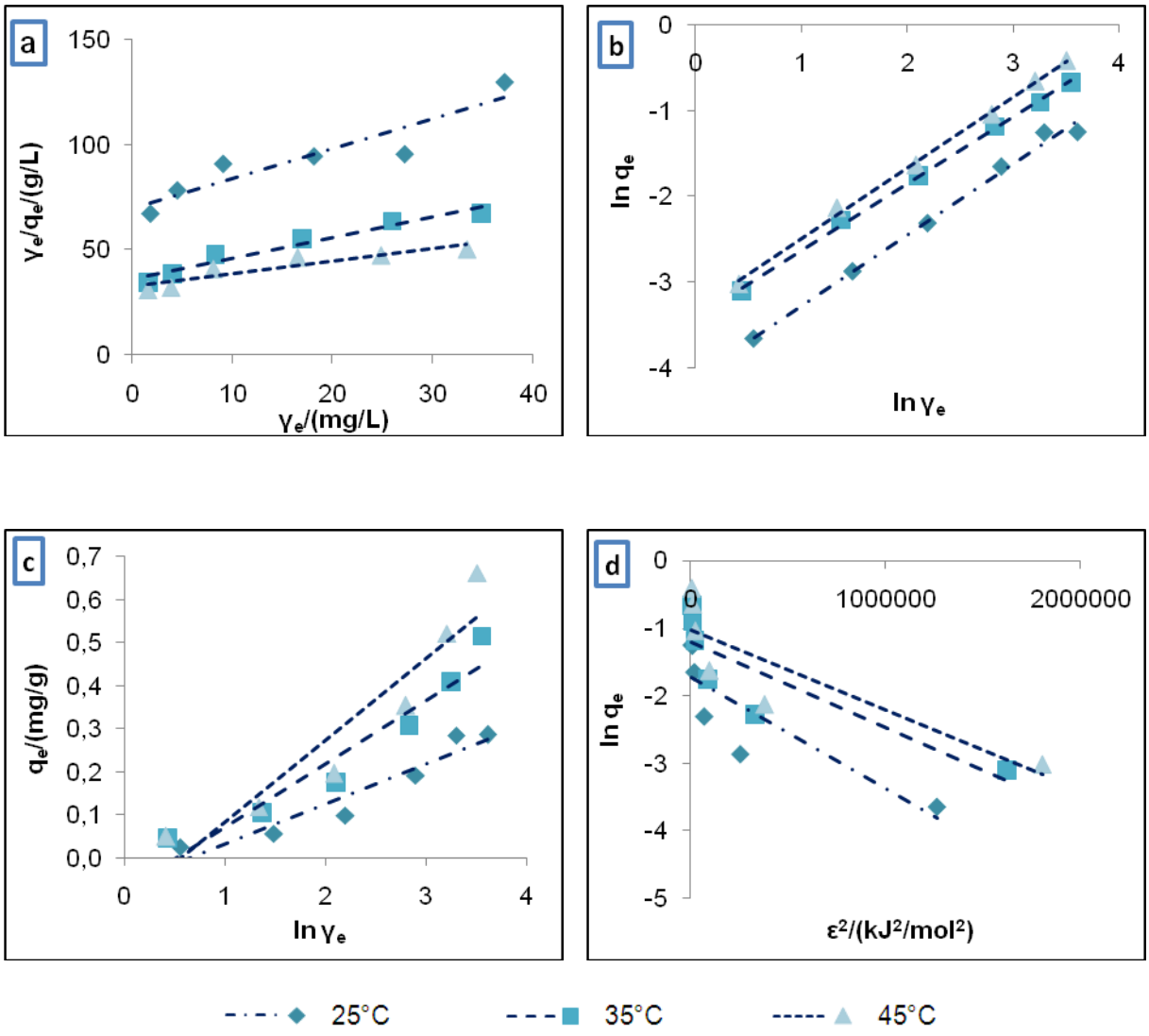
Langmuirova izoterma			
T/(°C)	q_m/ (mg/g)	K_L/(L/mg)	R^2
25	0,242	0,054	0,854
35	0,847	0,028	0,806
45	4,392	0,005	0,709
Freundlichova izoterma			
T/(°C)	n	K_F/(mg/g)(L/mg)$^{1/n}$	R^2
25	1,399	0,014	0,953
35	1,205	0,025	0,975
45	1,078	0,027	0,990
Temkinova izoterma			
T/(°C)	A_T/(L/g)	B_T	R^2
25	0,659	0,052	0,896
35	0,582	0,131	0,931
45	0,482	0,212	0,834
Dubinin-Radushkevicheva izoterma			
T/(°C)	q_m/(mg/g)	K_{DR}/(mol^2/kJ^2)	R^2
25	0,119	$2\cdot10^{-6}$	0,784
35	0,265	$1\cdot10^{-6}$	0,762
45	0,353	$1\cdot10^{-6}$	0,707



Slika 18 (a) Langmuirove, (b) Freundlichove, (c) Temkinove, (d) Dubinin-Raduchkevicheve izoterme adsorpcije fluorida na adsorbens **AU-III** pri različitim temperaturama (γ_{ad} = 10 g/L, pH = 7, t = 120 min, rpm = 120/min)

Tablica 21 Ravnotežni parametri Langmuirove, Freundlichove, Temkinove i Dubinin-Radushkevicheve izoterme adsorpcije fluorida na adsorbens **AU-III** pri različitim temperaturama

Langmuirova izoterma			
T/(°C)	q_m/ (mg/g)	K_L/(L/mg)	R^2
25	0,424	0,027	0,879
35	0,492	0,036	0,844
45	1,122	0,030	0,992
Freundlichova izoterma			
T/(°C)	n	K_F/(mg/g)(L/mg)$^{1/n}$	R^2
25	1,305	0,014	0,987
35	1,482	0,025	0,989
45	1,273	0,038	0,994
Temkinova izoterma			
T/(°C)	A_T/(L/g)	B_T	R^2
25	0,548	0,065	0,931
35	0,634	0,082	0,900
45	0,633	0,169	0,945
Dubinin-Radushkevicheva izoterma			
T/(°C)	q_m/(mg/g)	K_{DR}/(mol^2/kJ^2)	R^2
25	0,131	$2\cdot10^{-6}$	0,694
35	0,176	$1\cdot10^{-6}$	0,678
45	0,350	$1\cdot10^{-6}$	0,776

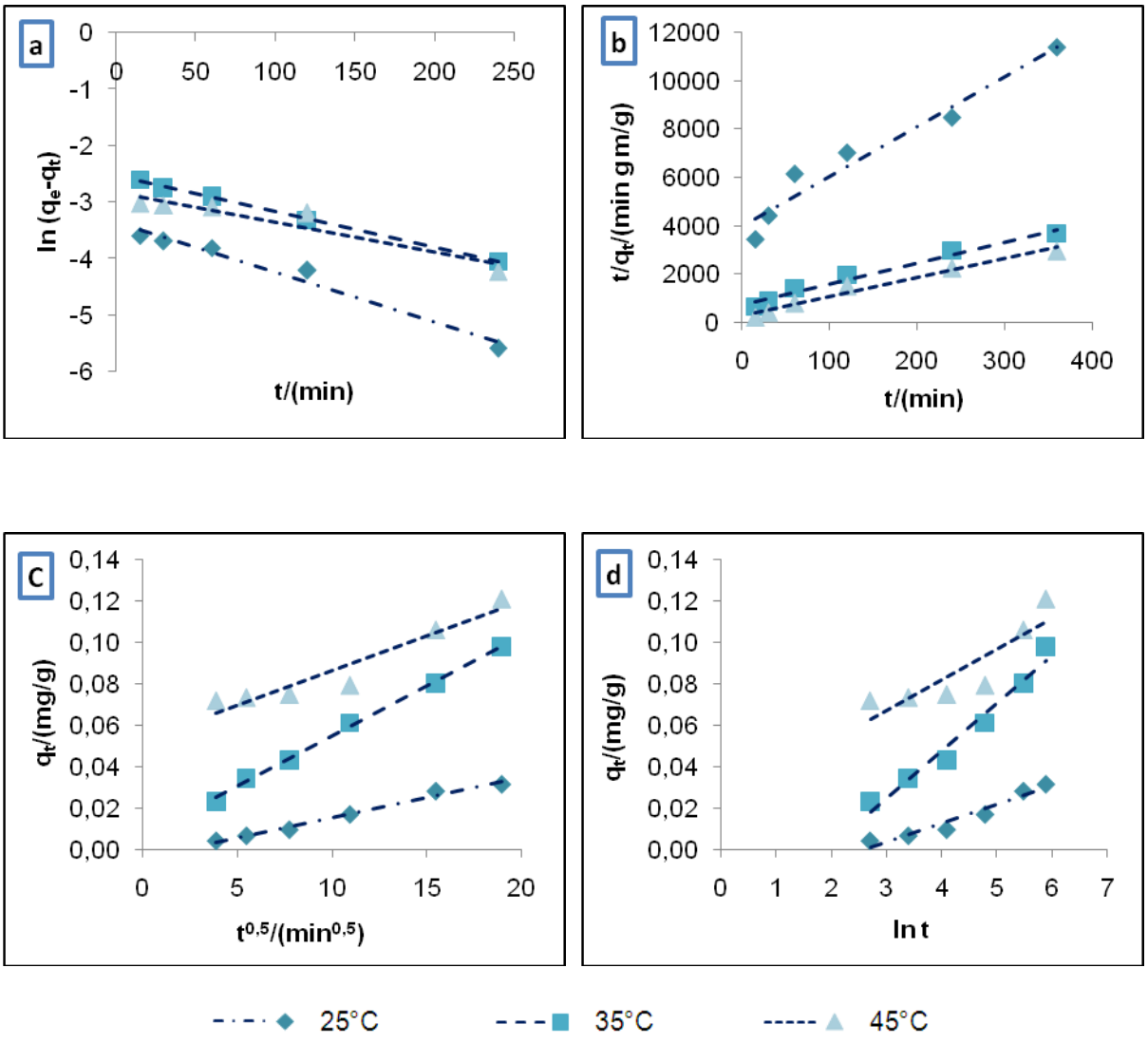


Slika 19 (a) Langmuirove, (b) Freundlichove, (c) Temkinove, (d) Dubinin-Raduchkevicheve izoterme adsorpcije fluorida na adsorbens **AU-IV** pri različitim temperaturama (γ_{ad} = 10 g/L, pH = 7, t = 120 min, rpm = 120/min)

Tablica 22 Ravnotežni parametri Langmuirove, Freundlichove, Temkinove i Dubinin-Radushkevicheve izoterme adsorpcije fluorida na adsorbens **AU-IV** pri različitim temperaturama

Langmuirova izoterma			
T/(°C)	q_m/ (mg/g)	K_L/(L/mg)	R^2
25	0,706	0,020	0,858
35	1,010	0,027	0,952
45	1,632	0,018	0,857
Freundlichova izoterma			
T/(°C)	n	K_F/(mg/g)(L/mg)$^{1/n}$	R^2
25	1,210	0,017	0,992
35	1,280	0,033	0,998
45	1,209	0,036	0,998
Temkinova izoterma			
T/(°C)	A_T/(L/g)	B_T	R^2
25	0,518	0,012	0,915
35	0,600	0,019	0,919
45	0,568	0,024	0,891
Dubinin-Radushkevicheva izoterma			
T/(°C)	q_m/(mg/g)	K_{DR}/(mol^2/kJ^2)	R^2
25	0,179	$2\cdot10^{-6}$	0,731
35	0,298	$1\cdot10^{-6}$	0,755
45	0,362	$1\cdot10^{-6}$	0,746

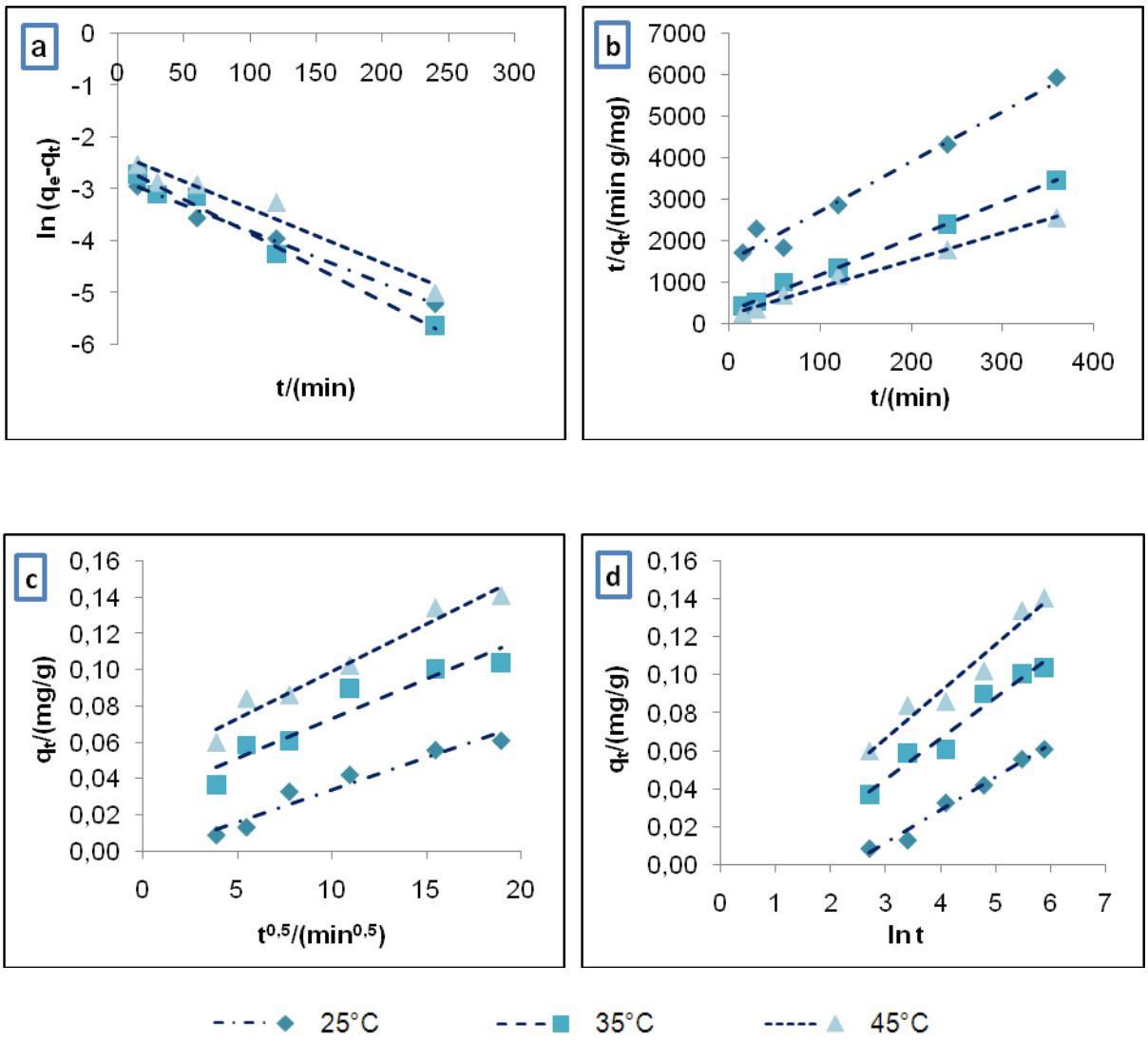
4.1.6. Određivanje mehanizama adsorpcije fluorida kinetičkim modelima



Slika 20 Kinetički modeli (a) pseudo-prvog reda, (b) pseudo-drugog reda, (c) međučestične difuzije i (d) Elovichev adsorpcije fluorida na adsorbens **AU-I** pri različitim temperaturama (γ_0 = 5 mg/L, γ_{ad} = 10 g/L, pH = 7, rpm = 120/min)

Tablica 23 Kinetički parametri adsorpcije fluorida na adsorbens **AU-I** pri različitim temperaturama

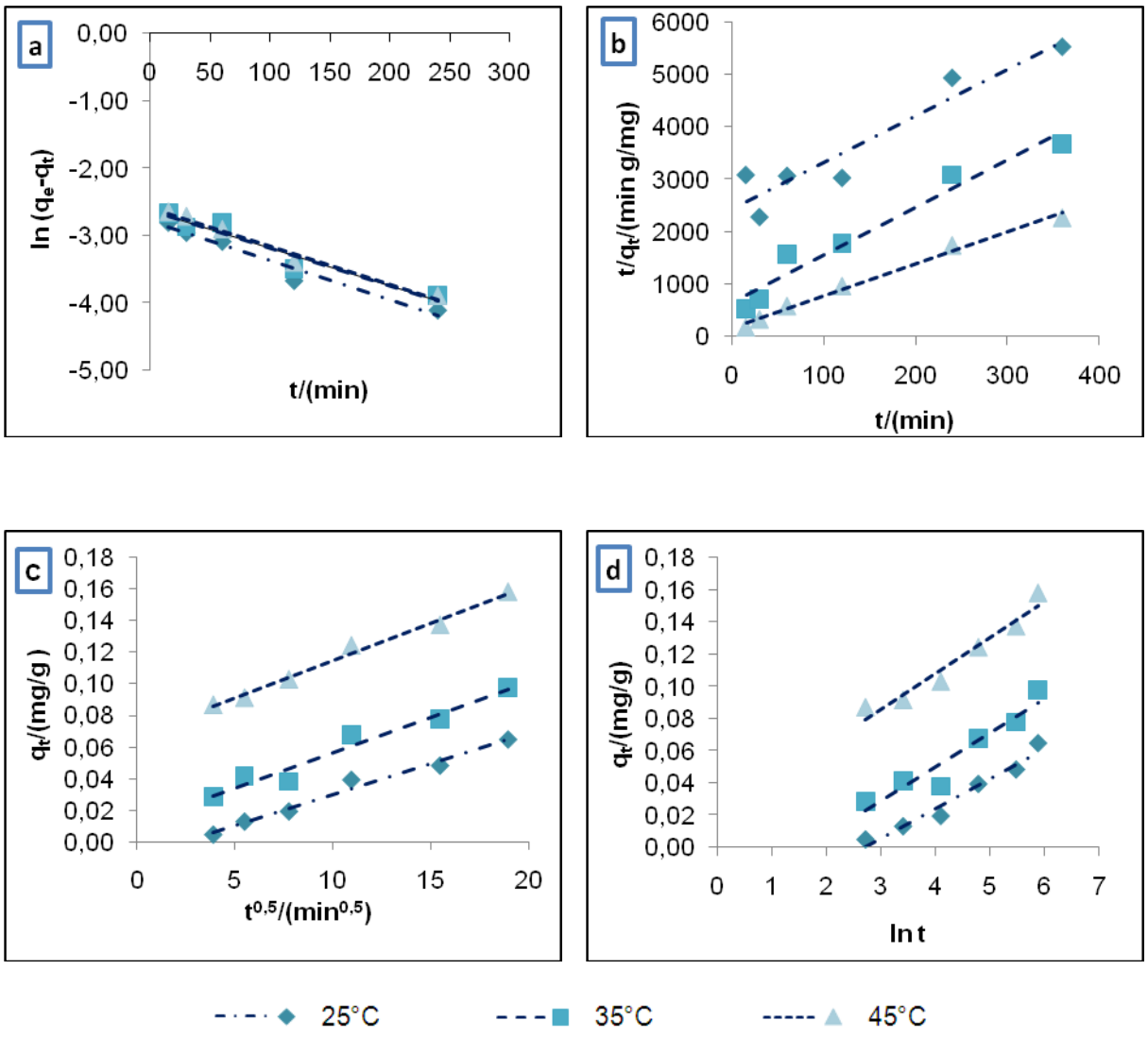
Model pseudo-prvog reda			
T/(°C)	q_{m1}/ (mg/g)	k_1/(g/mg min)	R^2
25	0,035	0,009	0,972
35	0,079	0,006	0,996
45	0,102	0,005	0,892
Model pseudo-drugog reda			
T/(°C)	q_{m2}/ (mg/g)	k_2/(g/mg min)	R^2
25	0,049	0,104	0,948
35	0,115	0,106	0,976
45	0,127	0,231	0,974
Model međučestične difuzije			
T/(°C)	k_i/(mg/g min$^{1/2}$)	C	R^2
25	0,002	0,003	0,987
35	0,003	0,006	0,997
45	0,005	0,053	0,914
Elovichev model			
T/(°C)	α/(mg/g min)	β/(g/mg)	R^2
25	0,576	111,110	0,936
35	0,602	67,568	0,965
45	0,692	43,478	0,772



Slika 21 Kinetički modeli (a) pseudo-prvog reda, (b) pseudo-drugog reda, (c) međučestične difuzije i (d) Elovichev adsorpcije fluorida na adsorbens **AU-II** pri različitim temperaturama (γ_0 = 5 mg/L, γ_{ad} = 10 g/L, pH = 7, rpm = 120/min)

Tablica 24 Kinetički parametri adsorpcije fluorida na adsorbens **AU-II** pri različitim temperaturama

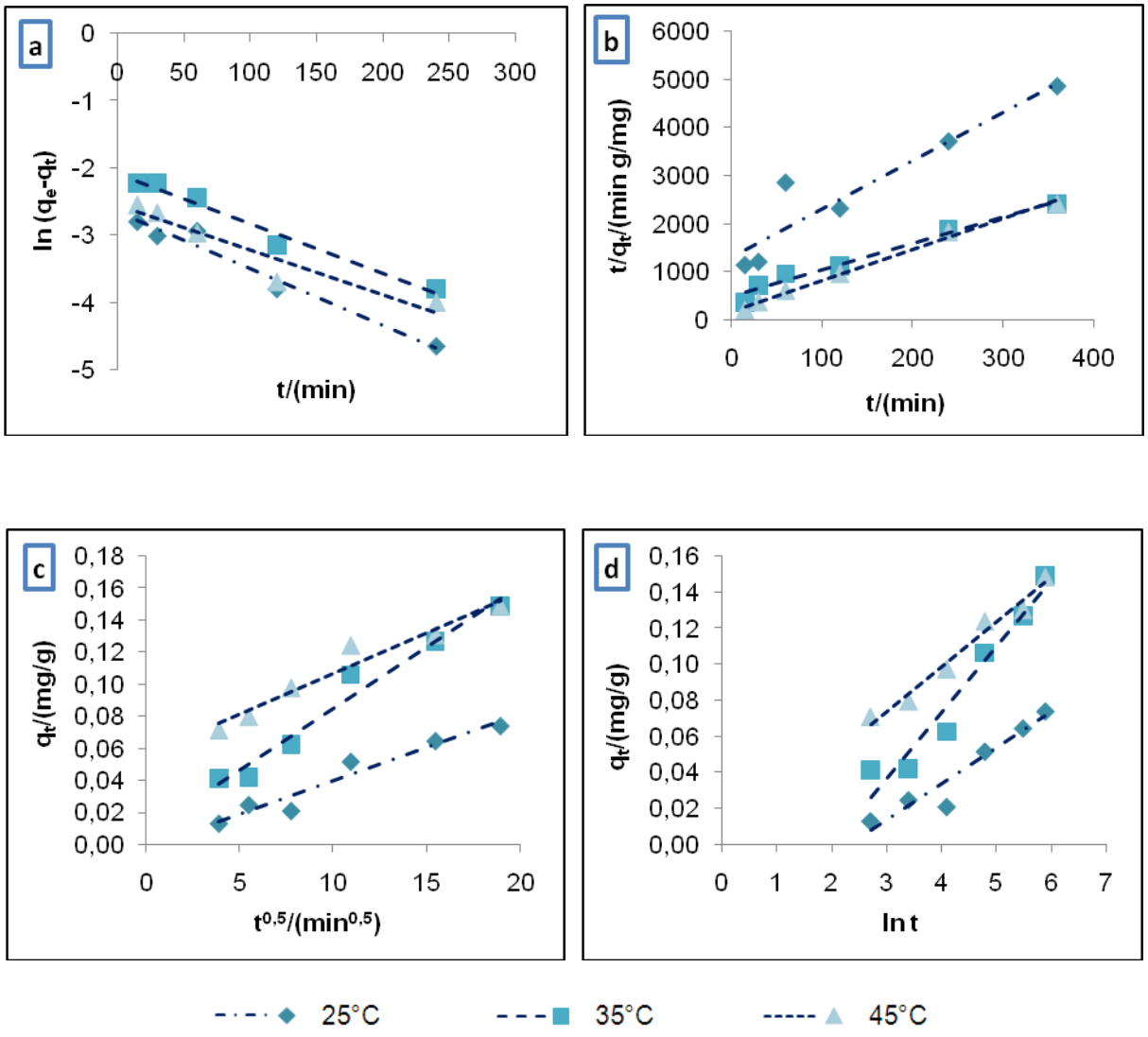
Model pseudo-prvog reda			
T/(°C)	q_{m1}/ (mg/g)	k_1/(g/mg min)	R^2
25	0,059	0,010	0,991
35	0,078	0,011	0,986
45	0,097	0,011	0,951
Model pseudo-drugog reda			
T/(°C)	q_{m2}/ (mg/g)	k_2/(g/mg min)	R^2
25	0,084	0,095	0,974
35	0,115	0,181	0,996
45	0,153	0,243	0,989
Model međučestične difuzije			
T/(°C)	k_i/(mg/g min$^{1/2}$)	C	R^2
25	0,003	0,002	0,943
35	0,004	0,003	0,899
45	0,005	0,005	0,959
Elovichev model			
T/(°C)	α/(mg/g min)	β/(g/mg)	R^2
25	0,559	57,471	0,982
35	0,609	46,296	0,960
45	0,808	40,000	0,952



Slika 22 Kinetički modeli (a) pseudo-prvog reda, (b) pseudo-drugog reda, (c) međučestične difuzije i (d) Elovichev adsorpcije fluorida na adsorbens **AU-III** pri različitim temperaturama (γ_0 = 5 mg/L, γ_{ad} = 10 g/L, pH = 7, rpm = 120/min)

Tablica 25 Kinetički parametri adsorpcije fluorida na adsorbens **AU-III** pri različitim temperaturama

Model pseudo-prvog reda			
T/(°C)	q_{m1}/ (mg/g)	k_1/(g/mg min)	R^2
25	0,062	0,006	0,961
35	0,072	0,006	0,934
45	0,076	0,006	0,979
Model pseudo-drugog reda			
T/(°C)	q_{m2}/ (mg/g)	k_2/(g/mg min)	R^2
25	0,104	0,032	0,908
35	0,113	0,126	0,953
45	0,164	0,217	0,990
Model međučestične difuzije			
T/(°C)	k_i/(mg/g min$^{1/2}$)	C	R^2
25	0,003	0,009	0,982
35	0,004	0,012	0,957
45	0,005	0,068	0,991
Elovichev model			
T/(°C)	α/(mg/g min)	β/(g/mg)	R^2
25	0,511	54,054	0,960
35	0,661	47,847	0,911
45	0,797	44,842	0,949



Slika 23 Kinetički modeli (a) pseudo-prvog reda, (b) pseudo-drugog reda, (c) međučestične difuzije i (d) Elovichev adsorpcije fluorida na adsorbens **AU-IV** pri različitim temperaturama (γ_0 = 5 mg/L, γ_{ad} = 10 g/L, pH = 7, rpm = 120/min)

Tablica 26 Kinetički parametri adsorpcije fluorida na adsorbens **AU-IV** pri različitim temperaturama

Model pseudo-prvog reda			
T/(°C)	q_{m1}/ (mg/g)	k_1/(g/mg min)	R^2
25	0,070	0,008	0,968
35	0,077	0,007	0,973
45	0,125	0,006	0,903
Model pseudo-drugog reda			
T/(°C)	q_{m2}/ (mg/g)	k_2/(g/mg min)	R^2
25	0,099	0,064	0,886
35	0,156	0,077	0,975
45	0,180	0,211	0,993
Model međučestične difuzije			
T/(°C)	k_i/(mg/g min$^{1/2}$)	C	R^2
25	0,004	0,002	0,943
35	0,005	0,007	0,969
45	0,007	0,056	0,951
Elovichev model			
T/(°C)	α/(mg/g min)	β/(g/mg)	R^2
25	0,557	50,505	0,918
35	0,549	40,323	0,945
45	0,996	27,397	0,975

4.2. ADSORPCIJA FLUORIDA NA AKTIVNE UGLJENE OKSIDIRANE NITRATNOM KISELINOM (HNO_3)

4.2.1. Utjecaj početne masene koncentracije fluorida na adsorpciju

Tablica 27 Adsorpcija fluorida iz modelnih otopina na adsorbens **AU-I-HNO_3** ovisno o temperaturi i početnoj masenoj koncentraciji fluorida (m_{ad} = 1 g, V_{uz} = 100 ml, pH = 7, t = 120 min, rpm = 120/min)

T/(°C)	γ_o/(mg/L)	γ_e/(mg/L)	R/(%)	γ_e/γ_0	q_e/(mg/g)
25	2	1,62	19,19	0,81	0,038
	5	4,41	13,76	0,88	0,059
	10	8,87	11,30	0,89	0,113
	20	18,41	7,95	0,92	0,159
	30	27,59	8,03	0,92	0,241
	40	37,35	6,63	0,93	0,265
35	2	1,61	19,54	0,80	0,039
	5	4,07	18,58	0,81	0,093
	10	8,62	13,82	0,86	0,138
	20	17,50	12,50	0,88	0,250
	30	26,75	10,85	0,89	0,325
	40	36,19	9,53	0,90	0,381
45	2	1,58	21,07	0,79	0,042
	5	4,01	19,86	0,80	0,099
	10	8,44	15,64	0,84	0,156
	20	16,96	15,20	0,85	0,304
	30	26,29	12,37	0,88	0,371
	40	35,20	12,00	0,88	0,480

Tablica 28 Adsorpcija fluorida iz modelnih otopina na adsorbens **AU-II-HNO$_3$** ovisno o temperaturi i početnoj masenoj koncentraciji fluorida (m_{ad} = 1 g, V_{uz} = 100 ml, pH = 7, t = 120 min, rpm = 120/min)

T/(°C)	γ_o/(mg/L)	γ_e/(mg/L)	R/(%)	γ_e/γ_0	q_e/(mg/g)
25	2	1,61	19,44	0,81	0,039
	5	4,10	18,04	0,82	0,090
	10	8,28	17,24	0,83	0,172
	20	17,16	14,22	0,86	0,284
	30	26,46	11,79	0,88	0,354
	40	34,98	12,56	0,87	0,502
35	2	1,52	24,24	0,76	0,048
	5	3,85	23,10	0,77	0,115
	10	7,80	22,00	0,78	0,220
	20	15,95	20,26	0,80	0,405
	30	24,83	17,22	0,83	0,517
	40	34,69	13,28	0,87	0,531
45	2	1,51	24,49	0,76	0,049
	5	3,80	23,95	0,76	0,120
	10	7,81	21,90	0,78	0,219
	20	15,79	21,03	0,79	0,421
	30	24,20	19,34	0,81	0,580
	40	32,48	18,80	0,81	0,752

Tablica 29 Adsorpcija fluorida iz modelnih otopina na adsorbens **AU-III-HNO$_3$** ovisno o temperaturi i početnoj masenoj koncentraciji fluorida (m_{ad} = 1 g, V_{uz} = 100 ml, pH = 7, t = 120 min, rpm = 120/min)

T/(°C)	γ_o/(mg/L)	γ_e/(mg/L)	R/(%)	γ_e/γ_0	q_e/(mg/g)
25	2	1,55	22,47	0,78	0,045
	5	3,99	20,25	0,80	0,101
	10	8,05	19,54	0,80	0,195
	20	16,41	17,95	0,82	0,359
	30	25,03	16,56	0,83	0,497
	40	33,61	15,97	0,84	0,639
35	2	1,52	23,86	0,76	0,048
	5	3,83	23,32	0,77	0,117
	10	7,80	22,01	0,78	0,220
	20	16,37	18,14	0,82	0,363
	30	24,86	17,12	0,83	0,514
	40	33,42	16,46	0,84	0,658
45	2	1,46	27,02	0,73	0,054
	5	3,68	26,33	0,74	0,132
	10	7,48	25,20	0,75	0,252
	20	15,23	23,85	0,76	0,477
	30	23,25	22,52	0,77	0,675
	40	32,73	18,17	0,82	0,727

Tablica 30 Adsorpcija fluorida iz modelnih otopina na adsorbens **AU-IV-HNO$_3$** ovisno o temperaturi i početnoj masenoj koncentraciji fluorida (m_{ad} = 1 g, V_{uz} = 100 ml, pH = 7, t = 120 min, rpm = 120/min)

T/(°C)	γ_o/(mg/L)	γ_e/(mg/L)	R/(%)	γ_e/γ_0	q_e/(mg/g)
25	2	1,68	15,91	0,84	0,032
	5	4,37	12,55	0,87	0,063
	10	8,84	11,60	0,88	0,116
	20	17,74	11,28	0,89	0,226
	30	26,41	11,97	0,88	0,359
	40	35,82	10,44	0,90	0,418
35	2	1,51	24,49	0,76	0,049
	5	3,96	20,72	0,79	0,104
	10	8,30	17,00	0,83	0,170
	20	16,72	16,41	0,84	0,328
	30	25,03	16,56	0,83	0,497
	40	34,84	12,91	0,87	0,516
45	2	1,44	28,03	0,72	0,056
	5	3,82	23,57	0,76	0,118
	10	7,95	20,55	0,79	0,206
	20	16,15	19,23	0,81	0,385
	30	24,04	19,87	0,80	0,596
	40	32,23	19,42	0,81	0,777

4.2.2. Utjecaj vremena na adsorpciju fluorida

Tablica 31 Adsorpcija fluorida iz modelnih otopina na adsorbens **AU-I-HNO$_3$** ovisno o temperaturi i vremenu adsorpcije (γ_0 = 5 mg/L, m_{ad} = 1 g, V_{uz} = 100 ml, pH = 7, rpm = 120/min)

***T*/(°C)**	***t*/(min)**	**γ_e/(mg/L)**	***R*/(%)**	**γ_e/γ_0**	**q_e/(mg/g)**
25	15	4,63	7,37	0,93	0,037
	30	4,45	10,95	0,89	0,055
	60	4,41	11,84	0,88	0,059
	120	4,39	12,24	0,88	0,061
	240	4,11	17,84	0,82	0,089
	360	3,98	20,31	0,80	0,102
35	15	4,42	11,55	0,88	0,058
	30	4,32	13,55	0,86	0,068
	60	4,26	14,71	0,85	0,074
	120	4,18	16,46	0,84	0,082
	240	3,73	25,46	0,75	0,127
	360	3,65	26,95	0,73	0,135
45	15	4,39	12,14	0,88	0,061
	30	4,16	16,84	0,83	0,084
	60	4,11	17,76	0,82	0,089
	120	4,06	18,80	0,81	0,094
	240	3,90	21,98	0,78	0,110
	360	3,79	24,26	0,76	0,121

Tablica 32 Adsorpcija fluorida iz modelnih otopina na adsorbens **AU-II-HNO$_3$** ovisno o temperaturi i vremenu adsorpcije (γ_0 = 5 mg/L, m_{ad} = 1 g, V_{uz} = 100 ml, pH = 7, rpm = 120/min)

***T*/(°C)**	***t*/(min)**	**γ_e/(mg/L)**	***R*/(%)**	**γ_e/γ_0**	**q_e/(mg/g)**
25	15	4,63	7,37	0,93	0,037
	30	4,55	9,05	0,91	0,045
	60	4,28	14,49	0,86	0,072
	120	4,12	17,65	0,82	0,088
	240	4,03	19,48	0,81	0,097
	360	3,76	24,74	0,75	0,124
35	15	4,56	8,79	0,91	0,044
	30	4,39	12,12	0,88	0,061
	60	4,30	14,04	0,86	0,070
	120	3,95	20,96	0,79	0,105
	240	3,82	23,52	0,76	0,118
	360	3,78	24,32	0,76	0,122
45	15	4,47	10,56	0,89	0,053
	30	4,38	12,31	0,88	0,062
	60	4,11	17,76	0,82	0,089
	120	3,90	22,09	0,78	0,110
	240	3,66	26,83	0,73	0,134
	360	3,64	27,23	0,73	0,136

Tablica 33 Adsorpcija fluorida iz modelnih otopina na adsorbens **AU-III-HNO$_3$** ovisno o temperaturi i vremenu adsorpcije (γ_0 = 5 mg/L, m_{ad} = 1 g, V_{uz} = 100 ml, pH = 7, rpm = 120/min)

***T*/(°C)**	***t*/(min)**	**γ_e/(mg/L)**	***R*/(%)**	**γ_e/γ_0**	**q_e/(mg/g)**
25	15	4,39	12,11	0,88	0,061
	30	4,26	14,84	0,85	0,074
	60	4,14	17,25	0,83	0,086
	120	4,04	19,29	0,81	0,096
	240	3,81	23,71	0,76	0,119
	360	3,75	25,05	0,75	0,125
35	15	4,22	15,65	0,84	0,078
	30	4,08	18,38	0,82	0,092
	60	3,92	21,53	0,78	0,108
	120	3,76	24,85	0,75	0,124
	240	3,68	26,48	0,74	0,132
	360	3,54	29,16	0,71	0,146
45	15	4,12	17,55	0,82	0,088
	30	3,90	21,94	0,78	0,110
	60	3,86	22,76	0,77	0,114
	120	3,68	26,45	0,74	0,132
	240	3,54	29,21	0,71	0,146
	360	3,48	30,50	0,70	0,152

Tablica 34 Adsorpcija fluorida iz modelnih otopina na adsorbens **AU-IV-HNO$_3$** ovisno o temperaturi i vremenu adsorpcije (γ_0 = 5 mg/L, m_{ad} = 1 g, V_{uz} = 100 ml, pH = 7, rpm = 120/min)

***T*/(°C)**	***t*/(min)**	**γ_e/(mg/L)**	***R*/(%)**	**γ_e/γ_0**	**q_e/(mg/g)**
25	15	4,57	8,53	0,91	0,043
	30	4,52	9,58	0,90	0,048
	60	4,49	10,20	0,90	0,051
	120	4,36	12,86	0,87	0,064
	240	4,02	19,69	0,80	0,098
	360	3,89	22,27	0,78	0,111
35	15	4,44	11,30	0,89	0,056
	30	4,32	13,56	0,86	0,068
	60	4,11	17,88	0,82	0,089
	120	3,87	22,69	0,77	0,113
	240	3,78	24,36	0,76	0,122
	360	3,52	29,57	0,70	0,148
45	15	4,37	12,65	0,87	0,063
	30	4,11	17,76	0,82	0,089
	60	4,02	19,59	0,80	0,098
	120	3,78	24,32	0,76	0,122
	240	3,68	26,34	0,74	0,132
	360	3,42	31,68	0,68	0,158

4.2.3. Utjecaj pH vrijednosti modelne otopine na adsorpciju fluorida

Tablica 35 Adsorpcija fluorida iz modelnih otopina na adsorbens **AU-I-HNO$_3$** ovisno o temperaturi i pH vrijednosti otopine (γ_0 = 5 mg/L, m_{ad} = 1 g, V_{uz} = 100 ml, t = 120 min, rpm = 120/min)

T/(°C)	pH	γ_e/(mg/L)	R/(%)	γ_e/γ_0	q_e/(mg/g)
25	4	4,39	12,22	0,88	0,061
	5	4,33	13,39	0,87	0,067
	6	4,35	13,03	0,87	0,065
	7	4,37	12,60	0,87	0,063
	8	4,42	11,63	0,88	0,058
	9	4,41	11,81	0,88	0,059
35	4	4,33	13,33	0,87	0,067
	5	4,23	15,35	0,85	0,077
	6	4,17	16,60	0,83	0,083
	7	4,18	16,43	0,84	0,082
	8	4,27	14,51	0,85	0,073
	9	4,35	13,10	0,87	0,065
45	4	4,21	15,84	0,84	0,079
	5	4,02	19,59	0,80	0,098
	6	3,95	20,93	0,79	0,105
	7	4,09	18,11	0,82	0,091
	8	4,22	15,60	0,84	0,078
	9	4,24	15,22	0,85	0,076

Tablica 36 Adsorpcija fluorida iz modelnih otopina na adsorbens **AU-II-HNO$_3$** ovisno o temperaturi i pH vrijednosti otopine (γ_0 = 5 mg/L, m_{ad} = 1 g, V_{uz} = 100 ml, t = 120 min, rpm = 120/min)

T/(°C)	pH	γ_e/(mg/L)	R/(%)	γ_e/γ_0	q_e/(mg/g)
25	4	4,38	12,40	0,88	0,062
	5	4,24	15,25	0,85	0,076
	6	4,18	16,36	0,84	0,082
	7	4,25	14,98	0,85	0,075
	8	4,40	11,92	0,88	0,060
	9	4,46	10,78	0,89	0,054
35	4	4,23	15,37	0,85	0,077
	5	4,15	17,08	0,83	0,085
	6	3,90	21,94	0,78	0,110
	7	3,91	21,85	0,78	0,109
	8	4,10	18,02	0,82	0,090
	9	4,16	16,86	0,83	0,084
45	4	4,11	17,90	0,82	0,089
	5	4,01	19,88	0,80	0,099
	6	3,83	23,49	0,77	0,117
	7	3,87	22,52	0,77	0,113
	8	4,09	18,22	0,82	0,091
	9	4,09	18,21	0,82	0,091

Tablica 37 Adsorpcija fluorida iz modelnih otopina na adsorbens **AU-III-HNO$_3$** ovisno o temperaturi i pH vrijednosti otopine (γ_0 = 5 mg/L, m_{ad} = 1 g, V_{uz} = 100 ml, t = 120 min, rpm = 120/min)

T/(°C)	pH	γ_e/(mg/L)	R/(%)	γ_e/γ_0	q_e/(mg/g)
25	4	4,22	15,63	0,84	0,078
	5	4,13	17,42	0,83	0,087
	6	4,05	18,94	0,81	0,095
	7	4,09	18,29	0,82	0,091
	8	4,39	12,13	0,88	0,061
	9	4,48	10,42	0,90	0,052
35	4	4,11	17,84	0,82	0,089
	5	4,03	19,49	0,81	0,097
	6	3,75	24,95	0,75	0,125
	7	3,88	22,42	0,78	0,112
	8	4,05	18,99	0,81	0,095
	9	4,10	18,06	0,82	0,090
45	4	3,92	21,64	0,78	0,108
	5	3,73	25,49	0,75	0,127
	6	3,66	26,78	0,73	0,134
	7	3,74	25,21	0,75	0,126
	8	3,79	24,16	0,76	0,121
	9	3,83	23,31	0,77	0,117

Tablica 38 Adsorpcija fluorida iz modelnih otopina na adsorbens **AU-IV-HNO$_3$** ovisno o temperaturi i pH vrijednosti otopine (γ_0 = 5 mg/L, m_{ad} = 1 g, V_{uz} = 100 ml, t = 120 min, rpm = 120/min)

T/(°C)	pH	γ_e/(mg/L)	R/(%)	γ_e/γ_0	q_e/(mg/g)
25	4	4,49	10,12	0,90	0,051
	5	4,40	11,91	0,88	0,060
	6	4,34	13,24	0,87	0,066
	7	4,34	13,22	0,87	0,066
	8	4,35	12,92	0,87	0,065
	9	4,38	12,50	0,88	0,063
35	4	4,33	13,43	0,87	0,067
	5	4,25	14,96	0,85	0,075
	6	4,07	18,53	0,81	0,093
	7	4,07	18,60	0,81	0,093
	8	4,15	17,10	0,83	0,085
	9	4,20	16,07	0,84	0,080
45	4	3,98	20,44	0,80	0,102
	5	3,97	20,57	0,79	0,103
	6	3,82	23,63	0,76	0,118
	7	3,87	22,52	0,77	0,113
	8	3,91	21,87	0,78	0,109
	9	3,95	20,93	0,79	0,105

4.2.4. Utjecaj masene koncentracije adsorbensa na adsorpciju fluorida

Tablica 39 Adsorpcija fluorida iz modelnih otopina na adsorbens **AU-I-HNO$_3$** ovisno o temperaturi i masenoj koncentraciji adsorbensa (γ_0 = 5 mg/L, pH = 7, t = 120 min, rpm = 120/min)

T/(°C)	γ_{ad}/(g/L)	γ_e/(mg/L)	R/(%)	γ_e/γ_0	q_e/(mg/g)
25	2	4,81	3,76	0,96	0,094
	4	4,60	7,93	0,92	0,099
	6	4,48	10,37	0,90	0,086
	8	4,48	10,47	0,90	0,065
	10	4,37	12,60	0,87	0,063
	20	3,86	22,76	0,77	0,057
35	2	4,52	9,55	0,90	0,239
	4	4,32	13,55	0,86	0,169
	6	4,23	15,36	0,85	0,128
	8	4,14	17,18	0,83	0,107
	10	4,00	20,09	0,80	0,100
	20	3,78	24,36	0,76	0,061
45	2	4,49	10,28	0,90	0,257
	4	4,19	16,17	0,84	0,202
	6	4,08	18,32	0,82	0,153
	8	3,99	20,28	0,80	0,127
	10	3,97	20,65	0,79	0,103
	20	3,57	28,60	0,71	0,071

Tablica 40 Adsorpcija fluorida iz modelnih otopina na adsorbens **AU-II-HNO$_3$** ovisno o temperaturi i masenoj koncentraciji adsorbensa (γ_0 = 5 mg/L, pH = 7, t = 120 min, rpm = 120/min)

T/(°C)	γ_{ad}/(g/L)	γ_e/(mg/L)	R/(%)	γ_e/γ_0	q_e/(mg/g)
25	2	4,69	6,19	0,94	0,155
	4	4,55	8,93	0,91	0,112
	6	4,43	11,38	0,89	0,095
	8	4,33	13,48	0,87	0,084
	10	4,19	16,12	0,84	0,081
	20	3,91	21,86	0,78	0,055
35	2	4,49	10,11	0,90	0,253
	4	4,14	17,12	0,83	0,214
	6	4,09	18,12	0,82	0,151
	8	4,08	18,40	0,82	0,115
	10	3,88	22,40	0,78	0,112
	20	3,59	28,14	0,72	0,070
45	2	4,31	13,83	0,86	0,346
	4	4,12	17,57	0,82	0,220
	6	4,00	19,91	0,80	0,166
	8	3,99	20,19	0,80	0,126
	10	3,70	26,07	0,74	0,130
	20	3,49	30,28	0,70	0,076

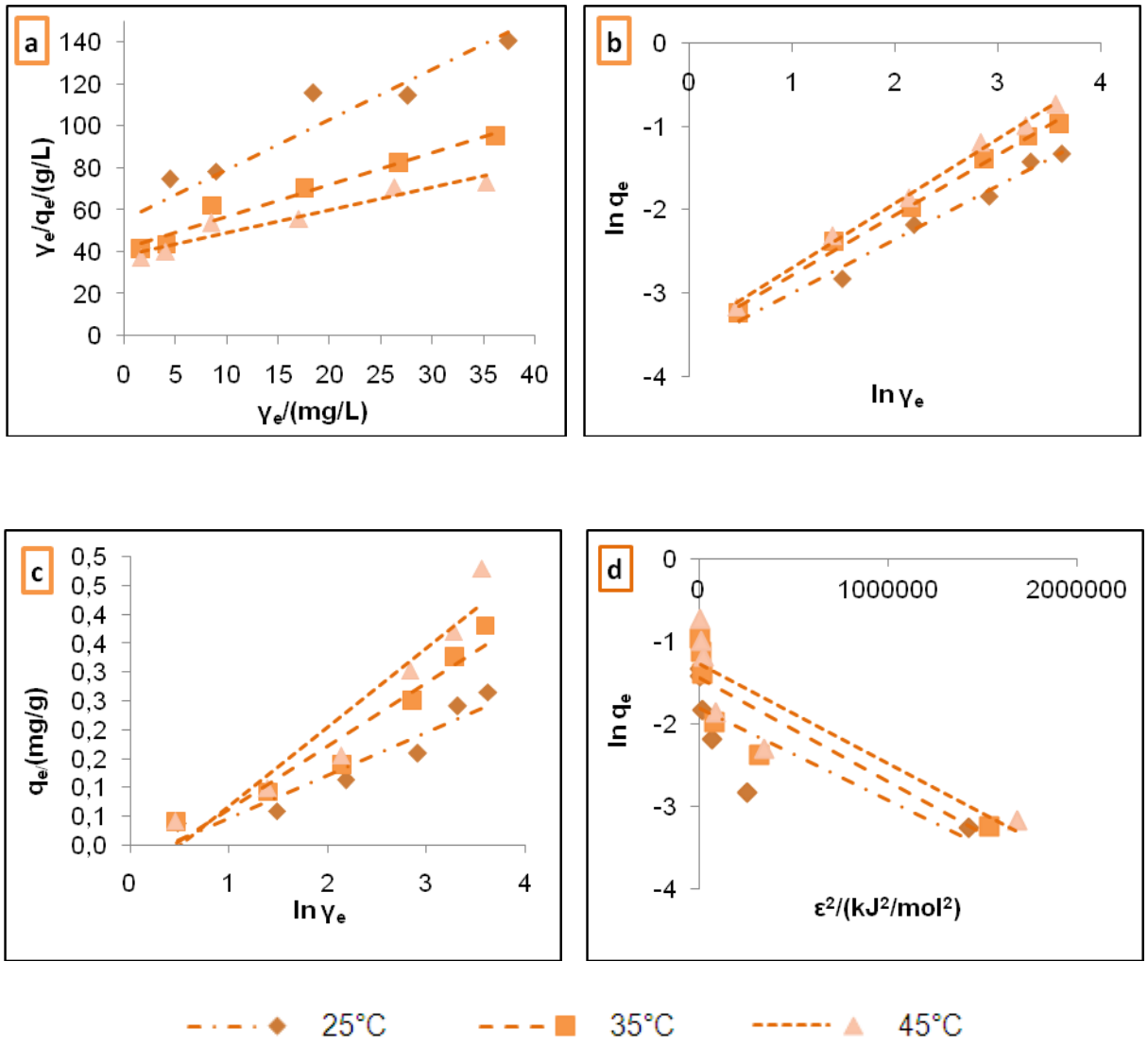
Tablica 41 Adsorpcija fluorida iz modelnih otopina na adsorbens **AU-III-HNO$_3$** ovisno o temperaturi i masenoj koncentraciji adsorbensa (γ_0 = 5 mg/L, pH = 7, t = 120 min, rpm = 120/min)

T/(°C)	γ_{ad}/(g/L)	γ_e/(mg/L)	R/(%)	γ_e/γ_0	q_e/(mg/g)
25	2	4,48	10,37	0,90	0,259
	4	4,39	12,20	0,88	0,152
	6	4,30	13,92	0,86	0,116
	8	4,11	17,78	0,82	0,111
	10	4,04	19,11	0,81	0,096
	20	3,94	21,14	0,79	0,053
35	2	4,53	9,34	0,91	0,234
	4	4,10	17,95	0,82	0,224
	6	4,02	19,69	0,80	0,164
	8	3,87	22,62	0,77	0,141
	10	3,71	25,82	0,74	0,129
	20	3,39	32,23	0,68	0,081
45	2	4,16	16,73	0,83	0,418
	4	3,93	21,40	0,79	0,268
	6	3,84	23,27	0,77	0,194
	8	3,75	25,05	0,75	0,157
	10	3,65	27,01	0,73	0,135
	20	3,36	32,90	0,67	0,082

Tablica 42 Adsorpcija fluorida iz modelnih otopina na adsorbens **AU-IV-HNO$_3$** ovisno o temperaturi i masenoj koncentraciji adsorbensa (γ_0 = 5 mg/L, pH = 7, t = 120 min, rpm = 120/min)

T/(°C)	γ_{ad}/(g/L)	γ_e/(mg/L)	R/(%)	γ_e/γ_0	q_e/(mg/g)
25	2	4,76	4,88	0,95	0,122
	4	4,61	7,72	0,92	0,097
	6	4,38	12,40	0,88	0,103
	8	4,39	12,30	0,88	0,077
	10	4,33	13,41	0,87	0,067
	20	4,09	18,19	0,82	0,045
35	2	4,64	7,14	0,93	0,179
	4	4,52	9,62	0,90	0,120
	6	4,28	14,38	0,86	0,120
	8	4,18	16,30	0,84	0,102
	10	4,02	19,69	0,80	0,098
	20	3,54	29,12	0,71	0,073
45	2	4,58	8,45	0,92	0,211
	4	4,45	10,97	0,89	0,137
	6	4,29	14,30	0,86	0,119
	8	4,20	16,10	0,84	0,101
	10	3,78	24,46	0,76	0,122
	20	3,46	30,85	0,69	0,077

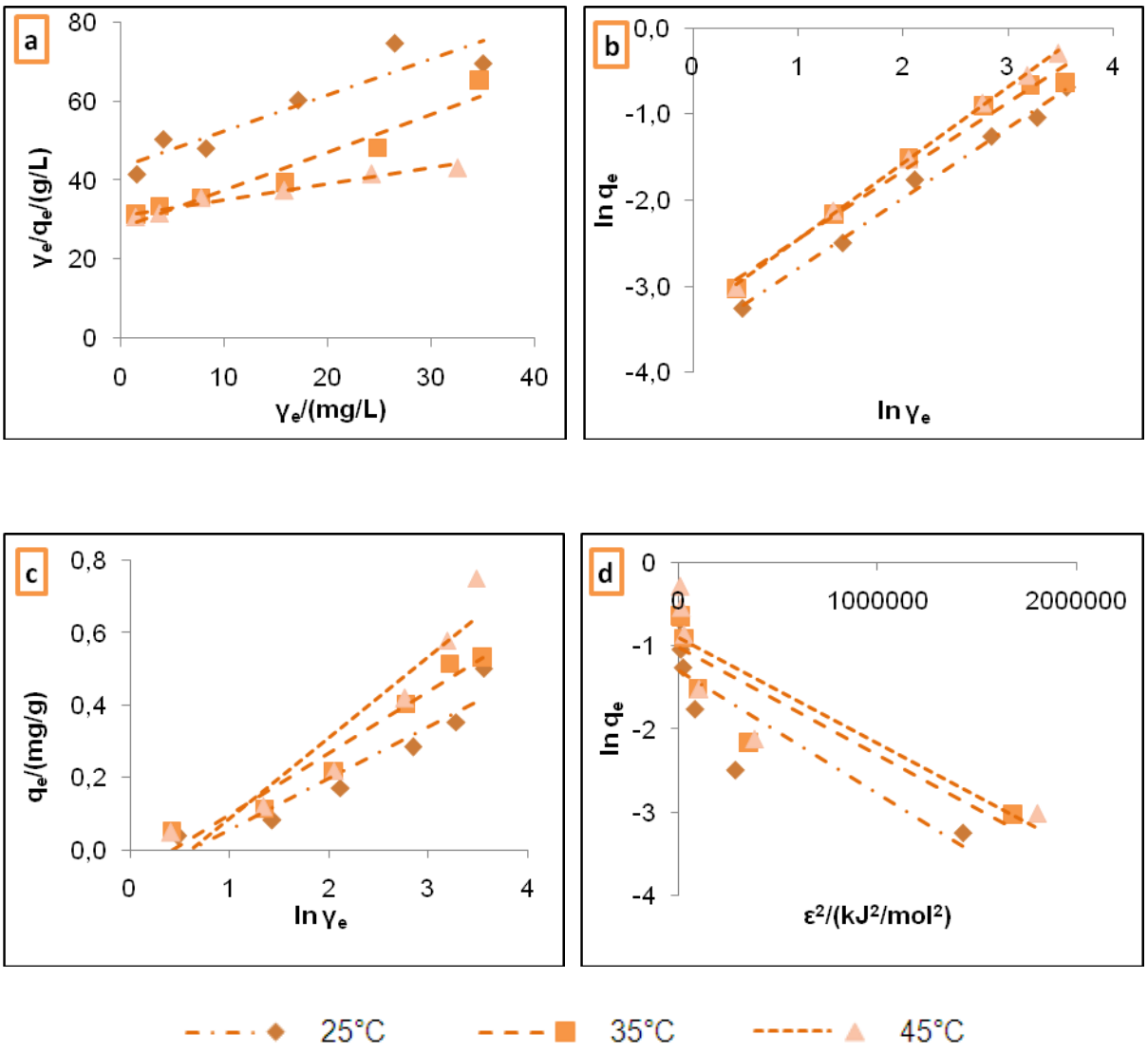
4.2.5. Određivanje mehanizama adsorpcije fluorida adsorpcijskim izotermama



Slika 24 (a) Langmuirove, (b) Freundlichove, (c) Temkinove, (d) Dubinin-Raduchkevicheve izoterme adsorpcije fluorida na adsorbens **AU-I-HNO$_3$** pri različitim temperaturama (γ_{ad} = 10 g/L, pH = 7, t = 120 min, rpm = 120/min)

Tablica 43 Ravnotežni parametri Langmuirove, Freundlichove, Temkinove i Dubinin-Radushkevicheve izoterme adsorpcije fluorida na adsorbens **AU-I-HNO$_3$** pri različitim temperaturama

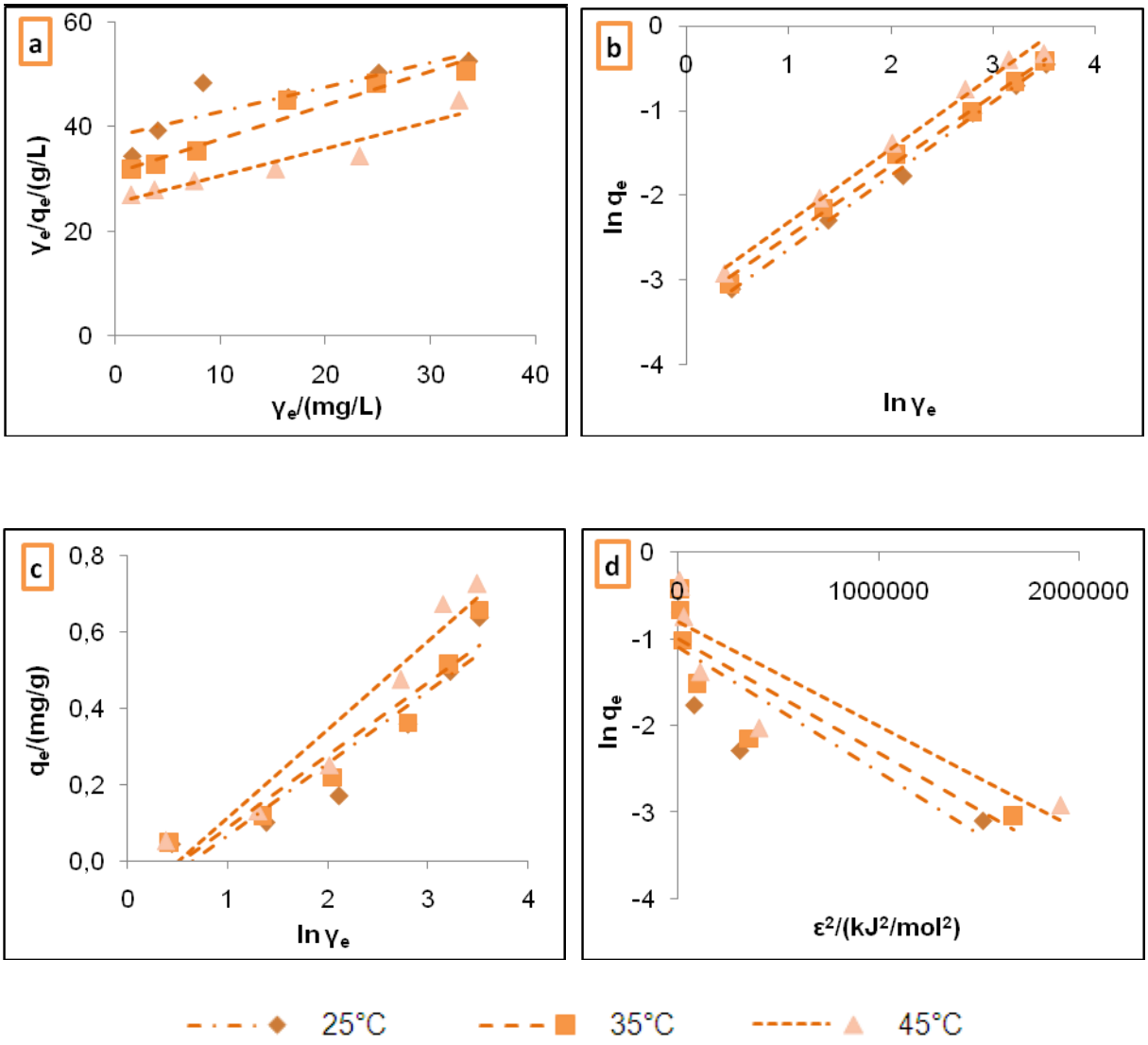
Langmuirova izoterma			
T/(°C)	q_m/ (mg/g)	K_L/(L/mg)	R^2
25	0,417	0,044	0,889
35	0,656	0,037	0,961
45	0,927	0,028	0,927
Freundlichova izoterma			
T/(°C)	n	K_F/(mg/g)(L/mg)$^{1/n}$	R^2
25	1,554	0,026	0,986
35	1,379	0,029	0,993
45	1,294	0,031	0,995
Temkinova izoterma			
T/(°C)	A_T/(L/g)	B_T	R^2
25	0,686	0,075	0,911
35	0,642	0,111	0,939
45	0,599	0,128	0,922
Dubinin-Radushkevicheva izoterma			
T/(°C)	q_m/(mg/g)	K_{DR}/(mol^2/kJ^2)	R^2
25	0,164	$1\cdot10^{-6}$	0,653
35	0,239	$1\cdot10^{-6}$	0,776
45	0,280	$1\cdot10^{-6}$	0,759



Slika 25 (a) Langmuirove, (b) Freundlichove, (c) Temkinove, (d) Dubinin-Raduchkevicheve izoterme adsorpcije fluorida na adsorbens **AU-II-HNO$_3$** pri različitim temperaturama (γ_{ad} = 10 g/L, pH = 7, t = 120 min, rpm = 120/min)

Tablica 44 Ravnotežni parametri Langmuirove, Freundlichove, Temkinove i Dubinin-Radushkevicheve izoterme adsorpcije fluorida na adsorbens **AU-II-HNO$_3$** pri različitim temperaturama

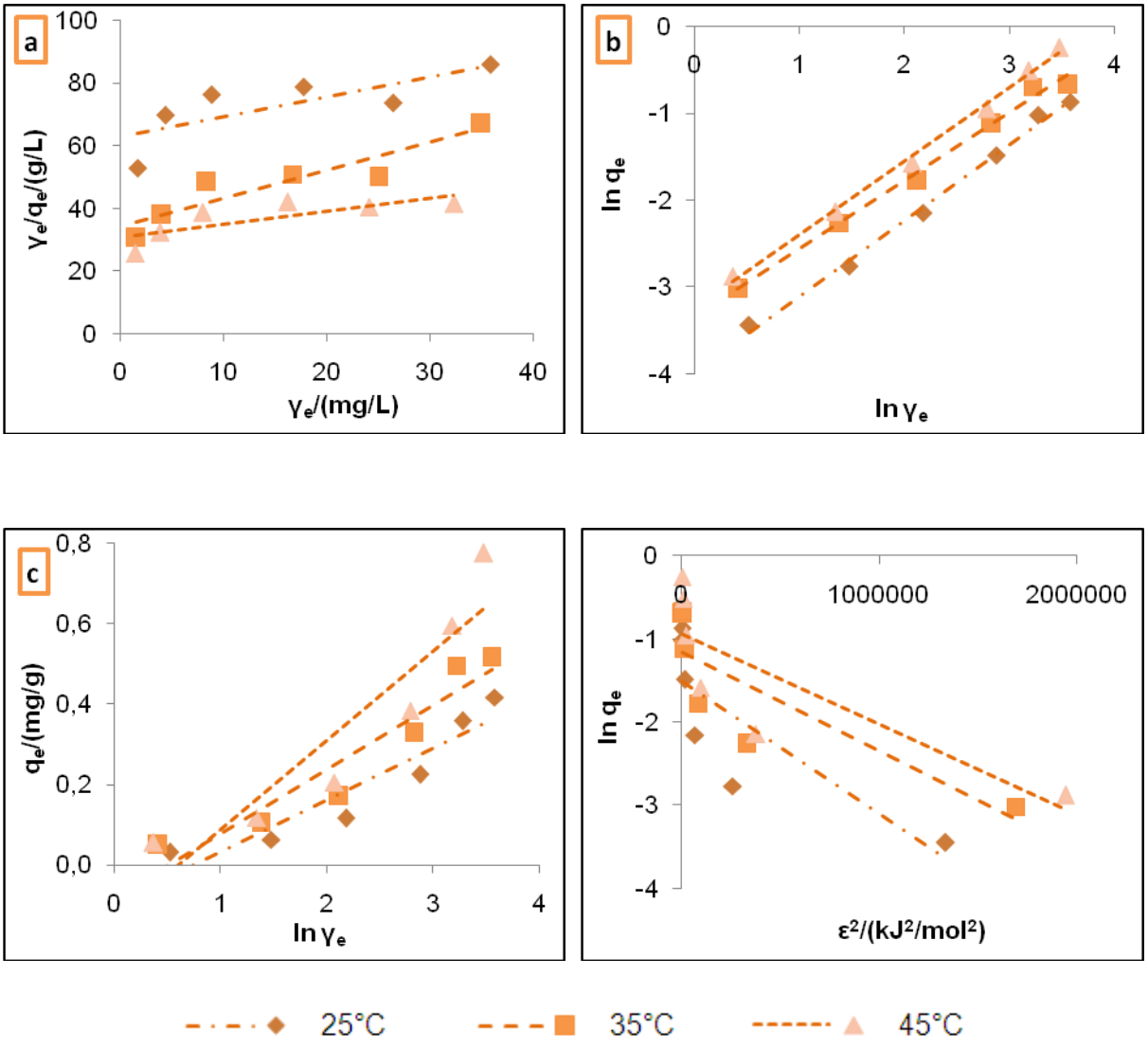
Langmuirova izoterma			
T/(°C)	q_m/ (mg/g)	K_L/(L/mg)	R^2
25	1,089	0,021	0,863
35	1,047	0,034	0,937
45	2,465	0,013	0,959
Freundlichova izoterma			
T/(°C)	n	K_F/(mg/g)(L/mg)$^{1/n}$	R^2
25	1,257	0,027	0,993
35	1,224	0,035	0,981
45	1,129	0,036	0,991
Temkinova izoterma			
T/(°C)	A_T/(L/g)	B_T	R^2
25	0,554	0,141	0,903
35	0,653	0,170	0,957
45	0,545	0,223	0,902
Dubinin-Radushkevicheva izoterma			
T/(°C)	q_m/(mg/g)	K_{DR}/(mol^2/kJ^2)	R^2
25	0,738	$2\cdot10^{-7}$	0,458
35	0,677	$2\cdot10^{-7}$	0,539
45	0,631	$3\cdot10^{-7}$	0,447



Slika 26 (a) Langmuirove, (b) Freundlichove, (c) Temkinove, (d) Dubinin-Raduchkevicheve izoterme adsorpcije fluorida na adsorbens **AU-III-HNO$_3$** pri različitim temperaturama (γ_{ad} = 10 g/L, pH = 7, t = 120 min, rpm = 120/min)

Tablica 45 Ravnotežni parametri Langmuirove, Freundlichove, Temkinove i Dubinin-Radushkevicheve izoterme adsorpcije fluorida na adsorbens **AU-III-HNO$_3$** pri različitim temperaturama

Langmuirova izoterma			
T/(°C)	q_m/ (mg/g)	K_L/(L/mg)	R^2
25	2,112	0,012	0,739
35	1,557	0,021	0,948
45	1,929	0,021	0,911
Freundlichova izoterma			
T/(°C)	n	K_F/(mg/g)(L/mg)$^{1/n}$	R^2
25	1,151	0,030	0,998
35	1,199	0,036	0,996
45	1,158	0,042	0,992
Temkinova izoterma			
T/(°C)	A_T/(L/g)	B_T	R^2
25	0,523	0,189	0,886
35	0,579	0,191	0,914
45	0,601	0,232	0,935
Dubinin-Radushkevicheva izoterma			
T/(°C)	q_m/(mg/g)	K_{DR}/(mol^2/kJ^2)	R^2
25	0,337	$1\cdot10^{-6}$	0,709
35	0,371	$1\cdot10^{-6}$	0,773
45	0,449	$1\cdot10^{-6}$	0,771

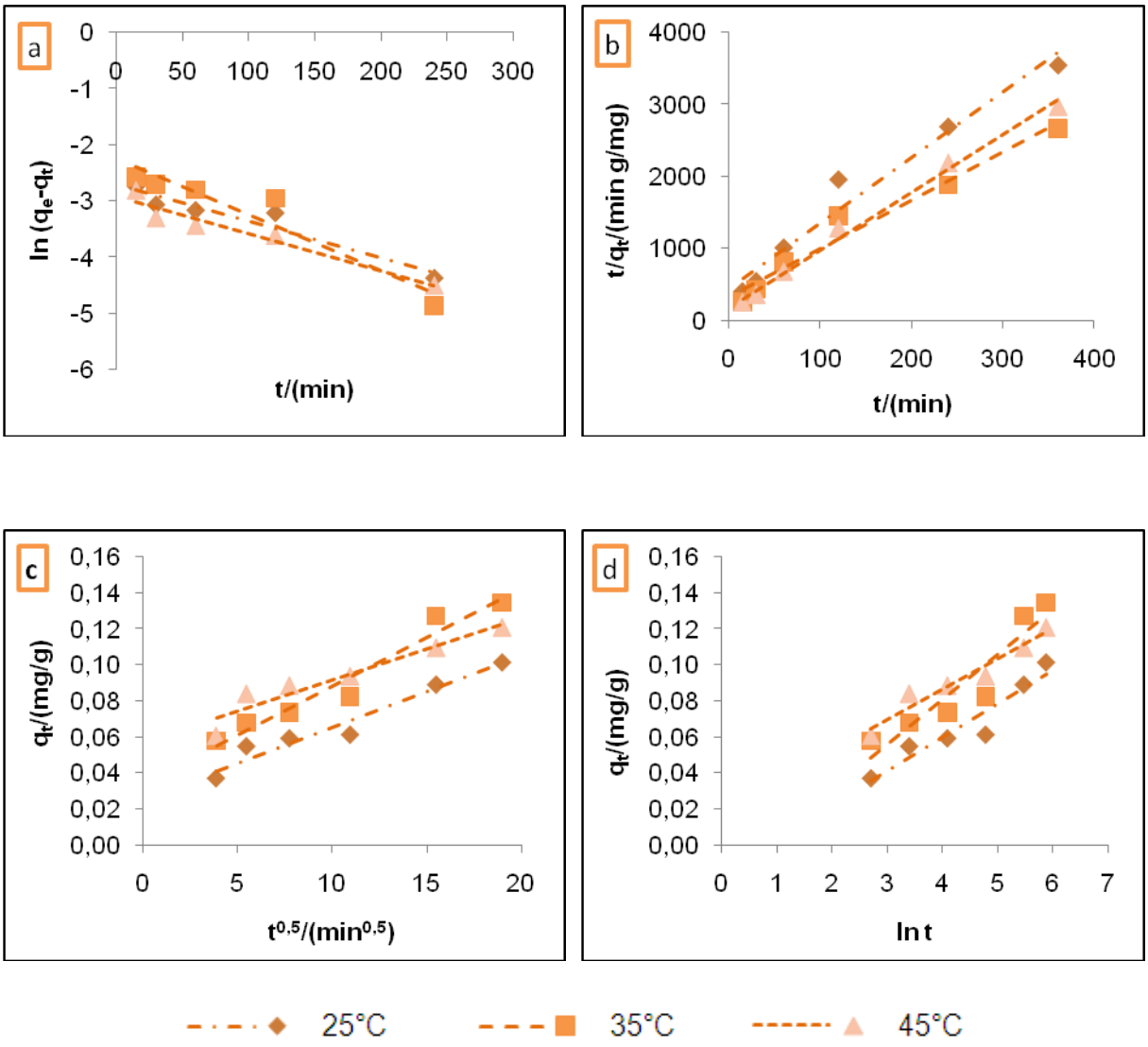


Slika 27 (a) Langmuirove, (b) Freundlichove, (c) Temkinove, (d) Dubinin-Raduchkevicheve izoterme adsorpcije fluorida na adsorbens **AU-IV-HNO$_3$** pri različitim temperaturama (γ_{ad} = 10 g/L, pH = 7, t = 120 min, rpm = 120/min)

Tablica 46 Ravnotežni parametri Langmuirove, Freundlichove, Temkinove i Dubinin-Radushkevicheve izoterme adsorpcije fluorida na adsorbens **AU-IV-HNO$_3$** pri različitim temperaturama

Langmuirova izoterma			
T/(°C)	q_m/ (mg/g)	K_L/(L/mg)	R^2
25	1,565	0,010	0,588
35	1,129	0,025	0,847
45	2,409	0,013	0,609
Freundlichova izoterma			
T/(°C)	*n*	K_F/(mg/g)(L/mg)$^{1/n}$	R^2
25	1,146	0,019	0,995
35	1,275	0,035	0,993
45	1,182	0,039	0,996
Temkinova izoterma			
T/(°C)	A_T/(L/g)	B_T	R^2
25	0,461	0,129	0,877
35	0,596	0,160	0,903
45	0,551	0,222	0,855
Dubinin-Radushkevicheva izoterma			
T/(°C)	q_m/(mg/g)	K_{DR}/(mol^2/kJ^2)	R^2
25	0,221	$2\cdot10^{-6}$	0,672
35	0,313	$1\cdot10^{-6}$	0,710
45	0,390	$1\cdot10^{-6}$	0,682

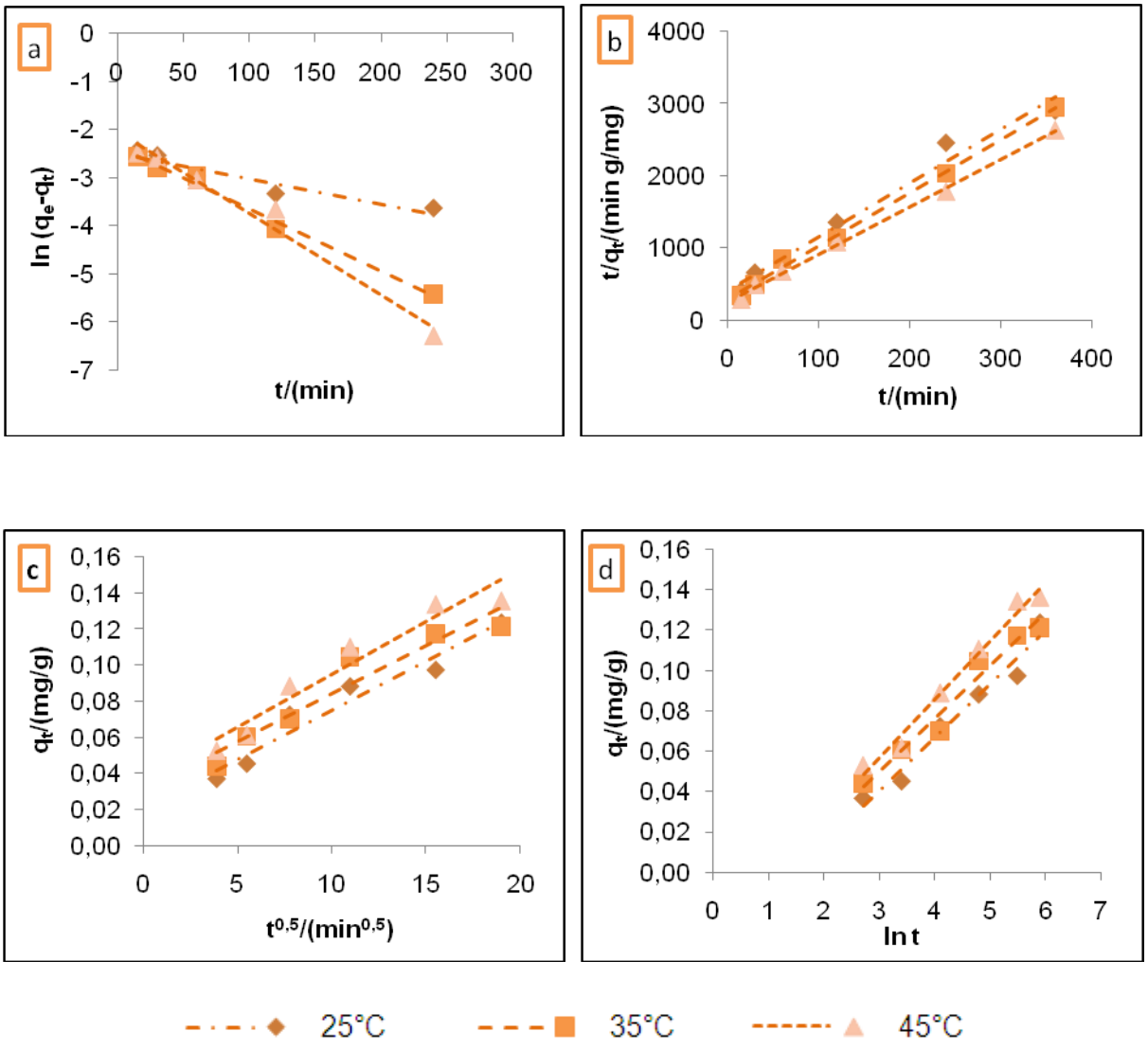
4.2.6. Određivanje mehanizama adsorpcije fluorida kinetičkim modelima



Slika 28 Kinetički modeli (a) pseudo-prvog reda, (b) pseudo-drugog reda, (c) međučestične difuzije i (d) Elovichev adsorpcije fluorida na adsorbens **AU-I-HNO$_3$** pri različitim temperaturama (γ_0 = 5 mg/L, γ_{ad} = 10 g/L, pH = 7, rpm = 120/min)

Tablica 47 Kinetički parametri adsorpcije fluorida na adsorbens **AU-I-HNO$_3$** pri različitim temperaturama

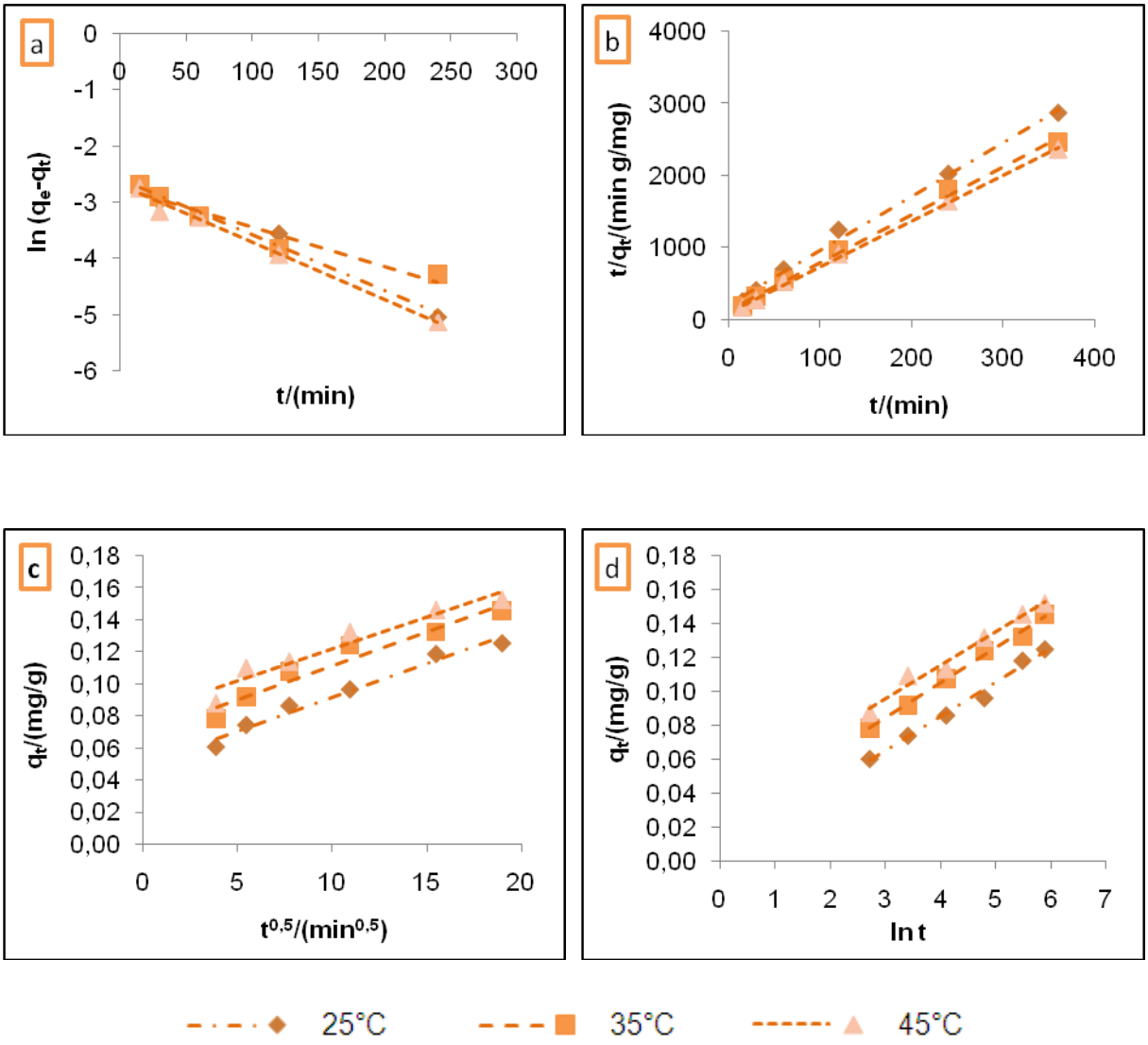
Model pseudo-prvog reda			
T/(°C)	q_{m1}/ (mg/g)	k_1/(g/mg min)	R^2
25	0,068	0,006	0,921
35	0,106	0,009	0,903
45	0,054	0,006	0,933
Model pseudo-drugog reda			
T/(°C)	q_{m2}/ (mg/g)	k_2/(g/mg min)	R^2
25	0,110	0,131	0,966
35	0,125	0,184	0,964
45	0,149	0,337	0,993
Model međučestične difuzije			
T/(°C)	k_i/(mg/g min$^{1/2}$)	C	R^2
25	0,004	0,026	0,949
35	0,005	0,034	0,953
45	0,004	0,057	0,915
Elovichev model			
T/(°C)	α/(mg/g min)	β/(g/mg)	R^2
25	0,823	54,054	0,906
35	0,818	40,322	0,876
45	0,752	59,523	0,945



Slika 29 Kinetički modeli (a) pseudo-prvog reda, (b) pseudo-drugog reda, (c) međučestične difuzije i (d) Elovichev adsorpcije fluorida na adsorbens **AU-II-HNO$_3$** pri različitim temperaturama (γ_0 = 5 mg/L, γ_{ad} = 10 g/L, pH = 7, rpm = 120/min)

Tablica 48 Kinetički parametri adsorpcije fluorida na adsorbens **AU-II-HNO$_3$** pri različitim temperaturama

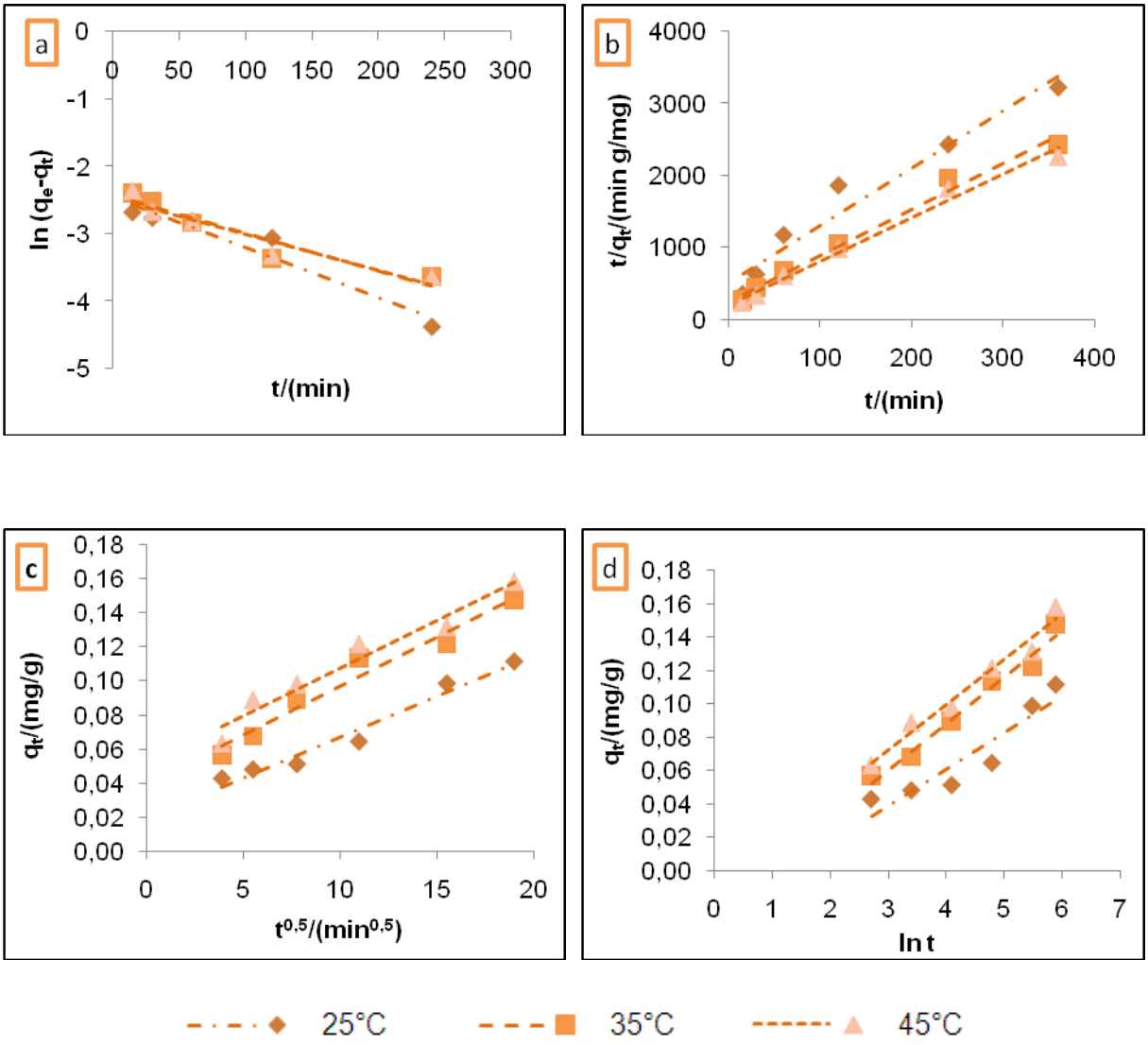
Model pseudo-prvog reda			
T/(°C)	q_{m1}/ (mg/g)	k_1/(g/mg min)	R^2
25	0,083	0,005	0,889
35	0,095	0,013	0,990
45	0,129	0,016	0,975
Model pseudo-drugog reda			
T/(°C)	q_{m2}/ (mg/g)	k_2/(g/mg min)	R^2
25	0,135	0,133	0,977
35	0,151	0,137	0,996
45	0,188	0,172	0,997
Model međučestčne difuzije			
T/(°C)	k_i/(mg/g min$^{1/2}$)	C	R^2
25	0,005	0,021	0,951
35	0,005	0,031	0,919
45	0,006	0,036	0,935
Elovichev model			
T/(°C)	α/(mg/g min)	β/(g/mg)	R^2
25	0,670	38,023	0,966
35	0,742	38,168	0,969
45	0,748	34,602	0,981



Slika 30 Kinetički modeli (a) pseudo-prvog reda, (b) pseudo-drugog reda, (c) međučestične difuzije i (d) Elovichev adsorpcije fluorida na adsorbens **AU-III-HNO$_3$** pri različitim temperaturama (γ_0 = 5 mg/L, γ_{ad} = 10 g/L, pH = 7, rpm = 120/min)

Tablica 49 Kinetički parametri adsorpcije fluorida na adsorbens **AU-III-HNO$_3$** pri različitim temperaturama

Model pseudo-prvog reda			
T/(°C)	q_{m1}/ (mg/g)	k_1/(g/mg min)	R^2
25	0,064	0,007	0,979
35	0,066	0,009	0,936
45	0,074	0,010	0,988
Model pseudo-drugog reda			
T/(°C)	q_{m2}/ (mg/g)	k_2/(g/mg min)	R^2
25	0,133	0,261	0,995
35	0,151	0,312	0,996
45	0,158	0,355	0,998
Model međučestične difuzije			
T/(°C)	k_i/(mg/g min$^{1/2}$)	C	R^2
25	0,004	0,049	0,974
35	0,004	0,069	0,944
45	0,004	0,081	0,932
Elovichev model			
T/(°C)	α/(mg/g min)	β/(g/mg)	R^2
25	0,952	49,019	0,987
35	0,761	48,075	0,993
45	0,634	50,505	0,981



Slika 31 Kinetički modeli (a) pseudo-prvog reda, (b) pseudo-drugog reda, (c) međučestične difuzije i (d) Elovichev adsorpcije fluorida na adsorbens **AU-IV-HNO$_3$** pri različitim temperaturama (γ_0 = 5 mg/L, γ_{ad} = 10 g/L, pH = 7, rpm = 120/min)

Tablica 50 Kinetički parametri adsorpcije fluorida na adsorbens **AU-IV-HNO$_3$** pri različitim temperaturama

Model pseudo-prvog reda			
T/(°C)	q_{m1}/ (mg/g)	k_1/(g/mg min)	R^2
25	0,086	0,007	0,936
35	0,087	0,006	0,902
45	0,085	0,006	0,911
Model pseudo-drugog reda			
T/(°C)	q_{m2}/ (mg/g)	k_2/(g/mg min)	R^2
25	0,126	0,118	0,989
35	0,157	0,155	0,985
45	0,165	0,173	0,986
Model međučestične difuzije			
T/(°C)	k_i/(mg/g min$^{1/2}$)	C	R^2
25	0,004	0,192	0,966
35	0,005	0,039	0,960
45	0,005	0,051	0,953
Elovichev model			
T/(°C)	α/(mg/g min)	β/(g/mg)	R^2
25	0,723	45,662	0,868
35	0,793	35,842	0,974
45	0,908	36,630	0,969

4.3. ADSORPCIJA FLUORIDA NA AKTIVNE UGLJENE OKSIDIRANE VODIKOVIM PEROKSIDOM (H_2O_2)

4.3.1. Utjecaj početne masene koncentracije fluorida na adsorpciju

Tablica 51 Adsorpcija fluorida iz modelnih otopina na adsorbens **AU-I-H_2O_3** ovisno o temperaturi i početnoj masenoj koncentraciji fluorida (m_{ad} = 1 g, V_{uz} = 100 ml, pH = 7, t = 120 min, rpm = 120/min)

T/(°C)	γ_o/(mg/L)	γ_e/(mg/L)	R/(%)	γ_e/γ_0	q_e/(mg/g)
25	2	1,86	7,11	0,93	0,014
	5	4,65	6,93	0,93	0,035
	10	9,34	6,62	0,93	0,066
	20	18,83	5,83	0,94	0,084
	30	28,86	3,81	0,96	0,102
	40	38,84	2,90	0,97	0,116
35	2	1,65	17,67	0,82	0,035
	5	4,29	14,23	0,86	0,071
	10	8,66	13,44	0,87	0,134
	20	17,68	11,59	0,88	0,232
	30	26,71	10,98	0,89	0,329
	40	35,74	10,64	0,89	0,426
45	2	1,64	18,06	0,82	0,036
	5	4,16	16,86	0,83	0,084
	10	8,48	15,24	0,85	0,152
	20	17,12	14,42	0,86	0,288
	30	26,02	13,27	0,87	0,398
	40	35,09	12,27	0,88	0,491

Tablica 52 Adsorpcija fluorida iz modelnih otopina na adsorbens **AU-II-H_2O_3** ovisno o temperaturi i početnoj masenoj koncentraciji fluorida (m_{ad} = 1 g, V_{uz} = 100 ml, pH = 7, t = 120 min, rpm = 120/min)

T/(°C)	γ_o/(mg/L)	γ_e/(mg/L)	R/(%)	γ_e/γ_0	q_e/(mg/g)
25	2	1,69	15,64	0,84	0,031
	5	4,30	13,96	0,86	0,070
	10	8,78	12,24	0,88	0,122
	20	17,62	11,89	0,88	0,238
	30	27,48	8,42	0,92	0,252
	40	38,16	4,59	0,95	0,254
35	2	1,54	22,79	0,77	0,046
	5	3,92	21,62	0,78	0,108
	10	7,95	20,49	0,80	0,205
	20	16,41	17,95	0,82	0,359
	30	25,34	15,55	0,84	0,466
	40	34,06	14,86	0,85	0,594
45	2	1,53	23,38	0,77	0,047
	5	3,88	22,48	0,78	0,112
	10	8,00	20,00	0,80	0,200
	20	16,49	17,55	0,82	0,351
	30	24,90	16,99	0,83	0,510
	40	33,83	15,42	0,85	0,617

Tablica 53 Adsorpcija fluorida iz modelnih otopina na adsorbens **AU-III-H_2O_3** ovisno o temperaturi i početnoj masenoj koncentraciji fluorida (m_{ad} = 1 g, V_{uz} = 100 ml, pH = 7, t = 120 min, rpm = 120/min)

T/(°C)	γ_o/(mg/L)	γ_e/(mg/L)	R/(%)	γ_e/γ_0	q_e/(mg/g)
25	2	1,69	15,40	0,85	0,031
	5	4,41	11,72	0,88	0,059
	10	8,86	11,43	0,89	0,114
	20	18,16	9,22	0,91	0,184
	30	27,57	8,09	0,92	0,243
	40	36,91	7,73	0,92	0,309
35	2	1,53	23,72	0,76	0,047
	5	3,93	21,35	0,79	0,107
	10	8,08	19,24	0,81	0,192
	20	16,23	18,86	0,81	0,377
	30	24,70	17,68	0,82	0,530
	40	33,17	17,07	0,83	0,683
45	2	1,49	25,69	0,74	0,051
	5	3,87	22,58	0,77	0,113
	10	7,89	21,07	0,79	0,211
	20	16,15	19,23	0,81	0,385
	30	24,36	18,81	0,81	0,564
	40	33,04	17,40	0,83	0,696

Tablica 54 Adsorpcija fluorida iz modelnih otopina na adsorbens **AU-IV-H_2O_3** ovisno o temperaturi i početnoj masenoj koncentraciji fluorida (m_{ad} = 1 g, V_{uz} = 100 ml, pH = 7, t = 120 min, rpm = 120/min)

T/(°C)	γ_o/(mg/L)	γ_e/(mg/L)	R/(%)	γ_e/γ_0	q_e/(mg/g)
25	2	1,73	13,51	0,86	0,027
	5	4,41	11,72	0,88	0,059
	10	8,95	10,53	0,89	0,105
	20	18,17	9,13	0,91	0,183
	30	27,23	9,22	0,91	0,277
	40	36,45	8,88	0,91	0,355
35	2	1,53	23,46	0,77	0,047
	5	3,99	20,12	0,80	0,101
	10	8,09	19,14	0,81	0,191
	20	16,41	17,96	0,82	0,359
	30	24,70	17,66	0,82	0,530
	40	34,69	13,29	0,87	0,531
45	2	1,40	30,23	0,70	0,060
	5	3,51	29,82	0,70	0,149
	10	7,04	29,64	0,70	0,296
	20	14,32	28,41	0,72	0,568
	30	21,77	27,44	0,73	0,823
	40	29,93	25,17	0,75	1,007

4.3.2. Utjecaj vremena na adsorpciju fluorida

Tablica 55 Adsorpcija fluorida iz modelnih otopina na adsorbens **AU-I-H_2O_2** ovisno o temperaturi i vremenu adsorpcije (γ_0 = 5 mg/L, m_{ad} = 1 g, V_{uz} = 100 ml, pH = 7, rpm = 120/min)

***T*/(°C)**	***t*/(min)**	**γ_e/(mg/L)**	***R*/(%)**	**γ_e/γ_0**	**q_e/(mg/g)**
	15	4,85	2,94	0,97	0,015
	30	4,83	3,33	0,97	0,017
25	60	4,77	4,51	0,95	0,023
	120	4,61	7,82	0,92	0,039
	240	4,47	10,62	0,89	0,053
	360	4,44	11,10	0,89	0,056
	15	4,63	7,35	0,93	0,037
	30	4,56	8,82	0,91	0,044
35	60	4,49	10,29	0,90	0,051
	120	4,31	13,80	0,86	0,069
	240	4,23	15,35	0,85	0,077
	360	4,16	16,89	0,83	0,084
	15	4,63	7,44	0,93	0,037
	30	4,46	10,71	0,89	0,054
45	60	4,21	15,71	0,84	0,079
	120	4,06	18,79	0,81	0,094
	240	3,75	24,95	0,75	0,125
	360	3,60	27,93	0,72	0,140

Tablica 56 Adsorpcija fluorida iz modelnih otopina na adsorbens **AU-II-H_2O_2** ovisno o temperaturi i vremenu adsorpcije (γ_0 = 5 mg/L, m_{ad} = 1 g, V_{uz} = 100 ml, pH = 7, rpm = 120/min)

***T*/(°C)**	***t*/(min)**	**γ_e/(mg/L)**	***R*/(%)**	**γ_e/γ_0**	**q_e/(mg/g)**
25	15	4,67	6,57	0,93	0,033
	30	4,64	7,16	0,93	0,036
	60	4,53	9,41	0,91	0,047
	120	4,37	12,64	0,87	0,063
	240	4,02	19,69	0,80	0,098
	360	4,01	19,88	0,80	0,099
35	15	4,46	10,88	0,89	0,054
	30	4,20	16,08	0,84	0,080
	60	4,02	19,51	0,80	0,098
	120	3,90	21,96	0,78	0,110
	240	3,86	22,88	0,77	0,114
	360	3,78	24,32	0,76	0,122
45	15	4,23	15,38	0,85	0,077
	30	4,07	18,65	0,81	0,093
	60	3,88	22,42	0,78	0,112
	120	3,79	24,16	0,76	0,121
	240	3,58	28,33	0,72	0,142
	360	3,53	29,42	0,71	0,147

Tablica 57 Adsorpcija fluorida iz modelnih otopina na adsorbens **AU-III-H_2O_2** ovisno o temperaturi i vremenu adsorpcije (γ_0 = 5 mg/L, m_{ad} = 1 g, V_{uz} = 100 ml, pH = 7, rpm = 120/min)

***T*/(°C)**	***t*/(min)**	**γ_e/(mg/L)**	***R*/(%)**	**γ_e/γ_0**	**q_e/(mg/g)**
25	15	4,81	3,73	0,96	0,019
	30	4,80	4,02	0,96	0,020
	60	4,53	9,31	0,91	0,047
	120	4,49	10,14	0,90	0,051
	240	4,31	13,71	0,86	0,069
	360	4,32	13,61	0,86	0,068
35	15	4,56	8,73	0,91	0,044
	30	4,31	13,82	0,86	0,069
	60	4,14	17,16	0,83	0,086
	120	3,95	20,98	0,79	0,105
	240	3,83	23,33	0,77	0,117
	360	3,77	24,52	0,75	0,123
45	15	4,51	9,82	0,90	0,049
	30	4,17	16,67	0,83	0,083
	60	3,86	22,86	0,77	0,114
	120	3,79	24,25	0,76	0,121
	240	3,58	28,43	0,72	0,142
	360	3,53	29,42	0,71	0,147

Tablica 58 Adsorpcija fluorida iz modelnih otopina na adsorbens **AU-IV-H_2O_2** ovisno o temperaturi i vremenu adsorpcije (γ_0 = 5 mg/L, m_{ad} = 1 g, V_{uz} = 100 ml, pH = 7, rpm = 120/min)

***T*/(°C)**	***t*/(min)**	**γ_e/(mg/L)**	***R*/(%)**	**γ_e/γ_0**	**q_e/(mg/g)**
25	15	4,71	5,78	0,94	0,029
	30	4,68	6,37	0,94	0,032
	60	4,62	7,65	0,92	0,038
	120	4,47	10,62	0,89	0,053
	240	4,32	13,61	0,86	0,068
	360	4,22	15,54	0,84	0,078
35	15	4,55	9,02	0,91	0,045
	30	4,42	11,67	0,88	0,058
	60	4,29	14,22	0,86	0,071
	120	4,08	18,43	0,82	0,092
	240	3,99	20,29	0,80	0,101
	360	3,97	20,56	0,79	0,103
45	15	4,46	10,71	0,89	0,054
	30	4,16	16,87	0,83	0,084
	60	3,96	20,78	0,79	0,104
	120	3,57	28,63	0,71	0,143
	240	3,56	28,83	0,71	0,144
	360	3,51	29,82	0,70	0,149

4.3.3. Utjecaj pH vrijednosti modelne otopine na adsorpciju fluorida

Tablica 59 Adsorpcija fluorida iz modelnih otopina na adsorbens **AU-I-H_2O_2** ovisno o temperaturi i pH vrijednosti otopine (γ_0 = 5 mg/L, m_{ad} = 1 g, V_{uz} = 100 ml, t = 120 min, rpm = 120/min)

***T*/(°C)**	**pH**	**γ_e/(mg/L)**	***R*/(%)**	**γ_e/γ_0**	**q_e/(mg/g)**
25	4	4,59	8,19	0,92	0,041
	5	4,64	7,14	0,93	0,036
	6	4,67	6,63	0,93	0,033
	7	4,72	5,65	0,94	0,028
	8	4,76	4,76	0,95	0,024
	9	4,81	3,75	0,96	0,019
35	4	4,02	19,61	0,80	0,098
	5	4,19	16,27	0,84	0,081
	6	4,23	15,45	0,85	0,077
	7	4,18	16,35	0,84	0,082
	8	4,43	11,30	0,89	0,057
	9	4,54	9,29	0,91	0,046
45	4	3,68	26,49	0,74	0,132
	5	3,90	21,96	0,78	0,110
	6	4,06	18,89	0,81	0,094
	7	4,10	18,03	0,82	0,090
	8	4,33	13,37	0,87	0,067
	9	4,38	12,38	0,88	0,062

Tablica 60 Adsorpcija fluorida iz modelnih otopina na adsorbens **AU-II-H_2O_2** ovisno o temperaturi i pH vrijednosti otopine (γ_0 = 5 mg/L, m_{ad} = 1 g, V_{uz} = 100 ml, t = 120 min, rpm = 120/min)

T/(°C)	pH	γ_e/(mg/L)	*R*/(%)	γ_e/γ_0	q_e/(mg/g)
25	4	4,21	15,90	0,84	0,079
	5	4,29	14,19	0,86	0,071
	6	4,28	14,33	0,86	0,072
	7	4,32	13,51	0,86	0,068
	8	4,57	8,57	0,91	0,043
	9	4,61	7,71	0,92	0,039
35	4	3,32	33,54	0,66	0,168
	5	3,72	25,55	0,74	0,128
	6	3,66	26,86	0,73	0,134
	7	3,71	25,87	0,74	0,129
	8	3,84	23,29	0,77	0,116
	9	3,98	20,36	0,80	0,102
45	4	3,32	33,53	0,66	0,168
	5	3,51	29,86	0,70	0,149
	6	3,82	23,52	0,76	0,118
	7	3,88	22,50	0,78	0,112
	8	3,90	22,03	0,78	0,110
	9	3,93	21,50	0,79	0,107

Tablica 61 Adsorpcija fluorida iz modelnih otopina na adsorbens **AU-III-H_2O_2** ovisno o temperaturi i pH vrijednosti otopine (γ_0 = 5 mg/L, m_{ad} = 1 g, V_{uz} = 100 ml, t = 120 min, rpm = 120/min)

T/(°C)	pH	γ_e/(mg/L)	R/(%)	γ_e/γ_0	q_e/(mg/g)
25	4	4,26	14,74	0,85	0,074
	5	4,33	13,38	0,87	0,067
	6	4,32	13,65	0,86	0,068
	7	4,35	13,00	0,87	0,065
	8	4,51	9,71	0,90	0,049
	9	4,53	9,49	0,91	0,047
35	4	3,56	28,90	0,71	0,144
	5	4,01	19,85	0,80	0,099
	6	4,05	19,09	0,81	0,095
	7	4,02	19,64	0,80	0,098
	8	4,01	19,86	0,80	0,099
	9	4,04	19,11	0,81	0,096
45	4	3,46	30,90	0,69	0,154
	5	3,69	26,22	0,74	0,131
	6	3,94	21,30	0,79	0,106
	7	3,98	20,49	0,80	0,102
	8	4,05	19,02	0,81	0,095
	9	4,12	17,66	0,82	0,088

Tablica 62 Adsorpcija fluorida iz modelnih otopina na adsorbens **AU-IV-H_2O_2** ovisno o temperaturi i pH vrijednosti otopine (γ_0 = 5 mg/L, m_{ad} = 1 g, V_{uz} = 100 ml, t = 120 min, rpm = 120/min)

T/(°C)	pH	γ_e/(mg/L)	R/(%)	γ_e/γ_0	q_e/(mg/g)
25	4	4,11	17,82	0,82	0,089
	5	4,24	15,29	0,85	0,076
	6	4,31	13,75	0,86	0,069
	7	4,47	10,69	0,89	0,053
	8	4,58	8,38	0,92	0,042
	9	4,67	6,52	0,93	0,033
35	4	3,62	27,67	0,72	0,138
	5	3,98	20,36	0,80	0,102
	6	4,02	19,59	0,80	0,098
	7	3,88	22,32	0,78	0,112
	8	4,17	16,52	0,83	0,083
	9	4,25	15,00	0,85	0,075
45	4	3,58	28,35	0,72	0,142
	5	3,72	25,61	0,74	0,128
	6	3,89	22,13	0,78	0,111
	7	3,88	22,31	0,78	0,112
	8	4,07	18,55	0,81	0,093
	9	4,22	15,55	0,84	0,078

4.3.4. Utjecaj masene koncentracije adsorbensa na adsorpciju fluorida

Tablica 63 Adsorpcija fluorida iz modelnih otopina na adsorbens **AU-I-H_2O_2** ovisno o temperaturi i masenoj koncentraciji adsorbensa (γ_0 = 5 mg/L, pH = 7, t = 120 min, rpm = 120/min)

T/(°C)	γ_{ad}/(g/L)	γ_e/(mg/L)	R/(%)	γ_e/γ_0	q_e/(mg/g)
25	2	4,93	1,38	0,99	0,035
	4	4,85	2,96	0,97	0,037
	6	4,83	3,36	0,97	0,028
	8	4,74	5,14	0,95	0,032
	10	4,65	6,92	0,93	0,035
	20	4,51	9,88	0,90	0,025
35	2	4,58	8,38	0,92	0,210
	4	4,43	11,31	0,89	0,141
	6	4,39	12,28	0,88	0,102
	8	4,34	13,23	0,87	0,083
	10	4,23	15,37	0,85	0,077
	20	4,10	18,09	0,82	0,045
45	2	4,46	10,71	0,89	0,268
	4	4,43	11,31	0,89	0,141
	6	4,38	12,50	0,88	0,104
	8	4,24	15,28	0,85	0,095
	10	4,15	17,06	0,83	0,085
	20	3,97	20,63	0,79	0,052

Tablica 64 Adsorpcija fluorida iz modelnih otopina na adsorbens **AU-II-H_2O_2** ovisno o temperaturi i masenoj koncentraciji adsorbensa (γ_0 = 5 mg/L, pH = 7, t = 120 min, rpm = 120/min)

T/(°C)	γ_{ad}/(g/L)	γ_e/(mg/L)	R/(%)	γ_e/γ_0	q_e/(mg/g)
25	2	4,76	4,85	0,95	0,121
	4	4,64	7,13	0,93	0,089
	6	4,55	9,03	0,91	0,075
	8	4,47	10,55	0,89	0,066
	10	4,30	13,97	0,86	0,070
	20	4,28	14,35	0,86	0,036
35	2	4,59	8,28	0,92	0,207
	4	4,42	11,60	0,88	0,145
	6	4,33	13,35	0,87	0,111
	8	4,16	16,73	0,83	0,105
	10	3,91	21,79	0,78	0,109
	20	3,87	22,57	0,77	0,056
45	2	4,38	12,38	0,88	0,309
	4	4,18	16,40	0,84	0,205
	6	4,15	17,09	0,83	0,142
	8	3,97	20,53	0,79	0,128
	10	3,92	21,61	0,78	0,108
	20	3,84	23,18	0,77	0,058

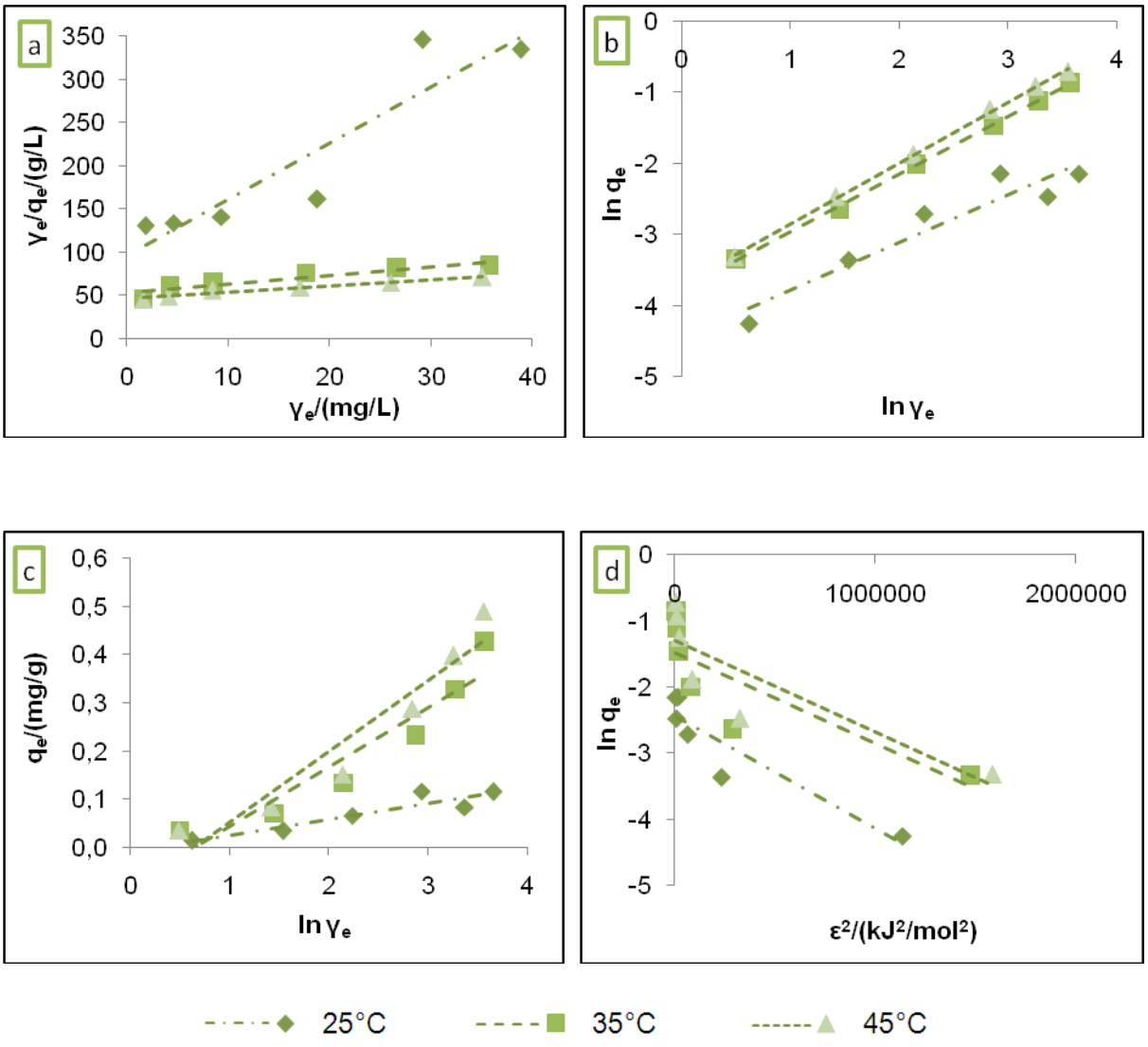
Tablica 65 Adsorpcija fluorida iz modelnih otopina na adsorbens **AU-III-H_2O_2** ovisno o temperaturi i masenoj koncentraciji adsorbensa (γ_0 = 5 mg/L, pH = 7, t = 120 min, rpm = 120/min)

T/(°C)	γ_{ad}/(g/L)	γ_e/(mg/L)	R/(%)	γ_e/γ_0	q_e/(mg/g)
25	2	4,78	4,37	0,96	0,109
	4	4,71	5,80	0,94	0,072
	6	4,50	10,08	0,90	0,084
	8	4,47	10,65	0,89	0,067
	10	4,42	11,60	0,88	0,058
	20	4,33	13,50	0,87	0,034
35	2	4,54	9,26	0,91	0,231
	4	4,42	11,60	0,88	0,145
	6	4,37	12,57	0,87	0,105
	8	4,10	18,00	0,82	0,112
	10	3,99	20,14	0,80	0,101
	20	3,80	24,03	0,76	0,060
45	2	4,10	17,98	0,82	0,449
	4	3,90	21,91	0,78	0,274
	6	3,89	22,20	0,78	0,185
	8	3,83	23,38	0,77	0,146
	10	3,75	24,95	0,75	0,125
	20	3,63	27,41	0,73	0,069

Tablica 66 Adsorpcija fluorida iz modelnih otopina na adsorbens **AU-IV-H_2O_2** ovisno o temperaturi i masenoj koncentraciji adsorbensa (γ_0 = 5 mg/L, pH = 7, t = 120 min, rpm = 120/min)

T/(°C)	γ_{ad}/(g/L)	γ_e/(mg/L)	R/(%)	γ_e/γ_0	q_e/(mg/g)
25	2	4,83	3,42	0,97	0,086
	4	4,67	6,56	0,93	0,082
	6	4,52	9,51	0,90	0,079
	8	4,46	10,84	0,89	0,068
	10	4,33	13,50	0,87	0,067
	20	4,16	16,73	0,83	0,042
35	2	4,65	7,02	0,93	0,175
	4	4,46	10,72	0,89	0,134
	6	4,13	17,35	0,83	0,145
	8	3,96	20,72	0,79	0,129
	10	3,92	21,69	0,78	0,108
	20	3,90	22,08	0,78	0,055
45	2	4,39	12,28	0,88	0,307
	4	4,04	19,25	0,81	0,241
	6	3,84	23,28	0,77	0,194
	8	3,59	28,29	0,72	0,177
	10	3,49	30,16	0,70	0,151
	20	3,45	30,94	0,69	0,077

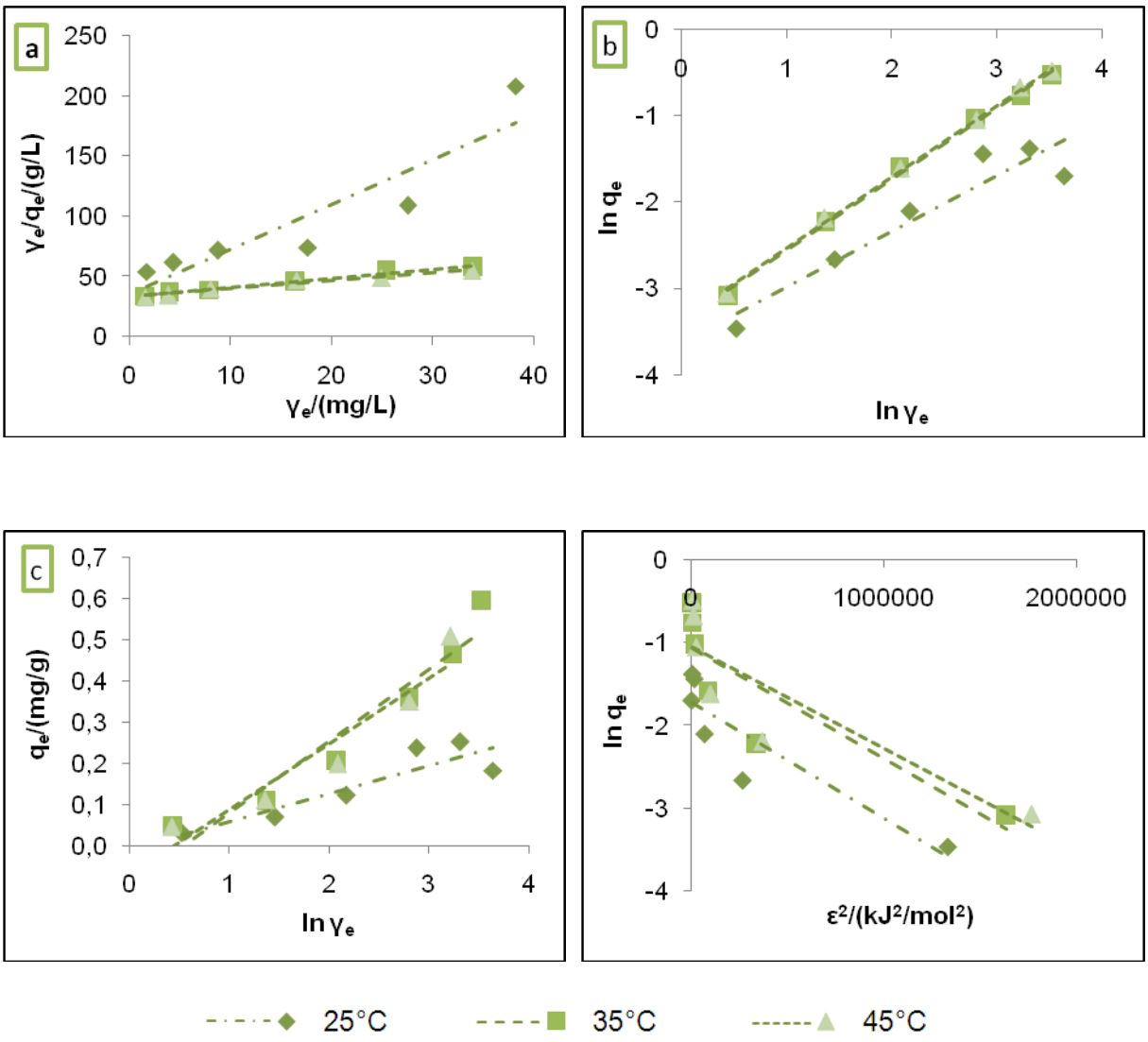
4.3.5. Određivanje mehanizama adsorpcije fluorida adsorpcijskim izotermama



Slika 32 (a) Langmuirove, (b) Freundlichove, (c) Temkinove, (d) Dubinin-Raduchkevicheve izoterme adsorpcije fluorida na adsorbens **AU-I-H_2O_2** pri različitim temperaturama (γ_{ad} = 10 g/L, pH = 7, t = 120 min, rpm = 120/min)

Tablica 67 Ravnotežni parametri Langmuirove, Freundlichove, Temkinove i Dubinin-Radushkevicheve izoterme adsorpcije fluorida na adsorbens **AU-I-H_2O_2** pri različitim temperaturama

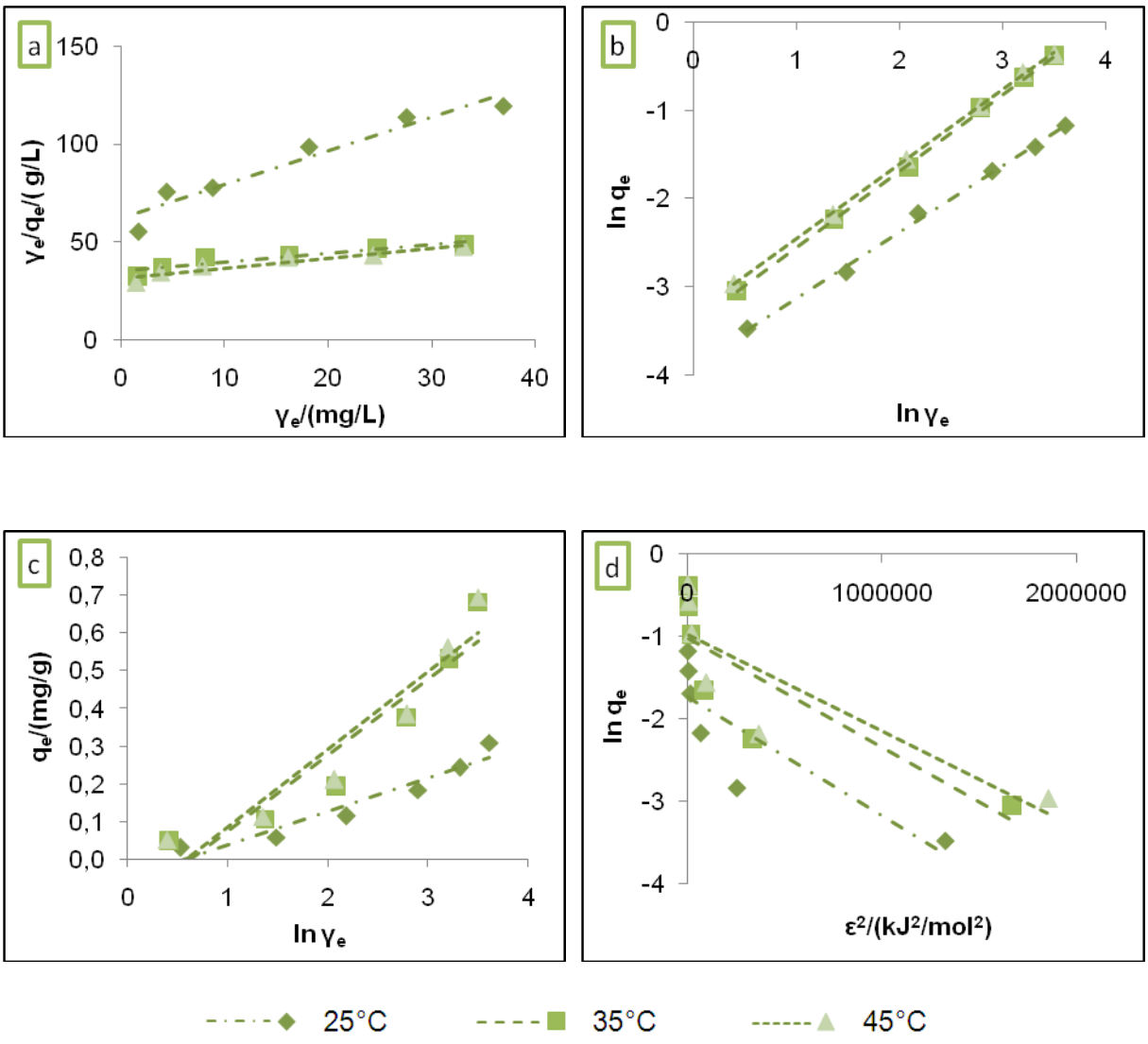
Langmuirova izoterma			
T/(°C)	q_m/ (mg/g)	K_L/(L/mg)	R^2
25	0,153	0,067	0,852
35	1,010	0,018	0,866
45	1,367	0,015	0,970
Freundlichova izoterma			
T/(°C)	n	K_F/(mg/g)(L/mg)$^{1/n}$	R^2
25	1,492	0,012	0,904
35	1,232	0,023	0,999
45	1,167	0,025	0,999
Temkinova izoterma			
T/(°C)	A_T/(L/g)	B_T	R^2
25	0,779	0,034	0,864
35	0,526	0,122	0,897
45	0,522	0,147	0,914
Dubinin-Radushkevicheva izoterma			
T/(°C)	q_m/(mg/g)	K_{DR}/(mol^2/kJ^2)	R^2
25	0,087	$2\cdot10^{-6}$	0,849
35	0,229	$1\cdot10^{-6}$	0,706
45	0,276	$1\cdot10^{-6}$	0,745



Slika 33 (a) Langmuirove, (b) Freundlichove, (c) Temkinove, (d) Dubinin-Raduchkevicheve izoterme adsorpcije fluorida na adsorbens **AU-II-H_2O_2** pri različitim temperaturama (γ_{ad} = 10 g/L, pH = 7, t = 120 min, rpm = 120/min)

Tablica 68 Ravnotežni parametri Langmuirove, Freundlichove, Temkinove i Dubinin-Radushkevicheve izoterme adsorpcije fluorida na adsorbens **AU-II-H_2O_2** pri različitim temperaturama

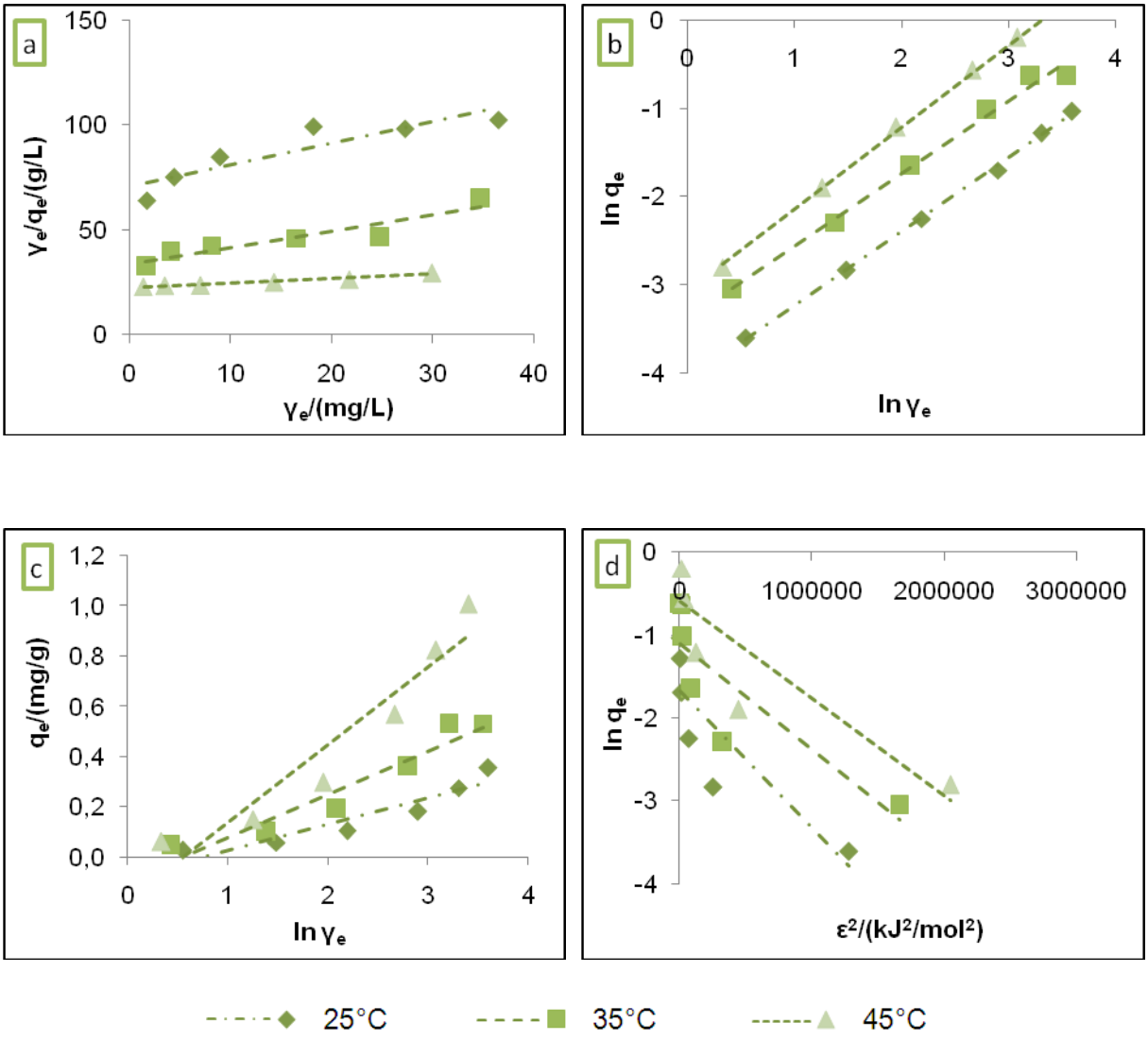
Langmuirova izoterma			
T/(°C)	q_m/ (mg/g)	K_L/(L/mg)	R^2
25	0,271	0,103	0,835
35	1,327	0,023	0,986
45	1,496	0,021	0,959
Freundlichova izoterma			
T/(°C)	n	K_F/(mg/g)(L/mg)$^{1/n}$	R^2
25	1,542	0,026	0,935
35	1,213	0,034	0,996
45	1.203	0,035	0,998
Temkinova izoterma			
T/(°C)	A_T/(L/g)	B_T	R^2
25	0,865	0,068	0,809
35	0,765	0,174	0,930
45	0,639	0,159	0,911
Dubinin-Radushkevicheva izoterma			
T/(°C)	q_m/(mg/g)	K_{DR}/(mol^2/kJ^2)	R^2
25	0,178	$1\cdot10^{-6}$	0,808
35	0,344	$1\cdot10^{-6}$	0,771
45	0,352	$1\cdot10^{-6}$	0,759



Slika 34 (a) Langmuirove, (b) Freundlichove, (c) Temkinove, (d) Dubinin-Raduchkevicheve izoterme adsorpcije fluorida na adsorbens **AU-III-H_2O_2** pri različitim temperaturama (γ_{ad} = 10 g/L, pH = 7, t = 120 min, rpm = 120/min)

Tablica 69 Ravnotežni parametri Langmuirove, Freundlichove, Temkinove i Dubinin-Radushkevicheve izoterme adsorpcije fluorida na adsorbens **AU-III-H_2O_2** pri različitim temperaturama

Langmuirova izoterma			
T/(°C)	q_m/ (mg/g)	K_L/(L/mg)	R^2
25	0,578	0,028	0,931
35	1,197	0,016	0,861
45	1,950	0,013	0,902
Freundlichova izoterma			
T/(°C)	n	K_F/(mg/g)(L/mg)$^{1/n}$	R^2
25	1,327	0,021	0,997
35	1,178	0,032	0,999
45	1,148	0,036	0,999
Temkinova izoterma			
T/(°C)	A_T/(L/g)	B_T	R^2
25	0,569	0,088	0,922
35	0,534	0,201	0,891
45	0,559	0,206	0,898
Dubinin-Radushkevicheva izoterma			
T/(°C)	q_m/(mg/g)	K_{DR}/(mol^2/kJ^2)	R^2
25	0,178	$1\cdot10^{-6}$	0,718
35	0,362	$1\cdot10^{-6}$	0,719
45	0,378	$1\cdot10^{-6}$	0,721

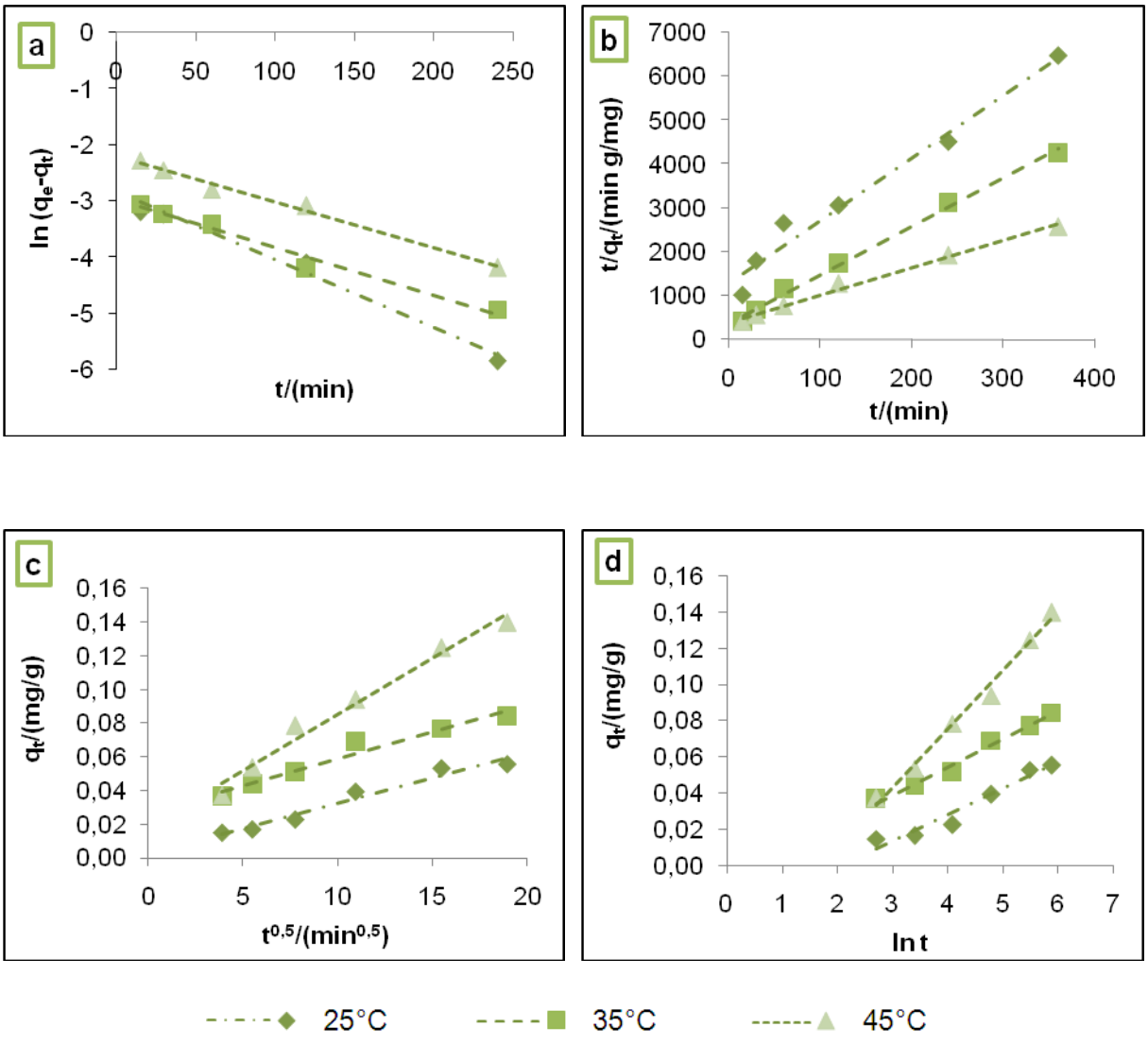


Slika 35 (a) Langmuirove, (b) Freundlichove, (c) Temkinove, (d) Dubinin-Raduchkevicheve izoterme adsorpcije fluorida na adsorbens **AU-IV-H_2O_2** pri različitim temperaturama (γ_{ad} = 10 g/L, pH = 7, t = 120 min, rpm = 120/min)

Tablica 70 Ravnotežni parametri Langmuirove, Freundlichove, Temkinove i Dubinin-Radushkevicheve izoterme adsorpcije fluorida na adsorbens **AU-IV-H_2O_2** pri različitim temperaturama

Langmuirova izoterma			
T/(°C)	q_m/ (mg/g)	K_L/(L/mg)	R^2
25	0,983	0,014	0,809
35	1,263	0,024	0,867
45	4,570	0,009	0,950
Freundlichova izoterma			
T/(°C)	n	K_F/(mg/g)(L/mg)$^{1/n}$	R^2
25	1,888	0,016	0,999
35	1,213	0,033	0,991
45	1,076	0,046	0,998
Temkinova izoterma			
T/(°C)	A_T/(L/g)	B_T	R^2
25	0,486	0,103	0,881
35	0,584	0,172	0,919
45	0,574	0,310	0,911
Dubinin-Radushkevicheva izoterma			
T/(°C)	q_m/(mg/g)	K_{DR}/(mol^2/kJ^2)	R^2
25	0,188	$2\cdot10^{-6}$	0,714
35	0,333	$1\cdot10^{-6}$	0,731
45	0,554	$1\cdot10^{-6}$	0,755

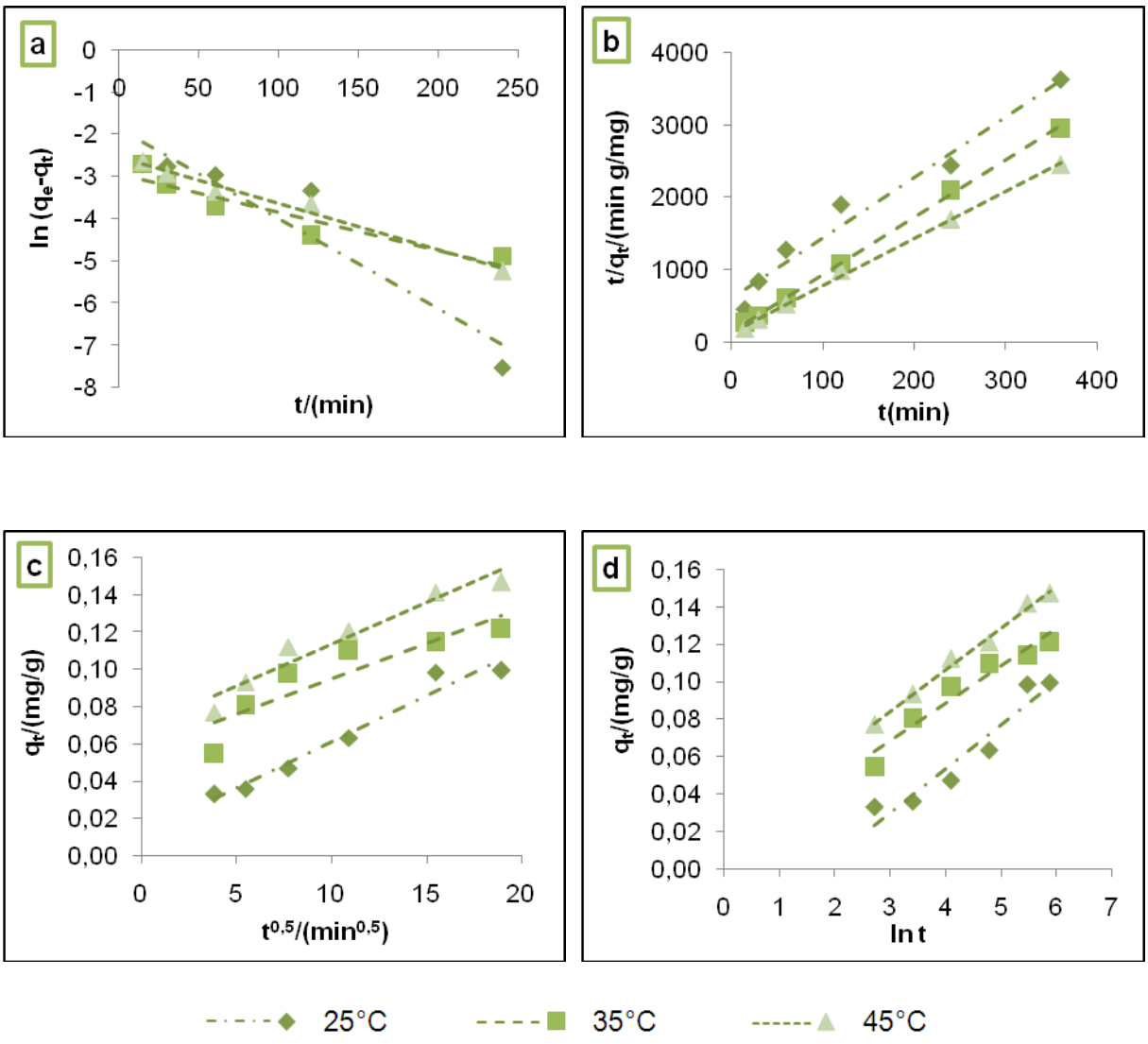
4.3.6. Određivanje mehanizama adsorpcije fluorida kinetičkim modelima



Slika 36 Kinetički modeli (a) pseudo-prvog reda, (b) pseudo-drugog reda, (c) međučestične difuzije i (d) Elovichev adsorpcije fluorida na adsorbens **AU-I-H_2O_2** pri različitim temperaturama (γ_0 = 5 mg/L, γ_{ad} = 10 g/L, pH = 7, rpm = 120/min)

Tablica 71 Kinetički parametri adsorpcije fluorida na adsorbens **AU-I-H_2O_2** pri različitim temperaturama

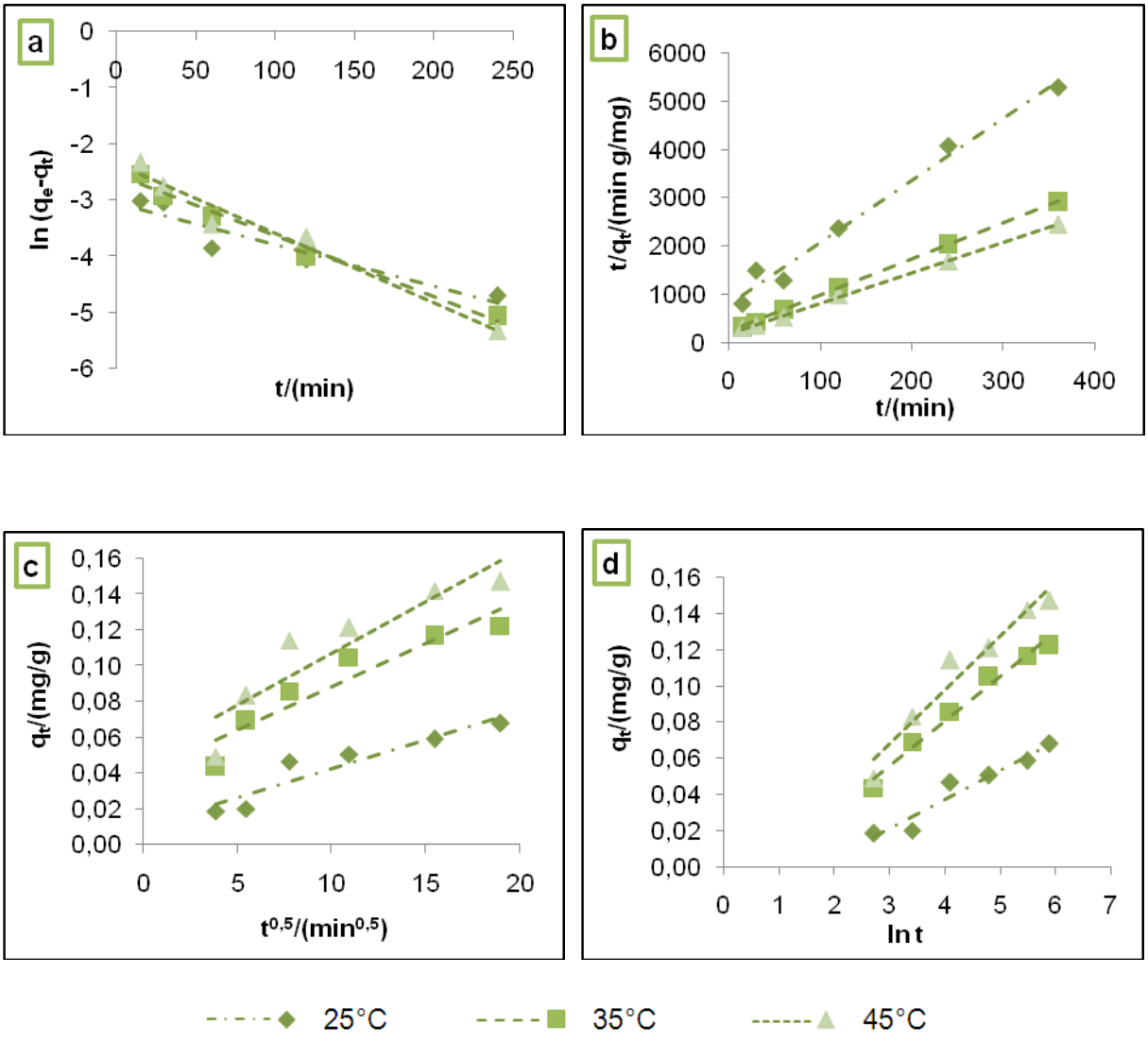
Model pseudo-prvog reda			
T/(°C)	q_{m1}/ (mg/g)	k_1/(g/mg min)	R^2
25	0,059	0,012	0,978
35	0,051	0,009	0,977
45	0,112	0,008	0,989
Model pseudo-drugog reda			
T/(°C)	q_{m2}/ (mg/g)	k_2/(g/mg min)	R^2
25	0,069	0,158	0,982
35	0,091	0,321	0,995
45	0,160	0,399	0,992
Model međučestične difuzije			
T/(°C)	k_i/(mg/g $min^{1/2}$)	C	R^2
25	0,003	0,002	0,963
35	0,004	0,003	0,964
45	0,007	0,002	0,979
Elovichev model			
T/(°C)	α/(mg/g min)	β/(g/mg)	R^2
25	0,614	69,440	0,942
35	0,890	64,516	0,982
45	0,614	30,864	0,989



Slika 37 Kinetički modeli (a) pseudo-prvog reda, (b) pseudo-drugog reda, (c) međučestične difuzije i (d) Elovichev adsorpcije fluorida na adsorbens **AU-II-H_2O_2** pri različitim temperaturama (γ_0 = 5 mg/L, γ_{ad} = 10 g/L, pH = 7, rpm = 120/min)

Tablica 72 Kinetički parametri adsorpcije fluorida na adsorbens **AU-II-H_2O_2** pri različitim temperaturama

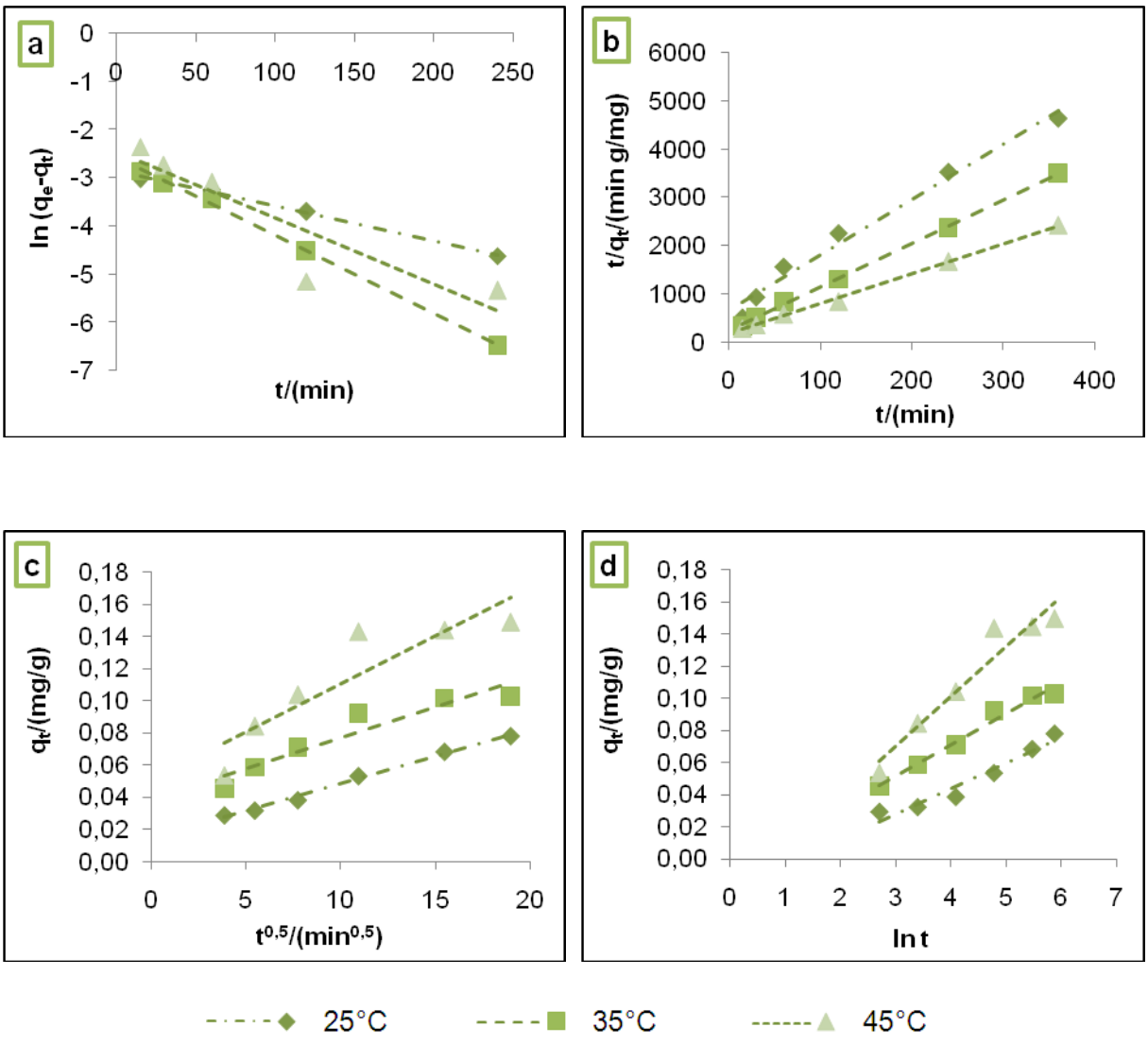
Model pseudo-prvog reda			
T/(°C)	q_{m1}/ (mg/g)	k_1/(g/mg min)	R^2
25	0,052	0,021	0,890
35	0,058	0,009	0,873
45	0,078	0,010	0,981
Model pseudo-drugog reda			
T/(°C)	q_{m2}/ (mg/g)	k_2/(g/mg min)	R^2
25	0,120	0,116	0,977
35	0,127	0,295	0,999
45	0,155	0,413	0,998
Model međučestične difuzije			
T/(°C)	k_i/(mg/g min$^{1/2}$)	C	R^2
25	0,005	0,011	0,963
35	0,004	0,056	0,806
45	0,005	0,068	0,939
Elovichev model			
T/(°C)	α/(mg/g min)	β/(g/mg)	R^2
25	0,633	42,553	0,918
35	0,891	50,251	0,937
45	0,808	45,045	0,992



Slika 38 Kinetički modeli (a) pseudo-prvog reda, (b) pseudo-drugog reda, (c) međučestične difuzije i (d) Elovichev adsorpcije fluorida na adsorbens **AU-III-H_2O_2** pri različitim temperaturama (γ_0 = 5 mg/L, γ_{ad} = 10 g/L, pH = 7, rpm = 120/min)

Tablica 73 Kinetički parametri adsorpcije fluorida na adsorbens **AU-III-H_2O_2** pri različitim temperaturama

Model pseudo-prvog reda			
T/(°C)	q_{m1}/ (mg/g)	k_1/(g/mg min)	R^2
25	0,047	0,007	0,888
35	0,077	0,011	0,981
45	0,095	0,013	0,965
Model pseudo-drugog reda			
T/(°C)	q_{m2}/ (mg/g)	k_2/(g/mg min)	R^2
25	0,077	0,211	0,983
35	0,132	0,246	0,999
45	0,159	0,299	0,999
Model međučestične difuzije			
T/(°C)	k_i/(mg/g min$^{1/2}$)	C	R^2
25	0,003	0,010	0,881
35	0,005	0,040	0,884
45	0,006	0,049	0,835
Elovichev model			
T/(°C)	α/(mg/g min)	β/(g/mg)	R^2
25	0,667	62,112	0,938
35	0,826	40,650	0,981
45	0,817	33,557	0,949



Slika 39 Kinetički modeli (a) pseudo-prvog reda, (b) pseudo-drugog reda, (c) međučestične difuzije i (d) Elovichev adsorpcije fluorida na adsorbens **AU-IV-H_2O_2** pri različitim temperaturama (γ_0 = 5 mg/L, γ_{ad} = 10 g/L, pH = 7, rpm = 120/min)

Tablica 74 Kinetički parametri adsorpcije fluorida na adsorbens **AU-IV-H_2O_2** pri različitim temperaturama

Model pseudo-prvog reda			
T/(°C)	q_{m1}/ (mg/g)	k_1/(g/mg min)	R^2
25	0,058	0,007	0,996
35	0,076	0,016	0,998
45	0,086	0,014	0,821
Model pseudo-drugog reda			
T/(°C)	q_{m2}/ (mg/g)	k_2/(g/mg min)	R^2
25	0,087	0,198	0,991
35	0,111	0,227	0,999
45	0,161	0,342	0,998
Model međučestične difuzije			
T/(°C)	k_i/(mg/g min$^{1/2}$)	C	R^2
25	0,003	0,014	0,993
35	0,004	0,038	0,896
45	0,006	0,051	0,814
Elovichev model			
T/(°C)	α/(mg/g min)	β/(g/mg)	R^2
25	0,933	62,893	0,944
35	0,914	51,540	0,977
45	0,810	32,363	0,936

5. RASPRAVA

5.1. UTJECAJ POČETNE MASENE KONCENTRACIJE FLUORIDA NA ADSORPCIJU

Utjecaj početne masene koncentracije fluorida na učinkovitost adsorpcije ispitan je sa svim uzorcima aktivnih ugljena, kao i na njihovim oksidiranim oblicima. Pri konstantnim eksperimentalnim uvjetima (pH = 7, t = 120 min, m_{ad} = 1 g, V_{uz} = 100 ml, rpm = 120/min), adsorpcija je provedena na tri različite temperature (25, 35 i 45ºC) pri masenim koncentracijama modelnih otopina fluorida 2, 5, 10, 20, 30 i 40 mg/L. Dobiveni rezultati prikazani su tablično kroz učinak uklanjanja (R), omjer ravnotežne i početne masene koncentracije fluorida (γ_e/γ_0) te količinu fluorida vezanu na 1 g primijenjenog adsorbensa (q_e) pri čemu su u **Tablicama 3 – 6** (poglavlje 4.1.1.) prikazani rezultati adsorpcije fluorida na izvorne oblike četiri komercijalno dostupna aktivna ugljena koja nisu modificirana ni na koji način, u **Tablicama 27 – 30** (poglavlje 4.2.1.) su prikazani rezultati adsorpcije fluorida na aktivne ugljene oksidirane nitratnom kiselinom te su u **Tablicama 51 – 54** (poglavlje 4.3.1.) prikazani rezultati adsorpcije na aktivnim ugljenima oksidiranim vodikovim peroksidom.

- ***Norit ROW 0.8 SUPRA*** **(AU-I, AU-I-HNO_3, AU-I-H_2O_2)**

Rezultati ispitivanja adsorpcijskih svojstava aktivnog ugljena komercijalnog naziva *Norit ROW 0.8 SUPRA*, u radu označenog kao uzorak AU-I te njegovih oksidiranih oblika AU-I-HNO_3 i AU-I-H_2O_2 prikazani su u **Tablicama 3, 27** i **51**. Ispitivanje učinkovitosti adsorbensa AU-I u svrhu uklanjanja fluorida iz modelnih otopina različitih koncentracija (**Tablica 3**) pokazalo je kako povećanje masene koncentracije fluorida u otopini dovodi do povećanja količine fluoridnih iona vezanih na adsorbens, ali isto tako i smanjenje učinka adsorpcije na sve tri temperature. Pri temperaturi 25ºC učinak uklanjanja fluorida iz modelnih otopina smanjio se s početnih 4,85 na 2,56 % pri povećanju koncentracije fluorida s 2 na 40 mg/L. S druge strane, pri istim eksperimentalnim uvjetima, došlo je do povećanja adsorpcijskog kapaciteta s 0,010 na 0,102 mg/L uz minimalnu promjenu omjera ravnotežne i početne masene koncentracije fluorida (0,95 – 0,97). Povećanjem temperature za 10ºC dolazi do znatno povoljnijih ishoda adsorpcije za primijenjeni adsorbens budući da se učinak uklanjanja povećao za više od tri puta te je iz modelne otopine koncentracije 2 mg/L uklonjeno 15 % fluoridnih iona. Kao i na nižoj temperaturi dolazi do pada učinka adsorpcije porastom početne masene koncentracije modelne otopine pri čemu je najmanje uklonjeno 8,15 % fluoridnih iona iz modelne otopine koncentracije 40 mg/L. Omjer ravnotežne i početne masene koncentracije je nešto veći nego pri 25ºC te iznosi od 0,85 do 0,92 što ukazuje na

širi raspon vrijednosti koncentracija uklonjenih fluorida. Sukladno trostrukom povećanju učinka uklanjanja fluoridnih iona iz modelnih otopina, povećao se i kapacitet adsorbensa koji pri 35ºC iznosi od 0,030 do 0,326 mg/L. Povećanjem temperature na 45ºC dolazi do daljnjeg povećanja učinka uklanjanja, ali ne istim intenzitetom kao prilikom povećanja temperature adsorpcije s 25 na 35ºC. Pri navedenoj temperaturi maksimalno je moguće ukloniti 17,84 % fluorida iz modelne otopine koncentracije 2 mg/L pri čemu se adsorbira minimalnih 0,036 mg po 1 g adsorbensa.

Oksidacijom adsorbensa AU-I nitratnom kiselinom (**Tablica 27**) došlo je do značajnog porasta učinkovitosti glede uklanjanja fluorida iz modelnih otopina pri svim koncentracijama i temperaturama. Pri temperaturi 25ºC i početnoj masenoj koncentraciji modelne otopine 2 mg/L uklonjeno je 19,19 % fluorida, što je za 14,34 % više u odnosu na neoksidirani aktivni ugljen. Adsorbens AU-I-HNO_3 također prati negativan trend učinkovitosti uklanjanja povećanjem početne masene koncentracije te za maksimalnu koncentraciju 40 mg/L iznosi svega 6,63 %. Količina adsorbiranih fluoridnih iona po jedinici mase adsorbensa povećava se s 0,038 na 0,265 mg/g za spomenuti raspon koncentracija modelnih otopina. Povećanjem temperature adsorpcije na 35ºC dolazi do izražaja povećanje učinka uklanjanja pri višim koncentracijama modelnih otopina dok pri najnižoj koncentraciji gotovo da i nema promjene. Pri rasponu koncentracija od 2 do 40 mg/L moguće je ukloniti od 19,54 do 9,53 % dok se po gramu adsorbensa veže od 0,039 do 0,381 mg fluorida. Daljnje povećanje temperature za 10ºC uzrokuje dodatno povećanje adsorpcijskog kapaciteta (od 0,042 do 0,480 mg/L) i udjela uklonjenih fluorida (od 21,07 do 12,00 %). Utjecaj temperature na adsorpciju na uzorku aktivnog ugljena oksidiranog nitratnom kiselinom isti je kao i kod njegovog neoksidiranog oblika pri čemu je porast učinkovitosti najviše izražen kod najniže temperature (25ºC) dok svako daljnje povećanje temperature ne izaziva znatne pozitivne razlike učinkovitosti u odnosu na neoksidirani uzorak. Oksidacija aktivnog ugljena vodikovim peroksidom povećava učinak uklanjanja fluorida iz modelnih otopina kao i količinu vezanih fluoridnih iona na adsorbens u odnosu na neoksidirani oblik, ali u znatno manjoj mjeri nego uzorak oksidiran nitratnom kiselinom. Iz **Tablice 51** vidljivo je da se i uzorku AU-I-H_2O_2 povećava adsorpcijski kapacitet i učinak uklanjanja porastom temperature pri čemu je trend povećanja vrlo sličan kao kod neoksidiranog oblika uz nešto veće vrijednosti. Pri 25ºC postiže se maksimalni učinak od 7,11 % pri najmanjoj početnoj koncentraciji (2 mg/L) dok svako sljedeće povećanje koncentracije modelne otopine uzrokuje pad učinkovitosti sve do 2,90 %. Povećanjem temperature na 35ºC dolazi do porasta učinkovitosti za 7,74 do 10,56 % gledano od više prema nižoj početnoj koncentraciji. Dodatno povećanje temperature za 10ºC pogoduje minimalnom povećanju učinkovitosti uklanjanja kao i količini adsorbiranih fluorida. Adsorpcijski kapacitet (q_e) pri 45ºC kreće se u rasponu od 0,036 do 0,491 mg/g, a udio

uklonjenih fluorida od 18,06 do 12,27 %. Uspoređujući neoksidirani oblik aktivnog ugljena s obje vrste modifikacije može se zaključiti kako najpogodnija adsorpcijska svojstva ima aktivni ugljen oksidiran nitratnom kiselim (AU-I-HNO_3) kojim je moguće ukloniti maksimalno 21,07 % fluorida pri 45ºC, a koji može vezati maksimalno 0,480 mg fluoridnih iona na 1 g.

- ***Norit GAC 1240*** **(AU-II, AU-II-HNO_3, AU-II-H_2O_2)**

Rezultati ispitivanja adsorpcijskih svojstava aktivnog ugljena komercijalnog naziva *Norit GAC 1240* prikazani su u **Tablicama 4, 28** i **52**, a označeni su redom kao uzorci AU-II, AU-II-HNO_3 i AU-II-H_2O_2. Učinak uklanjanja fluorida iz vode primjenom svih uzoraka navedenih aktivnih ugljena povećava se s porastom temperature, a smanjuje povećanjem početne masene koncentracije modelne otopine fluorida. Količina vezanih fluorida po jedinici mase adsorbensa također se kod svih adsorbenasa povećava povećanjem početne masene koncentracije fluorida u modelnoj otopini kao i povećanjem temperature na kojoj se adsorpcijski proces odvija. Pri temperaturi 25ºC moguće je pomoću AU-II ukloniti maksimalnih 9,91 % fluorida pri njihovoj minimalnoj početnoj koncentraciji (2 mg/L) pri čemu je maksimalno moguće vezati 0,143 mg fluorida na 1 g adsorbensa. Oksidacijom aktivnog ugljena nitratnom kiselinom povećava se udio maksimalno uklonjenih iona za 9,53 %, a vodikovim peroksidom za 5,73 %. Najveća razlika u povećanju učinkovitosti adsorpcije povećanjem temperature zabilježena je kod uzorka AU-II kada je udio uklonjenih fluorida porastao s početnih 9,91 % pri 25ºC na 17,81 % pri 35ºC te povećanjem temperature za 10ºC na 21 %. S druge strane, adsorbens AU-II-HNO_3 postiže najmanju razliku maksimalne učinkovitosti s povećanjem temperature (od 19,44 do 24,49 %), ali unatoč tome pokazuje znatno veću učinkovitost i adsorpcijski kapacitet. Oksidacija aktivnog ugljena vodikovim peroksidom rezultirala je poboljšavanjem adsorpcijskih svojstava adsorbensa, ali kao i u slučaju prethodnog aktivnog ugljena, u nešto manjoj mjeri od onog oksidiranog nitratnom kiselinom. Primjenom adsorbensa AU-II-H_2O_2 moguće je pri minimalnim početnim koncentracijama ukloniti maksimalno 15,64 % na 25ºC, 22,79 % na 35ºC te 23,38 % na 45ºC.

- ***Cullar D*** **(AU-III, AU-III-HNO_3, AU-III-H_2O_2)**

U **Tablicama 5, 28** i **53** prikazani su rezultati adsorpcije fluorida na komercijalni aktivni ugljen *Cullar D* (AU-III) kao i na njegove oksidirane oblike (AU-III-HNO_3 i AU-III-H_2O_2). Kao i kod prethodnih aktivnih ugljena oksidacija nitratnom kiselinom daje najbolje rezultate glede poboljšanja adsorpcijskih svojstava na sve tri temperature adsorpcije. Osim toga, bitno je naglasiti kako je najveće povećanje učinka adsorpcije na uzorku AU-III-HNO_3 ostvareno pri

najnižoj temperaturi adsorpcije (25ºC) u odnosu na neoksidirani adsorbens. Svako daljnje povećanje temperature uzrokuje minimalno povećanje učinka adsorpcije na AU-III-HNO_3 tako da je pri 25ºC maksimalni udio uklonjenih fluorida iz modelne otopine s minimalnom koncentracijom (2 mg/L) 22,47 %, dok je pri 45ºC 27,02 %. Oksidirani oblik komercijalnog aktivnog ugljena vodikovim peroksidom (AU-III-H_2O_2) adsorbira fluoridne ione u nešto većoj količini od neoksidiranog oblika, ali isto tako slabije od AU-III-HNO_3. Usporedbom dobivenih vrijednosti za adsorpcijski kapacitet (q_e) navedenih adsorbenasa vidljivo je da se na AU-III veže maksimalno 0,567 mg fluorida na 1 gram adsorbensa, na AU-III-H_2O_2 0,696 mg dok je na AU-III-HNO_3 vezano najviših 0,727 mg pri temperaturi 45ºC i istim eksperimentalnim uvjetima.

Iako AU-III-HNO_3 općenito ima najbolji afinitet prema fluoridnim ionima, najveće povećanje učinka adsorpcije na AU-III-H_2O_2 izraženo je pri temperaturi 35ºC kada se u odnosu na AU-III povećava za 9,80 do 5,46 % s tendencijom rasta prema višim početnim masenim koncentracijama modelnih otopina.

- ***Hidraffyn 30 N*** **(AU-IV, AU-IV-HNO_3, AU-IV-H_2O_2)**

Pod istim eksperimentalnim uvjetima, određena su adsorpcijska svojstva aktivnog ugljena komercijalnog naziva *Hidraffyn 30 N* (AU-IV) te njegovih oksidiranih oblika (AU-IV-HNO_3 i AU-IV-H_2O_2), a dobiveni rezultati prikazani su u **Tablicama 6, 30** i **54**. Oksidacija navedenog aktivnog ugljena nije rezultirala znatno većim povećanjem adsorpcijskog učinka kao što je to bio slučaj kod prethodna tri aktivna ugljena. Pri temperaturi adsorpcije 25ºC AU-IV uklanja najveći udio fluorida iz modelnih otopina u odnosu na prethodno ispitane adsorbense, što je razlog minimalnog povećavanja učinka oksidacijskim sredstvima. Obrnuto proporcionalno početnim masenim koncentracijama modelnih otopina, učinak adsorpcije opada s 12,98 na 7,16 % pri 25ºC, s 22,39 na 12,89 % pri 35ºC te s 24,50 na 16,55 % pri 45ºC. U slučaju oksidacije nitratnom kiselinom (AU-IV-HNO_3) kako je prikazano u **Tablici 30**, pri najnižoj temperaturi učinak adsorpcije povećava se u prosijeku za oko 3 %, a svakim daljnjim povećanjem temperature razlika u povećanju se dodatno smanjuje. Rezultati su, također, pokazali znatno bolja adsorpcijska svojstva navedenog aktivnog ugljena ukoliko se oksidira vodikovim peroksidom za razliku od prethodnih aktivnih ugljena koje je oksidacija nitratnom kiselinom činila uspješnijim adsorbensom. Poboljšani učinak adsorbensa AU-IV-H_2O_2 ne dolazi do izražaja pri temperaturama adsorpcije 25 i 35ºC budući da su mu adsorpcijska svojstva vrlo slična neoksidiranom aktivnom ugljenu AU-IV. Tek provođenjem adsorpcije na 45ºC adsorpcijska svojstva adsorbensa AU-IV-H_2O_2 značajno se povećavaju pri čemu ostvaruje maksimalni adsorpcijski učinak 30,23 % pri početnoj koncentraciji modelne otopine

2 mg/L. Povećanjem početne koncentracije fluorida, učinak se smanjuje za 5,06 %, dok količina adsorbiranih fluorida po jedinici mase adsorbensa dostiže svoj maksimum i iznosi 1,007 mg/g.

Brojne studije utjecaja početne masene koncentracije fluorida na adsorpciju dokazale uočenu pravilnost u smanjenju učinka povećanjem koncentracije fluorida. Hanumantharao je sa suradnicima (2011.) priredio aktivni ugljen iz sušenog voća *Acacia farnesiana* s ciljem uklanjanja fluorida iz modelnih otopina koncentracija od 1,5 mg/L do 15 mg/L. Nakon provedene adsorpcije kroz 40 minuta na 30ºC rezultati su pokazali smanjenje učinka uklanjanja povećanjem početne masene koncentracije fluorida sa 100 % na 36 % dok je količina adsorbiranih fluorida po jedinici mase adsorbensa iznosila za navedeni raspon koncentracija od 0,333 mg/g do 2,622 mg/g. Prema navodima Alagumuthu i suradnika (2011.), povećanje masene koncentracije fluorida s 2 mg/L na 10 mg/L smanjilo je također njihov učinak uklanja primjenom aktivnog ugljena dobivenom iz biljke zubače s 81 % na 51 %.

Razlog pojave smanjenja udjela uklonjenih fluorida povećavanjem njihove početne koncentracije, Sivasankar i sur. (2013.) pripisuju visokoj intermolekularnoj konkurentnosti da zauzmu mjesta na površini adsorbensa niže energetske vrijednosti. Drugi autori koji se također bave problematikom defluoridacije vode adsorpcijom, smatraju da je uzrok navedenoj pojavi povećan broj slobodnih fluoridnih iona nastalih povećanjem njihova udjela koji međusobno konkuriraju za nepromijenjeni broj slobodnih adsorpcijskih mjesta pri čemu vrlo brzo dođe do zasićenja površine i opadanja udjela ukupno uklonjenih fluorida (Montanher i sur., 2005.; Murugan i Subremanian, 2006.; Kamble i sur., 2007.; Thakre i sur., 2009.).

Ispitujući mogućnost poboljšanja adsorpcijskih svojstava aktivnog ugljena dobivenog od ljuske riže radi uklanjanja fluorida u rasponu koncentracija od 5 mg/L do 20 mg/L, Daifullah i sur. (2007.) u svojoj studiji ističu vrlo pozitivan utjecaj djelovanja različitih oksidirajućih sredstava poput vodikovog peroksida, nitratne kiseline i kalijevog permanganata na fizikalna, kemijska i adsorpcijska svojstva aktivnog ugljena. Primjena navedenih oksidirajućih sredstava povećala je ukupnu specifičnu aktivnu površinu aktivnog ugljena, volumen pora, udio pepela te kiselost pri čemu je došlo do smanjivanja bazičnosti u odnosu na izvorni oblik aktivnog ugljena. Što se tiče adsorpcijskih svojstava, oksidacija aktivnog ugljena za posljedicu je imala izvanredno povećanje kapaciteta adsorbensa prema fluoridnim ionima.

Islam i Patel (2007.) u svojoj publikaciji ističu važnost temperature za proces adsorpcije te navode kako se povećanjem temperature od 20ºC do 50ºC udio uklonjenih fluorida početne masene koncentracije 10 mg/L povećava za 23,1 %. Slična istraživanja koja je proveo Li sa

suradnicima (2011.) pokazala su povećanje adsorpcijskog kapaciteta grafena prema fluoridima sa 12,29 mg/g na 19,59 mg/g za raspon temperatura adsorpcije od 0ºC do 50ºC. Dobiveni rezultati istraživanja navedenih autora u skladu su s rezultatima dobivenim u eksperimentalnom dijelu ovoga rada koji su pokazali pozitivan utjecaj povišenja temperature adsorpcije te modifikacije na udio uklonjenih fluorida kao i na količinu fluorida vezanu za jedinicu mase adsorbensa.

5.2. UTJECAJ VREMENA NA ADSORPCIJU FLUORIDA

Rezultati ispitivanja utjecaja kontaktnog vremena između adsorbensa i adsorbanta na učinak uklanjanja fluorida iz modelnih otopina prikazani su tablično pri čemu su u **Tablicama 7** – **10** (poglavlje 4.1.2.) prikazani rezultati adsorpcije na četiri komercijalno dostupna aktivna ugljena koji nisu oksidirani, u **Tablicama 31** – **34** (poglavlje 4.2.2.) su prikazani rezultati adsorpcije fluorida na aktivne ugljene oksidirane nitratnom kiselinom, a u **Tablicama 55** – **58** (poglavlje 4.3.2.) rezultati adsorpcije na aktivnim ugljenima oksidiranim vodikovim peroksidom. Adsorpcija je provedena na temperaturama 25, 35 i 45ºC pri konstantnim ostalim eksperimentalnim uvjetima (pH = 7, γ_e = 5 mg/L, m_{ad} = 1 g, V_{uz} = 100 ml, rpm = 120/min) tijekom 15, 30, 60, 120, 240 i 360 minuta. Dobiveni rezultati prikazani su tablično kao učinak uklanjanja (R), omjer ravnotežne i početne masene koncentracije fluorida (γ_e/γ_0) te količina fluorida koja je vezana na 1 g primijenjenog adsorbensa (q_e).

- ***Norit ROW 0.8 SUPRA*** **(AU-I, AU-I-HNO_3, AU-I-H_2O_2)**

Rezultati ispitivanja adsorpcijskih učinaka aktivnog ugljena *Norit ROW 0.8 SUPRA* pri različitim temperaturama kroz različite vremenske periode prikazani su u **Tablici 7**. Promatrajući dobivene vrijednosti na 25ºC može se uočiti kako se adsorpcija fluorida na navedeni adsorbens povećava postupno tijekom vremena pri čemu je intenzitet vezanja do 120 minuta brži u odnosu na cjelokupno vrijeme adsorpcije 360 minuta. Tako je nakon 15 minuta adsorbirano svega 0,87 % fluoridnih iona dok je postupna adsorpcija dovela do konačnih 6,31 % adsorbiranih iona. Povećanjem temperature povećava se intenzitet adsorpcije u početnoj fazi, nakon čega slijedi faza usporenog vezanja fluorida na adsorbens s tendencijom postizanja ravnotežnog stanja. Sukladno navedenom, na 35ºC, nakon 15 minuta uklonjeno je 4,66 % fluorida iz modelne otopine, a na 45ºC 14,46 %. Također je izražen pozitivan trend povećanja učinka adsorpcije kao i količine adsorbiranih fluorida po jedinici mase adsorbensa. Tijekom maksimalno provedenog vremena adsorpcije od 360

minuta pri temperaturi 35ºC uklonjeno je maksimalnih 19,62 % fluorida pri čemu je vezano 0,098 mg po gramu adsorbensa dok je na temperaturi 45ºC udio uklonjenih fluorida dosegao 24,27 % s 0,121 mg/g vezanih iona. Na temelju dobivenih podataka prema intenzitetu porasta udjela uklonjenih fluorida tijekom vremena može se uočiti kako faza intenzivnog porasta prestaje oko 120. minute što bi moglo biti vrijeme potrebno za približavanje ravnotežnom stanju. Kako je prikazano u **Tablici 31**, poboljšanje adsorpcijskih svojstava uzorka AU-I-HNO_3 izražajnije je pri nižim temperaturama adsorpcije. Na temperaturi adsorpcije 25ºC nakon 15 minuta adsorbirano je 7,37 % fluorida u odnosu na neoksidirani oblik kada je njihov udio iznosio svega 0,87 % te dostiže pri maksimalnom vremenu kontakta uklanjanje od 20,31 % kada se veže 0,102 mg fluorida po jedinici mase adsorbensa. Povećanjem temperature za 10ºC dodatno se povećava udio uklonjenih fluorida nakon 15 minuta koji tada iznosi 11,55 % dok je udio ukupno uklonjenih 26,95 %. Na 45ºC gotovo da i nema neke promjene u adsorpciji tijekom vremena u odnosu na AU-I. Oksidacija komercijalnog aktivnog ugljena vodikovim peroksidom (AU-I-H_2O_2) djelomično je poboljšala adsorpcijska svojstva povećanjem učinka uklanjanja pri nižim temperaturama, a naročito na 25ºC kada je nakon 15 minuta uklonjeno 2,94 % fluorida u odnosu na neoksidirani oblik aktivnog ugljena kojim je postignuto samo 0,87 % uklanjanje (**Tablica 55**). Kombinacija djelovanja oksidirajućeg sredstva i povišene temperature nije pozitivno djelovala na količinu vezanih fluorida na adsorbens te je pri 45ºC čak došlo i do degradacije adsorpcijskih svojstava primijenjenog adsorbensa pri čemu je učinak adsorpcije nakon 15 minuta pao za 7,02 % dok je adsorpcija kroz 360 minuta rezultirala tek povećanjem udjela uklonjenih fluorida za 3,66 %.

- ***Norit GAC 1240*** **(AU-II, AU-II-HNO_3, AU-II-H_2O_2)**

U **Tablicama 8, 32** i **56** uspoređeni su rezultati ispitivanja adsorpcijskih svojstava granuliranog komercijalnog aktivnog ugljena pod nazivom *Norit GAC 1240* (AU-II) te njegovih oksidiranih oblika pomoću nitratne kiseline (AU-II-HNO_3) i vodikovog peroksida (AU-II-H_2O_2). Navedena modifikacija početnog uzorka pozitivno je utjecala na adsorpciju fluorida, posebice pri 25ºC kada dolazi do najveće razlike u udjelima uklonjenih fluorida u odnosu na ostale temperature pod istim eksperimentalnim uvjetima. Tijekom maksimalnog ispitivanog vremena adsorpcije (360 minuta) i temperaturi 25ºC na izvorni oblik aktivnog ugljena adsorbirano je 0,061 mg/g, dok uporabom AU-II-H_2O_2 količina vezanih fluorida raste do 0,099 mg/g, a najveća je kod AU-II-HNO_3 kada iznosi 0,124 mg po jedinici mase aktivnog ugljena. Povećanjem temperature adsorpcije za 10ºC dolazi do sve manje razlike učinka adsorpcije tijekom vremena u odnosu na vrstu modifikacije tako da nakon 360 minuta AU-II veže 0,104 mg/g fluorida dok među AI-II-HNO_3 i AU-II-H_2O_2 nema razlike u adsorpcijskom kapacitetu te

on iznosi 0,122 mg/g. Temperatura adsorpcije od 45ºC ne pogoduje oksidiranom aktivnom ugljenu AU-II-HNO_3 čiji se adsorpcijski učinak smanjuje u odnosu na izvorni i drugi oksidirani oblik, AU-II i AU-II-H_2O_2. Maksimalni učinak adsorpcije postiže AU-II-H_2O_2 koji pri maksimalnom vremenu adsorpcije i 45ºC iznosi 29,42 % pri čemu se veže 0,147 mg/g fluorida. Kod svih ispitanih uzoraka pri svim temperaturama adsorpcija je najbrža u prvih 120 minuta nakon čega se povećanje razlike u učinku smanjuje dok se ne približi ravnotežnom stanju. Pozitivan utjecaj temperature na učinak adsorpcije uočava se najviše nakon prvih 15 minuta adsorpcije kada je zabilježen udio vezanih fluorida na AU-II u količini od 1,74 % pri 25ºC, 7,36 % pri 35ºC te 11,99 % pri 45ºC. Isti eksperimentalni uvjeti omogućili su na AU-II-HNO_3 vezanje 7,37 % pri 25ºC, 8,79 % pri 35ºC te 10,56 % pri 45ºC, dok je na AU-II-H_2O_2 pri istom redoslijedu temperatura vezano 6,57 %, 10,88 % te 15,38 % fluorida.

- ***Cullar D* (AU-III, AU-III-HNO_3, AU-III-H_2O_2)**

Rezultati istraživanja adsorpcije fluorida iz modelnih otopina na komercijalni aktivni ugljen *Cullar D* i njegove modifikacije označeni kao adsorbensi AU-III, AU-III-HNO_3 te AU-III-H_2O_2 ovisno o vremenu i temperaturi adsorpcije redom su prikazani u **Tablicama 9, 33** i **57**. Iz navedenih tablica vidljivo je kako vrsta oksidirajućeg sredstva ima značajnu ulogu u povećanu učinka adsorpcije najviše na 25ºC, nešto manje na 35ºC dok temperatura adsorpcije 45ºC ne djeluje stimulirajuće na adsorpcijski kapacitet oksidiranih oblika aktivnog ugljena. Pri temperaturi adsorpcije 25ºC izvorni aktivni ugljen, AU-III, uklanja svega 0,97 % fluorida pri čemu na sebe veže zanemarivih 0,005 mg fluorida na 1 g adsorbensa. Povećanje temperature za 10ºC uzrokuje višestruko povećanje učinka adsorpcije, tako da se nakon minimalnog vremena adsorpcije (15 minuta) udio uklonjenih iona povećao na 5,69 % dok se povećanjem temperature na 45ºC za iste eksperimentalne uvjete učinak povećava za dodatnih 11,75 %. Pri istoj temperaturi, ali tijekom maksimalnog vremena adsorpcije (360 minuta) udio uklonjenih iona najveći je za primijenjeni adsorbens, a iznosi 31,66 % pri čemu se na njega vezalo 0,158 mg fluoridnih iona. Na adsorbens AU-III-HNO_3 ne utječe temperatura u tolikoj mjeri kao na AU-III što je vidljivo iz minimalnog povećanja učinka adsorpcije i količine vezanih fluorida po jedinici mase adsorbensa (**Tablica 33**). Adsorpcija na AU-III-HNO_3 pri 25ºC pozitivno utječe na količinu vezanih fluorida tijekom minimalnog vremena adsorpcije (15 minuta) kada se ukloni gotovo polovica (58,34 %) ukupno uklonjenih fluorida tijekom 360 minuta. Povećanjem temperature adsorpcije dolazi do povećanja učinka adsorpcije za svega 3,54 % pri 35ºC, odnosno 1,9 % pri 45ºC za prvih 15 minuta. Učinak adsorpcije na AU-III-H_2O_2 manji je u odnosu na adsorbens AU-III-HNO_3 pri svim temperaturama adsorpcije, a u odnosu na AU-III samo pri najvišoj temperaturi adsorpcije (45ºC). Faza intenzivne adsorpcije kao i kod uzoraka AU-III i AU-III-HNO_3 završava oko 120

minute nakon čega adsorbensi teže uspostavljanju ravnotežnog stanja što za posljedicu ima usporavanje učinka adsorpcije, odnosno smanjenje razlike povećanja adsorbiranih fluorida između istih vremenskih razmaka. Tijekom maksimalnog vremena adsorpcije 360 minuta, na 1 g AU-III-H_2O_2 moguće je vezanje 0,068 mg fluorida pri 25ºC, 0,123 mg pri 35ºC te 0,147 mg pri 45ºC.

- ***Hidraffyn 30 N*** **(AU-IV, AU-IV-HNO_3, AU-IV-H_2O_2)**

U **Tablicama 10, 34** i **58** vidljivi su rezultati adsorpcije fluorida na komercijalni aktivni ugljen *Hidraffyn 30 N* čiji je izvorni oblik označen kao adsorbens AU-IV dok su njegovi oksidirani oblici označeni kao AU-IV-HNO_3 te AU-IV-H_2O_2. U odnosu na prethodna tri ispitana izvorna oblika komercijalnih aktivnih ugljena, AU-IV postiže najveći učinak adsorpcije pri temperaturama adsorpcije 25ºC i 35ºC. Učinak adsorpcije od minimalnog do maksimalnog vremena adsorpcije povećava se od 2,62 do 14,78 % pri 25ºC, od 8,19 do 29,81 % pri 35ºC te od 14,20 do 29,74 % pri 45ºC. Oksidacijom izvornog aktivnog ugljena postiže se povećanje količine adsorbiranih fluorida po jedinici mase adsorbensa, a ono je najizraženije pri temperaturi 25ºC kada se na AU-IV-HNO_3 adsorbira tri puta dok se na AU-IV-H_2O_2 dva puta više fluorida u odnosu na AU-IV za prvih 15 minuta adsorpcije. Uzrok značajnom povećanju učinka zasniva se na činjenici kako je na početku adsorpcije prisutna visoka koncentracija fluoridnih iona u modelnoj otopini te velika slobodna površina na adsorbensu koja se oksidacijom odgovarajućim oksidacijskim sredstvom dodatno obogaćuje funkcionalnim skupinama koje pogoduju vezanju većih količina fluorida stvarajući komplekse. Adsorpciji na AU-IV-H_2O_2 ne pogoduje povišena temperatura budući da je učinak adsorpcije u odnosu na izvorni oblik povećan pri 25ºC, a svako daljnje povećanje temperature ne djeluje stimulirajuće povećanju količine adsorbiranih fluorida. Tako maksimalni udio uklonjenih fluorida pri 35ºC iznosi 20,56 %, a pri 45ºC iznosi 29,82 % pri maksimalnom vremenu adsorpcije dok je za iste eksperimentalne uvjete na izvorni oblik aktivnog ugljena vezano 29,81 %, odnosno 29,75 % fluorida. Tendencija uspostavljanja ravnotežnog stanja započinje nakon 120 minuta adsorpcije za sva tri adsorbensa. Naime, tijekom određenog vremena, a koje je u svim slučajevima ispitanih adsorpcijskih procesa na svim prethodno navedenim adsorbensima i njihovim modifikacijama iznosilo oko 120 minuta, dolazi do intenzivnije adsorpcije u odnosu na ostatak vremena kada se teži uspostavljanju adsorpcijske ravnoteže između iona vezanih na adsorbens i onih koji su i dalje prisutni u otopini. Dvofazno vezanje fluorida na adsorbens može se objasniti kroz način na koji se popunjavaju slobodna mjesta na adsorbensu. Naime, kako je već prije navedeno, na početku procesa fluoridnim ionima dostupna su sva raspoloživa slobodna mjesta i nema „natjecanja“ među njima tako da se proces odvija bez smetnji i moguće je ostvariti veći učinak kojem pogoduje povećanje

temperature. Zasićivanjem aktivnih mjesta na površini adsorbensa s vremenom, smanjuje se vjerojatnost vezanja fluoridnih iona, a samim time i ukupna brzina procesa.

Dobiveni rezultati u ovom radu u skladu su s istraživanjima mnogih autora učinka različitih adsorbensa koja su pokazala postojanje perioda intenzivne adsorpcije nakon čega se teži ka postizanju ravnotežnog stanja kada se znatno usporava učinak uklanjanja i količina adsorbiranih fluorida po jedinici mase adsorbensa. Adsorpciju fluorida na aktivni ugljen pripremljenog od različitih biljaka u Indiji, Hanumantharo je sa suradnicima (2011.; 2012.) provodio kroz vremenski period od 5 do 70 minuta pri konstantnim ostalim eksperimentalnim uvjetima. Udio fluorida smanjivao se tijekom vremena do postizanja gotovo ravnotežnog stanja nakon 40 minuta kada bi se brzina adsorpcije izjednačila s brzinom desorpcije. Autori također navode kako je na samom početku proces adsorpcije iznimno brz, nakon čega dolazi do usporavanja s tendencijom stagnacije. Navedeno ukazuje na pretpostavku kako je na početku procesa brzina uklanjanja veća zbog početnog stanja kojega karakterizira dostupnost adekvatne površine adsorbensa koja se s vremenom zasićuje fluoridnim ionima što smanjuje učinkovitost adsorpcije. Slične rezultate provedbe adsorpcije fluorida tijekom 180 minuta na aktivni ugljen biljke zubače donosi Alagumuthu a suradnicima (2011.). Optimalno vrijeme provođenja adsorpcije iznosilo je 105 minuta kada se postiže ravnotežno stanje neovisno o početnoj koncentraciji fluorida (od 2 do 10 mg/L) tijekom kojega je uklonjen maksimalni udio fluorida od 51 % (10 mg/L) do 84 % (2 mg/L). Yadav i suradnici (2006.) smatraju vrijeme nakon kojega dolazi do znatnog usporavanja brzine adsorpcije parametrom koji signalizira kraj provedbe eksperimenta budući da su za to vrijeme, ovisno o vrsti adsorbensa i mehanizmu adsorpcije, fluoridni ioni popunili monosloj na adsorbensu ili je pak došlo do višeslojne adsorpcije difundiranjem fluoridnih iona u unutrašnjost adsorbensa kroz film. Uspoređujući adsorpcijske uvjete praha opeke s komercijalno dostupnim aktivnim ugljenom, navedeni autori navode kako optimalno vrijeme, neovisno o vrsti adsorbensa, za postizanje gotovo ravnotežnog stanja iznosi 60 minuta.

5.3. UTJECAJ pH VRIJEDNOSTI MODELNE OTOPINE NA ADSORPCIJU FLUORIDA

Utjecaj pH vrijednosti sredine na adsorpcijske procese četiri komercijalno dostupna aktivna ugljena i njihovih oksidiranih oblika prikazan je u **Tablicama 11 – 14** (poglavlje 4.1.3.), **Tablicama 35 – 38** (poglavlje 4.2.3.) te **Tablicama 59 – 62** (poglavlje 4.3.3.). Ispitivanje je provedeno na tri temperaturna režima (25ºC, 35ºC i 45ºC) pri čemu je početna koncentracija fluorida u modelnim otopinama iznosila 5 mg/L, masa adsorbensa 1 g, volumen uzorka 100

ml dok se adsorpcijski proces odvijao kroz 120 minuta sa 120 potresanja u minuti. Uz održavanje navedenih parametara konstantnim, pH vrijednost se podešavala s ciljem ispitivanja njenog utjecaja na adsorpcijski proces na vrijednosti 4, 5, 6, 7, 8 i 9. Dobiveni rezultati prikazani su tablično kao učinak uklanjanja (*R*), omjer ravnotežne i početne masene koncentracije fluorida (γ_e/γ_0) te količina fluorida koja je vezana na 1 g primijenjenog adsorbensa (q_e).

- ***Norit ROW 0.8 SUPRA* (AU-I, AU-I-HNO_3, AU-I-H_2O_2)**

U korelaciji s promjenom temperature (25ºC, 35ºC i 45ºC) ispitan je utjecaj pH vrijednosti na adsorpcijski proces uklanjanja fluorida iz modelnih otopina primjenom izvornog komercijalnog aktivnog ugljena *Norit Row 0,8 SUPRA* (AU-I) te njegovih modificiranih oblika djelovanjem oksidirajućih sredstava, nitratne kiseline (AU-I-HNO_3) i vodikovog peroksida (AU-I-H_2O_2), a rezultati ispitivanja prikazani su redom u **Tablicama 11, 35** i **59.** Kako su rezultati istraživanja u ovom radu do sada već pokazali povećanje učinka adsorpcije kod oksidiranih oblika aktivnih ugljena, posebice pri nižim temperaturama adsorpcije, analizirajući utjecaj pH vrijednosti ponovno je iz prethodno navedenih tablica vidljiva ista pojava neovisno o promjeni pH sredine. Međutim, pH vrijednost pri kojoj se ostvaruje maksimalni učinak adsorpcije mijenja se ovisno o vrsti adsorbensa. Najveće količine adsorbiranih fluorida na izvorni oblik aktivnog ugljena pri svim temperaturama adsorpcije ostvarene su pri pH 5, nakon čega dolazi do opadanja učinka adsorpcije (**Tablica 11**). Povećanjem temperature dolazi do sve veće razlike između maksimalne i minimalne količine adsorbiranih fluorida za dani raspon pH vrijednosti. Tako se na AU-I raspon između maksimalne (pH = 4) i minimalne (pH = 9) količine fluorida kreće od 0,026 mg/g do 0,015 mg/g pri 25ºC, od 0,078 mg/g do 0,060 mg/g pri 35ºC te od 0,090 mg/g do 0,051 mg/g pri 45ºC.

Oksidacijom izvornog aktivnog ugljena nitratnom kiselinom (**Tablica 35**) dolazi do promjene optimalnog pH pri kojemu se postiže maksimalna učinkovitost adsorpcije. Promjena je vidljiva pri temperaturama 35ºC i 45ºC kada se najveća količina fluorida veže na adsorbens pri pH vrijednosti 6. Adsorpcijom na 25ºC nije došlo do promijene pH sredine u kojoj se ostvaruje maksimalna učinkovitost (pH = 5). Porastom pH vrijednosti do 9 kao i kod AU-I dolazi do opadanja učinka adsorpcije, a time i količine adsorbiranih fluorida na adsorbens, ali je razlika između maksimalne i minimalne učinkovitosti manja kod AU-I-HNO_3 u odnosu na AU-I, a pogotovo u odnosu na AU-I-H_2O_2 gdje je razlika najizraženija. Razlika smanjenja udjela uklonjenih fluorida iz modelne otopine na AU-I-HNO_3 kada se pH poveća s optimalnog na najveći (pH = 9) iznosi pri 25ºC svega 1,76 % dok povećanjem temperature za 10ºC

udvostruči, a narednim povećanjem temperature za 10ºC poveća tri puta u odnosu na najnižu temperaturu.

U **Tablici 59** vidljivo je kako adsorpciji na aktivnom ugljenu AU-I-H_2O_2 najviše pogoduje kisela sredina budući da je najveći adsorpcijski učinak ostvaren pri pH 4 i to na sva tri temperaturna režima (25ºC, 35ºC i 45ºC) nakon čega dolazi do njegova opadanja. U odnosu na AU-I i AU-I-HNO_3, razlika između maksimalnog i minimalnog učinka porastom pH vrijednosti je najveća, a dodatno se povećava porastom temperature adsorpcije. Povećavajući pH vrijednost s 4 na 9, učinak adsorpcije opada za 4,44 % pri 25ºC, 10,32 % pri 35ºC te 14,11 % pri 45ºC. Uspoređujući izvorni oblik i njegove modificirane oblike, najveći udio uklonjenih fluorida postignut je primjenom AU-I-H_2O_2 na maksimalnoj temperaturi adsorpcije (45ºC) pri pH 4, a iznosi 26,49 % kada je vezano 0,132 mg/g fluorida.

- ***Norit GAC 1240*** **(AU-II, AU-II-HNO_3, AU-II-H_2O_2)**

U **Tablicama 12, 36** i **60**, u kojima su prikazana adsorpcijska svojstva aktivnog ugljena *Norit GAC 1240* i njegovih modifikacija, uočava se kako oksidacija vodikovim peroksidom (AU-II-H_2O_2) pogoduje najvećem udjelu uklonjenih fluorida, posebice u sredini s najnižom pH vrijednosti (pH = 4). Povećanje pH vrijednosti ima negativan utjecaj na učinak adsorpcije koji je najviše izražen na nižim temperaturama. Najveća količina fluorida vezana na adsorbens AU-II ostvarena je pri pH 5 kao i kod adsorbensa AU-I, nakon čega dolazi do smanjenja učinka pri svim temperaturama adsorpcije (25ºC, 35ºC i 45ºC). Na najnižoj primijenjenoj temperaturi adsorpcije (25ºC) uklonjeno je maksimalno 0,067 mg/g fluorida pri pH 5, dok se povećanje pH vrijednosti na 9 negativno odrazilo na količinu uklonjenih fluorida te se ona gotovo dvostruko smanjila. Na temperaturi 35ºC razlika između najviše i najniže količine adsorbiranih fluorida (pH od 5 do 9) iznosi 0,016 mg/g, dok se povećanjem temperature za 10ºC razlika povećava dva puta (0,03 mg/g).

pH vrijednost 6 najviše pogoduje adsorpciji fluorida na AU-II-HNO_3 (**Tablica 36**), iako u odnosu na ostale pH vrijednosti pri svim temperaturnim režimima (25ºC, 35ºC i 45ºC) nema prevelike razlike gledano na učinak adsorpcije. Tako je rasponom pH vrijednosti od 6 do 9 dan odnos između najveće i najmanje adsorbirane količine fluorida koji pri 25ºC iznosi 0,028 mg/g, pri 35ºC 0,026 mg/g te pri 45ºC također 0,026 mg/g. Razlika u udjelima uklonjenih fluorida ovisno o najvišoj i najnižoj pH vrijednosti također je u korelaciji s prethodno navedenim adsorbiranim količinama, dok za isti redoslijed temperatura adsorpcije najveći udio uklonjenih temperatura pri pH 6 iznosi 16,36 %, 21,94 % i 23,49 %.

Najveći ostvareni udijeli uklonjenih fluorida na svim temperaturama adsorpcije postignuti su adsorbensom AU-II-H_2O_2 pri pH vrijednosti 4 (**Tablica 60**). Osim toga, adsorpcijski proces

navedenim adsorbensom karakterizira i najveća ostvarena razlika između maksimalne i minimalne adsorbirane količine fluorida povećanjem pH vrijednosti od 4 do 9. Sukladno tome, pri temperaturi adsorpcije 25ºC uklonjeno je od 15,90 % do 7,71 % fluorida, pri 35ºC od 33,54 % do 20,36 %, a pri 45ºC od 33,53 % do 21,50 %. Temperatura se pokazala važnim faktorom koji utječe na učinak uklanjanja pri nižim vrijednostima budući da je povećanjem temperature s 25ºC na 35ºC maksimalna količina uklonjenih fluorida porasla s 15,90 % na 33,54 %. Daljnje povećanje temperature na 45ºC nije utjecalo na povećanje adsorpcijskog kapaciteta adsorbensa niti na udio uklonjenih fluorida.

- ***Cullar D* (AU-III, AU-III-HNO_3, AU-III-H_2O_2)**

Prikaz utjecaja pH vrijednosti na adsorpciju fluorida na komercijalni aktivni ugljen *Cullar D* te njegove modificirane oblike prikazan je u **Tablicama 13, 37** te **61**. Maksimalna efikasnost adsorpcijskog procesa postignuta je pri pH 5 za AU-III, pH 6 za AU-III-HNO_3 te pH 4 za AU-III-H_2O_2 čime se Cullar D svrstava u adsorbens svojstava sličnih prethodno opisanim komercijalnim aktivnim ugljenima. Pri pH vrijednostima većima od one kada se postiže maksimalna učinkovitost dolazi do smanjenja efikasnosti adsorbensa, odnosno afiniteta prema fluoridnim ionima pri svim ispitanim temperaturama adsorpcije (25ºC, 35ºC i 45ºC). Negativan utjecaj porasta temperature u kombinaciji s porastom pH vrijednosti najizraženiji je kod uzorka AU-III-H_2O_2 kada dolazi do najvećih oscilacija u količini vezanih fluorida na adsorbens. Tako je pri 25ºC zabilježeno smanjenje udjela uklonjenih fluorida iz modelnih otopina polazeći od najniže prema najvišoj pH vrijednosti (od 4 do 9) koje je iznosilo 5,25 %, pri 35ºC 10,79 % te pri 45ºC 13,24 %. Pod istim eksperimentalnim uvjetima, adsorbens AU-III-H_2O_2 se pokazao najpogodniji budući da se pri temperaturi 45ºC i pH 4 na njega može vezati 0,154 mg/g fluorida dok maksimalni adsorpcijski kapacitet AU-III pri najpovoljnijim uvjetima (T = 45ºC, pH = 5) iznosi 0,114 mg/g, a AU-III-HNO_3 0,134 mg/g pri pH 6 i temperaturi 45ºC.

- ***Hidraffyn 30 N* (AU-IV, AU-IV-HNO_3, AU-IV-H_2O_2)**

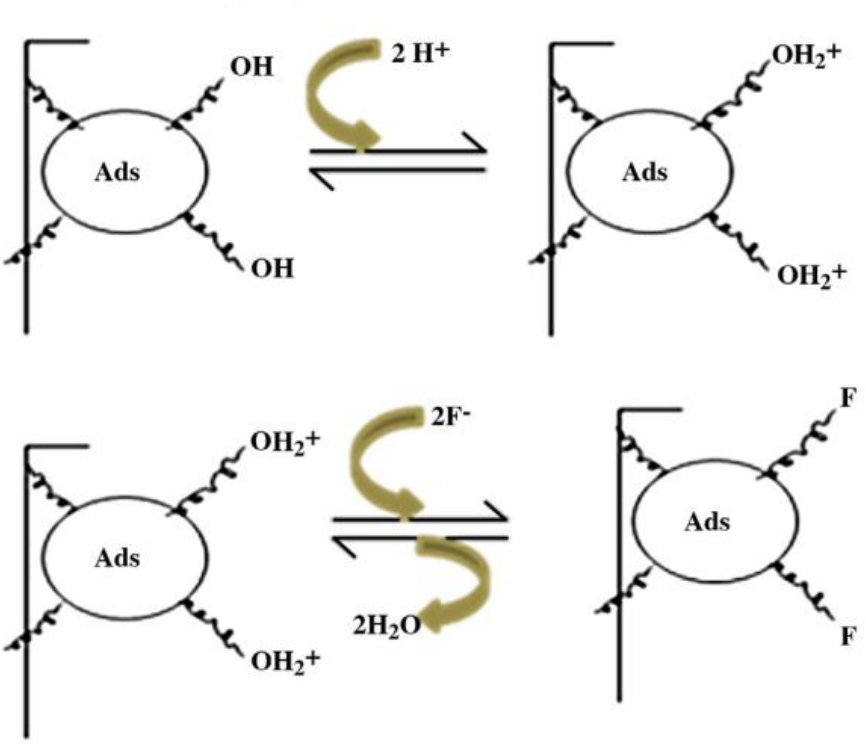
Utjecaj pH vrijednosti na adsorpcijski proces uklanjanja fluorida iz modelnih otopina primjenom izvornog aktivnog ugljena *Hidraffyn 30 N* (AU-IV) te njegovih modificiranih oblika (AU-IV-HNO_3 i AU-IV-H_2O_2) u korelaciji s promjenom temperature (25ºC, 35ºC i 45ºC) prikazan je redom u **Tablicama 14, 38** i **62**. Kao što su pokazali rezultati ispitivanja adsorpcijskih svojstava prethodna tri komercijalna aktivna ugljena te njihovih modifikacija, primjenom i ovoga adsorbensa dolazi do promijene količine adsorbiranih fluorida ovisno o pH vrijednosti i temperaturi. Izvorni oblik aktivnog ugljena (AU-IV) kao što je vidljivo iz **Tablice**

14, maksimalni učinak postiže pri pH 5 na svim temperaturama pri čemu je porast efikasnosti uklanjanja znatno više povećan porastom temperature s 25ºC na 35ºC u odnosu na daljnje povećanje temperature za 10ºC. S druge strane, pri 45ºC adsorpcijski proces je stabilniji budući da nema velikih negativnih oscilacija u količini vezanih fluorida povećanjem pH vrijednosti do 9. Pri 25ºC učinak uklanjanja adsorbensa AU-IV opada od 13,92 % do 7,43 % s porastom pH vrijednosti s 5 na 9, pri 35ºC od 23,20 % do 7,61 % te pri 45ºC od 27,13 % do 17,56 %.

Najmanji negativni učinak porasta pH vrijednosti na svim ispitanim temperaturama adsorpcije zabilježen je kod adsorbensa AU-IV-HNO_3. Adsorpcijski proces je najučinkovitiji pri pH vrijednosti 6, a negativan blagi utjecaj postiže se povećanjem ili smanjivanjem pH vrijednosti. Razlika između maksimalnog (pH = 6) i minimalnog (pH = 9) udjela uklonjenih fluorida pri 25ºC iznosi svega 0,74 % za ispitane granične pH vrijednosti (od 4 do 9), pri 35ºC iznosi 2,46 % te pri 45ºC 2,70 %.

Oksidacija izvornog aktivnog ugljena vodikovim peroksidom (AU-IV-H_2O_2) dovela je do poboljšanja afiniteta prema fluoridnim ionima, a time i do bolje mogućnosti njihova uklanjanja, posebice pri pH vrijednosti 4 i višim temperaturama (**Tablica 62**). Povećanjem pH vrijednosti od 4 do 9 pri istim eksperimentalnim uvjetima dolazi do pada učinka uklanjanja na svim temperaturama provedenih adsorpcijskih procesa (25ºC, 35ºC i 45ºC). Tako pri 25ºC dolazi do pada udjela uklonjenih fluorida iz modelnih otopina od 17,82 % do 6,52 %, pri 35ºC od 27,67 % do 15,00 % te pri 45ºC od 28,35 % do 15,55 %.

Utjecaj pH vrijednosti na proces adsorpcije fluorida na različite adsorbense pa tako i aktivni ugljen te njihove modificirane oblike vrlo je značajan i predmet istraživanja brojnih autora. Dwivedi je sa suradnicima (2010.) proveo studiju o utjecaju pH vrijednosti (2 do 10) na aktivnu glinicu, pijesak te aktivni ugljen. Optimalne pH vrijednosti za postizanje maksimalnog adsorpcijskog kapaciteta za navedene adsorbense bile su od 2 do 4 dok su više vrijednosti smanjivale količinu vezanih fluorida što je u skladu s rezultatima ovoga rada. Pojava smanjenja učinkovitosti adsorpcije promjenom pH vrijednosti ispod ili iznad optimalne nastaje iz razloga što se pri višim pH vrijednostima nalazi veća koncentracija OH^- iona koji zbog istog negativnog naboja postaju konkurentni fluoridnim ionima za mjesto na adsorbensu, a pri niskim pH vrijednostima fluoridni ioni imaju tendenciju stvaranja fluorovodične kiseline zbog velike koncentracije H^+ iona u otopini (Onyango i sur., 2008.; Eskandarpour i sur., 2008.). Predloženi model prema kojemu se fluoridni ioni pri optimalnoj pH vrijednosti vežu na adsorbens prikazan je na **Slici 40**.



Slika 40 Shematski prikaz vezanja fluorida na adsorbens pri optimalnoj pH vrijednosti

Radi razumijevanja utjecaja pH vrijednosti na mehanizam adsorpcije, brojni autori objasnili su niz reakcija za koje je moguće da se događaju u sustavu tijekom vezanja fluorida na adsorbens (Onyango i sur., 2006.; Eskandarpour i sur., 2008.; Sivasankar i sur., 2010.; Sepehr i sur., 2013.).

$$HF \Leftrightarrow H^+ + F^- \tag{25}$$

$$\equiv AU - OH + H^+ \Leftrightarrow \equiv AU - OH_2^+ \tag{26}$$

$$\equiv AU - OH_2^+ + F^- \Leftrightarrow \equiv AU - F + H_2O \tag{27}$$

$$\equiv AU - OH + OH^- \Leftrightarrow \equiv AU - O^- + H_2O \tag{28}$$

$$\equiv AU - OH + F^- \Leftrightarrow \equiv AU - F + OH^- \tag{29}$$

Oznake ≡AU-OH, ≡AU-OH_2^+ i ≡AU-O^- podrazumijevaju neutralne, protonirane i deprotonirane funkcionalne skupine na površini aktivnog ugljena, dok je ≡AU-F kompleks fluorida i funkcionalne skupine na površini aktivnog ugljena.

Prvi korak prikazan jednadžbom (25) obuhvaća disocijaciju molekule fluorovodika u otopini niske pH vrijednosti te je upravo ovaj faktor ograničavajući za vezanje fluoridnih iona na

aktivni ugljen jer u sustavima s vrlo niskim pH vrijednostima disocijacija je slaba što za posljedicu ima vrlo mali udio slobodnih fluoridnih iona, a s druge strane udio H^+ je veliki (jednadžba 26). Kada se adsorpcijski sustav nalazi pri optimalnom pH, odnosno kada u otopini postoji dovoljna količina slobodnih fluoridnih iona, uz nedominantnu koncentraciju ostalih iona (H^+ i OH^-) funkcionalne skupine na površini aktivnog ugljena bivaju protonirane i mogu privući fluoridne ione suprotnog naboja (jednadžba 27). Pri visokim pH vrijednostima, u adsorpcijskom sustavu prisutna je visoka koncentracija OH- iona istoga naboja kao fluoridni zbog čega imaju mogućnost natjecati se s njima za slobodno mjesto na adsorbensu (jednadžba 28) iako u nekim slučajevima fluoridni ioni „pobjede“ hidroksidne (jednadžba 29) zbog čega je moguće uklanjanje fluorida iz otopina i pri visokim pH vrijednostima, ali u znatno manjem udjelu.

Usporedba učinka adsorpcije svih ispitanih komercijalnih ugljena s njihovim modificiranim oblicima pokazala je kako se djelovanjem oksidacijskog sredstva (nitratne kiseline i vodikovog peroksida) na površinu aktivnog ugljena optimalan pH pomiče prema nižim vrijednostima. Slično istraživanje proveo je Sepehr sa suradnicima (2013.) oksidirajući vodikovim peroksidom kamen plavac. Oksidirani adsorbens imao je bolji kapacitet adsorpcije prema fluoridnim ionima u odnosu na neoksidirani, naročito pri nižim pH vrijednostima (od 3 do 5) kada je razlika bila najizraženija.

5.4. UTJECAJ KONCENTRACIJE ADSORBENSA NA ADSORPCIJU

Utjecaj masene koncentracije adsorbensa ispitan je na svim uzorcima aktivnih ugljena, kao i na njihovim oksidiranim oblicima. Proces adsorpcije je proveden na tri različite temperature (25ºC, 35ºC i 45ºC) pri masenim koncentracijama adsorbensa 2, 4, 6, 8, 10 i 20 g/L dok su ostali eksperimentalni uvjeti održavani konstantnima (pH = 7, t = 120 min, γ_0 = 5 mg/L, rpm = 120/min). Dobiveni rezultati prikazani su tablično kroz učinak uklanjanja (R), omjer ravnotežne i početne masene koncentracije fluorida (γ_e/γ_0) te količinu fluorida vezanu na 1 g primijenjenog adsorbensa (q_e) pri čemu su u **Tablicama 15** – **18** (poglavlje 4.1.4.) prikazani rezultati adsorpcije na četiri komercijalno dostupna aktivna ugljena koja nisu modificirana ni na koji način, u **Tablicama 39** – **42** (poglavlje 4.2.4.) su prikazani rezultati adsorpcije fluorida na aktivne ugljene oksidirane nitratnom kiselinom, a u **Tablicama 63** – **66** (poglavlje 4.3.4.) rezultati adsorpcije na aktivnim ugljenima oksidiranim vodikovim peroksidom.

- ***Norit ROW 0.8 SUPRA* (AU-I, AU-I-HNO_3, AU-I-H_2O_2)**

Rezultati ispitivanja adsorpcijskih svojstava komercijalnog aktivnog ugljena *Norit ROW 0,8 SUPRA* u ovisnosti o njegovoj koncentraciji prikazani su u **Tablici 15** (AU-I) dok su u **Tablici 39** prikazani rezultati ispitivanja adsorpcijskih svojstava njegova oksidiranog oblika nitratnom kiselinom (AU-I-HNO_3) te vodikovim peroksidom (AU-I-H_2O_2) u **Tablici 63**. Masena koncentracija adsorbensa AU-I ima znatno manji utjecaj na učinak adsorpcije u odnosu na njegove oksidirane oblike. Povećanjem masene koncentracije adsorbensa AU-I od 2 g/L do 20 g/L iz modele otopine početne koncentracije fluorida 5 mg/L uklonjeno je od 1,56 % do 6,76 % pri 25ºC, dok daljnje povećanje temperature za 10ºC povećava učinak adsorpcije koji tada iznosi od 10,11 % do 18,91 % te od 11,37 % do 16,36 % pri 45ºC. Količina uklonjenih fluorida nije proporcionalna povećanju koncentracije adsorbensa nego je najveći učinak u uklanjanju fluorida iz modelnih otopina postignut pri manjim koncentracijama adsorbenasa pri čemu svako daljnje povećanje koncentracije adsorbensa negativno djeluje na razliku povećanja učinka adsorpcije koje postaje sve manje. Tako je na primjer, pri 45ºC i koncentraciji adsorbensa AU-I 2 g/L uklonjeno 11,37 %, dok se povećanjem adsorbensa deset puta uklonilo svega 5 % više fluorida.

Kod adsorbenasa AU-I-HNO_3 i AU-I-H_2O_2 dinamika povećanja učinka adsorpcije povećanjem koncentracije adsorbensa nešto je izraženija, a sam učinak najveći je primjenom AU-I-HNO_3 dok pri nižim temperaturama (25ºC i 35ºC) AU-I-H_2O_2 ima slabiji učinak od izvornog oblika. Gledano na udio uklonjenih fluorida pomoću AU-I-HNO_3 pri najnižoj (2 g/L) i najvišoj (20 g/L) koncentraciji adsorbensa moguće je pri 25ºC ostvariti učinak od 3,76 % do 22,76 %, pri 35ºC od 9,55 % do 24,36 % te pri 45ºC od 10,28 % do 28,60 % (**Tablica 39**).

Razlike između najmanjeg i najvećeg postignutog učinka uklanjanja za ispitani raspon masenih koncentracija adsorbensa AU-I-H_2O_2 (2, 4, 6, 8, 10 i 20 g/L) gotovo se ne mijenjaju povećanjem temperature te iznose 8,5 %, 9,71 % i 9,92 % za temperature 25ºC, 35ºC i 45ºC (**Tablica 63**).

- ***Norit GAC 1240* (AU-II, AU-II-HNO_3, AU-II-H_2O_2)**

U odnosu na ekstrudirani oblik prethodnog komercijalnog ugljena, granulirani *Norit GAC 1240* označen kao uzorak AU-II (**Tablica 16**) općenito ima bolji adsorpcijski afinitet prema fluoridnim ionima kao i njegovi oksidirani oblici AU-II-HNO_3 (**Tablica 40**) i AU-II-H_2O_2 (**Tablica 64**). Količina adsorbiranih fluorida kod svih uzoraka aktivnog ugljena na svim temperaturama adsorpcije (25ºC, 35ºC i 45ºC) smanjuje se povećanjem masene koncentracije adsorbensa dok se učinak adsorpcije povećava povećanjem temperature. Povećanjem masene koncentracije adsorbensa od 2 g/L do 20 g/L pri temperaturi adsorpcije

25ºC adsorbens AU-II može adsorbirati od 0,095 mg/g do 0,039 mg/g fluorida, AU-II-HNO_3 od 0,155 mg/g do 0,055 mg/g te AU-II-H_2O_2 od 0,121 mg/g do 0,036 mg/g. Povećanje temperature za 10ºC povećava količinu adsorbiranih fluorida koja za AU-II, pri istim eksperimentalnim uvjetima i za isti raspon koncentracija adsorbensa iznosi od 0,203 mg/g do 0,050 mg/g, za AU-II-HNO_3 od 0,253 mg/g do 0,070 mg/g te za AU-II-H_2O_2 od 0,207 mg/g do 0,056 mg/g. Najveća ispitana temperatura procesa adsorpcije (45ºC) dovodi do daljnjeg povećanja količine adsorbiranih fluorida budući da ih se na adsorbens AU-II vezalo od 0,331 mg/g do 0,060 mg/g, na AU-II-HNO_3 od 0,346 mg/g do 0,076 mg/g te na AU-II-H_2O_2 od 0,309 do 0,058 mg/g.

- ***Cullar D* (AU-III, AU-III-HNO_3, AU-III-H_2O_2)**

U **Tablici 17** prikazani su rezultati dobiveni provedbom adsorpcijskog procesa uklanjanja fluorida iz modelnih otopina pomoću aktivnog ugljena komercijalnog naziva *Cullar D* (AU-III) te njegovih oksidiranih oblika AU-III-HNO_3 (**Tablica 41**) i AU-III-H_2O_2 (**Tablica 65**) u ovisnosti o promjeni masene koncentracije adsorbensa na tri različite temperature (25ºC, 35ºC i 45ºC). Navedeni aktivni ugljen, kako u izvornom tako i u oksidiranim oblicima, u odnosu na ostale ispitane aktivne ugljene i njihove modifikacije ima najbolja adsorpcijska svojstva, odnosno, uklanja najveću količinu fluorida iz modelnih otopina. Pozitivna promjena intenziteta adsorpcije s promjenom masene koncentracije adsorbensa AU-III izraženija je pri nižim koncentracijama adsorbensa do 10 g/L nakon čega se smanjuje. Tako je pri 25ºC za prvih 10 g/L uklonjeno 10,85 % fluorida iz modelne otopine koncentracije 5 mg/L, a udvostručenjem koncentracije adsorbensa, uklonjeno je samo dodatnih 3,56 %. Povišenje temperature adsorpcije dodatno pogoduje povećanju udjela uklonjenih fluorida pri nižim koncentracijama adsorbensa tako da je pri 35ºC s minimalnom koncentracijom adsorbensa (2 g/L) moguće ukloniti 9,59 % fluorida iz modelne otopine, a pri 45ºC za 10 % više dok maksimalna koncentracija adsorbensa (20 g/L) rezultira uklanjanjem 23,53 % (35ºC) odnosno 27,34 % (45ºC) fluorida.

Oksidacijom izvornog aktivnog ugljena nitratnom kiselinom postignut je poboljšani učinak adsorpcije prema fluoridnim ionima, a posebice na nižim temperaturama adsorpcije. Pri 25ºC i minimalnoj koncentraciji adsorbensa AU-III-HNO_3 (2 g/L) moguće je tako ukloniti 10,37 % što je za 6,55 % više u odnosu na izvorni oblik adsorbensa (**Tablica 41**). Povećanjem temperature povećava se i postotak uklonjenih fluorida iz modelne otopine, a povećanje je izraženije pri nižim koncentracijama adsorbensa. Tako je pri 35ºC i koncentraciji adsorbensa AU-III-HNO_3 od 2 g/L uklonjeno 9,34 % fluorida, dok je povećanjem temperature na 45ºC udio uklonjenih fluorida porastao na 16,73 %. Povećanjem koncentracije adsorbensa na 20

g/L maksimalno je moguće ukloniti 21,14 % (25ºC), 32,23 % (35ºC) te 32,90 % (45ºC) fluorida.

U odnosu na AU-III-HNO_3 aktivni ugljen oksidiran vodikovim peroksidom (AU-III-H_2O_2) ima nešto slabiji afinitet prema fluoridnim ionima, a naročito na temperaturi 25ºC i višim koncentracijama adsorbensa, dok je u odnosu na izvorni oblik nešto boljih adsorpcijskih svojstava pri višim koncentracijama adsorbensa (od 6 do 20 g/L). Pri temperaturi 25ºC na 1 g adsorbensa AU-III-H_2O_2 može se adsorbirati od 0,109 mg do 0,034 mg fluorida pri rasponu koncentracija od 2 g/L do 20 g/L. Količina adsorbiranih fluorida pri 35ºC iznosi od 0,231 mg/g do 0,060 mg/g, a pri 45ºC od 0,449 mg/g do 0,069 mg/g za isti raspon koncentracija adsorbensa (**Tablica 65**).

- ***Hidraffyn 30 N* (AU-IV, AU-IV-HNO_3, AU-IV-H_2O_2)**

Karakteristike adsorpcijskih procesa aktivnog ugljena komercijalnog naziva *Hidraffyn 30 N* (AU-IV) te njegovih modifikacija (AU-IV-HNO_3 i AU-IV-H_2O_2) dane su redom u **Tablicama 18, 42 i 66**. U odnosu na prethodne ispitane uzorke aktivnih ugljena kao i njihovih oksidiranih oblika, proces adsorpcije fluorida na adsorbens naviše je ovisan o njegovoj koncentraciji budući da je razlika između udjela uklonjenih fluorida s povećanjem koncentracije adsorbensa najveća. Polazeći od minimalne (2 g/L) do maksimalne (20 g/L) masene koncentracije adsorbensa, pri temperaturi 25ºC, udio fluoridnih iona koji se može ukloniti adsorbensom AU-IV iznosi od 2,12 % do 15,99 %, adsorbensom AU-IV-HNO_3 od 4,88 % do 18,19 % dok adsorbens AU-IV-H_2O_2 uklanja od 3,42 % do 16,73 % fluorida iz modelne otopine masene koncentracije 5 mg/L. Pri istim eksperimentalnim uvjetima, na 35ºC moguće je ukloniti adsorbensom AU-IV od 5,68 % do 24,27 %, adsorbensom AU-IV-HNO_3 od 7,14 % do 29,12 % te adsorbensom AU-IV-H_2O_2 od 7,02 % do 22,08 %, a dodatnim povećanjem temperature za 10ºC udio uklonjenih fluorida adsorbensom AU-IV povećava se i iznosi od 7,47 % do 27,85 %, adsorbensom AU-IV-HNO_3 od 8,45 % do 30,85 % te adsorbensom AU-IV-H_2O_2 od 12,28 % do 30,94 %.

Količina adsorbiranih iona po jedinici mase adsorbensa opada povećanjem koncentracije adsorbensa, a razlika između najveće i najmanje količine adsorbiranih fluorida povećava se porastom temperature adsorpcije. Razlike u količini adsorbiranih fluorida po jedinici mase adsorbensa, ukoliko se ona poveća od 2 do 20 g/L, iznosi pri temperaturama 25ºC, 35ºC i 45ºC za adsorbens AU-IV redom 0,013 mg/g, 0,031 mg/g te 0,117 mg/g, za adsorbens AU-IV-HNO_3 vrijednosti su veće, a iznose 0,077 mg/g, 0,106 mg/g i 0,134 mg/g dok je primjena adsorbensa AU-IV-H_2O_2 dovela do najvećih razlika vrijednosti koje iznose 0,044 mg/g, 0,120 mg/g i 0,230 mg/g.

Smanjenje utjecaja koncentracije adsorbensa nakon neke određene vrijednosti na učinak adsorpcije, odnosno udio uklonjenih fluorida, nastaje zbog sve većih preklapanja aktivnih mjesta na adsorbensu povećanjem njegove koncentracije čime se reducira ukupna raspoloživa aktivna površina koja može vezati fluoridne ione dok se s druge strane ukupna količina adsorbiranih fluorida po jedinici mase adsorbensa povećava (Killedar i Bhargava, 1990.). Nekoliko autora navodi kako se povećanjem koncentracije adsorbensa, povećava broj njegovih adsorpcijskih mjesta koja ostaju nezasićena tijekom adsorpcijskog procesa što dovodi do pada kapaciteta adsorbensa (q_e) ili pak, kako aglomeracija čestica adsorbensa uslijed povećanja koncentracije dovodi do pada veličine njegove aktivne površine što za posljedicu ima povećanje duljine difuzijskog puta, a time i smanjenje učinka adsorpcije (Sharma i Forster, 1993.; Özacar i Şengil, 2005.; Swain i sur., 2012.).

Autori Yadav i sur. (2006.) navode povećanje udjela uklonjenih fluorida s 43,2 % na 56,5 % povećanjem koncentracije praha opeke s 2 na 20 g/L te s 49,4 % na 84,2 % za isto povećanje koncentracije komercijalnog aktivnog ugljena što dovodi do zaključka kako je učinak adsorpcije najintenzivniji pri nižim koncentracijama adsorbensa do neke određene vrijednosti koncentracije adsorbensa kada se intenzitet povećanja učinkovitosti smanjuje ili ga uopće nema što je u skladu s rezultatima istraživanja ovoga rada. Kao optimalnu koncentraciju aktivnog ugljena *Cynodon dactylon* pri kojoj je moguće maksimalno uklanjanje fluorida iz modelne otopine koncentracije 3 mg/L, Alagumuthu i suradnici (2011.) navode vrijednost 12,5 g/L. Vivek Vardhan i Karthikeyan (2011.) ispitujući adsorpcijska svojstva različitih „*low cost*“ adsorbensa navode kako je najveći udio uklonjenih fluorida postignut adsorpcijom na adsorbens pripremljen od ljuske riže u koncentraciji od 1 do 10 g/L kada je uklonjeno 84 % fluorida pri optimalnoj koncentraciji adsorbensa 6 g/L.

5.5. ODREĐIVANJE MEHANIZAMA ADSORPCIJE FLUORIDA ADSORPCIJSKIM IZOTERMAMA

Adsorpcijske izoterme vrlo su važan način izražavanja adsorpcijskih procesa budući da kroz različite parametre opisuju mehanizam navedenih procesa. Također su važan kriterij za optimalnu upotrebu adsorbensa jer predstavljaju vezu između ravnotežne koncentracije fluorida u modelnoj otopini i količine koja se adsorbirala na adsorbens.

Adsorpcijske izoterme prikazuju specifičan odnos između koncentracije adsorbanta te njegov stupanj akumulacije na površinu adsorbensa pri konstantnoj temperaturi (Sepehr i sur., 2013.)

Eksperimentalni podaci dobiveni u ovom radu obrađeni su matematičkim modelima kojima su opisana ravnotežna stanja adsorpcijskih procesa pri konstantnim temperaturama (25ºC, 35ºC i 45ºC). U tu svrhu korištene su četiri adsorpcijske izoterme: Langmuirova, Freundlichova, Temkinova i Dubinin Raduschkevicheva. Adsorpcijske izoterme za sve četiri vrste komercijalnih aktivnih ugljena, kao i za njihove oksidirane oblike određene su pomoću standardnih otopina fluorida koncentracija 2, 5, 10, 20, 30 i 40 mg/L pri čemu je pH otopine iznosio 7, a proces adsorpcije odvijao se tijekom 120 minuta s 120 potresanja u minuti. Svi navedeni eksperimentalni uvjeti primijenjeni su na temperaturama 25ºC, 35ºC i 45ºC. Dobiveni podaci obrađeni su u programu *Microsoft Excel* te prikazani grafički na temelju kojih su izračunate vrijednosti primjenom matematičkih modela prikazane tablično.

Na **Slikama 16** – **19** prikazane su adsorpcijske izoterme komercijalnih aktivnih ugljena čiji su ravnotežni parametri prikazani u **Tablicama 19** – **22**, na **Slikama 24** – **27** oksidiranih oblika komercijalnih aktivnih ugljena nitratnom kiselinom za koji su ravnotežni parametri dani u **Tablicama 43** – **46** dok se **Slike 32** – **35** i **Tablice 67** – **70** odnose na oksidirani oblik komercijalnog aktivnog ugljena vodikovim peroksidom.

- ***Norit ROW 0.8 SUPRA* (AU-I, AU-I-HNO_3, AU-I-H_2O_2)**

Grafički prikazi pojedinih izotermi (Langmuirova, Freundlichova, Temkinova i Dubinin-Raduschkevicheva) za tri temperaturna režima za aktivni ugljen komercijalnog naziva *Norit ROW 0,8 SUPRA* dani su na **Slici 16** (a – d). Adsorpcijske izoterme oksidiranih oblika izvornog aktivnog ugljena dane su na **Slici 24** (a – d) za AU-I-HNO_3 te **Slici 32** (a – d) za AU-I-H_2O_2. Ravnotežni parametri navedenih adsorpcijskih izotermi navedeni su u **Tablici 19** za AU-I, **Tablici 43** za AU-I-HNO_3 te **Tablici 67** za AU-I-H_2O_2.

Kao što se može uočiti iz grafičkog prikaza, četiri izoterme za uzorak AU-I na **Slici 16** gdje (a) označava Langmuirove, (b) Freundlichove, (c) Temkinove te (d) Dubinin Radushkevicheve izoterme na tri različite temperature (25ºC, 35ºC i 45ºC), raspršenost dobivenih eksperimentalnih podataka najmanja je i najvećim dijelom na pravcu primjenom Freundlichovog modela (**Slika 16b**) što ukazuje na izraženu linearnu povezanost dobivenih vrijednosti, a time i bolje slaganje s određenim modelom. Najveća raspršenost dobivenih podataka s obzirom na pravac dobivena je primjenom Dubinin-Radushkevicheve izoterme (**Slika 16d**). Vrijednosti linearnih koeficijenata korelacije dobivenih podataka (R^2) za četiri primijenjena modela izotermi također sugeriraju da Freundlichova izoterma ima najbolje slaganje s eksperimentalnim podacima i predstavlja odgovarajući model za opisivanje ravnotežnog stanja adsorpcijskog procesa u danom rasponu masenih koncentracija fluorida (**Tablica 19**). Naime, dobiveni koeficijent korelacije (R^2) za Freundlichov model pri

temperaturi 25ºC iznosi 0,994, pri 35ºC 0,991, a pri 45ºC 0,994. Vrlo blisko slaganje s eksperimentalnim podacima pokazuje i Langmuirov model izoterme s rasponom koeficijenata korelacije od 0,883 do 0,979 te Temkinov s rasponom od 0,906 do 0,946 do Dubinin-Radushkevichev model ima najmanje slaganje (R^2 = 0,732 do 0,769). Oksidirani oblici aktivnog ugljena također prate Freundlichov model što je vidljivo na **Slici 24b** za AU-I-HNO_3 i **Slici 32b** za AU-I-H_2O_2. Također je u **Tablici 43** vidljivo kako su vrijednosti koeficijenata korelacije (R^2) aktivnog ugljena AU-I-HNO_3 najbliže broju 1 za Freundlichov model izoterme, a iznose 0,986 (25ºC), 0,993 (35ºC) i 0,995 (45ºC). Budući da se vrijednosti koeficijenta korelacije kreću od 0 do 1, veće vrijednosti ukazuju na izraženiju linearnu povezanost podataka, dok vrijednosti bliže nuli ukazuju na minimalnu ili nikakvu povezanost podataka. Usporedbom koeficijenata korelacije različitih adsorpcijskih izotermi u **Tablici 67** vidljivo je kako Freundlichova izoterma najbolje opisuje i adsorpcijski proces vezanja fluorida na AU-I-H_2O_2 gdje se vrijednosti R^2 nešto veće na temperaturama adsorpcije 35ºC i 45ºC kada iznose 0,999 u odnosu na 25ºC kada iznosi 0,904.

Jedan od parametara koji je značajan za opisivanje adsorpcijskog procesa u stanju ravnoteže, a definiran je Freundlichovom izotermom, je konstanta *n* koja predstavlja intenzitet odnosno jačinu adsorpcije, a čija vrijednost treba biti iznad jedan, obično u rasponu od 1 do 10, kako bi proces adsorpcije bio zadovoljavajući. Manje vrijednosti konstante *n* sugeriraju manju jačinu adsorpcije, odnosno ostvarivanje slabijih veza između adsorbensa i adsorbanta što upućuje na veću heterogenost površine adsorbensa (Sujana i sur., 2009.). Za izvorni oblik aktivnog ugljena, kao i za oksidirane oblike pri sve tri temperature adsorpcije vrijednosti *n* su iznad jedan što ukazuje na uspješnost procesa adsorpcije. Najveće vrijednosti *n* ima adsorbens AU-I-HNO_3 koje opadaju s porastom temperature adsorpcije tako da pri 25ºC iznosi 1,554, pri 35ºC 1,379, a pri 45ºC 1,294. Jačina adsorpcije opada porastom temperature i primjenom AU-I kada za isti redoslijed temperatura vrijednosti konstante *n* iznose 1,319, 1,302 i 1,217. U odnosu na izvorni aktivni ugljen, oksidirani oblik AU-I-H_2O_2 ima veću vrijednost konstante *n* pri 25ºC (1,492), a nešto niže pri ostalim temperaturama. Dobivene vrijednosti su u skladu sa istraživanjima autora Malay i Salim (2011.) koja su pokazala izrazito dobru slaganje eksperimentalnih podataka adsorpcije aktivnog ugljena dobivenog od ljuske riže s Freundlichovim modelom adsorpcijske izoterme pri čemu je konstanta *n* iznosila 1,517. Smanjenje Freundlichove konstante *n* povećanjem temperature uočili su i Ayoob i Gupta (2008.) ispitujući učinkovitost cementa kao adsorbensa za uklanjanje fluorida iz vode pri 17ºC (*n* = 1,79), 27ºC (*n* = 1,67) te 37ºC (*n* = 1,590). Slične rezultate dobili su Bhaumik i sur. (2012.) primjenom praha ljuske jajeta kao adsorbensa kada su za raspon temperatura adsorpcije od 30ºC do 60ºC vrijednosti konstante *n* iznosile od 1,18 do 1,06.

Slaganje mehanizama adsorpcije s pretpostavkama Freundlichovog modela da se adsorpcija odvija fizikalnim silama i nije ograničena na stvaranje monomolekularnog sloja na površini adsorbensa nego se fluoridni ioni i dalje mogu vezati na prethodno stvoreni sloj očituje se i kroz veličinu Freundlichove konstante, K_F, koja ukazuje na relativni adsorpcijski kapacitet adsorbensa. Prema navedenom, najveće vrijednosti K_F ostvaruje AU-I-HNO_3 i to pri najvišoj temperaturi adsorpcije kada dobivena vrijednost relativnog adsorpcijskog kapaciteta adsorbensa iznosi 0,031 $(mg/g)(L/mg)^{1/n}$, u odnosu na AU-I-H_2O_2 i AU-I s 0,025 $(mg/g)(L/mg)^{1/n}$.

- ***Norit GAC 1240*** **(AU-II, AU-II-HNO_3, AU-II-H_2O_2)**

Na **Slici 17** dan je grafički prikaz ravnotežnog stanja adsorpcije fluorida na aktivni ugljen komercijalnog naziva *Norit GAC 1240* preko Langmuirove, Freundlichove, Temkinove i Dubinin-Raduchkevicheve izoterme na tri različite temperature adsorpcije (25ºC, 35ºC i 45ºC) dok je ravnotežno stanje oksidiranih oblika navedenog ugljena prikazano na **Slici 25** (AU-II-HNO_3) i **Slici 33** (AU-II-H_2O_2). Na temelju grafičkih prikaza, iz jednadžbe pravca, dobiveni ravnotežni parametri adsorpcijskih izotermi prikazani su u **Tablici 20** za AU-II, **Tablici 44** za AU-II-HNO_3 te **Tablici 68** za AU-II-H_2O_2.

Kao i prethodno opisani komercijalni aktivni ugljen, i ovaj adsorbens te njegovi modificirani oblici prate Freundlichov model adsorpcijske izoterme pri svim ispitanim temperaturama budući da je na **Slikama 17b, 25b i 33b** vidljiva izrazito bolja korelacija izračunatih podataka primjenom Freundlichovog modela adsorpcije u odnosu na ostala tri modela. Vrijednosti ravnotežnih parametara Langmuirove, Freundlichove, Temkinove i Dubinin-Raduchkevicheve izoterme za AU-II dane su u **Tablici 20** gdje je vidljivo kako su vrijednosti koeficijenata korelacije (R^2) prema Freundlichovoj adsorpcijskoj izotermi najveće, a povećavaju se porastom temperature od 0,953 do 0,990. Nešto niže vrijednosti koeficijenata korelacije dobivene su Langmuirovim modelom kada iznose od 0,709 do 0,854 te Temkinovim čiji je raspon vrijednosti od 0,834 do 0,931, a najniže primjenom Dubinin-Raduchkevichevog modela kada su dobivene vrijednosti od 0,707 do 0,784.

Proporcionalno povećanju koeficijenata korelacije povećanjem temperature, raste i relativni adsorpcijski kapacitet adsorbensa AU-II, odnosno konstanta K_F. Pri najnižoj temperaturi adsorpcije (25ºC) ona iznosi 0,014 $(mg/g)(L/mg)^{1/n}$ dok se povećanjem temperature za 10ºC povećava na 0,025 $(mg/g)(L/mg)^{1/n}$, a pri maksimalnoj ispitanoj temperaturi adsorpcije (45ºC) iznosi 0,027 $(mg/g)(L/mg)^{1/n}$.

Unatoč povećanju relativnog adsorpcijskog kapaciteta adsorbensa AU-II, konstanta *n* se smanjuje povećanjem temperature što ukazuje na slabljenje jačine adsorpcije. Najveća

vrijednost konstante *n* iznosi 1,399 dok povećanjem temperature opada na 1,205 pri 35ºC, odnosno na 1,078 pri 45ºC. Ispitujući adsorpcijski afinitet aktiviranog kaolinita prema fluoridnim ionima, Meenakshi i sur. (2008.) dobili su vrlo sličan model ponašanja procesa adsorpcije koji je odgovarao Freundlichovoj adsorpcijskoj izotermi pri čemu su se vrijednosti konstante *n* snižavale s povećanjem temperature adsorpcije od 30ºC do 50ºC (1,299 do 1,235) uz povećanje konstante K_F 0,083 (mg/g)(L/mg)$^{1/n}$ do 0,091 (mg/g)(L/mg)$^{1/n}$). Slične rezultate adsorpcije fluorida na aktivni ugljen prikazali su Alagumuthu i sur. (2011.) uz nešto veće vrijednosti K_F koje su za raspon temperatura od 30ºC do 60ºC iznosile od 3,024 (mg/g)(L/mg)$^{1/n}$ do 3,417 (mg/g)(L/mg)$^{1/n}$.

U odnosu na izvorni, oksidirani oblici aktivnog ugljena imaju nešto bolje linearno slaganje eksperimentalnih podataka budući da se vrijednosti koeficijenta korelacije (R^2) za AU-II-HNO_3 kreću od 0,981 do 0,993, a za AU-II-H_2O_2 od 0,935 do 0,998. Intenzitet procesa adsorpcije najizraženiji je na temperaturi 25ºC kada konstanta *n* za AU-II-HNO_3 iznosi 1,257, a za AU-II-H_2O_2 1,542. Primjenom aktivnog ugljena AU-II-HNO_3 smanjenje intenziteta adsorpcije povećanjem temperature manje je izraženo budući da najniža vrijednost konstante *n* iznosi 1,129 za razliku od AU-II-H_2O_2 kada iznosi 1,203 što čini gotovo trostruko veću razliku smanjenja intenziteta.

- ***Cullar D* (AU-III, AU-III-HNO_3, AU-III-H_2O_2)**

Adsorpcijske izoterme (Langmuirova, Freundlichova, Temkinova i Dubinin-Radushkevicheva) za aktivni ugljen komercijalnog naziva *Cullar D* i njegove oksidirane oblike dane su na **Slikama 18, 26 i 34**, dok su izračunate vrijednosti ravnotežnih parametara navedenih izotermi prikazane u **Tablicama 21, 45 i 69**. Adsorpciju fluorida aktivnim ugljenom AU-III prema izgledu adsorpcijskih izotermi na **Slici 18** najbolje opisuje Freundlichova izoterma budući da je prisutna najmanja raspršenost izračunatih podataka u odnosu na liniju trenda (**Slika 18b**), ali i najveći koeficijenti korelacije (R^2) za sve ispitane temperaturne režime (25ºC, 35ºC i 45ºC) (**Tablica 21**). Vrijednosti koeficijenata korelacije imaju lagani porast povišenjem temperature što ukazuje na sve bolje slaganje dobivenih rezultata s Freundlichovim modelom. Pri 25ºC koeficijent korelacije iznosi 0,987, pri 35ºC 0,989 dok se povećanjem temperature na 45ºC povećava na 0,995. Istovremeno se povećava i vrijednost konstante K_F, odnosno dolazi do povećanja relativnog adsorpcijskog kapaciteta prema fluoridnim ionima koji polazeći od najniže prema najvišoj ispitanoj temperaturi iznosi redom 0,014 (mg/g)(L/mg)$^{1/n}$, 0,025 (mg/g)(L/mg)$^{1/n}$ te 0,038 (mg/g)(L/mg)$^{1/n}$. Primjenom izvornog oblika komercijalnog aktivnog ugljena AU-III jačina adsorpcije pokazala se najvećom na temperaturi 35ºC kada je konstanta *n* najveća, a iznosi 1,482. Daljnjim povećanjem

temperature adsorpcije na 45ºC dolazi do smanjenja konstante *n* na 1,273, a smanjenjem na 35ºC ona iznosi 1,305.

Pregledom izračunatih vrijednosti konstante *n* za oksidirani oblik aktivnog ugljena AU-III-HNO_3 uočava se također povećani intenzitet adsorpcije pri 35ºC kada konstanta *n* iznosi 1,199 dok smanjenje ili povećanje temperature za 10ºC pokazuje približno istu jačinu adsorpcije, ali manju u odnosu na 35ºC. Intenzitet adsorpcije aktivnog ugljena AU-III-H_2O_2 smanjuje se povećanjem temperature kada konstanta *n* iznosi 1,327 pri 25ºC, 1,178 pri 35ºC te 1,148 pri 45ºC.

Usporedbom oksidiranih s izvornim oblikom aktivnog ugljena AU-III uočljiv je porast koeficijenata korelacije (R^2) neovisno o vrsti oksidirajućeg sredstva koji za AU-III-HNO_3 iznosi od 0,992 do 0,998, dok za AU-III-H_2O_2 iznosi od 0,997 do 0,999.

U odnosu na izvorni oblik aktivnog ugljena AU-III, relativni adsorpcijski kapacitet oksidiranih aktivnih ugljena je veći, ali je pri tome relativni adsorpcijski kapacitet aktivnog ugljena AU-III-HNO_3 izražen kao Freundlichova konstanta (K_F) nešto veći u odnosu na onaj aktivnog ugljena AU-III-H_2O_2 te se povećava porastom temperature adsorpcije u oba slučaja. Tako se vrijednosti K_F kreću od 0,030 $(mg/g)(L/mg)^{1/n}$ (25ºC) do 0,042 $(mg/g)(L/mg)^{1/n}$ (45ºC) za AU-III-HNO_3 te od 0,021 $(mg/g)(L/mg)^{1/n}$ (25ºC) do 0,036 $(mg/g)(L/mg)^{1/n}$ (45ºC) za AU-III-H_2O_2.

- ***Hidraffyn 30 N* (AU-IV, AU-IV-HNO_3, AU-IV-H_2O_2)**

Adsorpcijska svojstva u stanju ravnoteže aktivnog ugljena komercijalnog naziva *Hidraffyn 30 N* i njegovih oksidiranih oblika prikazana su preko Langmuirove, Freundlichove, Temkinove i Dubinin-Radushkevicheve adsorpcijske izoterme na tri različita temperaturna režima (25ºC, 35ºC i 45ºC). Na **Slikama 19, 27** i **35** prikazana je grafička ovisnost ravnotežnih koncentracija preko četiri prethodno navedena matematička modela, dok su u **Tablicama 22, 46** i **70** navedeni parametri adsorpcije računski dobiveni iz primijenjenih matematičkih modela.

Proučavajući adsorpcijska svojstva u stanju ravnoteže izvornog oblika aktivnog ugljena (AU-IV) na **Slici 19b** vidljivo je kako Freundlichov model pokazuje najbolju korelaciju s eksperimentalnim podacima u odnosu na druge modele adsorpcijskih izotermi na istoj slici. Dobro slaganje s navedenim modelom potvrđuju i vrijednosti koeficijenata korelacije (R^2) u **Tablici 22** koje se kreću od 0,992 do 0,998 za temperature adsorpcije od 25ºC do 45ºC. Nakon Freundlichove adsorpcijske izoterme, a na temelju vrijednosti koeficijenata korelacije, nešto lošiju povezanost predloženog modela i eksperimentalnih podataka pokazuje Temkinova izoterma (R^2 = 0,891 – 0,919), a slijede ju Langmuirova (R^2 = 0,857 – 0,952) te Dubinin-Radushkevicheva izoterma (R^2 = 0,731 – 0,755).

Gledano na intenzitet adsorpcije, kao i kod prethodnog izvornog oblika aktivnog ugljena (AU-III), najveći je na temperaturi adsorpcije 35ºC (n = 1,280) dok snižavanje i povećavanje temperature za 10ºC uzrokuje smanjenje konstante n (1,209 i 1,210). Freundlichova konstanta K_F, s druge strane, povećava se s povišenjem temperature adsorpcije, tako da je relativni adsorpcijski kapacitet izvornog oblika aktivnog ugljena AU-IV najmanji pri 25ºC te iznosi 0,017 $(mg/g)(L/mg)^{1/n}$. Povećanjem temperature za 10ºC dolazi do dvostrukog povećanja relativnog adsorpcijskog kapaciteta, dok slijedeće povećanje temperature za 10ºC uzrokuje njegovo minimalno povećanje, za svega 0,003 $(mg/g)(L/mg)^{1/n}$.

Oksidirani oblik AU-IV-HNO_3 također ima najbolju povezanost dobivenih eksperimentalnih podataka s Freundlichovim modelom (**Slika 27b**) pri čemu se vrijednosti koeficijenata korelacije kreću od 0,993 do 0,996 (**Tablica 46**). U odnosu na neoksidirani oblik AU-IV jačina adsorpcije slabija je na svim temperaturama te se vrijednosti konstante n kreću od 0,146 do 0,275 pri čemu je najviša vrijednost ostvarena na 35ºC. Unatoč pokazatelju (preko konstante n) kako je adsorpcija slabija primjenom oksidiranog adsorbensa, njegov relativni adsorpcijski kapacitet prema fluoridnim ionima je veći u odnosu na neoksidirani aktivni ugljen pri svim temperaturama adsorpcije tako da se vrijednosti konstante K_F kreću od 0,019 $(mg/g)(L/mg)^{1/n}$ do 0,039 $(mg/g)(L/mg)^{1/n}$ za temperature adsorpcije od 25ºC do 45ºC.

Oksidacija aktivnog ugljena vodikovim peroksidom uzrokovala je također slaganje adsorpcijskih svojstava adsorbensa AU-IV-H_2O_2 u stanju ravnoteže s Freundlichovom izotermom (**Slika 35 b**) uz izuzetno dobru korelaciju predloženog modela s eksperimentalnim podacima budući da koeficijent korelacije (R^2) iznosi od 0,991 do 0,999 (**Tablica 70**). U odnosu na izvorni oblik aktivnog ugljena (AU-IV) te oksidirani oblik AU-IV-HNO_3, adsorbens AU-IV-H_2O_2 pokazuje najjači intenzitet adsorpcije pri 25ºC kada konstanta n iznosi 1,888 dok svako daljnje povećanje temperature uzrokuje pad intenziteta koji dostiže, u odnosu na uspoređivane adsorbense, najmanje vrijednosti. Relativni adsorpcijski kapacitet adsorbensa AU-IV-H_2O_2 raste povećanjem temperature pri čemu je dvostruki porast ostvaren porastom temperature s 25ºC na 35ºC (s 0,016 $(mg/g)(L/mg)^{1/n}$ na 0,033 $(mg/g)(L/mg)^{1/n}$) dok sljedećim povećanjem temperature adsorpcije na 45ºC dolazi do nešto manje ostvarene razlike u vrijednosti konstante K_F te ona iznosi 0,046 $(mg/g)(L/mg)^{1/n}$. Pozitivan utjecaj temperature na količinu adsorbiranih fluorida ističe Zhang sa suradnicima (2009.) koji u svojoj publikaciji navodi kako povećanje temperature adsorpcije od 20ºC do 40ºC dvostruko povećava količinu adsorbiranih fluorida. Meena i sur. (2005.) te Ramanaiah (2007.) objašnjavaju porast učinkovitosti adsorpcije s porastom temperature zbog veće brzine difuzije fluorida u unutrašnjost adsorbensa, a budući da je difuzija endotermni proces, pogoduje mu viša temperatura. Kapacitet nekog adsorbensa uvelike ovisi i o kemijskoj interakciji između

fluoridnih iona i funkcionalnih skupina na površini, a koja bi u pravilu trebala rasti povećanjem temperature

Na temelju analize dobivenih eksperimentalnih podataka kao i njihove obrade različitim matematičkim modelima adsorpcijskih izotermi vidljivo je kako proces adsorpcije svih ispitanih komercijalnih aktivnih ugljena te njihovih oksidiranih oblika najbolje opisuje Freundlichov model adsorpcijske izoterme koji podrazumijeva višeslojnu adsorpciju na energetski heterogenoj površini. Najbolje slaganje s Freundlichovim modelom adsorpcijske izoterme može se pripisati velikom broju i drugih adsorbenasa ispitanih od strane različitih autora u svrhu uklanjanja povišenih koncentracija fluorida iz vode kao što su aktivni boksit i aktivna glinica (Choi i Chen, 1979.), ugljične nanocijevi (Wang i sur., 2003.; Li i sur., 2003.), hidrirani željezov oksid (Dey i sur., 2004.), zeolit (Onyango i sur., 2004.), prah opeke (Yadav i sur., 2006.), aktivni ugljen i koštani ugljen (Abe i sur., 2004.), aktivni ugljen iz biomase Eichhornia crassipes (Sinha i sur., 2003.), hidroksipatit (Liang i sur., 2011.) i drugi.

Freundlichove konstante K_F i n mjera su adsorpcijskog kapaciteta odnosno intenziteta adsorpcije na energetski heterogenoj površini adsorbensa. Također se smatra kako konstanta n predstavlja zajedničku mjeru relativne magnitude te energetske raznolikosti povezanom sa specifičnim procesom adsorpcije (Weber i sur., 1992.). Sepehr i sur. (2013.) navode u svojoj studiji o adsorpciji fluorida na plavac kako heterogenost površine adsorbensa raste s povećanjem konstante n Freundlichove adsorpcijske izoterme kao i da slaganje eksperimentalnih podataka s određenim modelom izoterme ne mora nužno značiti odvijanje mehanizma prema primijenjenom modelu, ali zasigurno indirektno upućuje na stupanj heterogenosti površine adsorbensa. Ukoliko na adsorbensu postoji više istih adsorpcijskih mjesta, mehanizam odvijanja procesa adsorpcije varira sve dok se ne popune sva mjesta s većim afinitetom prema fluoridnim ionima pri čemu postaju dominantna mjesta s manjim afinitetom. Prema tome, udio adsorbiranih fluorida čini zbroj svih popunjenih adsorpcijskih mjesta pri čemu mjesta s većom energijom bivaju prva zauzeta. Energija adsorpcije eksponencijalno opada sa stupnjem popunjavanja slobodnih adsorpcijskih mjesta, a najniža je po završetku procesa adsorpcije. Prema spomenutim autorima, vrijednost Freundlichove konstante (K_F) koja upućuje na stupanj zadržavanja fluorida na adsorbensu bi trebala biti manja od jedan, što je također u skladu s eksperimentalnim podacima dobivenim u ovom radu.

5.6. ODREĐIVANJE MEHANIZAMA ADSORPCIJE FLUORIDA KINETIČKIM MODELIMA

Određivanje mehanizama adsorpcijskih procesa pomoću različitih kinetičkih modela važno je radi boljeg razumijevanja dinamike adsorpcije fluoridnih iona na različite vrste komercijalnih aktivnih ugljena i njihovih modifikacija kao i procjene stupnja adsorpcije u određenom vremenu odnosno definiranja prirode samog procesa adsorpcije.

Na temelju eksperimentalno dobivenih ravnotežnih koncentracija fluorida nakon određenog vremena adsorpcije, moguće je određene vrijednosti preračunati u određene veličine koje, u ovisnosti o vremenu adsorpcije, daju kinetički prikaz adsorpcijskog procesa. S ciljem što uspješnijeg određivanja mehanizama adsorpcije dobiveni eksperimentalni podaci obrađeni su kroz četiri različita kinetička modela kako bi se proces adsorpcije što objektivnije definirao. U tu svrhu korišteni su kinetički modeli pseudo-prvog reda, pseudo-drugog reda, međučestične difuzije i Elovichev kinetički model. Kao i svi parametri adsorpcije u ovom radu, tako su i kinetički modeli ispitani u korelaciji s tri različite temperature adsorpcije (25ºC, 35ºC i 45ºC) pri čemu je početna masena koncentracija fluorida u modelnoj otopini iznosila 5 mg/L, masena koncentracija adsorbensa 10 g/L dok je adsorpcija provedena u termostatskoj tresilici s 120 potresanja u minuti kroz vremenski period od 15, 30, 60, 120, 240 i 360 minuta. Dobiveni podaci obrađeni su u programu *Microsoft Excel* te prikazani grafičko na temelju kojih su izračunate vrijednosti primjenom matematičkih modela prikazane tablično.

Na **Slikama 20** – **23** prikazani su kinetički modeli komercijalnih aktivnih ugljena čiji su parametri prikazani u **Tablicama 23** – **26**, na **Slikama 28** – **31** oksidiranih oblika komercijalnih aktivnih ugljena nitratnom kiselinom za koji su kinetički parametri dani u **Tablicama 47** – **50** dok se **Slike 36** – **39** i **Tablice 71** – **74** odnose na oksidirani oblik komercijalnog aktivnog ugljena vodikovim peroksidom.

- ***Norit ROW 0.8 SUPRA* (AU-I, AU-I-HNO_3, AU-I-H_2O_2)**

Različiti kinetički modeli (pseudo-prvog reda, pseudo-drugog reda, međučestične difuzije te Elovichev) za aktivni ugljen komercijalnog naziva *Norit ROW 0.8 SUPRA* i njegove oksidirane oblike dani su na **Slikama 20, 28** i **36**, dok su izračunate vrijednosti ravnotežnih parametara navedenih izotermi prikazane u **Tablicama 23, 47** i **71**. Grafički prikazi slaganja eksperimentalnih podataka s četiri kinetička modela prikazani su na **Slici 20** dok su dobivene konstante za svaki od primijenjenih modela za neoksidirani aktivni ugljen AU-I vidljive u **Tablici 23**. U navedenoj tablici također su vidljive i vrijednosti koeficijenta korelacije (R^2) koji

predstavljaju slaganje eksperimentalnih rezultata s pojedinim matematičkim modelom. Što je vrijednost koeficijenta korelacije bliža jedinici, slaganje je bolje, odnosno može se reći da se adsorpcija u određenom slučaju pokorava teorijskom modelu s najvišim koeficijentom korelacije. Prema vrijednostima koeficijenta korelacije (R^2) uočava se kako je proces adsorpcije fluorida na AU-I pod mješovitom kontrolom, odnosno da se u potpunosti ne pokorava niti jednom modelu. Pri temperaturama adsorpcije 25ºC i 35ºC najveće slaganje eksperimentalnih podataka ostvareno je s kinetičkim modelom međučestične difuzije budući da vrijednosti koeficijenata korelacije iznose 0,987, odnosno 0,997, što upućuje na to da na površini adsorbensa ne dolazi do kemijskog vezanja nego fluoridni ioni jednostavnim prijenosom mase difundiraju u unutrašnjost adsorbensa gdje bivaju zadržani. Povećanje temperature adsorpcije na 45ºC promijenilo je način na koji su fluoridni ioni adsorbirani budući da su vrijednosti najbolje korelirale s kinetičkim modelom pseudo-drugog reda (R^2 = 0,974) koji podrazumijeva vezanje čestica adsorbanta na površinu adsorbensa uspostavljanjem određenih kemijskih veza, a stupanj zauzetosti adsorpcijskih centara proporcionalan je kvadratu broja slobodnih i zauzetih mjesta koji su pak proporcionalni udjelu adsorbiranih fluoridnih iona.

Prema konstantama koje određuju model međučestične difuzije u **Tablici 23** je vidljivo kako se debljina graničnog sloja (C), kojeg moraju fluoridni ioni savladati kako bi difundirali u unutrašnjost adsorbensa, dvostruko povećava porastom temperature s 25ºC na 35ºC pri čemu se povećava i konstanta brzine međučestične difuzije (s 0,002 mg/g $min^{1/2}$ na 0,003 mg/g $min^{1/2}$).

Oksidacija aktivnog ugljena AU-I nitratnom kiselinom pogodovala je dodatnom nastanku funkcionalnih skupina kojima je omogućena adsorpcija fluorida stvaranjem određenih kemijskih veza na površini adsorbensa AU-I-HNO_3 budući da je korelacija eksperimentalnih podataka najbolja s kinetičkim modelom pseudo-drugog reda (**Slika 28b**). Kako je vidljivo iz **Tablice 47** vrijednosti koeficijenata korelacije (R^2) prema kinetičkom modelu pseudo-drugog reda kreću se od 0,964 do 0,993, nešto slabije vrijednosti daju kinetički model pseudo-prvog reda (0,903 do 0,933), model međučestične difuzije (0,915 do 0,953), a najslabije Elovichev model (0,876 do 0,945). Kinetički model pseudo-drugog reda, osim vrijednosti koeficijenta korelacije, određen je i vrijednošću q_{m2} koja predstavlja ravnotežni adsorpcijski kapacitet dobiven matematičkim modelom i konstantom brzine adsorpcije pseudo-drugog reda, k_2. Vrijednosti q_{m2} za adsorbens AU-I-HNO_3 rastu s porastom temperature, kao i konstanta brzine adsorpcije, što ukazuje na proporcionalan odnos povećanja količine vezanih fluorida na adsorbens povećanjem konstante brzine adsorpcije. Povećanje konstante k_2 za posljedicu ima smanjenje brzine kojom se fluoridi adsorbiraju na aktivni ugljen (Zhang i sur., 2014.). Prema tome, što je manja brzina kojom se fluoridni ioni adsorbiraju na aktivni ugljen, uspjet

će se adsorbirati veća količina fluorida po jedinici mase adsorbensa. Tako se pri 25ºC teoretski može adsorbirati na AU-I-HNO_3 0,110 mg/g fluorida pri konstanti brzine od 0,131 g/mg min što je nešto više od vrijednosti ravnotežne količine adsorbiranih fluorida dobivene eksperimentalnim putem (q_e = 0,102 mg/g) dok se pri 35ºC teoretski može adsorbirati 0,125 mg/g s konstantom brzine 0,184 g/mg min. Povećanje temperature za dodatnih 10ºC pozitivno djeluje na intenzitet povećanja količine adsorbiranih fluorida po jedinici mase adsorbensa te on iznosi 0,149 mg/g što je za 0,028 mg/g više od vrijednosti dobivene eksperimentalnim putem, dok konstanta brzine adsorpcije pseudo-drugog reda iznosi 0,337 g/mg min.

Aktivni ugljen modificiran vodikovim peroksidom (AU-I-H_2O_2) također se kao i drugi modificirani oblik (AU-I-HNO_3), pokorava kinetičkom modelu pseudo-drugog reda kako je vidljivo na **Slici 36b** i **Tablici 71.** Ostali kinetički modeli također imaju izrazito dobro slaganje s eksperimentalnim rezultatima, samo u manjoj mjeri. Vrijednosti koeficijenata korelacije (R^2) za adsorbens AU-I-H_2O_2 prema kinetičkom modelu pseudo-drugog reda kreću se od 0,982 do 0,995. U odnosu na AU-I-HNO_3, oksidirani aktivni ugljen AU-I-H_2O_2 ima niži ravnotežni adsorpcijski kapacitet dobiven na temelju matematičkog modela pri temperaturama 25ºC (0,069 mg/g) i 35ºC (0,091 mg/g), a nešto viši pri 45ºC (0,160 mg/g). Uspoređujući vrijednosti adsorpcijskog kapaciteta AU-I-H_2O_2 dobivenih na osnovu kinetičkog modela pseudo-drugog reda s eksperimentalnim podacima (**Tablica 55**) može se uočiti kako su eksperimentalno dobivene vrijednosti količine adsorbiranih fluorida po jedinici mase adsorbensa nešto niže u odnosu na teorijske. Budući da se adsorpcija na nemodificirani oblik aktivnog ugljena (AU-I) pri 45ºC također najbolje opisuje kinetičkim modelom pseudo-drugog reda, usporedivši ga s oksidiranim oblicima, vidljivo je kako djelovanje oksidirajućeg sredstva pospješuje adsorpciju budući da se postižu veće vrijednosti za ravnotežni adsorpcijski kapacitet (q_{m2}) kao i veća konstanta brzine adsorpcije (k_2).

- ***Norit GAC 1240*** **(AU-II, AU-II-HNO_3, AU-II-H_2O_2)**

Analiza mehanizama adsorpcije fluorida na aktivni ugljen komercijalnog naziva *Norit GAC 1240* te njegovih oksidiranih oblika pomoću četiri kinetička modela (pseudo-prvog reda, pseudo-drugog reda, međučestične difuzije i Elovichevog) prikazana je na **Slikama 21, 29** i **37** te **Tablicama 24, 48** i **72**.

Slika 21 prikazuje ovisnost ravnotežne koncentracije fluorida o vremenu preko prethodna četiri navedena kinetička modela gdje je vidljivo kako je slaganje pojedinog modela ovisno o temperaturi te se uočava da se adsorpcija fluorida na adsorbens AU-II ne odvija prema jednom kinetičkom modelu. Naime, pri temperaturi adsorpcije 25ºC bolje slaganje

eksperimentalnih podataka postiže se s kinetičkim modelom pseudo-prvog reda (**Slika 21a**) što potvrđuje i vrijednost koeficijenta korelacije koja iznosi za spomenutu temperaturu 0,991 (**Tablica 24**). Konstanta brzine adsorpcije u navedenom slučaju proporcionalna je broju slobodnih mjesta vezanja na površini adsorbensa, a iznosi 0,010 g/mg min dok ravnotežni adsorpcijski kapacitet iznosi 0,059 mg/g što je uz minimalna odstupanja u skladu s eksperimentalnim ravnotežnim adsorpcijskim kapacitetom koji pri određenim eksperimentalnim uvjetima iznosi 0,061 mg/g (**Tablica 8**). Pri temperaturama 35ºC i 45ºC mehanizam adsorpcije fluorida na AU-II odvija se prema kinetičkom modelu pseudo-drugog reda za koji koeficijenti korelacije iznose 0,996 (35ºC) i 0,989 (45ºC). Povećanjem temperature adsorpcije povećava se konstanta brzine adsorpcije (s 0,181 g/mg min na 0,243 g/mg min), a proporcionalno tome i ravnotežna količina fluorida vezanih na adsorbens (s 0,115 mg/g na 0,153 mg/g) koja je nešto viša od stvarne količine koja je dobivena eksperimentalnim putem, a iznosi 0,104 mg/g odnosno 0,141 mg/g (**Tablica 8**).

Na **Slikama 29** i **37** vidljiv je grafički odnos ravnotežne količine adsorbiranih fluorida preko kinetičkih modela pseudo-prvog reda, pseudo-drugog reda, međučestične difuzije i Elovichevog modela za oksidirane aktivne ugljene AU-II-HNO_3 odnosno AU-II-H_2O_2. Iz navedenih slika vidljivo je kako kinetički model pseudo-drugog reda (**Slike 29b** i **37b**) najbolje opisuje mehanizam adsorpcije. Slaganje eksperimentalnih podataka s kinetičkim modelom pseudo-drugog reda potvrđuju i vrijednosti koeficijenata korelacije (R^2) koji za AU-II-HNO_3 iznose 0,977 (25ºC), 0,996 (35ºC) i 0,997 (45ºC) (**Tablica 48**), a za AU-II-H_2O_2 0,977 (25ºC), 0,999 (35ºC) te 0,998 (45ºC) (**Tablica 72**).

Oksidacija komercijalnog aktivnog ugljena AU-II pozitivno je utjecala na njegova adsorpcijska svojstva, naročito na povećanje količine adsorbiranih fluorida po jedinici mase adsorbensa. Povećanje temperature negativno djeluje na intenzitet povećanja ravnotežnog adsorpcijskog kapaciteta adsorbensa kako teorijskog tako i eksperimentalnog. Tako da je pri temperaturi adsorpcije od 25ºC došlo do povećanja adsorpcijskog kapaciteta adsorbensa AU-II-HNO_3 za 38 % u odnosu na neoksidirani aktivni ugljen AU-II dok je povećanje kod adsorbensa AU-II-H_2O_2 bilo nešto manje (30 %). Povećanjem temperature na 35ºC smanjuje se razlika povećanja ravnotežnog adsorpcijskog kapaciteta uzrokovana oksidacijom aktivnog ugljena te u tom slučaju iznosi 23 % za AU-II-HNO_3, odnosno 9,5 % za AU-II-H_2O_2 dok daljnje povećanje temperature za 10ºC dovodi do daljnjeg pada razlike u povećanju koje tada iznosi 18,6 % za AU-II-HNO_3 te svega 1,3 % za AU-II-H_2O_2. Konstanta brzine adsorpcije pseudo-drugog reda značajno se povećava kod AU-II-H_2O_2 u odnosu na izvorni oblik te iznosi 0,116 g/mg min pri 25ºC, 0,295 g/mg min pri 35ºC te 0,413 g/mg min pri 45ºC, dok se za aktivni ugljen AU-II-HNO_3 povećava samo pri temperaturi adsorpcije 25ºC nakon čega se smanjuje. Eksperimentalno dobivene vrijednosti količine adsorbiranih fluorida po jedinici mase

oksidiranih adsorbenasa (**Tablice 32** i **56**) manje su od onih dobivenih računskim putem preko kinetičkog modela pseudo-drugog reda što može ukazivati na pretpostavku da je tijekom provedbe eksperimenta na proces adsorpcije utjecao neki od vanjskih čimbenika koji su uzrokovali smanjenje količine adsorbiranih fluoridnih iona. Isti odnos eksperimentalno i računski dobivenih vrijednosti adsorpcijskog kapaciteta, ali sa većim iznosima, donosi studija koju su proveli Dwivedi i sur. (2010.) sa aktivnim ugljenom proizvedenim od biomase. Računski dobivene vrijednosti adsorpcijskog kapaciteta prema kinetičkom modelu pseudo-drugog reda bile su veće od eksperimentalnih pri svim ispitivanim koncentracijama fluorida (od 10 do 50 mg/L).

- ***Cullar D* (AU-III, AU-III-HNO_3, AU-III-H_2O_2)**

Kinetički modeli s ciljem opisivanja mehanizama adsorpcije aktivnog ugljena komercijalnog naziva *Cullar D* kao i njegovih oksidiranih oblika prikazani su grafički kao ovisnost količine adsorbiranih fluorida u vremenu. Tako su na **Slici 22** prikazani kinetički modeli pseudo-prvog reda, pseudo-drugog reda, međučestične difuzije i Elovichev s ciljem boljeg razumijevanja načina vezanja fluorida na nemodificirani aktivni ugljen AU-III, dok se na **Slici 30** prikazani navedeni modeli odnose na aktivni ugljen oksidiran nitratnom kiselinom (AU-III-HNO_3), a na **Slici 38** vodikovim peroksidom (AU-III-H_2O_2).

Kao što se može uočiti na navedenim slikama gledajući na stupanj raspršenosti eksperimentalnih podataka, najbolje slaganje postiže se za uzorak AU-III s kinetičkim modelom međučestične difuzije (**Slika 22c**) dok oksidirane oblike najbolje opisuje kinetički model pseudo-drugog reda ukazujući na taj način da je brzina adsorpcije kontrolirana brzinom uspostavljanja određenih kemijskih veza na površini adsorbensa između fluoridnih iona i pogodnih funkcionalnih skupina (**Slike 30b** i **38 b**).

Prema vrijednostima koeficijenata korelacije (R^2) u **Tablici 25** koji su također mjerilo za slaganje eksperimentalno dobivenih vrijednosti s određenim matematičkim modelom potvrđeno je najbolje slaganje s kinetičkim modelom međučestične difuzije budući da se vrijednosti R^2 kreću od 0,957 do 0,991. Mala je razlika između vrijednosti koeficijenata korelacije modela međučestične difuzije u odnosu na druge modele što ukazuje da postoji mogućnost adsorpcije pod određenim uvjetima i prema nekom drugom kinetičkom modelu. Konstanta brzine međučestične difuzije za adsorbens AU-III povećava se svakim porastom temperature za 10ºC za 0,001 mg/g $min^{1/2}$ kao i konstanta *C* koja je mjera za debljinu graničnog sloja koja pri 25ºC iznosi 0,009, pri 35ºC 0,012 te pri temperaturi 45ºC maksimalnih 0,068.

Kinetički parametri adsorpcije oksidiranog oblika aktivnog ugljena *Cullar D*, označenog kao AU-III-HNO_3 prikazani su u **Tablici 49**. Kako je već bilo vidljivo na **Slici 30**, najbolje slaganje dobivenih vrijednosti postiže se s kinetičkim modelom pseudo-drugog reda budući da je postignuta najbolja korelacija s eksperimentalnim vrijednostima s obzirom da koeficijent korelacije (R^2) iznosi od 0,995 do 0,998. Prema primijenjenom modelu dobivena teorijska vrijednost ravnotežnog adsorpcijskog kapaciteta adsorbensa AU-III-HNO_3 veća je za 3,3 % do 6 % (**Tablica 33**) u odnosu na eksperimentalne vrijednosti te iznosi za najnižu temperaturu adsorpcije 0,133 mg/g pri čemu je konstanta brzine adsorpcije (k_2) 0,261 g/mg min. Pri 35ºC količina adsorbiranih fluorida povećava se i iznosi 0,151 mg/g uz konstantu k_2 0,312 g/mg min, dok se pri najvišoj temperaturi adsorpcije (45ºC) količina adsorbiranih fluorida minimalno povećava na 0,158 mg/g uz konstantu brzine adsorpcije 0,355 g/mg min. Dobiveni rezultati adsorpcijskih svojstava ispitanog aktivnog ugljena u skladu su s rezultatima koje su dobili Zhang i sur. (2014.) ispitujući adsorpcijski kapacitet aktivnog ugljena skorije prema fluoridnim ionima. U navedenom slučaju, najbolji opis mehanizma adsorpcije postignut je kinetičkim modelom pseudo-drugog reda (R^2 = 0,997) pri čemu je dobiveni maksimalni ravnotežni adsorpcijski kapacitet iznosio 0,112 mg/g.

Poštujući zakonitosti kinetičkog modela pseudo-drugog reda uz vrijednosti koeficijenata korelacije (R^2) od 0,983 do 0,999 aktivni ugljen AU-III-H_2O_2 ima niže vrijednosti ravnotežnog adsorpcijskog kapaciteta u odnosu na AU-III-HNO_3 uz tendenciju smanjivanja razlike prema višim temperaturama adsorpcije budući da su pri najvišoj ispitanoj temperaturi adsorpcije (45ºC) vrijednosti izjednačene (**Tablica 49**). Nešto niže vrijednosti dobivene su i za konstante brzine adsorpcije pseudo-drugog reda što je za posljedicu imalo manje količine adsorbiranih fluorida na adsorbens AU-III-H_2O_2 u odnosu na AU-III-HNO_3. Pri temperaturi adsorpcije 25ºC na AU-III-H_2O_2 adsorbirano je 0,077 mg fluorida po gramu adsorbensa pri konstanti adsorpcije (k_2) 0,211 g/mg min što je za 0,056 mg/g manje u odnosu na adsorbens AU-III-HNO_3. Povećanje temperature adsorpcije za 10ºC pozitivno je djelovalo na količinu adsorbiranih fluorida koja iznosi 0,132 mg/g pri čemu je konstanta k_2 porasla na 0,246 g/mg min. Uz porast konstante adsorpcije (0,299 g/mg min) povišenjem temperature adsorpcije na 45ºC za posljedicu je imalo dodatno povećanje količine adsorbiranih fluorida na 0159 mg/g.

- ***Hidraffyn 30 N* (AU-IV, AU-IV-HNO_3, AU-IV-H_2O_2)**

Slaganje kinetičkih modela pseudo-prvog reda, pseudo-drugog reda, međučestične difuzije i Elovichevog modela s eksperimentalnim rezultatima u svrhu određivanja mehanizama adsorpcije fluorida na komercijalni aktivni ugljen *Hidraffyn 30 N* i njegove oksidirane oblike prikazano je na **Slikama 23, 31** i **39** te **Tablicama 26, 50** i **74**.

Na **Slici 23** vidljivo je da se kinetika procesa adsorpcije na adsorbensu AU-IV odvija pod mješovitom kontrolom, odnosno da eksperimentalno dobivene vrijednosti bolje koreliraju s kinetičkim modelom pseudo-prvog reda pri temperaturi adsorpcije 25ºC (**Slika 23a**), dok je pri temperaturama 35ºC i 45ºC bolje slaganje s kinetičkim modelom pseudo-drugog reda (**Slika 23b**). Također, kako je vidljivo u **Tablici 26** pri 25ºC dobivena je najveća vrijednost koeficijenta korelacije (R^2 = 0,968) upravo primjenom kinetičkog modela pseudo-prvog reda, ali i odlično slaganje eksperimentalno dobivenih vrijednosti za kapacitet adsorpcije (0,074 mg/g) s izračunatim maksimalnim ravnotežnim kapacitetom adsorpcije koji iznosi 0,070 mg/g.

Kao i svi do sada analizirani oksidirani oblici komercijalnih aktivnih ugljena, tako i aktivni ugljeni AU-IV-HNO_3 i AU-IV-H_2O_2 prilikom procesa adsorpcije vežu fluoridne ione prema zakonitostima kinetičkog modela pseudo-drugog reda (**Slike 31b i 39b**) što podrazumijeva adsorpciju fluorida uspostavljanjem kemijskih veza s funkcionalnim skupinama na površini adsorbensa. Kao što je vidljivo iz **Tablice 50** i **Tablice 74**, modifikacija površine oksidirajućim sredstvima najviše pogoduje povećanju ravnotežnog adsorpcijskog kapaciteta pri temperaturi adsorpcije 25ºC koji za AU-IV-HNO_3 iznosi 0,126 mg/g, a za AU-IV-H_2O_2 0,087 mg/g za razliku od neoksidiranog aktivnog ugljena koji na sebe veže 0,070 mg fluorida po gramu adsorbensa. Povećanje temperature nije pozitivno djelovalo na adsorpcijski kapacitet dobiven primjenom kinetičkog modela pseudo-drugog reda te u slučaju AU-IV-H_2O_2 dolazi čak i do njegovog blagog pada.

Uspoređujući adsorpcijske kapacitete adsorbensa AU-IV-HNO_3 i AU-IV-H_2O_2 dobivene računskim i eksperimentalnim putem uočava se blagi porast vrijednosti dobivenih primjenom kinetičkog modela pseudo-drugog reda čiji raspon razlika iznosi od 0,007 mg/g do 0,015 mg/g za AU-IV-HNO_3 te od 0,09 mg/g do 0,012 mg/g za AU-IV-H_2O_2.

Konstanta brzine adsorpcije pseudo-drugog reda (k_2) kao i adsorpcijski kapacitet (q_{m2}) raste s porastom temperature, a intenzitet porasta je izraženiji kod aktivnog ugljena AU-IV-H_2O_2 (od 0,198 g/mg min do 0,342 g/mg min) u odnosu na AU-IV-HNO_3 (od 0,118 g/mg min do 0,173 g/mg min).

Rezultati istraživanja mehanizama adsorpcije na četiri različita komercijalna ugljena te njihovim oksidiranim oblicima preko kinetičkih modela u eksperimentalnom dijelu ovoga rada pokazali su kako je vezanje fluorida na navedene oksidirane adsorbense najbolje opisano kinetičkim modelom pseudo-drugog reda dok iznimku čine izvorni oblici aktivnog ugljena na kojima se adsorpcija odvija pod mješovitom kontrolom, odnosno ne pokorava se u potpunosti niti jednom kinetičkom modelu pri svim temperaturama adsorpcije. Može se pretpostaviti da

je razlog tomu prisutnost i/ili odsutnost određenih funkcionalnih skupina koje određuju da li će vezanje fluorida na adsorbens biti omogućeno stvaranjem kemijskih veza (kinetički model pseudo-prvog i pseudo-drugog reda) ili jednostavnim prijenosom mase u unutrašnjost adsorbensa (kinetički model međučestične difuzije).

Sličnu problematiku miješane kontrole mehanizma adsorpcije navodi Alagamuthu sa suradnicima (2011.) tijekom određivanja najpogodnijeg matematičkog modela koji će najuspješnije opisati način vezanja fluorida na aktivni ugljen. Naime, iako su eksperimentalni rezultati pokazali najbolje slaganje s kinetičkim modelom pseudo-drugog reda (R^2 = 0,9981 – 0,9993) za sve ispitane koncentracije fluorida (2 – 10 mg/L), autori navode kako postoji mogućnost da se mehanizam adsorpcije odvija osim površinskim vezanjem i prema kinetičkom modelu međučestične difuzije budući da su vrijednosti koeficijenata korelacije blizu vrijednostima dobivenim primjenom kinetičkog modela pseudo-drugog reda.

Veliki broj publikacija od strane različitih autora navodi kako se mehanizam adsorpcije fluorida najbolje može opisati kinetičkim modelom pseudo-drugog reda ne samo kod primjene aktivnog ugljena (Sathish i sur., 2007.; 2008., Gupta i sur., 2007.), nego i brojnih drugih adsorbensa poput otpadnih materijala industrije (Nigussie i sur.,2007.), praha ljuske jajeta (Bhaumik i sur., 2012.), bentonita (Ma i sur., 2011.), švermanita (Goswami i Purkait, 2014.), glinice (Maliyekkal i sur., 2006.; 2008.; Bansiwal i sur., 2010.), kitina i kitozana (Viswanathan i Meenakshi, 2008.; Sundaram i sur., 2009.) i dr.

Komparirajući pet različitih kinetičkih modela s ciljem određivanja brzine adsorpcije fluorida na aktivni ugljen, Hanumantharo i suradnici (2012.) ističu najbolje slaganje s kinetičkim modelom pseudo-drugog reda pri čemu je konstanta brzine iznosila 13,425 g/mg min dok je količina adsorbiranih fluorida po jedinici mase adsorbensa prema primijenjenom modelu iznosila 0,5755 mg/g.

U skladu s rezultatima dobivenim u ovom radu primjenom kinetičkog modela pseudo-drugog reda pri različitim temperaturnim režimima, Sivasankar sa suradnicima (2013.) također ističe povećanje konstante brzine pseudo-drugog reda od 0,00068 g/mg min do 0,03883 g/mg min povećanjem temperature od 25ºC do 65ºC prilikom adsorpcije fluorida na modificirani ugljen što upućuje na smanjenje brzine kojom se fluoridni ioni adsorbiraju na adsorbens povećanjem temperature adsorpcije.

6. ZAKLJUČCI

- Ispitivanja u ovom radu obuhvatila su primjenu četiri komercijalna aktivna ugljena (Norit ROW 0,8 SUPRA, Norit GAC 1240, Cullar D i Hidraffyn 30 N) kao adsorbensa za uklanjanje povišenih koncentracija fluorida iz vode, a čija primarna namjena ne podrazumijeva uklanjanje fluorida nego raznih drugih nepoželjnih sastojaka iz voda različitog stupnja onečišćenja. Rezultati su pokazali kako je navedenim komercijalnim aktivnim ugljenima moguće uklanjanje fluorida, pri čemu se učinkovitost povećava porastom temperature i smanjenjem početne koncentracije fluorida. Najveći udio uklonjenih fluorida (24,50 %) ostvaren je primjenom AU-IV (Hidraffyn 30 N) pri 45ºC kada je ostvarena i najveća količina adsorbiranih fluorida po jedinici mase adsorbensa (0,662 mg/g).

- S ciljem poboljšavanja adsorpcijskih svojstava komercijalnih aktivnih ugljena provedena je modifikacija oksidacijom njihove površine pomoću nitratne kiseline i vodikovog peroksida što je imalo pozitivan utjecaj na učinak uklanjanja fluorida kao i na adsorpcijski kapacitet svih modificiranih uzoraka. Porast učinka adsorpcije oksidiranih aktivnih ugljena najviše je izražen pri temperaturi 25ºC, dok se svakim povećanjem temperature pozitivna razlika porasta učinka smanjuje. Najveće poboljšanje adsorpcijskih svojstava postignuto je oksidacijom aktivnog ugljena Cullar D (AU-III) nitratnom kiselinom (AU-III-HNO_3) primjenom kojega je pri 25ºC udio uklonjenih fluorida porastao dvostruko u odnosu na ostale adsorbense.

- Rezultati istraživanja utjecaja vremena na adsorpciju fluorida pokazali su postojanje dvofaznog vezanja kod svih adsorbenasa koje se sastoji od faze intenzivne adsorpcije koja završava nakon 120 minuta te faze usporene adsorpcije koja traje do kraja ispitivanog vremena, a nastavlja se do uspostavljanja ravnotežnog stanja. Dvofazno vezanje fluorida na adsorbens može se objasniti kroz način na koji se popunjavaju slobodna mjesta na adsorbensu budući da su na početku procesa fluoridnim ionima dostupna sva raspoloživa slobodna mjesta, proces se odvija bez smetnji i moguće je ostvariti veći učinak kojem pogoduje povećanje temperature. Zasićivanjem aktivnih mjesta na površini adsorbensa s vremenom, smanjuje se vjerojatnost vezanja fluoridnih iona, a samim time i ukupna brzina procesa. Udio uklonjenih fluorida i kapacitet oksidiranih aktivnih ugljena povećan je u odnosu na izvorne oblike aktivnih ugljena, a porast je najizraženiji pri temperaturi adsorpcije 25ºC koji je najbolje vidljiv primjenom AU-III-HNO_3. Adsorpcija na AU-III-HNO_3 pri 25ºC također pozitivno utječe na količinu vezanih fluorida tijekom minimalnog vremena adsorpcije (15 minuta) kada se ukloni gotovo polovica (58,34 %) ukupno uklonjenih fluorida tijekom 360 minuta.

- Na temelju rezultata dobivenih ispitivanjem utjecaja pH vrijednosti na adsorpciju vidljivo je kako je optimalan pH pri kojemu se ostvaruje maksimalni adsorpcijski učinak za neoksidirane aktivne ugljene 5, za oksidirane nitratnom kiselinom 6 te vodikovim peroksidom 4 pri svim temperaturama adsorpcije. Pojava smanjenja učinkovitosti adsorpcije promjenom pH vrijednosti ispod ili iznad optimalne nastaje iz razloga što se pri višim pH vrijednostima nalazi veća koncentracija OH^- iona koji zbog istog negativnog naboja postaju konkurentni fluoridnim ionima za aktivno mjesto na adsorbensu, a pri niskim pH vrijednostima fluoridni ioni imaju tendenciju stvaranja fluorovodične kiseline zbog velike koncentracije H^+ iona u otopini. Povećanje udjela uklonjenih fluorida djelovanjem oksidirajućih sredstava na aktivne ugljene najviše je izraženo pri najnižoj temperaturi adsorpcije (25ºC) pri čemu aktivni ugljeni oksidirani vodikovim peroksidom omogućuju bolji učinak adsorpcije pri optimalnoj pH vrijednosti.

- Rezultati istraživanja utjecaja koncentracije adsorbensa na učinak adsorpcije fluorida pokazali su kako je najbolji adsorpcijski učinak ostvaren primjenom aktivnog ugljena Cullar D kako u izvornom (AU-III) tako i u oksidiranim oblicima (AU-III-HNO_3, AU-III-H_2O_2) dok se porast vrijednosti ostvaruje povećanjem temperature adsorpcije. Najveći porast udjela uklonjenih fluorida s povećanjem temperature adsorpcije zabilježen je pri koncentraciji adsorbensa 2 g/L dok se povećanjem koncentracije iznad 10 g/L pozitivan učinak smanjuje neovisno o vrsti aktivnog ugljena i modifikaciji. Smanjenje utjecaja koncentracije adsorbensa nakon neke određene vrijednosti na učinak adsorpcije, odnosno udio uklonjenih fluorida, nastaje zbog sve većih preklapanja aktivnih mjesta na adsorbensu povećanjem njegove koncentracije čime se reducira ukupna raspoloživa aktivna površina koja može vezati fluoridne ione.

- Ispitani mehanizam procesa adsorpcije pomoću adsorpcijskih izotermi ukazuje na najbolje slaganje dobivenih rezultata istraživanja s Freundlichovim modelom koji podrazumijeva višeslojnu adsorpciju na energetski heterogenoj površini. Konstanta K_F se povećava povećanjem temperature adsorpcije neovisno o vrsti aktivnog ugljena i modifikaciji pri čemu modificirani adsorbensi daju nešto veće vrijednosti dok je povećanje najizraženije pri 25ºC. Primjenom neoksidiranih aktivnih ugljena zabilježeno je smanjenje konstante *n* porastom temperature što upućuje na slabljenje veze adsorbens-adsorbant, odnosno veću heterogenost površine adsorbensa. Isti trend opadanja vrijednosti konstante *n* porastom temperature nastavlja se i nakon oksidacije aktivnih ugljena osim kod AU-III-HNO_3 i AU-IV-HNO_3 kada dolazi do porasta.

- Primjenom kinetičkih modela u svrhu određivanja mehanizama adsorpcije, rezultati istraživanja su pokazali kako je vezanje fluorida na oksidirane adsorbense najbolje opisano kinetičkim modelom pseudo-drugog reda dok je adsorpcija na izvorne oblike aktivnih ugljena pod mješovitom kontrolom, odnosno ne pokorava se u potpunosti niti jednom kinetičkom modelu. Način pojedinog vezanja povezan je s prisutnosti određenih funkcionalnih skupina koje određuju da li će vezanje fluorida na adsorbens biti omogućeno stvaranjem kemijskih veza ili prijenosom mase u unutrašnjost adsorbensa. Izračunate količine fluorida vezane na adsorbens veće su primjenom oksidiranih adsorbensa u odnosu na izvorne oblike uz pozitivan utjecaj porasta temperature što je u skladu s rezultatima dobivenim eksperimentalnim putem. Vrijednosti konstante koja se odnosi na brzinu adsorpcije (k_2) upućuju na smanjenje brzina kojom se fluoridi vežu na oksidirane aktivne ugljene u odnosu na neoksidirane, a najviše primjenom AU-III-HNO_3. Budući da smanjenje brzine adsorpcije omogućuje vezanje većeg udjela fluorida na adsorbens, dobiveni odnos potvrđuje vrijednosti eksperimentalnih rezultata.

7. LITERATURA

Abe I, Iwasaki S, Tokimoto T, Kawasaki N, Nakamura T, Tanada S: Adsorption of fluoride ions onto carbonaceous materials. *Journal of Colloid and Interface Science*, 275:35-39, 2004.

Alagumuthu G, Rajan M: Equilibrium and kinetics of adsorption of fluoride onto zirconium impregnated cashew nut shell carbon. *Hemijska Industrija,* 158:451–457, 2010.

Alagumuthu G, Rajan M: Kinetic and equilibrium studies on fluoride removal by zirconium (IV)-impregnated groundnut shell carbon. *Hemijska Industrija*, 64:295–304, 2010.

Alagumuthu G, Veeraputhiran V, Venkataraman R: Adsorption isotherms on fluoride removal: Batch Techniques. *Archives of Applied Science Research*, 2:170-185, 2010.

Alagumuthu G, Veeraputhiran V, Venkataraman R: Fluoride sorption using *Cynodon dactylon*-based activated carbon. *Hemijska Industrija*, 65:23–35, 2011.

Alarcón-Herrera M T, Bundschuh J, Nath B, Nicolli H B, Gutierrez M, Reyes-Gomez V M, Nunez D, Martín-Dominguez I R, Sracek O: Co-occurrence of arsenic and fluoride in groundwater of semi-arid regions in Latin America: Genesis, mobility and remediation. *Journal of Hazardous Materials*, 262:960-969, 2013.

Alhamed Y A: Activated carbon from dates' stone by $ZnCl_2$ activation. *Engineering Science*, 17:75-100, 2006.

Al-Qodah Z, Shawabkah R: Production and characterization of granular activated carbon from activated sludge. *Brazilian Journal of Chemical Engineering*, 26:127-136, 2009.

Annouar S, Mountadar M, Soufiane A, Elmidaoui A, Sahi M A, Menkouchi A: Defluoridation of underground water by adsorption on the chitosan and by electrodialysis. *Desalination*, 165:437-438, 2004.

Asgari G, Roshani B, Ghanizadeh G: The investigation of kinetic and isotherm of fluoride adsorption onto functionalize pumice stone. *Journal of Hazardous Materials*, 217-218:123-132, 2012.

Ayoob S., Gupta A K: Insights into isotherm making in the sorptive removal of fluoride from drinking water. *Journal of Hazardous Materials*, 152:976-958, 2008.

Babaeivelni K, Khodadoust A P: Adsorption of fluoride onto crystalline titanium dioxide: Effect of pH, ionic strength and co-existing ions. *Journal of Colloid and Interface Science*, 394:419-427, 2013.

Bandosz T J: *Activated carbon surfaces in environmental remediation. 7th Edition*, Academic Press, Elsevier Ltd, Oxford, UK, 2006.

Bansal, R C, Goyal M: *Activated carbon adsorption*. Taylor and Francis Group LCC, London, UK, 2005.

Bansiwal A, Pillewan P, Biniwale R B, Rayalu S S: Copper oxide incorporated mesoporous alumina for defluoridation of drinking water. *Microporous and Mesoporous Materials*, 129:54-61, 2010.

Behbahani M, Alavi Moghaddam M R, Arami M: Techno-economical evaluation of fluoride removal by electrocoagulation process: Optimization through response surface methodology. *Desalination*, 271:209-218, 2011.

Belhachemi M, Addoun F: Effect of heat treatment on the surface properties of activated carbons. *Journal of Chemistry*, 8:992-999, 2011.

Bhatnagar A, Kumar E, Sillanpaa M: Fluoride removal from water by adsorption – A review. *Chemical Engineering Journal*, 171:811-840, 2011.

Bhatnagar A, Minocha A K: Conventional and non-conventional adsorbens for removal of pollutants from water-A review. *Indian Journal of Chemical Technology*, 13:2013-2017, 2006.

Bhaumik R, Mondal N K, Das B, Roy P, Pal C, Das C, Banerjee A, Datta J K: Eggshell powder as an adsorbent for removal of fluoride from aqueous solution: Equilibrium, kinetic and thermodynamic studies. *E-Journal of Chemistry*, 9:1457-1480, 2012.

Birkle P, Merkel B: Environmental impact by spill of geothermal fluids at the geothermal field of Los Azufres, Michoacán, *Water Air and Soil Pollution*, 124:371-410, 2000.

Bishop A C, Woolley A R, Hamilton W R: *Cambridge guide to minerals rocks and fossils*. Cambridge, Velika Britanija, 1999.

Camargo J A: Comparing levels of pollutants in regulated rivers with safe concentrations of pollutants for fishes: a case study. *Chemosphere,* 33:81-90, 1996.

Campbell A D: Determination of fluoride in various matrices. *Pure and Applied Chemistry*, 59:695-702, 1987.

Castel C, Schweizer M, Simonnot M O, Sardin M: Selective removal of fluoride ions by a two-way ion-exchange cyclic process. *Chemical Engineering Science*, 55:3341-3352, 2000.

Caturla F, Molina-Sabio M, Rodríguez-Reynoso F: Preparation of activated carbon by chemical activation with $ZnCl_2$. *Carbon*, 29:999-1007, 1991.

Çeçen F, Aktaş Ö: *Activated carbon for water and wastewater treatment*. Wiley-VCH Verlag & Co. KGaA, Weinheim, Germany, 2012.

Chatterjee S, De S: Adsorptive removal of fluoride by activated alumina doped cellulose acetate phthalate (CAP) mixed matrix membrane. *Separation and Purification Technology*, 125:223-238, 2014.

Chen N, Zhang Z, Feng C, Li M, Zhu D, Chen R, Sugiura N: An excellent fluoride sorption behavior of ceramic adsorbent. *Journal of Hazardous Materials*, 183:460-465, 2010.

Chen N, Zhang Z, Feng C, Sugiura N, Li M, Chen R: Fluoride removal from water by granular ceramic adsorption. *Journal of Colloid and Interface Science*, 384:579-584, 2010.

Chen N, Zhang Z, Feng C, Zhu D, Yang Y, Sugiura N: Preparation and characterization of porous granular ceramic containing dispersed aluminium and iron oxides as adsorbents for fluoride removal from aqueous solution. *Journal of Hazardous Materials*, 186:863-868, 2011.

Cheng J, Meng X, Jing C, Hao J: La3+-modified activated alumina for fluoride removal from water. *Journal of Hazardous Materials*, 278:343-349, 2014.

Chingombe P, Saha B, Wakeman R J: Surface modification and characterization of a coal-based activated carbon. *Carbon*, 43:3132-3143, 2005.

Choi W W, Chen K Y: The removal of fluoride from waters by adsorption. *Journal of American Water Works Association*, 71:562-570, 1979.

Daifullah A A M, Yakout S M, Elreefy S A: Adsorption of fluoride in aqueous solution using $KMnO_4$-modified activated carbon derived from steam pyrolysis of rice straw. *Journal of Hazardous Materials*, 147:633-643, 2007.

Deng S, Liu H, Zhou W, Huang J, Yu G: Mn-Ce oxide as a high-capacity adsorbent for fluoride removal from water. *Journal of Hazardous Materials*, 186:1360-1366, 2011.

Dey S, Goswami S, Ghosh C U: Hydrous ferric oxide (HFO) – a scavenger for fluoride from contaminated water. *Water, Air and Soil Pollutions*, 158:311-323, 2004.

Dissanayake C B: The fluoride problem in the groundwater of Shri Lanka – environmental management and health*. International Journal of Environmental Health Studies*, 38:137-156.

Dou X, Mohan D, Pittman C U, Yang S: Remediating fluoride from water using hydrous zirconium oxide. *Chemical Engineering Journal*, 189-199:236-245, 2012.

Drouiche N, Aoudj S, Lounici H, Drouiche M, Ouslimane T, Ghaffour N: Fluoride removal from pretreated photovoltaic wastewater by electrocoagulation: An investigation of the effect of operational parameters. *Procedia Engineering*, 33:385-391, 2012.

Dwivedi A D, Dubey S P, Gopal K, Tandon V K: A comparative investigation for strengthening the adsorptive phenomenon by activated natural minerals and plant waste-carbon for defluoridation in water milieu. *Desalination*, 263:189-100, 2010.

Emamjomeh M M, Sivakumar M, Varyani A S: Analysis and the understanding of fluoride removal mechanisms by an electrocoagulation/flotation (ECF) process. *Desalination*, 275:102-106, 2011.

Emmanuel K A, Ramaraju K A, Rambabu G, Veerabhadra Rao A: Removal of fluoride from drinking water with activated carbons prepared from HNO_3 activation-A comparative study. *Rasayan Journal of Chemistry* 1:802–818, 2008.

Eskandarpour A, Onyango M S, Ochieng A, Asai S: Removal of fluoride ions from aqueous solution at low pH using schwertmannite. *Journal of Hazardous Materials*, 152:571-579, 2008.

Fan X, Parker D J, Smith M D: Adsorption kinetics of fluoride on low cost materials. Water *Research,* 37:4929-4937, 2003.

Farooq A, Reinert L, Levêque J, Papaiconomou N, Irfan N: Adsorption of ionic liquids onto activated carbons: Effect of pH and temperature. *Microporous and Mesoporous Materials*, 158:55-63, 2012.

Faust S D, Aly O M: *Chemistry of water treatment, 2nd Edition*. Taylor and Francis Group LCC, London, UK, 1998.

Filipović I, Lipanović S: *Opća i anorganska kemija (II. dio).* Školska knjiga, Zagreb, 1995.

Fuge R, Andrews M J: Fluorine in the UK environment. *Environmental Geochemistry and Health*, 10:96-104, 1988.

Gamon E: *General chemistry - 9th Edition*. Charles Harfford, Belmont, SAD, 2010.

Ghosh D, Medhi C R, Purkait M K: Treatment of fluoride containing drinking water by electrocoagulation using monopolar and bipolar electrode connections. *Chemosphere*, 73:1393-1400, 2008.

Gómez-Hortigüela L, Pérez-Pariente J, Garciá R, Chebude Y, Díaz I: Natural zeolites from Ethiopia for elimination of fluoride from drinking water. *Separation and Purification Technology*, 120:224-229, 2013.

Gong W X, Qu J H, Liu R P, Lan H C: Adsorption of fluoride onto different types of aluminas. *Chemical Engineering Journal*, 189-190:126-133, 2012.

Goswami A, Purkait M K: Removal of fluoride from drinking water using nanomagnetite aggregated schwertmannite. *Journal of Water Process Engineering*, 1:91-100, 2014.

Goswami D, Das K A: Removal of fluoride from drinking water using a modified fly ash adsorbent. *Journal of Scientific and Industrial Research*, 65:77-79, 2006.

Grimaldo M, Borja V, Ramirez A L, Ponce M, Rosas M, Diaz-Barriga F: Endemic fluorosis in San Luis Potosi, Mexico-Identification of risk factors associated with human exposure to fluoride. *Environmental Research*, 68:25-30, 1995.

Gupta V K, Ali I, Saini V K: Defluoridation of wastewaters using waste carbon slurry. *Water Research*, 41: 3307-3316, 2007.

Hafizi-Atabak H R, Ghanbari-Tuedeshki H, Shafaroundi A, Akbari M, Safaei-Ghomi J, Shariaty-Niassar M: Production of activated carbon from cellulose wastes. *Journal of Chemical and Petroleum Engineering*, 47:13-25, 2013.

Hanumantharao Y, Kishore M, Ravindhranath K: Characterization and adsorption studies of „*Lagenaria siceraria*“shell carbon for the removal of fluoride. *International Journal of Chem Tech Research,* 4:1686-1700, 2012.

Hanumantharao Y, Kishore M, Ravindhranath K: Preparation and development of adsorbent carbon from *Acacia farnesiana* for defluoridation. *International Journal of Plant, Animal and Environmental Sciences,* 1:209-223, 2011.

He J, Chen J P: A zirconium – based nanoparticle: Essential factors for sustainable application in treatment of fluoride containing water. *Journal of Colloid and Interface Science*, 416:227-234, 2014.

Herawan S G, Hadi M S, Ayob R, Putra A: Characterization of activated carbons from oil-palm shell by CO_2 activation with no holding carbonization temperature. *The Scientific World Journal*, 2013:1-6, 2013.

Hernández-Montoya V, García-Servin J, Bueno-López J I: Thermal treatments and activation procedures used in the preparation of activated carbons. In *Lignocellulosic precursors used on the synthesis of activated carbon – Characterization*, techniques and applications in the wastewater treatment. In Tech, 19-36, 2012.

Hiremath M N, Shivayogimath C B, Shivalingappa S N: Preparation and characterization of granular carbon from corn cob by KOH activation. International *Journal of Research in Chemistry and Environment*, 2:84-87, 2012.

Hirunpraditkoon S, Tunthong N, Ruangchai A, Nuithitikul K: Adsorption capacities of activated carbons prepared from bamboo by KOH activation. Word Academy of Science, *Engineering and Technology*, 5:647-651, 2011.

Ho Y S, McKay G: Pseudo-second order model for adsorption processes. *Process Biochemistry* 34:451-465, 1999.

Hu C Y, Lo S L, Kuan W H: Effects of co-existing anions on fluoride removal in electrocoagulation (EC) process using aluminum electrodes. *Water Research*, 37:4513-4523, 2003.

Hu Z, Srinivasan M P, Ni Y: Novel activation process for preparing highly microporous and mesoporous activated carbons. *Carbon*, 39:877-886, 2001.

Hu Z, Wang N, Tan J, Chen J, Zhong W: Kinetic and equilibrium of cafradine adsorption onto peanut husk. *Desalination and Water Treatment*, 37:160-168, 2012.

Huang Y H, Shih Y J, Chang C C: Adsorption of fluoride by waste iron oxide: The effects of solution pH, major coexisting anions, and adsorbent calcination temperature. *Journal of Hazardous Materials*, 186:1355-1359, 2011.

Inglezakis V J, Poulopoulos S G: *Adsorption, ion exchange and catalysis*. Elsevier, Oxford 2006.

Ioannidou O, Zabaniotou A: Agricultural residues as precursors for activated carbon production – A review. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 11:1966-2005, 2007.

Islam M, Mishra P C, Patel R: Fluoride adsorption from aqueous solution by a hybrid thorium phosphate composite. *Chemical Engineering Journal*, 166:978-985, 2011.

Islam M, Patel R K: Evaluation of removal efficiency of fluoride from aqueous solution using quick lime. *Journal of Hazardous Materials*, 143:303-310, 2007.

Jagtap S, Thakre D, Wanjari S, Kamble S, Labhsetwar N, Rayalu S: New modified chitosan-based adsorbent for defluoridation of water. *Journal of Colloid and Interface Science*, 332:280-290, 2009.

Jia Y F, Xiao B, Thomas K M: Adsorption of metal ions on nitrogen surface functional groups in activated carbons. *Langmuir*, 18:470-478, 2002.

Jiménez-Reyes M, Solache-Ríos M: Sorption behavior of fluoride ions from aqueous solutions by hydroxyapatite. *Journal of Hazardous Materials,* 180:297-302, 2010.

Jinadasa K B P N, Weerasooriya S W R, Dissanayake C B: A rapid method for the defluoridation of fluoride-rich drinking waters at village level. . *International Journal of Environmental Studies*, 31:305-312, 1988.

Kabay N, Ara Ö, Samatya S, Yüksel Ü, Yüksela M: Separation of fluoride from aqueous solution by electrodialysis: Effect of process parameters and other ionic species. *Journal of Hazardous Materials*, 153:107-113, 2008.

Kamble S P, Jagtap S, Labhsetwar N K, Thakare D, Godfrey S, Devotta S, Rayalu S S: Defluoridation of drinking water using chitin, chitosan and lanthanum-modified chitosan. *Chemical Engineering Journal*, 129:173-180, 2007.

Kang D, Yu X, Tong S, Ge M, Zuo J, Cao C, Song W: Performance and mechanism of Mg/Fe layered double hydroxides for fluoride and arsenate removal from aqueous solution. *Chemical Engineering Journal*, 228:731-740, 2013.

Karthikeyan G, Siva Ilango S: Fluoride sorption using *Morringa Indica* – based activated carbon. *Iranian Journal of Environmental Health Science and Engineering*, 4:21–28, 2007.

Kaseva M E: Contribution of trona (madadi) into excessive – a case study in Maji ya Chai ward, Northern Tanzania. *Science of the Total Environment,* 366:92-100, 2006.

Kemer B, Ozdes D, Gundogdu A, Bulut V N, Duran C, Soylak M: Removal of fluoride ions from aqueous solution by waste mud. *Journal of Hazardous Materials*, 168:888-894, 2009.

Khan A A, Whelton H, O'Mullane D: Determining the optimal concentration of fluoride in drinking water in Pakistan. *Community Dentistry and Oral Epidemiology*, 32:166-172, 2004.

Killedar D J, Bhargava D S: Feasibility of fluoride adsorption on fishbone charcoal. *Journal of the Institution of Engineers (India),* 70:47-49, 1990.

Kim S C, Hong I K: Pore development of the activated carbon prepared by steam activation process. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 4:177-184, 1998.

Kwaghger A, Ibrahim J S: Optimization of conditions for the preparation of activated carbon from mango nuts using HCl. *American Journal of Engineering Research*, 2:74-85, 2013.

Li H Y, Wang S, Cao A, Zhao D, Zhang X, Xu C, Luan Z, Ruan D, Liang J, Wu D, Wei W: Adsorption of fluoride from water by amorphous alumina supported on carbon nanotubes. *Chemical Physics Letters*, 350:412-416, 2003.

Li Y H, Wang S, Zhang X, Wei J, Xu C, Luan Z, Wu D: *Adsorption of fluoride from water by aligned carbon nanotubes*. Materials Research Bulletin, 38:469-476, 2003.

Li Y, Zhang P, Du Q, Peng X, Liu T, Wang Z, Xia Y, Zhang W, Wang K, Zhu H, Wu D: Adsorption of fluoride from aqueous solution by grapheme. *Journal of Colloid and Interface Science*, 363:348-354, 2011.

Liang W, Couperthwaite S J, Kaur G, Yan C, Johnstone D W, Millar G J: Effect of strong acids on red mud structural and fluoride adsorption properties. *Journal of Colloid and Interface Science*, 423:158-165, 2014.

Liang W, Zhan L, Piao L, Rüssel C: Fluoride removal performance on glass derived hydroxyapatite. *Materials Research Bulletin*, 46:205-209, 2011.

Liu R, Gong W, Lan H, Gao Y, Liu H, Qu J: Defluoridation by freshly prepared aluminium hydroxides. *Chemical Engineering Journal*, 175:144-149, 2011.

Loganathan P, Vigneswaran S, Kandasamy J, Naidu R: Defluoridation of drinking water using adsorption processes. *Journal of Hazardous Materials*, 248-249:1-19, 2013.

Lunge S, Thakre D, Kamble S, Labhsetwar N, Rayalu S: Alumina supported carbon composite material with exceptionally high defluoridation property from eggshell waste. *Journal of Hazardous Materials*, 237-238:161-169, 2012.

Ma W, Ya F Q, Han M, Wang R: Characteristic of equilibrium, kinetic studies for adsorption of fluoride on magnetic-chitosan particle. *Journal of Hazardous Materials*, 143:296-301, 2007.

Ma Y, Shi F, Zheng X, Ma J, Gao C: Removal of fluoride from aqueous solution using granular acid-treated bentonite: Batch and column studies. *Journal of Hazardous Materials*, 185:1073-1080, 2011.

Mahalakshmy R, Indraneel P, Viswanathan B: Surface functionalities of nitric acid treated carbon – A density functional theory based vibrational analysis. *Indian Journal of Chemistry*, 48:352-356, 2009.

Malay D K, Salim A J: Comparative study of batch adsorption of fluoride using commercial and natural adsorbent. *Research Journal of Chemical Sciences*, 1:68-75, 2011.

Maliyekkal S M, Sharma A K, Philip L: Manganese-oxide-coated alumina: A promising sorbent for defluoridation of water. *Water Research*, 40:3497-3506, 2006.

Maliyekkal S M, Shukla S, Philip L, Nambi I M: Enhanced fluoride removal from drinking water by magnesia-amended activated alumina granules. *Chemical Engineering Journal*, 140:183-192, 2008.

Mandinić Z, Curčić M, Antonijević B, Carević M, Mandić J, Djukić-Ćosić D, Lekić C P : Fluoride in drinking water and dental fluorosis. *Science of the total environmental,* 408:3507-3512, 2010.

Mandinić Z, Curčić M, Antonijević B, Lekić C P, Carević M: Relationship between fluoride intake in Serbian children living in two areas with different natural levels of fluorides and occurrence of dental fluorosis. *Food and Chemical Toxicology*, 47:1080-1084, 2009.

Margat J, Gun J: Groundwater around the world. A geographic synopsis. CRC Press, London, UK, 2013.

Marsh H, Rodríguez-Reinoso F: *Activated carbon*. Elsevier, Oxford, UK, 2006.

Martínez M L, Moiraghi L, Agnese M, Guzman C: Making and some properties of activated carbon produced from agricultural industrial residues from Argentina. *The Journal of the Argentine Chemical Society,* 91:103-108, 2003.

Meena A K, Mishra G K, Rai P K, Rajagopal C, Nagar P N: Removal of heavy metal ions from aqueous solutions using carbon aerogel as an adsorbent. *Journal of Hazardous Materials*, 122:161-170, 2005.

Meenakshi S, Maheshwari R C: Fluoride in drinking water and its removal. *Journal of Hazardous Materials,* 137:456-463, 2006.

Meenakshi S, Sairam Sundaram C, Sukumar R: Enhanced fluoride sorption by mechanochemically activated kaolinites. *Journal of Hazardous Materials*, 152:164-172, 2008.

Miretzky P, Cirelli A F: Fluoride removal from water by chitosan derivatives and composites: A review. *Journal of Fluorine Chemistry*, 132:231-240, 2011.

Mohan D., Singh K P, Singh V K: Wastewater treatment using low cost activated carbons derived from agricultural byproducts-A case study. *Journal of Hazardous Materials,* 152:1045-1053, 2008.

Mohapatra M, Anand S, Mishra B K, Giles D E, Singh P: Review of fluoride removal from drinking water. *Journal of Environmental Management*, 91:67-77, 2009.

Montanher S F, Oliveira E A, Rollemberg M C: Removal of metal ions from aqueous solutions by sorption onto rice bran. *Journal of Hazardous Materials*, 117:207-211, 2005.

Moreno-Castila C, López-Ramón M V, Carrasco-Marin F: Changes in surface chemistry of activated carbons by wet oxidation. *Carbon* 38:1995-2001, 2000.

Murugan M, Subremanian E: Studies on defluoridation of water by tamarindseed, an unconventional biosorbent. *Journal of Water Health*, 4:453-461, 2006.

Nath S K, Dutta R K: Fluoride removal from water using crushed limestone. *Indian Journal of Chemical Technology*, 17:120-125, 2010.

Ndiaye P, Moulin P, Dominguez L, Millet J C, Charbit F: Removal of fluoride from electronic industrial effluent by RO membrane separation. *Desalination,* 173:25-32, 2005.

Nie Y, Hu C, Kong C: Enhanced fluoride adsorption using Al (III) modified calcium hydroxyapatite. *Journal of Hazardous Materials,* 233-234:194-199, 2012.

Nigussie W, Zewge F, Chandravanshi B S: Removal of excess fluoride from water using waste residue from alum manufacturing process. *Journal of Hazardous Materials*, 147:954-963, 2007.

Nur T, Loganathan P, Hguyen T C, Visgneswaran S, Singh G, Kandasamy J: Batch and column adsorption and desorption of fluoride using hydrous ferric oxide: Solution chemistry and modeling. *Chemical Engineering Journal*, 247:93-102, 2014.

Nwosu F O, Olu-Owolabi B I, Adebowale K O, Henle T, Schwarzenbolz U: Pore structure and surface functional groups on six tropical fruit nutshell active carbons. *Bioremediation, Biodiversity and Bioavailability*, 3:89-95, 2009.

Oguz E: Adsorption of fluoride on gas concrete materials. *Journal of Hazardous Materials*, 117:227-233, 2005.

Oguz E: Adsorption of fluoride on gas concrete materials. *Journal of Hazardous Materials*, 117:227-233, 2007.

Onyango M S, Kojima Y, Aoyi O, Bernardo E C, Matsuda H: Adsorption equilibrium modeling and solution chemistry dependence of fluoride removal from water by trivalent-cation-exchanged zeolite F-9. *Journal of Colloid and Interface science*, 279:341-350, 2004.

Özacar M, Şengil I A: Adsorption of metal complex dyes from aqueous solutions by pine sawdust. *Bioresource Technology*, 96:791-795, 2005.

Padmasiri J P, Dissanayake C B: A simple defluoridator for removing excess fluorides from fluoride-rich drinking water. *International Journal of Environmental Health Research*, 5:153-160, 1995.

Palmer C A, Anderson J J B: Position of the American dietetic association: The impact of fluoride on health. *Journal of American Dietetic Association*, 101: 126-132, 2001.

Patil S S, Ingole N W: Studies on defluoridation – a critical review. *Journal of Engineering Research and Studies,* 3:111-119, 2012.

Paudyal H, Pangeni B, Ghimire K N, Inoue K, Ohto K, Kawakita H, Alam S: Adsorption behavior of orange waste gel for some rare earth ions and its application to the

removal of fluoride from water. *Chemical Engineering Journal*, 195-196:289-296, 2012.

Paudyal H, Pangeni B, Inoue K, Kawakita H, Ohto K, Alam S: Adsorptive removal of fluoride from aqueous medium using a fixed bed column packed with Zr(IV) loaded dried orange juice residue. *Bioresource Technology*, 146:713-720, 2013.

Paudyal H, Pangeni B, Inoue K, Kawakita H, Ohto K, Ghimire K N, Harada H, Alam S: Adsorptive removal of trace concentration of fluoride ion from water by using dried orange juice residue. *Chemical Engineering Journal*, 223:844-853, 2013.

Paudyal H, Pangeni B, Inoue K, Kawakita H, Ohto K, Harda H, Alam S: Adsorptive removal of fluoride from aqueous solution using orange waste loaded multivalent metal ions. *Journal of Hazardous Materials*, 192:676-682, 2011.

Pontié M, Dach H, Lhassani A, Diawara C K: Water defluoridation using nanofiltration vs. reverse osmosis: The first world unit, Thiadiaye (Senegal). *Desalination and Water Treatment*, 51:164-169, 2013.

Pradhan B K, Sandle N K: Effect of different oxidizing agent treatments on the surface properties of activated carbons. *Carbon*, 37:1323-1332, 1999.

Pravilnik o parametrima sukladnosti I metodama analize vode za ljudsku potrošnju, Narodne novine br. 125/2013.

Qiu H, Lv L, Pan B, Zhang Q, Zhang W, Zhang Q: Critical review in adsorption kinetic models. *Journal of Zhejiang University Science A*, 10:716-724, 2009.

Rahmani A, Nouri J, Kamal Ghadiri S, Mahvi A H, Zare M R: Adsorption of fluoride from water by Al^{3+} and Fe^{3+} pretreated natural Iranian zeolites. *International Journal of Environmental Research*, 4:607-614, 2010.

Rajković M B, Novaković I D: Determination of fluoride content in drinking water and tea infusions using fluoride selective electrode. *Journal of Agricultural Science,* 52:155-168, 2007.

Ramanaiah S V, Mohan S V, Sarma P N: Adsorption removal of fluoride from aqueous phase using waste fungus biosorbent: Kinetic Evaluation. *Ecological Engineering*, 5:1-10, 2007.

Ramírez-Montoya L A, Hernández-Montoya V, Bonilla-Petriciolet A, Montes-Morán M A, Tovar-Gómez R, Moreno-Virgen M R: Preparation, characterization and analyses of carbons with natural and induced calcium compounds for the adsorption of fluoride. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 105:75-82, 2014.

Ramos R L, Ovalle-Turrubiartes J, Sanchez-Castillo M A: Adsorption of fluoride from aqueous solution on aluminium-impregnated carbon. *Carbon,* 37:609-617, 1999.

Rao C R N: Fluoride and Environment - Review, *Proceedings of the Third International 31 Conference on Environment and Health, Chennai, India, 15-17 December, 2003.* Chennai, Department 32 of Geography, University of Madras and Faculty of Environmental Studies, York University. 386-399, 2003.

Reardon E J, Wang Y X: A limestone reactor for fluoride removal from wastewaters. *Environmental Science and Technology*, 34:3247-3253, 2000.

Sahi M A, Annouar A, Tahaikt S, Mountadar M, Soufiane A, Elmidaoui A: Fluoride removal for underground brackish water by adsorption on the natural chitosan and by electrodialysis. *Desalination,* 212:37-45, 2007.

Sailaja Kumari B, Jyostna C, Raman N V V S S, Himabindu V, Bhagawan D: Effective removal of fluoride from ground water using electrocoagulation. *International Journal of Engineering Research and Applications*, 4:439-445, 2014.

Sairam Sundaram C, Viswanathan N, Meenakshi S: Defluoridation chemistry of synthetic hydroxyapatite at nano scale: Equilibrium and kinetic studies. *Journal of Hazardous Materials,* 155:206-215, 2008.

Samatya S, Yüksel U, Yüksel M, Kabay N: Removal of fluoride from water by metal ions (Al^{3+}, La^{3+} and ZrO^{2+}) loaded natural zeolites. *Separation Science and Technology*, 42:2033-2047, 2007.

Sathish R S, Raju N S R, Raju G S, Rao G N, Kumar K A, Janardhana C: Equilibrium and kinetic studies for fluoride adsorption from water on zirconium impregnated coconut shell carbon. *Separation Science and Technology*, 42:769-788, 2007.

Sathish R S, Sairam S, Raja V G, Rao G N, Janardhana C: Defluoridation of water using zirconium impregnated coconut fiber carbon. *Separation and Purification Technology*, 43:3676-3694, 2008.

Sepehr M N, Sivasankar V, Zarrabi M, Kumar M S: Surface modification of pumice enhancing its fluoride adsorption capacity: An insight into kinetic and thermodynamic studies. *Chemical Engineering Journal*, 228:192-204, 2013.

Shafeeyan M S, Daud W M A W, Houshmand A, Shamiri A: A review on surface modification on activated for carbon dioxide adsorption. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 89:143-151, 2010.

Shan Y, Guo H: Fluoride adsorption on modified natural siderite: Optimization and performance. *Chemical Engineering Journal*, 223:183-191, 2013.

Sharma D C, Forster C F: Removal of hexavalent chromium using sphagnum moss peat. *Water Research*, 27:1201-1208, 1993.

Shen E, Chen X, Gao P, Chen G: Electrochemical removal of fluoride ions from industrial wastewater. *Chemical Engineering Science*, 58:987-993, 2003.

Shen W, Li Z, Liu Y: Surface chemical functional groups modification of porous carbon. *Recent Patents on Chemical Engineering*, 1:27-40, 2008.

Sing K S W: *Adsorption by active carbons*. U Adsorption by powders and porous solids (Principles, methodology and applications) 2nd Edition. Elsevier, Oxford, UK, 321-336, 2014.

Sinha S, Pandey K, Mohan D, Singh K P:Removal of fluoride from aqueous solution by *Eichhornia crassipes* biomass and its carbonized form. *Industrial and Engineering Chemistry Research*, 42:6911-6918, 2003.

Sivasankar V, Murugesh S, Rajkumar S, Darchen A: Cerium dispersed in carbon (CeDC) and its adsorption behavior: A first example of tailored adsorbent for fluoride removal from drinking water. *Chemical Engineering Journal*, 214:45-54, 2013.

Sivasankar V, Rajkumar S, Murugesh S, Darchen A: Influence of shaking or stirring dynamic methods in the defluoridation in the behavior of activated tamarid fruit shell carbon. *Chemical Engineering Journal*, 197:162-172, 2012.

Sivasankar V, Rajkumar S, Murugesh S, Darchen A: Tamarid (*Tamarindus indica*) fruit shell carbon: A calcium-rich promising adsorbent for fluoride removal from groundwater. *Journal of Hazardous Materials*, 225-226:164-172, 2012.

Sivasankar V, Ramachandramoorthy T, Chandramohan A: Fluoride removal from water using activated and MnO_2-coated Tamarid Fruit (*Tamarindus indica*) shell: Batch and column studies. *Journal of Hazardous materials* 177:719-929, 2010.

Skjelkvale B L: Water chemistry in areas with high deposition of fluoride. *Science if the Total Environment,* 152:105-112, 1994.

Solangi I B, Memon S, Bhanger M I: Removal of fluoride from aqueous environmental by modified Amberlite resin. *Journal of Hazardous Materials*, 171:815-819, 2009.

Soto M L, Moure A, Domínguez H, Parajó J C: Recovery, concentration and purification of phenolic compounds by adsorption: A review. *Journal of Food Engineering*, 105:1-27, 2011.

Sujana M G, Anand S: Fluoride removal studies from contaminated ground water by using bauxite. *Desalination*, 267:222-227, 2011.

Sujana M G, Mishra A, Acharya B C: Hydrous ferric oxide doped alginate beads for fluoride removal: Adsorption kinetic and equilibrium studies. *Applied Surface Science*, 270:767-776, 2013.

Sujana M G, Pradhan H K, Anand S: Studies on sorption of some geomaterials for fluoride removal from aqueous solutions. *Journal of Hazardous Materials*, 161:120-125, 2009.

Sun Y, Fang Q, Dong J, Cheng X, Xu J: Removal of fluoride from drinking water by natural stilbite zeolite modified with Fe (III). *Desalination*, 227:121-127, 2011.

Sundaram C S, Viswanathan N, Meenakshi S: Defluoridation of water using magnesia/chitosan composite. *Journal of Hazardous Materials*, 163:618-624, 2009.

Sundaram C S, Viswanathan N, Meenakshi S: Fluoride sorption by nanohydroxyapatite/chitin composite. *Journal of Hazardous Materials*, 172:147-151, 2009.

Swain S K, Mishra S, Patnaik T, Patel R K, Jha U, Dey R K: Fluoride removal performance of a new hybrid sorbent od Zr(IV)-ethylenediamine. *Chemical Engineering Journal*, 184:72-81, 2012.

Tahaikta M, Habbania R E, Haddoua A A, Acharya I, Amora Z, Takya M, Alamib I, Boughribab A, Hafsib M, Elmidaouia A: Fluoride removal from ground water by nanofiltration. *Desalination*, 212:46-53, 2007.

Tang Y, Guan X, Wang J, Gao N, McPhail M R, Chusuei C C: Fluoride adsorption onto granular ferric hydroxide: Effects of ionic strength, pH, surface loading and major coexisting anions. *Journal of Hazardous Materials*, 171:774-779, 2009.

Tchomgui-Kamga E, Ngameni E, Darchen A: Evaluation of removal efficiency of fluoride from aqueous solution using new charcoals that contain calcium compounds. *Journal of Colloid and Interface Science*, 345:494-499, 2010.

Teng S X, Wang S G, Gong W X, Liu X W, Gao B Y: Removal of fluoride by hydrous manganese oxide-coated alumina: Performance and mechanism. *Journal of Hazardous Materials*, 168:1004-1011, 2009.

Teutli-Sequeira A, Solache-Ríos M, Martínez-Miranda V, Linares-Hernández I: Comparision of aluminum modified natural materials in the removal of fluoride ions. *Journal of Colloid and Interface Science*, 418:254.260, 2014.

Tezcan Un U, Koparal A S, Ogutveren U B: Fluoride removal from water and wastewater with a batch cylindrical electrode using electrocoagulation. *Chemical Engineering Journal,* 223:110-115, 2013.

Thajeel A S, Raheem A Z, Al-Faize M M: Production of activated carbon from local raw materials using physical and chemical preparation methods. *Journal of Chemical and Pharmaceutical Research*, 5:251-259, 2013.

Tian Y, Wu M, Liu R, Wang D, Lin X, Liu W, Ma L, Li Y, Huang Y: Modified native cellulose fibers-A novel efficient adsorbent for both fluoride and arsenic. *Journal of Hazardous Materials*, 185:93-100, 2011.

Tokunaga S, Haron S A, Wasay S A, Wong K F, Laosangthum K, Uchiumi A: Removal of fluoride ions from aqueous solutions by multivalent metal compounds. *International Journal of Environmental Studies*, 48:17-28, 1995.

Tomar V, Kumar D: A critical study on efficiency of different materials for fluoride removal from aqueous media. *Chemistry Central Journal*, 7:1-15, 2013.

Tovar-Gómez R, Moreno-Virgen M R, Dena-Aguilar J A, Hernámdez-Montoya, Bonilla-Petriciolet A, Montes-Morán M A: Modeling of fixed-bed adsorption of fluoride on bone char using a hybrid neutral network approach. *Chemical Engineering Journal*, 228:1098-1109, 2013.

Tripathy S S, Bersillon J L, Gopal K: Removal of fluoride from drinking water by adsorption onto alum-impregnated activated alumina. *Separation and Purification Technology*, 50:310-317, 2006.

Tripathy S S, Raichur A M: Abatement of fluoride from water using manganese dioxide-coated activated alumina. *Journal of Hazardous Materials*, 153:1043-1051, 2008.

Valdez-Jiménez L, Soria Fregozo C, Miranda Beltrán M L, Gutiérrez Coronado O, Pérez Vega M I: Effects of the fluoride on the central nervous system. *Neurología,* 26:297-300, 2011.

Veressinina Y, Trapido M, Ahelik V, Munter R: Fluoride in drinking water: The problem and its possible solutions. *Proceedings of the Estonian Academy of Sciences Chemistry*, 50:81-88, 2001.

Vigneswaran S, Visvanathan C: *Water treatment processes: Simple options*. CRC Press, Inc., Florida, USA, 1995.

Viswanathan N, Meenakshi S: Selective sorption of fluoride using Fe(III) loaded carboxylated chitosan beads. *Journal of Fluorine Chemistry*, 129: 503:509, 2008.

Viswanathan G, Jaswanth A, Gopalakrishnan, Siva Ilango S, Aditya G: Determining the optimal fluoride concentration in drinking water for fluoride endemic regions in South India. *Science of the Total Environment*, 407:5298-5307, 2009.

Viswanathan G, Jaswanth A, Gopalakrishnan, Siva Ilango S: Mapping of fluoride endemic areas and assessment of fluoride exposure. *Science of the Total Environment,* 407:1579-1587, 2009.

Viswanathan G, Karthikeyan G, Pius A: Effect of certain macro and micro minerals on fluoride toxicity. *Indian Journal of Environmental Protection*, 25:601-609, 2005.

Viswanathan N, Meenakshi S: Development of chitosan supported zirconium (IV) tungstophosphate composite. *Journal of Hazardous Materials*, 176:459-465, 2010.

Viswanathan N, Meenakshi S: Enriched fluoride sorption using alumina/chitosan composite. *Journal of Hazardous Materials*, 178:226-232, 2010.

Viswanathan N, Meenakshi S: Role of metal ion incorporated in ion exchange resin on the selectivity of fluoride. *Journal of Hazardous Materials*, 162:920-930, 2009.

Viswanathan N, Sundaram C S, Meenakshi S: Development of multifunctional chitosan beads for fluoride removal. *Journal of Hazardous Materials*, 167:325-331, 2009.

Vivek Vardhan C M, Karthikeyan J: Removal of fluoride from water using low-cost materials. *International Water Technology Journal*, 1:120-131, 2011.

Wajima T, Umeta Y, Narita S, Sugawara K: Adsorption behavior of fluoride ions using a titanium hydroxide-derived adsorbent. *Desalination*, 249:323-330, 2009.

Wang J, Xu W, Chen L, Jia Y, Wang L, Huang X J, Liu J: Excellent fluoride removal performance by CeO_2-ZrO_2 nanocages in water environment. *Chemical Engineering Journal*, 231:198-205, 2013.

Wang L K, Hung Y, Shammas N: Physicochemical treatment processes. Humana Press, New Jersey, US, 2005.

Wang Y, Chen N, Wei W, Cui J, Wei Z: Enhanced adsorption of fluoride from aqueous solution onto nanosized hydroxyapatite by low-molecular-weight organic acids. *Desalination*, 276:161-168, 2011.

Weber W J, McGinley P M, Katz L E: Adistributed reactivity model for sorption by soils and sediments – Conceptual basis and equilibrium assessments. *Environmental Science and Technology*, 26:1955-1962, 1992.

World Health Organization (WHO): *Fluoride in Drinking-wate*r. IWA Publishing, London, United Kingdom, 2006.

World Health Organization (WHO): *Fluorides, Environmental health criteria 227*. International Programme on Chemical Safety, Geneva, 2002.

Wu X, Zhang Y, Dou X, Yang M: Fluoride removal performance of a novel Fe-Al-Ce trimetal oxide adsorbent. *Chemosphere*, 69:1758-1764, 2007.

Wu X, Zhang Y, Dou X, Zhao B, Yang M: Fluoride adsorption on an Fe-Al-Ce trimetal hydrous oxide: Characterization of adsorption sites and adsorbed fluorine complex. *Chemical Engineering Journal*, 223:364-370, 2013.

Xu X, Li Q, Cui H, Pang J, Sun L, An H, Zhai J: Adsorption of fluoride from aqueous solution on magnesia-loaded fly ash chemosphere. *Desalination*, 272:233-239, 2011.

Yadav A K, Kaushik C P, Haritash A K, Kansal A, Rani N: Defluoridation of groundwater using brick power as an adsorbent. *Journal of Hazardous Materials*, 128:289-293, 2006.

Yao R, Meng F, Zhang L, Ma D, Wang M: Defluoridation of water using neodymium modified chitosan. *Journal of Hazardous Materials*, 165:454-460, 2009.

Yin C Y, Aroua M K, Daud W M A W: Review of modifications of activated carbon for enhancing contaminant uptakes from aqueous solutions. *Separation and Purification Technology*, 52:403-415, 2007.

Zevenbergen C, van Reeuwijk L P, Frapporti G, Louws R J, Schuiling R D: A simple method for defluoridation of drinking water at village level by adsorption on Ando soil in Kenya. *Science of the Total Environment*, 188:225-232, 1996.

Zhang J, Xie S, Ho Y S: Removal of fluoride ions from aqueous solution using modified attapulgite as adsorbent. *Journal of Hazardous Materials*, 165:218-222, 2009.

Zhang S, Lu Y, Lin X, Su X, Zhang Y: Removal of fluoride from groundwater by adsorption onto La(III)-Al(III) loaded scoria adsorbent. *Applied Surface Science*, 303:1-5, 2014.

Zhao H Z, Yang W, Zhu J, Ni J: Defluoridation of drinking water by combined electrocoagulation: Effects of the molar ratio of alkalinity and fluoride to Al(III). *Chemosphere*, 74:1391-1395, 2009.

Zhao X, Wang J, Wu F, Wang T, Cai Y, Shi Y, Jiang G: Removal of fluoride from aqueous media by $Fe_3O_4{\cdot}Al(OH)_3$ magnetic nanoparticles. *Journal of Hazardous Materials*, 173:102-109, 2010.

Zhao Y, Li X, Liu L, Chen F: Fluoride removal by Fe(III)-loaded ligand exchange cotton cellulose adsorbent from drinking water. *Carbohydrate Polymers*, 72:144.150, 2008.

Zhou Y, Yu C, Shan Y: Adsorption of fluoride from aqueous solution on La^{3+}-impregnated cross-linked gelatin. *Separation and Purification Technology*, 36:89-94, 2004.

Zhu J, Zhao H, Ni J: Fluoride distribution in electrocoagulation defluoridation process. *Separation and Purification Technology*, 56:184-191, 2007.

Zingde M D, Mandalia A V: Study of fluoride in polluted and unpolluted estuarine environments. *Estuarine, Coastal and Shelf Science*, 27:707-712, 1988.

Zuo S, Yang J, Liu J, Cai X: Significance of the carbonization of volatile pyrolytic products on the properties of activated carbons from phosphoric acid activation lignocellulosic material. *Fuel Processing Techology*, 90:994.1001, 2009.