

Uklanjanje arsena iz vode aktivnim ugljenom pripremljenim od ljusaka lješnjaka

Ladan, Ivona

Master's thesis / Diplomski rad

2015

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:109:064314>

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

Download date / Datum preuzimanja: **2025-02-07**

REPOZITORIJ

PTF OS

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
PREHRAMBENO-TEHNOLOŠKI FAKULTET OSIJEK

Ivona Ladan

UKLANJANJE ARSENA IZ VODE AKTIVNIM UGLJENOM
PRIPRAVLJENIM OD LJUSAKA LJEŠNJAKA

DIPLOMSKI RAD

Osijek, rujan 2015.

TEMELJNA DOKUMENTACIJSKA KARTICA

DIPLOMSKI RAD

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

Znanstveno područje: Biotehničke znanosti
Znanstveno polje: Prehrambena tehnologija
Nastavni predmet: Tehnologija vode i obrade otpadnih voda
Tema rada je prihvaćena na sjednici V. Fakultetskog vijeća Prehrambeno-tehnološkog fakulteta Osijek održanoj 26.02.2015.
Mentor: doc. dr. sc. Mirna Habuda-Stanić

UKLANJANJE ARSENA IZ VODE AKTIVNIM UGLJENOM PRIPRAVLJENIM OD LJUSKA LJEŠNJAKA

Ivona Ladan, 235-DI

Sažetak: Milijuni ljudi danas troše vodu za piće u kojoj se arsen nalazi u povišenim koncentracijama, uključujući nekoliko lokacija na području istočne Hrvatske. Dugotrajna konzumacija vode za piće s povećanom koncentracijom arsena manifestira se povećanom koncentracijom arsena u krvi, kosi i noktima te inaktivacijom različitih enzima, a može uzrokovati i pojavu keratoza i raka pluća. Postoji niz poznatih tehnologija kojima se arsen može učinkovito ukloniti iz vode. Adsorpcija je jedan od najčešće primjenjivanih tehnologija uslijed njezine učinkovitosti, ali i ekonomičnosti. U radu ovom radu ispitana je mogućnost uklanjanja arsena adsorpcijom na aktivnom ugljenu pripremljenim od ljuske lješnjaka. Karbonizirana ljuska lješnjaka je prije ispitivanja aktivirana s 96 %-tnom sumpornom kiselinom. Učinkovitost uklanjanja arsena ispitana u ovisnosti o početnoj koncentraciji arsena, vremenu adsorpcije, mase adsorbensa, pH-vrijednosti i temperature. Rezultati ovog istraživanja pokazali su da se najveće količine arsena uklanjaju pri povišenim temperaturama i manjoj početnoj koncentraciji arsena te pri dužem vremenu adsorpcije, na nižoj pH-vrijednosti i većim ispitanim masama adsorbensa.

Ključne riječi: arsen, aktivni ugljen, adsorpcija, ljuske lješnjaka, karbonizacija

Rad sadrži: 43 stranica
24 slika
4 tablica
26 literaturnih referenci

Jezik izvornika: hrvatski

Sastav povjerenstva za obranu:

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

Datum obrane: 28. rujna 2015.

Rad je u tiskanom i električnom (pdf format) obliku pohranjen u Knjižnici Prehrambeno-tehnološkog fakulteta Osijek, Franje Kuhača 20, Osijek.

BASIC DOCUMENTATION CARD

GRADUATE THESIS

Josip Juraj Strossmayer University of Osijek
Faculty of Food Technology Osijek
Department of Applied Chemistry and Ecology
Subdepartment of Chemistry and Ecology
Franje Kuhača 20, HR-31000 Osijek, Croatia

Scientific area: Biotechnical sciences

Scientific field: Food technology

Course title: Water and wastewater treatment technology

Thesis subject was accepted at the meeting of the Fifth Faculty Council of the Faculty of Food Technology in Osijek held on 26.2.2015

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

REMOVING ARSENIC FROM WATER WITH ACTIVE CHARCOAL MADE FROM HAZELNUT'S SHELLS

Ivona Ladan, 235-DI

Summary: Millions of people today consume drinking water that has a high concentration of arsenic, including several locations in Eastern Croatia. Long term using this kind of consumption of water with a high concentration of arsenic is manifested by an increased concentration of arsenic in blood, hair, nails, and the inactivation of various enzymes or by the appearance of keratosis and lung cancer. There is a number of known technologies to effectively remove arsenic from water. Adsorption is one of the most frequently used technologies due to its efficiency but also its thriftiness. In this paper, the possibility of removing arsenic adsorption on activated carbon prepared from hazelnut shells was examined. The carbonized hazelnut shell was activated with 96% concentrated sulfuric acid before the test. The efficiency of the removal of arsenic was examined in relation of the initial arsenic concentration, the time of adsorption, the adsorbent weight, the pH-value and temperature. The results of this study showed that the largest amounts of arsenic are removed at elevated temperatures and lower initial concentration, at a longer time for the adsorption, at low pH values and at the end, with a higher weight of the adsorbent.

Keywords: arsenic, active charcoal, adsorption, hazelnut shell, carbonization

Thesis contains: 43 pages
24 figures
4 tables
26 references

Original in: Croatian

Defenses committee:

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

Defense date: 28.09.2015.

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

Zahvala

Cijenjenoj mentorici doc. dr. sc. Mirni Habuda-Stanić, iskreno zahvaljujem na razumijevanju, strpljenu, potpori tijekom izrade ovog diplomskog rada.

Asistentici Mariji Nujić, iskreno hvala na razumijevanju, trudu i neiscrpnim savjetima kojima mi je uvelike pomogla.

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

Posebno zahvaljujem svojim roditeljima – mami Dragici i tati Zoranu. Zahvaljujem što su vjerovali u mene, omogućili mi studiranje u najljepšem gradu Osijeku, te bez čije neizmjerne ljubavi, strpljenja i pomoći nikad ne bih uspjela.

Hvala i mojoj jednoj sestri Magdaleni koja me je uvijek bodrila i nikad nije zamjerila odsutnost od kuće sve ove godine. <3

Zahvaljujem baki Luciji i djedu Branku na svakoj vrsti potpore i pomoći koju su mi pružili.

Na kraju, hvala Marijanu što je studiranje i život u gradu Osijeku učinio posebnim! 😊

Sadržaj

1.	_____	2
2.	TEORIJSKI DIO	4
2.1.	Arsen	5
2.1.1.	Toksičnost Arsena.....	5
2.1.2.	Metode uklanjanja arsena iz vode za piće	7
2.1.3.	Koagulacija	8
2.1.4.	Membranske metode	8
2.1.5.	Ionska izmjena	10
2.1.6.	Adsorpcijske metode	10
2.2.	Aktivni ugljen	11
2.2.1.	Proces dobivanja aktivnog ugljena	12
2.2.2.	Struktura aktivnog ugljena	13
2.2.3.	Oblik i vrste pora	13
2.2.4.	Adsorpcija aktivnim ugljenom i njegova primjena	14
2.2.5.	Najčešće korišten aktivni ugljen	16
2.3.	Ljuska lješnjaka kao povoljan adsorbens	18
3.	EKSPERIMENTALNI DIO	20
3.1.	ZADATAK	21
3.2.	Materijali i metode	21
3.2.1.	Otopine i kemikalije.....	21
3.2.2.	Priprava standardnih otopina	21
3.2.3.	Priprava aktivnog ugljena	22
3.2.4.	Adsorpcija arsena iz modelnih otopina	23
3.2.5.	Mjerenje koncentracije arsena	25
4.	REZULTATI	26
4.1.	Adsorpcija arsen (V) iona na aktivni ugljen pripremljen od ljuske lješnjaka	27
	_____	35
5.1.	Adsorpcija arsena iz modelnih otopina na aktivni ugljen pripremljen od ljuske lješnjaka	36
5.2.	Utjecaj vremena adsorpcije na učinak adsorpcije As(V) na aktivni ugljen pripremljen od ljuske	37

5.3.	Utjecaj pH-vrijednosti na učinak adsorpcije As(V) na aktivni ugljen pripremljen od ljuske	38

5.4. Utjecaj mase adsorbensa na učinka adsorpcije As(V) na aktivni ugljen pripravljen od ljuške lješnjaka.....	38
6. ZAKLJUČAK	39
7. LITERATURA	41

Popis oznaka, kratica i simbola

AOX	Adsorbirani organski halogen
As (uk)	Ukupni arsen
DNA	Deoksiribonukleinska kiselina
KPK	Kemijska potrošnja kisika
MF	Mikrofiltracija
NF	Nanofiltracija
RO	Reverzna osmoza
UF	Ultrafiltracija
WHO	Svjetska zdravstvena organizacija

1. UVOD

Suvremeno doba obilježeno je sve većom potrošnjom vode u industriji i urbanim sredinama. Upotrijebljena voda opterećena otpadnim organskim i anorganskim tvarima, odnosno onečišćenjima, ispušta se u vodotoke, jezera ili mora. Onečišćenja ugrožavaju biološku ravnotežu vodnih ekosustava, a ovisno o količini i vrsti onečišćenja mogu dovesti u pitanje i njihov opstanak. Površinske vode napajaju podzemne vodonosne slojeve i tako obnavljaju zalihe podzemne vode koja je najvrjedniji izvor pitke vode za čovjeka. Narušena kakvoća površinske vode i sve veća potrošnja čiste podzemne vode ugrožavaju prirodne procese samopročišćavanja, odnosno kakvoću i opstanak izvora pitke vode. Zato je pročišćavanje otpadne vode već desetljećima nužnost koja daje poticaj istraživanju i razvoju novih tehnologija obrade, kao što je i cjeloviti sustav upravljanja vodnim bogatstvom preduvjet njegovog održanja.

Voda za piće na području Republike Hrvatske je u većini slučajeva vrlo dobre kvalitete, što dakako nije uobičajeno jer sve češće dolazimo do spoznaje da voda za piće koja nam dolazi iz gradskih vodovoda, bunara, distributivnih mreža ima vrlo veliku koncentraciju kemijskih elemenata ili spojeva. Takva voda s vremenom utječe na naše zdravlje i na zdravlje naših obitelji, te na žalost dovodi do težih zdravstvenih problema. Problematika pojave arsena je upravo takva na području istočne Hrvatske.

Dokazana toksičnost i kancerogenost arsena potaknula su mnogobrojna istraživanja koja nastoje iz vode za piće izdvojiti što veću količinu arsena uz što manje financijske izdatke. Upravo ekonomski aspekti primjene pojedinih tehnološki učinkovitih rješenja uklanjanja As iz vode za piće, razlog što i danas više milijuna ljudi u svijetu svakodnevno konzumira vodu s koncentracijama arsena iznad $10 \mu\text{g L}^{-1}$, koliko iznosi najveća dopuštena koncentracija prema preporuci Svjetske zdravstvene organizacije i Direktivi Europske Unije, te Pravilniku o parametrima sukladnosti i metodama analize vode za ljudsku potrošnju (NN 125/2013)

Republike Hrvatske. Učinkovite metode izdvajanja arsena iz vode za piće su taložne metode, metode ionske izmjene, membranske i adsorpcijske metode. Odlike adsorpcijske metode, odnosno metode primijenjene u ovom istraživanju, su jednostavnost i niski troškovi primjene različitih adsorpcijskih materijala, te mogućnost primjene istih na mjestu potrošnje vode za piće.

S obzirom da su istraživanja ukazala na mogućnost učinkovite primjene aktivnog ugljena u svrhu uklanjanja arsena iz vode za piće, cilj ovog istraživanja bio je ispitivanje učinka i adsorpcijskih karakteristika prirodnog materijala, ljuske lješnjaka, pri vezanju aniona arsena iz modelnih otopina.

Učinkovitost uklanjanja arsena adsorpcijom ispitana je ovisno o početnoj koncentraciji arsena, pH-vrijednosti sirove vode, vremenu i temperaturi adsorpcije.

2. TEORIJSKI DIO

2.1. Arsen

Arsen (lat. *arsenium*) je kemijski element koji u periodnom sustavu elemenata nosi simbol As, atomski (redni) broj 33 i atomsku masu koja iznosi 74,19. Rasprostranjen je u atmosferi u različitim organskim i anorganskim spojevima. Nalazimo ga u tlu, stijenama, prirodnim vodama i organizmima. Većina ekoloških problema, kao i sama pojava arsena u vodi, posljedica je prirodnih procesa kao što su otapanje, biološke i vulkanske aktivnosti. Nije zanemariv niti utjecaj čovjeka kroz rudarsku industriju, emisiju plinova nastalih sagorijevanjem fosilnih goriva te uporabom produkata arsena u obliku pesticida i herbicida čija je primjena bila raširena posljednjih desetljeća. Proizvodi arsena još i danas se često rabe u drvanoj industriji pri zaštiti drvenih predmeta.

Od svih izvora, arsen u vodi za piće ima najveći utjecaj na širu populaciju i ljudsko zdravlje. Voda za piće uzima se iz raznih izvora, ovisno o lokalitetu; atmosferska ili oborinska voda, površinska voda (rijeke, jezera, mora) te podzemna voda (izvori, bunari). Koncentracije arsena pronađene u podzemnim vodama u nekim dijelovima uvelike prelaze maksimalno dopuštene koncentracije.

2.1.1. Toksičnost Arsena

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

arsena, iako su trovanja zabilježena i pri nižim koncentracijama (oko $2 \mu\text{g L}^{-1}$) (Habuda-Stanić i Kuleš, 2002).

Najčešće promjene u organizmu uzrokovane unosom arsena su:

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

karcinomom kao posljedica konzumacije vode s arsenom. Uz konzumaciju vode od 2 L d⁻¹ s koncentracijom arsena od 0,5 µg L⁻¹ rizik nastajanja karcinoma je u omjeru 1:10000, da bi povećanjem koncentracije na 5 µg L⁻¹ iznosio 1:1000, odnosno za koncentraciju 50 µg L⁻¹, 1:100 (Habuda-Stanić i Kuleš, 2002).

Maksimalno dopuštena koncentracija arsena u vodi za piće je propisana Pravilnikom o parametrima sukladnosti i metodama analize vode za ljudsku potrošnju (NN 125/2013).

2.1.2. Metode uklanjanja arsena iz vode za piće

Mnoge tehnološke metode se koriste u cilju dobivanja vode za piće koja će udovoljavati fizikalno-kemijska i mikrobiološka svojstva određena Pravilnikom o parametrima sukladnosti i metodama analize vode za ljudsku potrošnju (NN 125/2013). Postoje također mnogi uvjeti koje treba imati u vidu kod odabira procesa obrade vode i to prije svega karakteristike ulazne, odnosno sirove vode, kao i izdašnost izvora, a zatim i socio-ekonomske prilike određene regije ili države, pri čemu konačni proizvod - voda za piće, mora fizikalno-kemijskim i mikrobiološkim parametrima udovoljavati odredbama nacionalnog standarda o kakvoći vode za piće.

Često se provode ispitivanja određenih metoda, kao što su taložnofiltracijski procesi, ionska izmjena, te adsorpcijski ili membranski procesi, upravo na područjima gdje su spojevi arsena, konstantno prisutni u visokim koncentracijama u sirovoj vodi. Pije samog odabira optimalne tehnologije uklanjanja arsena iz vode za piće, potrebno je obratiti pozornost na najznačajnije čimbenike kao što su jednostavnost, sigurnost i učinkovitost metode, što manju naknadnu štetnost, te ekonomsku prihvatljivost, pri čemu rezidualna koncentracija arsena u vodi nakon prerade mora udovoljavati zahtjevima Zakona o vodi za ljudsku potrošnju.

Arsen se u praksi iz vode za piće najčešće uklanja slijedećim postupcima: koagulacija i flokulacija, membranski procesi (MF, UF, NF, RO), ionska izmjena i adsorpcijske metode (AWWA, 1999).

2.1.3. Koagulacija

Od taložnih metoda najčešće se primjenjuje metoda koagulacije arsena sa željezovim i aluminijskim solima (FeCl_3 i $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \times 6\text{H}_2\text{O}$). Pri kombinaciji ove dvije soli u obradi vode za piće primarno je koaguliranje suspendiranih koloida u vodi. Tijekom flokulacije arsen se adsorbira na ione željeza i aluminijske koji se talože. Otopljene tvari u vodi kao npr. fosfati, teški metali i huminske tvari također mogu biti adsorbirane na nastali talog i na taj način uklonjene iz vode. Pri optimalnim uvjetima pH i količine željeznih iona, učinak uklanjanja As(V) približava se vrijednosti od 99%, ukoliko je početna koncentracija arsena u neprerađenoj vodi od 100 do $1000 \mu\text{g L}^{-1}$, dok je ista vrijednost za udjel As(III) puno niža, oko 50 do 60%. Za učinkovitije uklanjanje arsena potrebno je izvršiti pred tretman s oksidansom koji oksidira As(III) u As(V) i povećava učinak željezovog klorida u koagulaciji i količinu uklonjenog arsena.

Aluminijske soli manje su učinkovite pri istim pH vrijednostima u odnosu na željezove soli. Količina uklonjenog arsena pri jednakim uvjetima je oko 80 do 90%. Nastali talog uklanja se na pješčanim filtrima. Ispitivanjem je dokazano da prirodne organske tvari u vodi mogu smanjiti učinkovitost uklanjanja arsena. Nedostatak te metode je to što flokulacijom nastali mulj s visokim udjelom arsena (oko 10%) koji treba odvojiti kao toksični otpad (Habuda-Stanić i Kuleš, 2002).

2.1.4. Membranske metode

Obrada vode za piće pomoću membranskih metoda dijeli se obzirom na veličinu pora i primijenjeni tlak, a podrazumijevaju četiri različita postupka: mikrofiltraciju (MF), ultrafiltraciju (UF), nanofiltraciju (NF) i reverznu osmozu (RO).

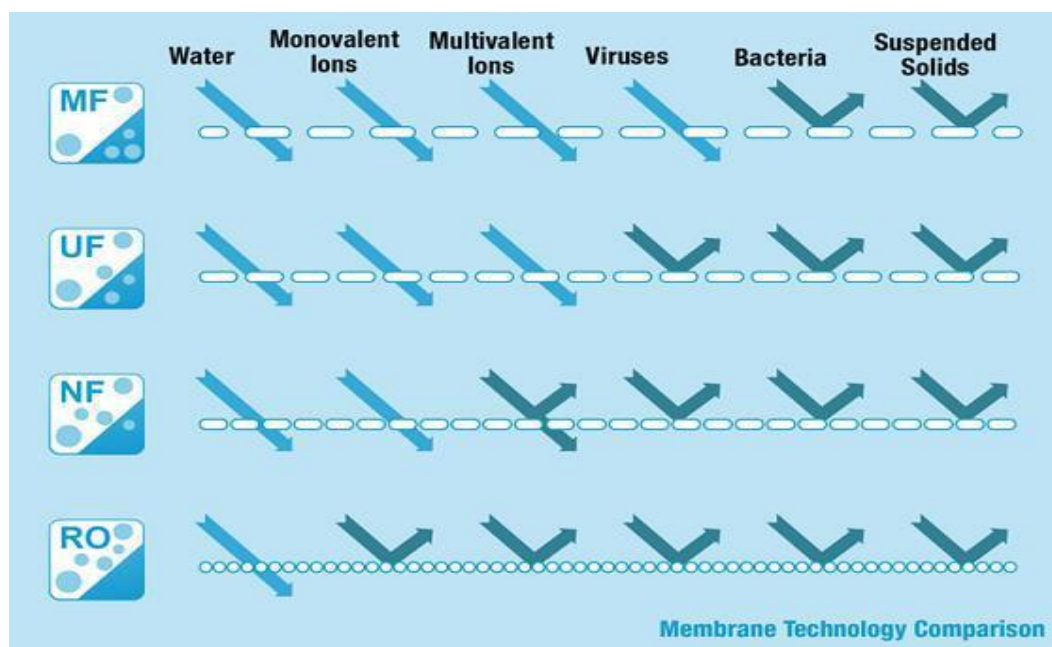
Osnova procesa je primjena polupropusnih membrana u cilju odvajanja sastojaka otopine na: PERMEAT (dio dobavne struje koji je prošao kroz membranu) KONCENTRAT (dio dobavne struje vode sa koncentriranim otopljenim tvarima).

Osnovni ciljevi primjene membranskih metoda su:

- pročišćavanje – uklanjanje nepoželjnih sastojaka iz vode,

- koncentriranje – izdvajanje neke komponente koja je u početnoj otopini prisutna u niskoj koncentraciji (aroma),
 - odjeljivanje – odvajanje dva željena dijela (izdvajanje sirutke),
- posredovanje u reakciji – provođenje kemijske ili biokemijske reakcije uz kontinuirano odvođenje produkta kroz membranu s ciljem povećanja brzine reakcije (bioreaktor za obradu otpadne vode) (Mijatović i Matošić, 2007).

Uspješna primjena membranskih metoda pri uklanjanju arsena ovisi o pravilnom izboru membrane koja mora odgovarati karakteristikama vode koja se obrađuje, obliku u kojem arsen dolazi (As(III) ili As(V)); otopljen ili zasebno te prisutnosti drugih organskih i/ili anorganskih tvari. Pri uklanjanju arsena(III) i arsena(V) pogodne su dvije metode i to reverzna osmoza (RO) i nanofiltracija (NF) uz prethodnu oksidaciju. Obje metode su jednako učinkovite pri uklanjanju arsena(V), oko 95%, dok se arsen(III) uklanja RO oko 87%, a NF od 40 do 74%, na to utječe veličina i naboj molekula te brzina protjecanja vode kroz sustav (Habuda-Stanić i Kuleš, 2002).



Slika 1 Karakteristike membranskih procesa

2.1.5. Ionska izmjena

Ionska izmjena je metoda kojom se učinkovito uklanja arsen(V) anionskom izmjenom na smoli izmjenjivača, pri srednjoj vrijednosti pH, dok arsen(III) prolazi kroz kolonu. Postupak je moguće primjenjivati i u slučaju analize arsena(III) i arsena(V) pri čemu se ionska masa koristi kao medij za razdvajanje trovalentnog i peterovalentnog arsena. Smolu zasićenu arsenom moguće je regenerirati pomoću kloridne kiseline. Posebnom vrstom izmjenjivačke smole zasićene željezovim ionima moguće je učinkovito uklanjanje obje vrste arsena, ali pri različitim pH vrijednostima i to za arsen(V) pH od 3–6, dok je za arsen(III) pH od 8–9. Nedostatak ionske izmjene je što nakon regeneracije ionskog izmjenjivača nastaje otopina s visokim udjelom arsena koju je potrebno pravovaljano skladištiti kako ne bi završila u okolišu (Habuda-Stanić i Kuleš, 2002).

2.1.6. Adsorpcijske metode

Adsorpcija je fizikalno-kemijski proces pri kojem se tvari iz tekuće faze vežu na čvrstu fazu. Sam proces uključuje povećanje koncentracije određene komponente (adsorbata) na površini čvrste faze (adsorbens). Rezultat je neravnomjerno raspoređenih molekulskih sila koje su prisutne na površini svih tijela u čvrstom stanju. Kada krutina dođe u kontakt s tekućom fazom ili plinom, dolazi do interakcije između sila na površini krutine i onih u tekućini ili plinu. Sile koje djeluju na površini krute tvari privlače molekule, atome i ione iz tekućine ili plina, pokušavajući ih zadržati na sebi (Bansal i Goyal, 2005).

Kod adsorpcije se javljaju dvije vrste sila: fizikalne sile, kao što su dipolni moment, polarizacijske i disperzijske sile i kemijske, odnosno kovalentne sile koje nastaju zbog preraspodjele elektrona između površine krutine i adsorbiranih atoma. Ovisno o prirodi sila koje se javljaju, adsorpcija se može podijeliti na dva tipa: fizikalna adsorpcija i kemijska adsorpcija. U slučaju fizikalne adsorpcije, adsorbat se veže na površinu relativno slabim van der Waals-ovim silama, koje su slične kohezijskim silama, a javljaju u procesu kondenzacije plinova u tekućine. Kemijska adsorpcija, s druge strane, uključuje izmjenu ili dijeljenje elektrona između molekula adsorbata i površine adsorbensa koja rezultira kemijskom reakcijom. Veza koja se stvara između adsorbata i adsorbensa je u biti kemijska veza i mnogo je jača od fizikalne adsorpcije. Koji će se tip adsorpcije dogoditi najviše ovisi o prirodi

adsorbensa i adsorbata, reaktivnosti površine adsorbensa, te tlaku i temperaturi pri kojoj se odvija proces adsorpcije.

Od adsorpcijskih metoda, uklanjanje arsena moguće je uporabom aktivnog ugljena. Učinkovitost adsorpcije ovisi o nekoliko parametara: pH vrijednosti, vrsti aktivnog ugljena kao i početnoj koncentraciji arsena u vodi. Na učinkovitost uklanjanja izrazito utječe prisutnost divalentnog željeza koje povećava udio uklonjenog arsena. Regeneracija aktivnog ugljena moguća je jakim kiselinama ili jakim lužinama. Nedostatak adsorpcije je što se adsorpcijski materijal s vremenom zasiti te se kao opasan otpad treba propisno zbrinuti.

2.2. Aktivni ugljen

Aktivni ugljen predstavlja porozni materijal s vrlo velikom unutarnjom površinom (od 500 do 1500 m²/g) (Chakradhar i Shrivastava, 2004), a ima širok spektar primjene u svim granama industrije. Svojstva koja ga čine izvrsnim adsorbensom su velika površina čestica, porozna struktura i visok stupanj površinske reaktivnosti. Koristi se za pročišćavanje, uklanjanje boja i mirisa iz otopina, dekloriranje, filtriranje i uklanjanje štetnih tvari iz plinova i tekućina. Stoga ne čudi činjenica da se koristi u gotovo svim granama industrije, od industrije hrane, farmacije, kemijske, naftne, automobilske industrije, kao i za pročišćavanje vode za piće, te industrijskih i urbanističkih otpadnih voda (Bansal i Goyal, 2005).

Primjenjuje se također u obliku praška ili granulata. Granulirani aktivni ugljen ima veći kapacitet adsorpcije od aktivnog ugljena u obliku praška, a njegova upotreba unatoč većoj cijeni može biti opravdana postizanjem bolje učinkovitosti adsorpcijskog procesa. Procesom adsorpcije na aktivnom ugljenu iz otpadne vode je moguće ukloniti okus, miris, detergente, fosfate, nitrane, kao i smanjiti KPK vrijednost. Učinkovitost procesa adsorpcije uz primjenu aktivnog ugljena je vrlo velika i može iznositi i do 90% (Tušar, 2009).

Potreba za razvojem tehnologija s aktivnim ugljenom javlja se nakon Prvog svjetskog rata zbog nagle industrijalizacije i sve veće potrošnje raznih kemikalija koje su se ustalile u gotovo svakom aspektu ljudskog života. Aktivni ugljen je već tada prepoznat kao učinkovito sredstvo za pročišćavanje raznih plinova i tekućina, onečišćenih antropogenim djelovanjem (Bansal i Goyal, 2005).

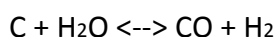
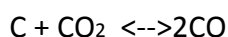
Proizvodi se fizikalnim ili kemijskim postupkom aktiviranja iz materijala s visokim sadržajem ugljika poput drva, lignita, treseta i slično (Lotfy i sur., 2012).

2.2.1. Proces dobivanja aktivnog ugljena

Priprema aktivnog ugljena sastoji se iz dvije faze. Prva faza je karbonizacija (spaljivanje odnosno sagorijevanje) sirovih materijala sastavljenih od ugljika pri temperaturama ispod 800°C u inertnoj atmosferi. Druga faza je aktivacija produkata karbonizacije pri temperaturama između 950°C i 1000°C (Marsh i Rodriguez-Reinoso, 2006).

Premda se svi materijali izgrađeni od ugljika mogu aktivirati, odnosno pretvoriti u aktivni ugljen, krajnji produkti su različiti, ovisno o vrsti materijala, prirodi aktivacijskog agensa i uvjetima karbonizacije i aktivacije. Elementi koji se nalaze u materijalu, poput kisika, vodika i dušika, tijekom procesa karbonizacije većinom ispare zbog pirolitičkog raspada materijala. Produkt je ugljik koji se grupira u obliku nasumično povezanih pločastih nakupina. Rezultat nepravilne strukture aktivnog ugljena je nastanak šupljina. Iz tih šupljina razvijaju se pore zbog kojih je aktivni ugljen izvrstan adsorbens. Tijekom faze karbonizacije pore se pune pougljenjenim materijalom, dok se tijekom procesa aktivacije razvijaju pore različitih dimenzija i oblika što uvelike povećava površinu aktivnog ugljena koja može biti i do 2500 m²/g (Marsh i Rodriguez-Reinoso, 2006).

Proces aktivacije ugljena može biti fizički (termalni) i kemijski. Kod fizičke aktivacije pougljenjeni materijal izlaže se djelovanju agensa poput CO₂ ili vode u stanju pare, a mogu se koristiti u kombinaciji ili zasebno. Djelovanjem ovih agensa atomi ugljika izdvajaju se iz strukture i nastaje endotermna reakcija:



Kod kemijske aktivacije koristi se određeni kemijski agens poput fosforne kiseline (H₃PO₄), cinkova klorida (ZnCl₂), kalijeva hidroksida (KOH) ili kalijeva karbonata (K₂CO₃), kojim se djeluje na materijal koji je prethodno prošao kroz proces karbonizacije.

Ovisno kakva fizička i kemijska svojstva produkta želimo dobiti, ove dvije metode mogu se kombinirati (Marsh i Rodriguez-Reinoso, 2006).

2.2.2. Struktura aktivnog ugljena

Elementni sastav aktivnog ugljena je 88% C, 0,5% H, 0,5% N, 1,0% S i 6-7% O. Udio kisika je varijabilan, a ovisi o vrsti materijala koji se aktivira, kao i o uvjetima u procesu aktivacije (Bansal i Goyal, 2005).

Aktivni ugljen ima mikrokristalnu strukturu koja se razlikuje od strukture grafita zbog međumolekularne udaljenosti. Kod grafita ona iznosi 0,335 nm, dok je kod aktivnog ugljena udaljenost između 0,34 i 0,35 nm (Bansal i Goyal, 2005).

Razlika u strukturi između grafita i aktivnog ugljena je i u orijentaciji pločastih nakupina atoma ugljika koje direktno utječu na kemizam površine ovih materijala a time i na samu adsorpciju. Primjerice, kod grafita koji ima puno uređeniju kristalografsku strukturu, najviše utjecaja na adsorpciju imaju disperzivne van der Waalsove sile. Aktivni ugljen ima nesporene elektrone koji su ostali u strukturi tijekom procesa karbonizacije zbog pucanja veza na rubovima pločastih struktura, stvarajući pritom atome ugljika koji imaju manjak elektrona u valentnoj ljusci. Zbog toga dolazi do slučajnog razmještaja elektronskog oblaka u kristalnoj rešetci i stvaranja nesporenih elektronskih parova čime se povećava potencijalna energija atoma ugljika. Ovi ugljikovi atomi nazivaju se aktivacijski centri i izrazito su reaktivni, a zbog svojih svojstava bitno utječu na reaktivnost površine. Na mjestima aktivacijskih centara odvijaju se reakcije s kisikom, vodikom i dušikom i nastaju veze ugljik-kisik, ugljik-vodik i ugljik-dušik. Obzirom da se adsorpcija odvija uglavnom na rubovima ploča, prisutnost ovih skupina bitno utječe na kemijska svojstva ovog adsorbensa. Najvažniju ulogu ima ugljik-kisik skupina jer utječe na močenje, polarnost i kiselost, kao i na fizičko-kemijska svojstva materijala poput katalitičke, električne i kemijske reaktivnosti (Bansal i Goyal, 2005).

2.2.3. Oblik i vrste pora

Aktivni ugljen, kako je već spomenuto, ima jako razvijenu unutrašnju površinu, koja je najčešće karakterizirana polidisperznim sustavom pora različitih dimenzija i oblika.

Korištenjem različitih metoda utvrđeni su oblici pora koji mogu imati pravilan oblik, oblik boce, oblik slova V, a mogu biti i u obliku kapilara s otvorom na jednoj ili obje strane.

Raspon veličina pora aktivnog ugljena može biti od dimenzija manjih od nanometra do nekoliko tisuća nanometara.

Klasifikacija pora temelji se na širini pora, odnosno na udaljenosti između zidova pukotine ili prema radijusu kod cilindričnih pukotina. Podijeljene su u tri grupe: mikropore, manje od 2 nm, mezopore, reda veličine između 2 i 50 nm i makropore, veće od 50 nm. Mikropore čine veliku površinu, oko 95% ukupne površine aktivnog ugljena i kao takve najviše sudjeluju u adsorpciji, ukoliko veličina molekula adsorbata nisu veće od mikropora. Mezopore čine oko 5% ukupne površine aktivnog ugljena, dok makropore najmanje doprinose adsorpciji, obzirom da čine manje od $0,5 \text{ m}^2/\text{g}$ površine aktivnog ugljena. Makropore služe kao prolaz molekulama adsorbata u mezo i mikropore (Bansal i Goyal, 2005; Dubinin, 1968).

2.2.4. Adsorpcija aktivnim ugljenom i njegova primjena

Aktivni ugljen može se koristiti u raznim oblicima: prah, granulama ili u obliku vlakana. Aktivni ugljen u obliku praha ima veličinu zrna od oko $44 \mu\text{m}$ i omogućava brzu adsorpciju, no ukoliko se koristi u uglavljenim (učvršćenim) ležištima (eng. *fixedbeds*) može uzrokovati pad tlaka u sustavu za pročišćavanje jer blokira protok vode (Bansal i Goyal, 2005).

Aktivni ugljen u granulama ima veličinu zrna između 0,6 i 4,0 mm. Zrna su veće tvrdoće, pa su otpornija na trošenje od čestica u prahu. Aktivni ugljen u granulama skuplji je od onog u prahu, ali ne stvara velike hidrodinamičke probleme s tlakom i može se jednostavnije obnoviti. Granule aktivnog ugljena nakon zasićenja raznim organskim i anorganskim onečišćivačima se termički obrađuju, pri temperaturama od 200°C do 800°C i ponovo koriste. Aktivni ugljen u obliku vlakana najskuplji je kada se govori o pročišćavanju otpadnih voda, no ima najveću prednost. Vlakna se mogu lako modelirati u oblik koji odgovara sustavu za pročišćavanje i na taj način pružaju najmanji hidrodinamički otpor.

Porozna struktura aktivnog ugljena određuje količinu adsorpcije, dok kemijska struktura omogućuje reakcije s polarnim i nepolarnim adsorbatima. Aktivni ugljen ima reakcijske

centre na rubovima i dislokacije u kristalnoj rešetci koji određuju kemijske reakcije s drugim atomima. Stoga se ponašanje ovog adsorbensa ne može pojednostavljeno tumačiti samo uz pomoć njegove velike površine i distribucije polarnog sustava. Primjerice, ako se ugljeni jednake površine aktiviraju korištenjem različitih metoda, njihove adsorpcijske karakteristike bitno će se razlikovati. Zbog toga je ponekad komplicirano odrediti pravu metodu aktivacije ugljena, ako se uzme u obzir njegova kompleksna kemijska struktura i sam sustav pora. To uključuje poznavanje prirode i potrebne koncentracije kemijskih skupina koje se javljaju na površini aktivnog ugljena, polarnost površine, veličinu površine, raspodjelu pora, kao i fizička i kemijska svojstva adsorbata, poput kemijske strukture, polarnosti i veličine molekula. Također, kod adsorpcije otopina, pH je bitan procesni parametar.

Aktivni ugljen ima važnu ulogu kod uklanjanja boja, mirisa i drugih nepoželjnih organskih i anorganskih onečišćivača iz vode za piće, kao i u pročišćavanju otpadnih voda iz industrije. Koristi se za pročišćavanje zraka u restoranima, industriji hrane, kemijskoj i farmaceutskoj industriji. Nadalje, primjena aktivnog ugljena je sve više zastupljena i u medicini, a koristi se za sprječavanje širenja bakterija, za adsorpciju određenih toksina i otrova, a sve češće se koristi i za pročišćavanje krvi.

U vodi za piće je pronađeno preko 800 organskih i anorganskih tvari. Te tvari su dospjele u okoliš otpuštanjem iz industrijskih i komunalnih otpadnih voda, prirodnom razgradnjom biljne i životinjske tvari, te kloriranjem pitke i otpadne vode.

Također, industrijske otpadne vode, koje se svakodnevno otpuštaju u okoliš u nekontroliranim količinama, sadrže širok spektar raznih kemikalija koje dospijevaju u površinske i podzemne vode. Velik broj tih kemikalija ima kancerogena svojstva i može uzrokovati različita oboljenja kod ljudi i životinja (Bansal i Goyal, 2005).

Danas se intenzivno radi na razvoju bioloških i kemijskih metoda pomoću kojih bi se mogao riješiti ovaj problem. Metode poput koagulacije, oksidacije, filtracije ili ionske zamjene često se koriste za pročišćavanje otpadnih voda. Međutim, zbog kontinuiranog rasta količine i raznolikosti kemikalija koje se svakodnevno otpuštaju u rijeke, jezera i podzemne vode, ove konvencionalne metode postaju nedjelotvorne. Stoga je potrebno razviti nove, učinkovite metode. Upravo metoda **adsorpcije aktivnim ugljenom** dokazano je jedna od najboljih metoda za uklanjanje štetnih organskih i anorganskih tvari iz otpadnih voda.

2.2.5. Najčešće korišten aktivni ugljen

Mnogobrojna istraživanja su provedena u svrhu pronalaska jeftinih alternativnih materijala, kao potencijalnih adsorbensa za obradu industrijskih otpadnih voda, uz aktivni ugljen kao usporedbu. Istraživani alternativni adsorbensi uključuju rižine mekinje, piljevinu, kitin, ljuske oraha, badema, kokosa, lješnjaka, pistacije, koštice marelice, ovčju vunu i drugo (Kazemipour i sur., 2008).

Materijal koji se koristi za dobivanje aktivnog ugljena određuje veličinu pora. Danas se sve češće upotrebljavaju sljedeći oblici aktivnog ugljena:

Granulirani aktivni ugljen – granule aktivnog ugljena imaju nepravilan oblik, a obično su korišteni za pročišćavanje tekućina, premda se katkad granulirani ugljen u obliku zrna većih dimenzija upotrebljava i kod pročišćavanja zraka, plinova ili kao katalizator reakcije. Najčešće primjene granuliranog aktivnog ugljena su:

- pročišćavanje vode za piće u gradskim postrojenjima za pročišćavanje vode (poboljšavanje boje, okusa i mirisa, uklanjanje pesticida te humusnih spojeva),
- katalitičko uklanjanje ostataka klora i ozona,
- redukcija KPK (kemijske potrošnje kisika), AOX (adsorbilnih organskih halogena) kod pročišćavanja otpadnih voda,
- uklanjanje BTEX (benzen, toluen, etilbenzen i ksilen) organskih spojeva tijekom sanacije voda i zemljišta,
- uklanjanje boje iz prehrambenih proizvoda,
- čišćenje parafina i farmaceutskog glicerola (Gulić, 2003).

Peletirani aktivni ugljen – aktivni ugljen kojeg se dobiva ekstruzijom, a čija površina može biti pokrivena odgovarajućim (impregnacijskim) kemijskim spojem. Odabir odgovarajuće aktivne tvari omogućuje iskorištavanje pojave kemisorpcije u svrhu povećanja efikasnosti reakcije. Impregnirani aktivni ugljeni upotrebljavaju se, uglavnom, za katalitičko uklanjanje anorganskih spojeva iz različitih vrsta plinova. Impregnirani aktivni ugljen najčešće se pripremaju za:

- dezodorizacija zraka od spojeva koji uzrokuju neugodne mirise, poput H_2S ili NH_3 ,
- uklanjanje anorganskih zagađivača iz reakcijskih plinova,
- pročišćavanje bioplina od sumporovodika,
- pročišćavanje prirodnog plina od žive (Gulić, 2003).

Aktivni ugljen u prahu – aktivni ugljen kojeg su granule nakon mljevenja veličine nekoliko stotinki milimetra. Primjena ove vrste aktivnog ugljena zahtijeva uporabu posebnih sustava doziranja. Ugljen u prahu koristi se za:

- kondicioniranje vode za piće (površinske vode za vrijeme cvatnje ili podzemne vode – za redukciju humusnih spojeva),
- uklanjanje organskih spojeva tipa KPK ili AOX kod pročišćavanja otpadnih voda,
- obogaćivanje aktivnog mulja,
- uklanjanje boje iz kemijskih i prehrambenih proizvoda,
- uklanjanje dioksina, furana i žive iz plinova nastalih tijekom termičke obrade otpada (Gulić, 2003; Mohan D, Pittman C U Jr, 2007).



Slika 2 Aktivni ugljen u prahu



Slika 3 Granulirani aktivni ugljen



Slika 4 Peletirani aktivni ugljen

2.3. Ljuska lješnjaka kao povoljan adsorbens

Industrijske, poljoprivredne i druge aktivnosti ljudi imaju utjecaj na ekološki sustav, što je rezultiralo drastičnim problemima kao što su globalno zatopljenje i produkcija otpadnih voda koje sadrže visoke razine onečišćujućih tvari.

Osim toga, brza modernizacija društva dovela je do produkcije ogromnih količina materijala male vrijednosti koji nije isplativo koristiti kao sekundarnu sirovinu, odnosno reciklirati. Takvi materijali se općenito smatraju kao otpad i pri tome nastaje problem zbrinjavanja. Pojedini takvi materijali mogli bi se koristiti kao jeftini adsorbens pri obradi otpadnih voda (Yang, 2011). Pri tome treba imati u vidu:

- Izbor prekursora

Izbor prekursora za razvoj niske cijene adsorbensa ovisi o mnogim čimbenicima. Prekursor treba biti lako dostupan, jeftin i neopasan u prirodi. Osim toga, za dobre rezultate adsorpcije, potreban je visok udio ugljika u materijalu. Ostale karakteristike uključuju visoku otpornost na habanje, visoku toplinsku stabilnost i mali promjer pora, koja rezultira većom izloženom površinom.

- Vrste prekursora

Izbor prekursora ovisi o porijeklu materijala koji može biti anorganski ili organski. Organski materijali potječu od biljaka, životinja i drugi materijala koji imaju visok sadržaj ugljika, kao što su otpad od voća, ljuske riže, kore, alge, treset mahovina, kose i slično. Industrijski organski proizvodi uključuju proizvode nastale pri proizvodnji naftnih derivata. Anorganski prekursori su minerali iz tla, glina, blato, zeolit, rude te metalni oksidi i hidroksidi.

- Način obrade

Već sredinom prošlog stoljeća aktivni ugljen je korišten kao adsorbens za pročišćavanje otpadnih voda (Cheremisinoff i Ellerbusch, 1979; Weber i Vanvliet, 1980).

Na primjena aktivnog ugljena pri obradi velikih količina otpadnih voda je skupa stoga znanstvenici i dalje rade na razvoju što jeftinijih adsorbensa odnosno alternativnih vrsta aktivnog ugljena.

- Upotreba otpada

Razvoj niske cijene adsorbensa doprinosi minimiziranju otpada, i ponovnoj uporabi ugljika koji uključuje širok raspon ugljikovih materijala te visok stupanj poroznosti.

U načelu, aktivni ugljen posjeduju veliku aktivnu površinu i dobro definiranu mikroporoznu strukturu (prosječni otvor pora je oko 1,5 nm). Kao bazni materijal, pri aktivnog ugljena najčešće se koristi drvo, antracit, lignit, treset, kokosove ljuske i ljuske lješnjaka. No, koriste se i koštice maslina i ljuske badema.

- Lješnjak

Lijeska (lat. *Corylusavellana*) grmolika je biljka široko rasprostranjena po Europi i Zapadnoj Aziji. Obično naraste između tri i osam metara u visinu te daje ukusne i nutritivno bogate plodove – lješnjake. Spada u skupinu orašastih plodova i zahvaljujući svojoj velikoj popularnosti diljem svijeta zastupljen je u mnogim receptima i proizvodima. Lješnjak je bogat zdravim mononezasićenim i polinezasićenim mastima, koje čine daleko najveći udio u njegovim ukupnim masnoćama. Odličan je izvor nutrijenata vlakana, proteina, vitaminima B, E i folne kiseline, a predstavlja i dobar izvor minerala: mangana, bakra, magnezija fosfora i željeza. Plod lješnjaka se sastoji od čvrste i drvenaste ljuske (perikarp) i jestive jezgre. Nakon provedene termičke dorade ploda lješnjaka, jezgra odlazi u daljnju preradu, dok ljuska ostaje kao nusproizvod. Jezgra lješnjaka se najviše koristi u prehrambeno prerađivačkoj industriji za proizvodnju čokolade, sladoleda, bombona, keksa i peciva (Kinderlerer i Johnson, 1992; Labell, 1992; Villarroel i sur., 1993; Köksal i Okay, 1996).



Slika 5 Plod i ljuska lješnjaka

Za razliku od jezgre, ljuska lješnjaka predstavlja biomasu visoke energetske (gorive) vrijednosti, kao i dobar izvor kemijskih svojstava, a s obzirom da kao nusproizvod nastaje u industriji, ne iziskuje dodatne troškove ni daljnje termičke dorade te kao takva može koristiti u proizvodnji energije iz obnovljivih izvora (Šoškić, 2006).

3. EKSPERIMENTALNI DIO

3.1. ZADATAK

Zadatak ovog rada je pripremiti aktivni ugljen iz ljuske lješnjaka pri čemu će ljuska lješnjaka prvo biti karbonizirana, a potom aktivirana kiselinom H_2SO_4 . Potrebno je odrediti adsorpcijska svojstva dobivenog aktivnog ugljena pri uklanjanju arsena te iz modelnih otopina. Pri tome je potrebno utvrditi utjecaj sljedećih procesnih parametara: temperature, vremena adsorpcije, pH vrijednost te početne koncentracije arsena.

3.2. Materijali i metode

3.2.1. Otopine i kemikalije

Otopine i kemikalije koje su korištene u eksperimentalnom dijelu ovog rada su slijedeće:

- Natrijev arsenat heptahidrat (Sigma-Aldrich, Njemačka),
- Sumporna kiselina, H_2SO_4 , konc., 96%,
- Kloridna kiselina, HCl ,
- Natrijev hidroksid, NaCl ,
- Aktivni ugljen lješnjaka.

3.2.2. Priprava standardnih otopina

Standardna otopina peterovalentnog arsena pripravljena je otapanjem 0,416 g natrijeva arsenata heptahidrata ($\text{Na}_2\text{HAsO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, Sigma-Aldrich, Njemačka), koji je prethodno osušen na 105°C , u 1 litri deionizirane vode. Zbog samog cilja postizanja željenih koncentracija, standardna otopina je dalje razrjeđivana, te su konačne masene koncentracije peterovalentnog arsena u modelnim otopinama iznosile su 5, 10, 20, 30, 50 i $100 \mu\text{g L}^{-1}$. Prije određivanja adsorpcijskih parametara, svim modelnim otopinama je podešena određena pH vrijednost pomoću 0,05 i $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ otopine HCl i 0,05 i $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ otopine NaOH .



Slika 6 Standardne otopine



Slika 7 Kiseline za podešavanje pH vrijednosti

3.2.3. Priprava aktivnog ugljena

Za provedbu istraživanja koristio se aktivni ugljen lješnjaka koji je proizveden kemijskom aktivacijom sa sumpornom kiselinom. Proces proizvodnje i aktivacije aktivnog ugljena započinje usitnjavanje ljuske lješnjaka u električnom mlinu. Samljeveni uzorak se prosijavao kroz 2 sita s veličinom otvora od 0,2-2 mm. Dobiveni usitnjeni uzorak kore lješnjaka se potom karbonizirao sve dok nisu iščeznuli posljednji tragovi dima.

Nakon karbonizacije uslijedilo je hlađenje ugljena na sobnoj temperaturi, a potom aktivacija s 96% sumpornom kiselinom koncentrirane u omjeru 1:1. Smjesa ugljena i kiseline je ostavljena 24h na sobnoj temperaturi uz povremeno miješanje, nakon čega je profiltrirana pomoću Buchnerovog lijevka te višekratno isprana destiliranom vodom sve dok pH nije postigao vrijednost 4,0. Isprani uzorak je sušen u sušioniku na 105°C kroz 3h, ohlađen na sobnu temperaturu te spremljen u staklenu bocu s čepom radi zaštite od vlage.



Slika 8 Samljevena ljuska lješnjaka



Slika 9 Karbonizacija



Slika 10 Karbonizirani aktivni ugljen

3.2.4. Adsorpcija arsena iz modelnih otopina

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

Ispitani su utjecaji sljedećih parametara na adsorpciju arsena:

- Početna koncentracija arsena,
- Vrijeme adsorpcije,
- pH-vrijednost vode,
- temperatura otopine.

Korištene su modelne otopine s početnom koncentracijom arsena u modelnim otopina, a masa im je iznosila: 5, 10, 20, 30, 50 i 100 $\mu\text{g L}^{-1}$. Ispitivana je i kinetika adsorpcije u vremenskim intervalima od 30, 60, 120, 180, 240 i 1440 min. Utjecaj pH-vrijednosti vode na količinu adsorbiranog arsena određena je u rasponu od pH = 4 do 9. Pomoću HCl (0,1 M) i NaOH (0,1 M) podešavana je navedena pH-vrijednost. Pri određivanju utjecaja svih adsorpcijskih parametara primjenjivane su tri različite temperature: 25°C, 35°C i 45°C uz 120 potresanja u minuti. Potom se otopina profiltrira na Sartoriusfiltrationunit, 0,45 μm .



Slika 11 Vaga



Slika 12 Winklerice sa modelnom vodom i adsorbensom



Slika 13 Termostatska tresilica Polytest 20, Bioblock Scientific

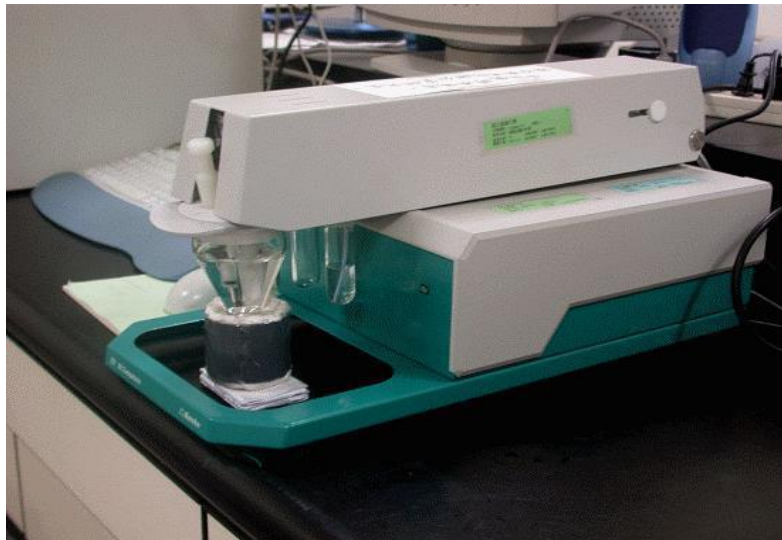


Slika 14 pH metar „Seven easy“

3.2.5. Mjerenje koncentracije arsena

U eksperimentalnom dijelu diplomskog rada anodnom strippingvoltametrijom (AVS) određene su početne i ravnotežne koncentracije arsena u uzorcima. Primjenom anodnog otapanja na titrajućoj zlatnoj elektrodi za mjerenje koncentracije arsena korišten je

“Computrace 757 VA” uređaj, koji je svakodnevno kalibriran prije mjerenja. Pri samom određivanju ukupne koncentracije arsena u 10 ml uzorka dodano je 10 ml otopine HCl ($w(\text{HCl})=30,0\%$).



Slika 15 Voltametar „Computrace 757 VA“ Metrohm

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

4. RESULTATI

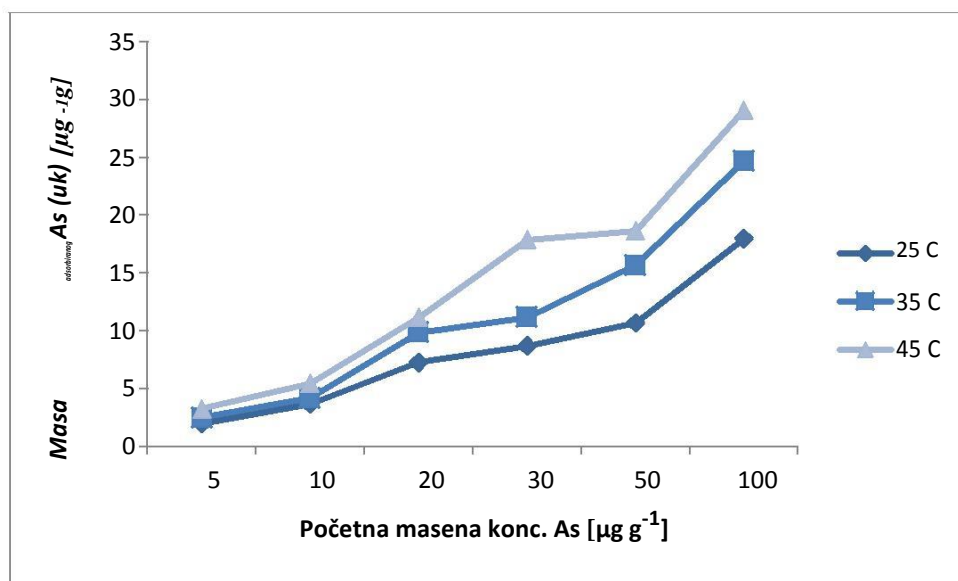
4.1. Adsorpcija arsen (V) iona na aktivni ugljen pripravljen od ljuske lješnjaka

Adsorpcija arsen(V) a iona iz modelnih otopina na aktivni ugljen pripravljen od ljuske lješnjaka, ispitan je postupkom opisanim u poglavlju 3.2.4. Učinak adsorpcije ispitan je na modelnim otopinama peterovalentnog arsena čiji su rezultati prikazani u tablicama 1 – 4.

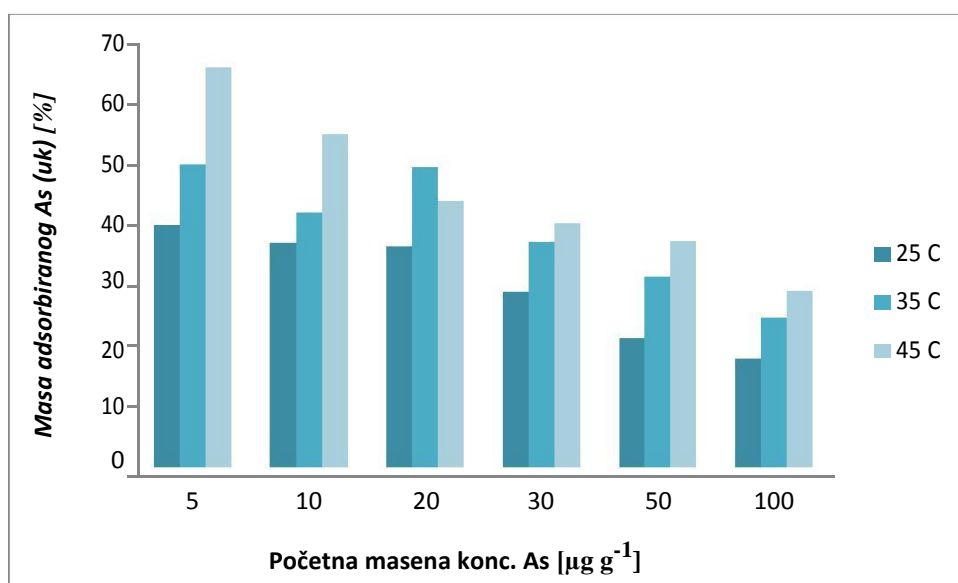
Tablica 1 Adsorpcija arsena iona iz standardnih otopina na adsorbens pripravljen od ljuske lješnjaka ovisno o temperaturi i početnoj koncentraciji arsena.

Eksperimentalni uvjeti: $m(\text{ads}) = 0,1 \text{ g}$, $V(\text{uz}) = 100 \text{ mL}$, $\text{pH} = 7,5$, $\text{rpm} = 120/\text{min}$.

Temperatura	$Y_0 (\text{As})$	$Y_e (\text{As})$	Uklonjeno As (uk)	Y_e/Y_0	q_e
°C	$\mu\text{g L}^{-1}$	$\mu\text{g L}^{-1}$	%		$\mu\text{g L}^{-1}$
25	5	3,0	40,0	0,600	2,0
	10	6,3	37,0	0,630	3,7
	20	12,7	36,5	0,635	7,3
	30	21,3	29,0	0,710	8,7
	50	39,3	21,4	0,786	10,7
	100	82,0	18,0	0,820	18,0
35	5	2,5	50,0	0,500	2,5
	10	5,8	42,0	0,580	4,2
	20	10,1	49,5	0,505	9,9
	30	18,8	37,3	0,626	11,2
	50	34,3	31,4	0,686	15,7
	100	75,3	24,7	0,753	24,7
45	5	1,7	66,0	0,34	3,3
	10	4,5	55,0	0,45	5,5
	20	8,8	44,0	0,44	11,2
	30	12,1	40,3	0,403	17,9
	50	31,3	37,4	0,626	18,7
	100	70,9	29,1	0,709	29,1



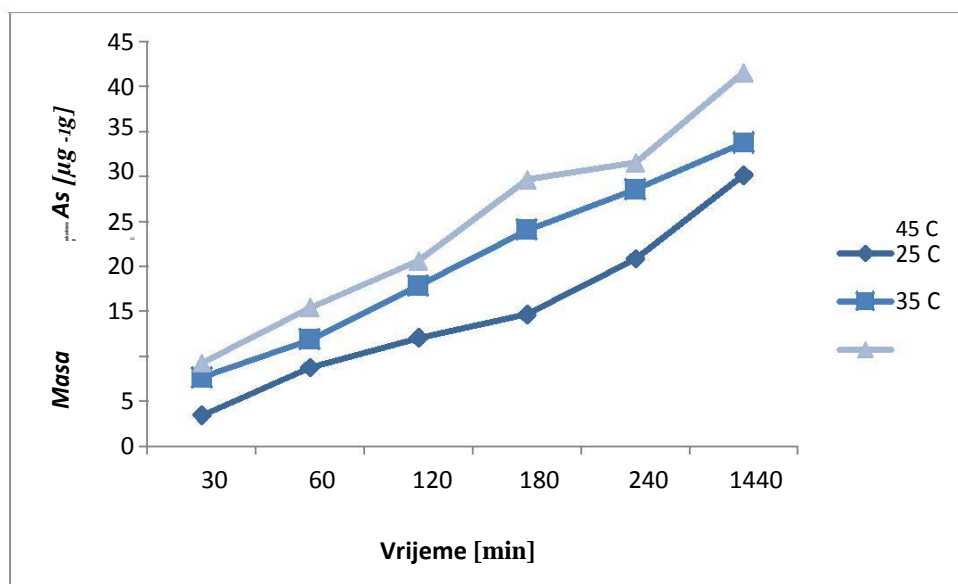
Slika 17 Masa adsorbiranog ukupnog arsena na adsorbens pripravljen od ljuske lješnjaka ovisno o početnoj koncentraciji i temperaturi adsorpcije



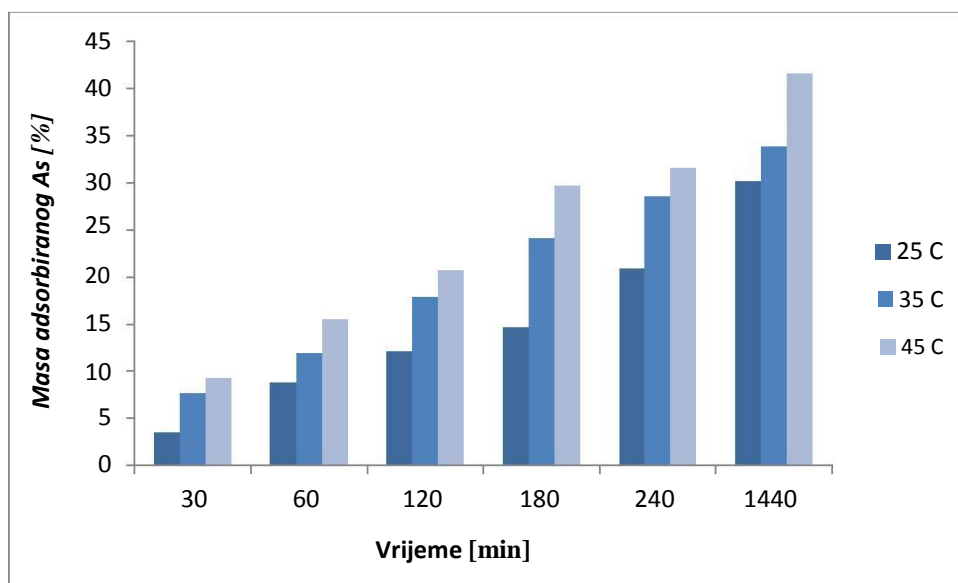
Slika 18 Udjeli uklonjenog ukupnog arsena ovisno o početnoj koncentraciji arsena i temperaturi adsorpcije

Tablica 2 Adsorpcija arsena iz standardnih otopina na adsorbens pripremljen od ljuške lješnjaka ovisno o temperaturi i vremenu adsorpcije.Eksperimentalni uvjeti: $m(\text{ads}) = 0,1 \text{ g}$, $V(\text{uz}) = 100 \text{ mL}$, $\text{pH} = 7,5$, $\text{rpm} = 120/\text{min}$.

		$Y_0(\text{As}) = 100 \mu\text{g L}^{-1}$			
Temperatura	Vrijeme, t	$Y_e(\text{As})$	Uklonjeno As (uk)	Y_e/Y_0	q_e
$^{\circ}\text{C}$	min	$\mu\text{g L}^{-1}$	%		$\mu\text{g g}^{-1}$
25	30	96,5	3,5	0,965	3,5
	60	91,2	8,8	0,912	8,8
	120	87,9	12,1	0,879	12,1
	180	85,3	14,7	0,853	14,7
	240	79,1	20,9	0,791	20,9
	1440	69,8	30,2	0,698	30,2
35	30	92,3	7,7	0,923	7,7
	60	88,1	11,9	0,881	11,9
	120	82,1	17,9	0,821	17,9
	180	75,9	24,1	0,759	24,1
	240	71,4	28,6	0,714	28,6
	1440	66,2	33,8	0,662	33,8
45	30	90,7	9,3	0,907	9,3
	60	84,5	15,5	0,845	15,5
	120	79,3	20,7	0,793	20,7
	180	70,3	29,7	0,709	29,7
	240	68,4	31,6	0,684	31,6
	1440	58,4	41,6	0,584	41,6



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

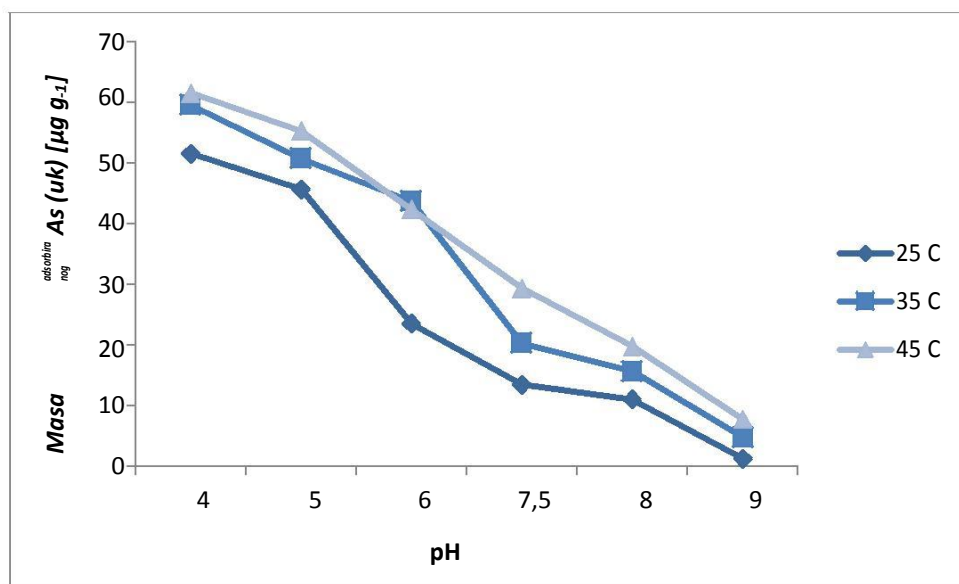


Slika 20 Udjeli uklonjenog ukupnog arsena ovisno o vremenu i temperaturi adsorpcije

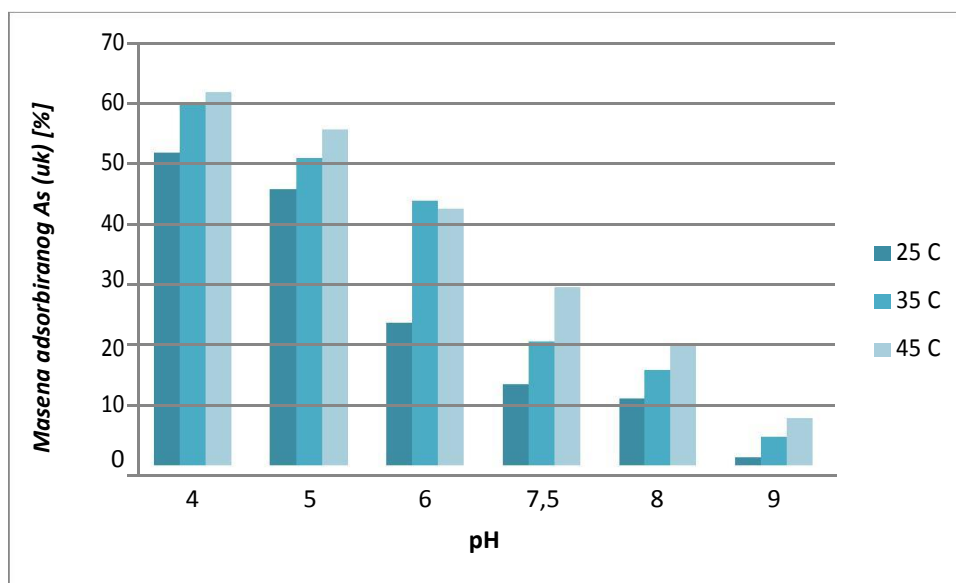
Tablica 3 Adsorpcija arsena iz standardnih otopina na adsorbens pripremljen od ljuške lješnjaka ovisno o temperaturi i pH-vrijednosti vode.

Eksperimentalni uvjeti: $m(\text{ads}) = 0,1 \text{ g}$, $V(\text{uz}) = 100 \text{ mL}$, $\text{pH} = 7,5$, $\text{rpm} = 120/\text{min}$, $t = 1440 \text{ min}$.

		$Y_0(\text{As}) = 100 \mu\text{g L}^{-1}$			
Temperatura	pH	$Y_e(\text{As})$	Uklonjeno As (uk)	Y_e/Y_0	q_e
$^{\circ}\text{C}$		$\mu\text{g L}^{-1}$	%		$\mu\text{g g}^{-1}$
25	4	48,4	51,6	0,484	51,6
	5	54,3	45,7	0,543	45,7
	6	76,4	23,6	0,764	23,6
	7,5	86,5	13,5	0,865	13,5
	8	88,9	11,1	0,889	11,1
	9	98,7	1,3	0,987	1,3
35	4	40,4	59,6	0,404	59,6
	5	49,2	50,8	0,492	50,8
	6	56,3	43,7	0,563	43,7
	7,5	79,6	20,4	0,796	20,4
	8	84,3	15,7	0,843	15,7
	9	95,2	4,8	0,952	4,8
45	4	38,4	61,6	0,384	61,6
	5	44,6	55,4	0,446	55,4
	6	57,6	42,4	0,576	42,4
	7,5	70,6	29,4	0,706	29,4
	8	80,2	19,8	0,802	19,8
	9	92,2	7,8	0,922	7,8



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

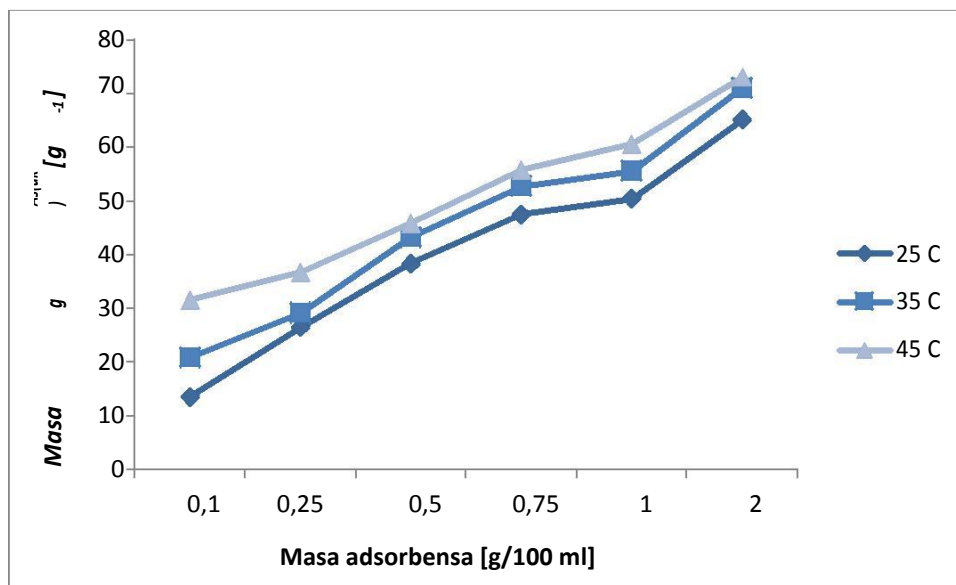


Slika 22 Udjeli uklonjenog ukupnog arsena ovisno o pH-vrijednosti i temperaturi adsorpcije

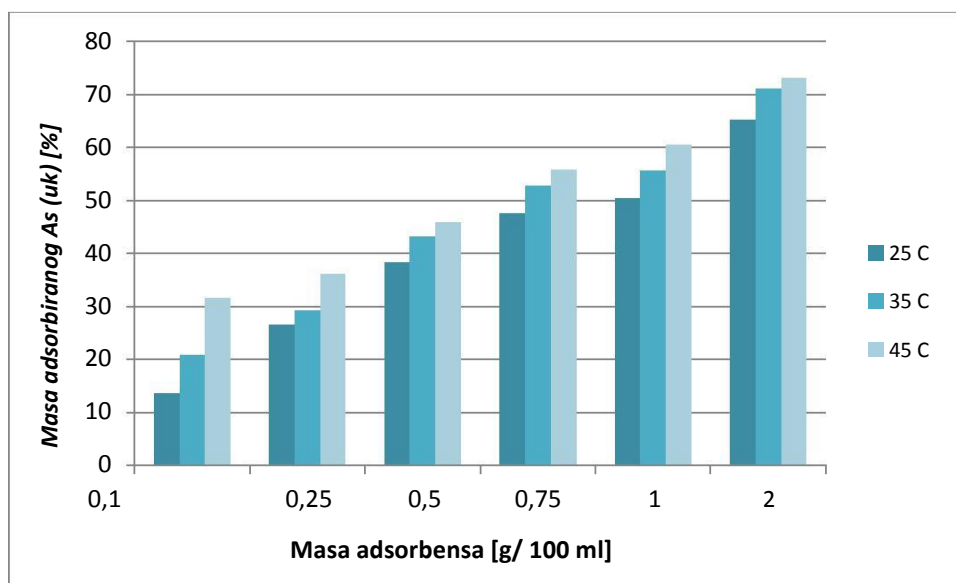
Tablica 4 Adsorpcija arsena iz standardnih otopina na adsorbens pripravljen od ljuške lješnjaka ovisno o temperaturi i masi adsorbensa.

Eksperimentalni uvjeti: $m(\text{ads}) = 0,1 \text{ g}$, $V(\text{uz}) = 100 \text{ mL}$, $\text{pH} = 7,5$, $\text{rpm} = 120/\text{min}$, $t = 1440 \text{ min}$.

		$Y_0 (\text{As}) = 100 \mu\text{gL}^{-1}$			
Temperatura	Masa adsorbensa	$Y_e (\text{As})$	Uklonjeno As (uk)	Y_e/Y_0	q_e
$^{\circ}\text{C}$	g/100ml	g/100ml	%		g/100ml
25	0,1	86,4	13,6	0,864	13,6
	0,25	73,4	26,6	0,734	26,6
	0,5	61,6	38,4	0,616	38,4
	0,75	52,4	47,6	0,524	47,6
	1,0	49,5	50,5	0,495	50,5
	2,0	34,8	65,2	0,348	65,2
35	0,1	79,1	20,9	0,791	20,9
	0,25	70,8	29,2	0,708	29,2
	0,5	56,7	43,3	0,567	43,3
	0,75	47,2	52,8	0,472	52,8
	1,0	44,4	55,6	0,444	55,6
	2,0	28,9	71,1	0,289	71,1
45	0,1	68,4	31,6	0,684	31,6
	0,25	63,8	36,2	0,638	36,8
	0,5	54,1	45,9	0,541	45,9
	0,75	44,1	55,9	0,441	55,9
	1,0	39,4	60,6	0,394	60,6
	2,0	26,9	73,1	0,269	73,1



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



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

5. RASPRAVA

Izloženost stanovnika istočne Hrvatske arsenu putem vode za piće, rezultirala je porastom broja tumora i nekih drugih bolesti (Klapec i Šarkanj, 2013).

Povijest trovanja arsenom desetljećima iznosi dokaze o njegovoj pogubnosti za ljudsko zdravlje, najprije kroz akutna trovanja, a potom i kronična oboljenja koja su dolazila iz industrije i s vodom za piće. Primjerice, nakon konzumacije vode koja je sadržavala 108 mg arsena tjedan dana dvoje od devet ljudi umrlo, a ostali su teško oboljeli. Dalje, da je 1985. na Tajvanu dokazan niz karcinoma i smrtnosti od vaskularnih bolesti pijenjem vode za piće s povišenim arsenom; da je na skupini ljudi u Finskoj, koji su od 1967. do 1980. koristili vodu za piće s prosječno $14 \mu\text{g L}^{-1}$ arsena, dokazana veza izloženosti arsenu i tumora mokraćnog mjehura. Arsen u ljudskom tijelu izaziva dermalne i vaskularne lezije (promjene na strukturi kože i krvožilnom sustavu), periferne neuropatije, karcinome kože, unutarnjih organa i mokraćnog mjehura, kardiovaskularne bolesti (visoki tlak, dijabetes itd.), spontane pobačaje i drugo.

Cilj ovog rada je bio ispitivanje mogućnosti uklanjanja arsena iz vode adsorpcijom aktivnog ugljena pripremljenog od ljuske lješnjaka. Ispitivanjem je utvrđen utjecaj početne koncentracije, vremena, mase i pH-vrijednosti na količinu uklonjenog arsena iz vode.

5.1. Adsorpcija arsena iz modelnih otopina na aktivni ugljen pripremljen od ljuske lješnjaka

Kako je već opisano, adsorpcija podrazumijeva nakupljanje neke tvari na graničnoj površini dvije faze, a procesi adsorpcije često se primjenjuju u obradi voda. Kod obrade vode za piće, adsorpcijske metode se primjenjuju za učinkovito uklanjanje nepoželjnog okusa, mirisa i boje, te pri izdvajanju tvari koje se ne mogu razgraditi biološkim procesima. Ispitivanja adsorpcijskih svojstava različitih materijala pokazuju da je adsorpcija učinkovit način izdvajanja arsena iz vode (Mohan i Pittman, 2007).

U eksperimentalnom dijelu ovog diplomskog rada ispitana su adsorpcijska svojstva aktivnog ugljena pripremljenog od ljuske lješnjaka. Analizom dobivenih rezultata koji su prikazani u **tablici 1** uočavamo da primjenom temperature adsorpcije od 25°C , najveći udio arsena (40%) se uklanja pri najmanjoj ispitanoj početnoj koncentraciji ($5 \mu\text{gAs L}^{-1}$). Porast koncentracije arsena smanjuje udjele, pa tako pri najvećoj početnoj koncentraciji ($100 \mu\text{gAs L}^{-1}$) uklanja se

najmanji udio arsena (18,0%). Tako se primjenom temperature od 35°C, udjeli uklonjenog arsena povećavaju oko 10% dok se na temperaturi od 45°C postiže povećanje za dodatna prosječna 3%. Najveći udio uklonjenog arsena (66,0%) postignut je na temperaturi od 45°C i početnih 5 $\mu\text{gAs L}^{-1}$. Značajne razlike zabilježene su i kod dobivenih vrijednosti parametara q_e . Najviša vrijednost parametra q_e iznosi 29,1 $\mu\text{gAs g}^{-1}$ koja je postignuta pri temperaturi adsorpcije od 45°C i početnoj koncentraciji 100 $\mu\text{gAs L}^{-1}$, a najniža vrijednost 2,0 $\mu\text{gAs g}^{-1}$ postignuta je pri temperaturi adsorpcije od 25°C i početnoj koncentraciji 5 $\mu\text{gAs L}^{-1}$.

Na temelju prikazanih rezultata može se zaključiti da se adsorpcijski kapacitet navedenog materijala povećava porastom temperature što se može objasniti pojačanim intenzitetom difuzijskog procesa u ispitivanom sustavu.

5.2. Utjecaj vremena adsorpcije na učinak adsorpcije As(V) na aktivni ugljen pripremljen od ljuske lješnjaka

Cilj ovog dijela ispitivanja je, da se nakon teorijski određenih adsorpcijski kapaciteta, spoznaju stvarni kapaciteti adsorpcije pojedinih ispitanih adsorpcijskih materijala u realnim uvjetima. Naime komparativne studije su ukazale da su teorijski adsorpcijski kapaciteti adsorbena uobičajeno veći, nego što su stvarne adsorpcijske mogućnosti pojedinog adsorbena u realnim uzorcima (Mohan i Pittman, 2007).

Ovisnost vremenskog parametra adsorpcije ispitan je u koleraciji s promjenom temperature, te su provedena ispitivanja na temperaturama od 25°C, 35°C i 45°C. Svi eksperimenti provedeni su pri pH-vrijednosti od 7,5.

U **tablici 2** uočavamo da pri temperaturi 25°C u najduže ispitanom vremenskom intervalu (1440 minuta), adsorbirano je 30,2 $\mu\text{gAs(V) g}^{-1}$, dok je u jednakom vremenskom periodu, ali na 35°C, adsorbirano 33,8 $\mu\text{g As(V) g}^{-1}$. Pri najvišoj temperaturi od 45°C, količina vezanog ukupnog arsena postiže najvišu vrijednost koja iznosi 41,6 $\mu\text{gAs(V) g}^{-1}$.

5.3. Utjecaj pH-vrijednosti na učinka adsorpcije As(V) na aktivni ugljen pripremljen od ljuske lješnjaka

S obzirom da sve studije o procesima adsorpcije određenih tvari na adsorpcijske materijale naglašavaju važnost pH-vrijednosti medija u kojem se odvija proces adsorpcije, u ovom dijelu eksperimentalnog rada ispitan je utjecaj adsorpcije na učinak uklanjanja peterovalentnog arsena iz modelnih otopina. pH-vrijednosti podešavane su dodatkom 0,1 M HCl i 0,1 M NaOH, a utjecaj pH-vrijednosti određen je u korelaciji sa promjenama temperature (25°C, 35°C i 45°C).

Pregledom rezultata u **tablici 3** može se zaključiti da povećanje pH-vrijednosti uzrokuje pad količine vezanog arsena na aktivni ugljen. Najveći učinak uklanjanja arsena (61,6%) postignut je pri najnižoj pH-vrijednosti, odnosno pH=4 kod adsorpcije na 45°C. Tako se udjeli ukupnog arsena, ovisno o pH-vrijednosti, kreću između 1,3 i 51,6% na temperaturi 25°C, te između 4,8 i 59,6% na temperaturi 35°C i konačno između 7,8 i 61,6% na temperaturi 45°C.

Usporedbom vrijednosti parametara C_e vidljivo je da se najveće količine arsena vežu pri višim temperaturama i nižim pH-vrijednostima. Primjer, pri pH=4 gdje je najčešće adsorbirano najviše ukupnog arsena, uočavamo da se količina vezanog ukupnog arsena povećava sa 51,6 $\mu\text{g g}^{-1}$ pri 25 °C na 61,6 $\mu\text{g g}^{-1}$ pri 45°C.

Ispitujući adsorpciju arsena na granule kalcijeva alginata utvrđuje da se optimalna pH-vrijednost za adsorpciju nalazi u području između pH = 3 i 5, dok niže i više vrijednosti od navedenih, smanjuju količinu vezanog arsena (Tiwari, 2008).

5.4. Utjecaj mase adsorbensa na učinka adsorpcije As(V) na aktivni ugljen pripremljen od ljuske lješnjaka

Prema rezultatima iz **tablice 4** gdje se masa adsorbensa kreće od 0,1 g do 2,0 g, u temperaturnim rasponima 25°C, 35°C i 45°C, pri pH=7,5 i vremenu adsorpcije do 1440 minuta, uočavamo da porastom mase adsorbensa dolazi i do povećanja količine uklonjenog arsena. Također, vidljivo je da pri višim temperaturama i najduže ispitanom vremenu uklonjeno najviše arsena. Pri korištenju 2,0 g adsorbensa na 100 ml modelne otopine te pri 45°C i u vremenskom razdoblju 1440 min uklonjeno je 73,1 % arsena.

6. ZAKLJUČAK

U ovom diplomskom radu istražena je mogućnost uklanjanja aniona arsena(V) primjenom prirodnog aktivnog ugljena dobivenog spaljivanjem ljuske lješnjaka. Adsorpcijski materijal je karbonizirani potom oksidiran koncentriranom H_2SO_4 kiselinom zbog poboljšanja adsorpcijskih karakteristika. Ispitan je utjecaj početne koncentracije, vremena, mase i pH-vrijednosti na količinu uklonjenog arsena iz vode.

- Prema dobivenim rezultatima, početna koncentracija arsena imala je značajan učinak na učinkovitost adsorpcije arsena jer je povećavanjem početne koncentracije arsena došlo do smanjenja udjela uklonjenog arsena. Najveće količine arsena adsorbirane su pri najmanjoj početnoj koncentraciji arsena ($5 \mu\text{g L}^{-1}$) i najvišoj ispitivanoj temperaturi (45°C).
- Ispitivanjem utjecaja vremena adsorpcije zabilježeno je da su najveće količine arsena uklonjene pri najdužem ispitanom vremenskom intervalu od 1440 minuta, a najveće količine arsena adsorbirane su na pripravljeni adsorbens pri ispitivanoj temperaturi od 45°C .
- Utjecaj pH-vrijednosti na količinu adsorbiranog arsena ispitan je u rasponu od $\text{pH}=4$ – 9. Povećavanjem pH-vrijednosti dolazi do pada količine vezanog arsena na aktivni ugljen. Najveći učinak uklanjanja arsena (61,6%) postignut je pri najnižoj pH-vrijednosti, odnosno $\text{pH}=4$ kod adsorpcije na 45°C .
- Ispitivanjem utjecaja mase adsorbensa uočeno je da porast mase adsorbensa, pri višoj temperaturi i dužem vremenu rezultira uklanjanjem naviše količine ukupnog arsena. Tako je kod primjene 2,0 g adsorbensa na 100 ml modelne otopine arsena pri 45°C i 1440 min uklanja 73,1% arsena.

Aktivni ugljen pripravljen od ljuske lješnjaka ukazuje na mogućnost njegove primjene pri učinkovitom uklanjanju arsena, ali pri određenim uvjetima kao što su niža početna koncentracija arsena, veća količina adsorbensa te povećana temperatura. Niska cijena adsorbensa čini ovaj postupak ekonomski prihvatljiv te doprinosi minimiziranju otpada iz prehrambene industrije.

7. LITERATURA

1. Bansal R C, Goyal M: *Activated Carbon Adsorption*. Raton, 2005.
2. Chakradhar B, Shrivastava S: Colour removal of pulp and paper effluents. *Indian Journal of Chemical Technology*: 11, 617-618, 2004.
3. Cheremisinoff P, Ellerbusch F: *Carbon adsorption handbook*. Ann Arbor Science Publishers, Michigan, 1979.
4. Gulić I: *Kondicioniranje vode*. Hrvatski savez građevinskih inženjera, Zagreb, 2003.
5. Gupta V K, Carrott P J M, Carrott R: *Low-Cost Adsorbents-Growing Approach*. *Critical Reviews in Environmental Science and Technology*: 39, 783-843, 2009.
6. Habuda–Stanić M, Kuleš M: *Arsen u vodi za piće*. Prehrambeno tehnološki fakultet, Sveučilište J.J. Strossmayera u Osijeku, 2002.
7. Habuda-Stanić M: *Uklanjanje aniona arsena iz podzemne vode na funkcionaliziranim adsorbensima*. Doktorski rad, 2011.
8. Imran A, Mohd A, Tabret K: Low cost adsorbent for the removal of organic pollutants from wastewater. *Journal od Enviromental Menagment*: 113, 170-183, 2012.
9. Kazemipour M, Ansari M, Tajrobehkar S, Majdzadeh M, Reihani Kermani H: Removal of lead, cadmium, zinc, and copper from industrial wastewater by carbon developed from walnut, hazelnut, almond, pistachioshell, and apricotstone. *Journal of Hazardous Materials*: 150, 332-327, 2008.
10. Klapac T, Šarkanj B: *Opasnosti vezane uz hranu. Kemijske i fizikalne opasnosti*. Prehrambeno-tehnološki fakultet Osijek, Sveučilište J.J. Strossmayera u Osijeku, 2013.
11. Köksal AI, Okay Y: Effects of different pellicle removal applications on the fruit quality of some important hazelnut cultivars. *Acta Horticulturae*: 445, 327-335, 1996.
12. Labell FM: Hazelnut supply flavour and crunch, *Food Processing*: 53, 52-54, 1992.
13. Letterman R D: *Water Quality and Treatment, A Handbook of Community Water Supplies*, American Water Works Association, McGraw-Hill, Inc., 1999.

14. Lotfy H R, Misihairabgwi J, Mulela Mutwa M: The preparation of activated carbon from agroforestry waste for wastewater treatment. *African Journal of Pure and Applied Chemistry*: 6 (11), 149-156, 2012.
15. Mijatović I, Matošić M: *Tehnologija vode (interna skripta)*. Prehrambeno-biotehnološki fakultet Sveučilišta u Zagrebu, 2007.
16. Marsh H i Rodriguez-Reinoso F: *Activated Carbon*, Elsevier sciences, 2006.
17. Mohan D, Pittman C U Jr.: Arsenic removal from water/wastewater using adsorbents—A critical review. *Journal of Hazard Materials*: 142, 1–53, 2007.
18. Šoškić Miladin M: *Orah i lijeska*. Mosta Viridis, Bjelovar, 2006.
19. Tiwari A, Dewangan T, Bajpai A K: Removal of Toxic As (V) Ions by Adsorption on to Alginate and Carboxymethyl Cellulose Beads. *Journal of Chinese Chemical Society*: 55, 952-961, 2008.
20. Tušar B: *Ispuštanje i pročišćavanje otpadne vode*. Croatia knjiga, Zagreb, 2004.
21. Tušar B: *Pročišćavanje otpadnih voda*. Kigen d.o.o., Zagreb, 2009.
22. Villarroel M, Biolley E, Bravo S, Carrasco P, Rios P: Characterization of Chilean hazelnut sweet cookies. *Plant Food for Human Nutrition*: 43 (3), 279-285, 1993.
23. Weber W, Vanvliet B: Fundamental concepts for applications of activated carbon in water and wastewater treatment. *Activated carbon adsorption of organics from the aqueous phase*: 16, Ann Arbor Sciences, Michigan, 1980.
24. Matin A, Krička T, Jurišić V, Bilandžija N, Kuže I, Voća N, Landeka M: *Kvalitativne i energetske promjene ploda lješnjaka u procesu konvekcijskog sušenja*, *Krmiva* 55, 11-19, 2013. <http://www.agronomsko.hr/casopisi/krmiva/Arhiva/2013/01/11-19.pdf> [15.06.2015.]
25. Metrohm: *Determination of arsenic in water with the scTRACE Gold* _ http://www.metrohmsiam.com/teachingresearch/TRL_23/TRL23_1455581_AB-416_1_EN.pdf [07.08.2015.]
26. Application Bulletin 226/2e: *Determination of arsenic by ASV at the rotating gold electrode*. Metrohm, Zürich, 2003.