

Uklanjanje arsena iz vode adsorpcijom na modificiranu ljusku suncokreta

Čalošević, Anja

Master's thesis / Diplomski rad

2020

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

Permanent link / Trajna poveznica: <https://urn.nsk.hr/urn:nbn:hr:109:219403>

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

Download date / Datum preuzimanja: **2024-04-25**



Repository / Repozitorij:

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



SVEUČILIŠTE JOSIPA JURJA STROSSMAYERA U OSIJEKU
PREHRAMBENO-TEHNOLOŠKI FAKULTET OSIJEK

Anja Čalošević

**Uklanjanje arsena iz vode adsorpcijom na modificiranu ljusku
suncokreta**

DIPLOMSKI RAD

Osijek, rujan, 2020.

Sveučilište Josipa Jurja Strossmayera u Osijeku

Prehrambeno-tehnološki fakultet Osijek

Zavod za primjenjenu kemiju i ekologiju

Katedra za kemiju i ekologiju

Franje Kuhača 18, 31 000 Osijek, Hrvatska

Diplomski sveučilišni studij Prehrambeno inženjerstvo

Znanstveno područje: Biotehničke znanosti

Znanstveno polje: Prehrambena tehnologija

Nastavni predmet: Tehnologija vode i obrada otpadnih voda

Tema rada je prihvaćena na VIII. redovitoj sjednici Fakultetskog vijeća Prehrambeno-tehnološkog fakulteta Osijek u akademskoj godini 2019./2020. održanoj 25. lipnja 2020.

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

Pomoć pri izradi: mag. ing. Ana Tutić

**Uklanjanje arsena iz vode adsorpcijom na
modificiranu ljusku suncokreta**

Anja Čalošević, 0149212713

Sažetak:

Arsen je kemijski element široko rasprostranjen u okolišu. Zbog svoje rasprostranjenosti u vodenim sustavima predstavlja problem za ljudsko zdravlje jer je vrlo toksičan. Budući da je voda jedan od najdragocjenijih prirodnih resursa znanstvenici već dugi niz godina razvijaju metode za pročišćavanje vode. Učinkovitost pri uklanjanju arsena pokazale su taložne, membranske, adsorpcijske metode te ionska izmjena. Postoje mnogi adsorpcijski materijali koji su se pokazali učinkovitim u uklanjanju arsena iz vode, a zadatak ovog rada bio je ispitati učinkovitost nusproizvoda prehrambene industrije kao adsorpcijskog materijala, točnije, ljuske suncokreta. Učinkovitost uklanjanja arsena je ispitana adsorpcijom na ljusku suncokreta iz modelnih otopina arsena u ovisnosti o početnoj koncentraciji arsena u modelnoj otopini, vremenu adsorpcije, pH vrijednosti modelne otopine te masi adsorbensa.

Ključne riječi: arsen, adsorpcijski materijal, ljuska suncokreta

Rad sadrži: 41 stranice

8 slika

5 tablica

23 literaturne reference

Jezik izvornika: Hrvatski

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

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

Datum obrane:

Rad je u tiskanom i elektroničkom (pdf format) obliku pohranjen u Knjižnici Prehrambeno-tehnološkog fakulteta Osijek, Franje Kuhača 18, Osijek

BASIC DOCUMENTATION CARD

GRADUATE THESIS

University Josip Juraj Strossmayer in Osijek
Faculty of Food Technology Osijek
Department of Applied Chemistry and Ecology
Subdepartment of Chemistry and Ecology
Franje Kuhača 18, HR-31 000 Osijek, Croatia

Graduate program Food engineering

Scientific area: Biotechnical sciences

Scientific field: Food technology

Course title: Water technology and Treatment of Waste Water

Thesis subject was approved by the Faculty of Food Technology Osijek Council at its session no. VIII
held on June 25, 2020

Mentor: *Mirna Habuda-Stanić, PhD, prof.*

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

Arsenic removal from water by adsorption on modified sunflower husk

Anja Čalošević, 0149212713

Summary:

Arsenic is chemical element widespread in environment. Due to its prevalence in water systems it represents a significant problem for public health because of its high toxicity. Since water represents a very important natural resource, scientists develop methods for its purification for years. Methods that proved themselves to be efficient are sedimentary methods, membrane processes, adsorption and ion exchange. There are many materials which showed their efficiency in removal of arsenic from water, and task of this thesis was to determine efficiency of food industry byproducts, precisely, sunflower husk. Efficiency of arsenic removal was tested in adsorption on sunflower husk from model solutions of arsenic depending on initial concentration of arsenic in model solution, pH of model solution, time of adsorption and mass of adsorbents.

Key words: arsenic, adsorption material, sunflower husk

Thesis contains: 41 pages
8 pictures
5 tables
23 references

Original in: Croatian

Defense committee:

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

Defense date:

Printed and electronic (pdf format) version of thesis is deposited in Library of the Faculty of Food Technology
Osijek, Franje Kuhača 18, Osijek

Zahvaljujem svojoj mentorici izv. prof. dr. sc. Mirni Habuda-Stanić na stručnoj pomoći i posvećenom vremenu tijekom pisanja ovog rada. Također, zahvaljujem i mag. ing. Ani Tutić na tehničkoj pomoći i savjetima.

Od srca zahvaljujem svojim roditeljima, bratu, cijeloj obitelji i prijateljima koji su mi bili velika podrška tijekom studiranja.

SADRŽAJ

1. UVOD	1
2. TEORIJSKI DIO	3
2.1. ARSEN	4
2.1.1. Arsen u okolišu	4
2.1.2. Toksičnost arsena i utjecaj na ljudsko zdravlje	5
2.1.3. Štetnost arsena u okolišu	6
2.2. METODE UKLANJANJA ARSENA IZ VODE ZA PIĆE	7
2.2.1. Membranski procesi	7
2.2.2. Koagulacija i flokulacija	8
2.2.3. Adsorpcijske metode	9
2.2.4. Ionska izmjena	1
2.2.4.1. Struktura i vrste ionskih izmjenjivača	1
2.2.4.2. Mehanizam ionske izmjene	1
3. EKSPERIMENTALNI DIO	1
3.1. ZADATAK	14
3.2. MATERIJALI I METODE	15
3.2.1. Priprava standardnih i modelnih otopina arsena	15
3.2.2. Modifikacija uzorka lignoceluloznog materijala	16
3.2.3. Adsorpcija arsena iz modelnih otopina na modificirani adsorbens	17
3.2.4. Utjecaj početne masene koncentracije arsena na adsorpciju arsena	18
3.2.5. Utjecaj pH vrijednosti na adsorpciju arsena	18
3.2.6. Utjecaj vremena na adsorpciju arsena	18
3.2.7. Utjecaj mase adsorbensa na adsorpciju arsena	18
3.2.8. Ispitivanje adsorpcije arsena u koloni	18
3.2.9. Anodna <i>stripping</i> voltametrij	19
4. REZULTATI	2
4.1. ADSORPCIJA ARSENA NA MODIFICIRANU LJUSKU SUNCOKRETA	1
4.1.1. Utjecaj početne masene koncentracije arsena na adsorpciju arsena na modificiranu ljusku suncokreta	1
4.1.2. Utjecaj pH vrijednosti na adsorpciju arsena na modificiranu ljusku suncokreta	24
4.1.3. Utjecaj vremena adsorpcije na adsorpciju arsena na modificiranu ljusku suncokreta	24

4.1.4. Utjecaj mase adsorbensa na adsorpciju arsena na modificiranu ljusku suncokreta .	25
4.1.5. Ispitivanje adsorpcije arsena na modificiranu ljusku suncokreta u koloni	25
5.RASPRAVA	27
5.1. Utjecaj početne masene koncentracije arsena na adsorpciju arsena na modificiranu ljusku suncokreta.....	28
5.2. Utjecaj pH vrijednosti na adsorpciju arsena na modificiranu ljusku suncokreta	28
5.3. Utjecaj vremena adsorpcije na adsorpciju arsena na modificiranu ljusku suncokreta	29
5.4. Utjecaj mase adsorbensa na adsorpciju arsena na modificiranu ljusku suncokreta	29
5.5. Ispitivanje adsorpcije arsena na modificiranu ljusku suncokreta u koloni	1
6.ZAKLJUČCI	2
7.LITERATURA.....	33

1.UVOD

Voda, kao jedan od najdragocjenijih prirodnih resursa važno je strateško i gospodarsko pitanje u svijetu. Najznačajniji izvori vode za piće su podzemne vode, a njihov kemijski sastav ovisi o geološkom sastavu vodonosnika. Mnogi vodonosnici u svijetu, uslijed visokih udjela pojedinih kemijskih elemenata, predstavljaju javnozdravstveni problem (Habuda Stanić, 2011). Jednu od opasnosti predstavlja arsen, koji je široko rasprostranjen u okolišu.

Arsen je teški metal široko rasprostranjen u Zemljinoj kori, najčešće u obliku minerala. Čisti arsen se vrlo rijetko nalazi u prirodi, ali može se pronaći u malim količinama kao mikrokristalična masa. Izvori arsena u okolišu mogu biti prirodnog i antropogenog podrijetla, pri čemu su antropogeni izvori daleko značajniji. Neki od najznačajnijih antropogenih izvora arsena u okolišu su proizvodi na bazi arsena u farmaceutskoj industriji i industriji stakla, proizvodnji legura, pigmenti na bazi arsena, otrovi za nametnike te pojedine agrokemikalije na bazi arsena. Arsen se u tlu nalazi u relativno stabilnom stanju, tvoreći netopljive komplekse s oksidima željeza, aluminijskim i mangana, ali u reduktivnim uvjetima dolazi do njegovog izlučivanja u površinske i podzemne vode. Također, arsen ispušten u atmosferu kao posljedica mikrobiološke aktivnosti oksidira u nehlapljive oblike koji završavaju u tlu i površinskim vodama. U vodenim sustavima, arsen se najčešće nalazi u 2 oksidacijska stanja As(V) i As(III) (Oreščanin, 2013).

Povišene koncentracije arsena u vodenim sustavima predstavljaju veliki problem u mnogim zemljama svijeta, primjerice, Argentini, Bangladešu, Čileu, Indiji, Meksiku i SAD-u. Povišene do visoke koncentracije arsena karakteristične su i za podzemne vode Panonskog bazena, koji pokriva dijelove Mađarske, Rumunjske, Hrvatske, Srbije i Slovačke. Iako se arsen javlja u više oksidacijskih stanja te u organskom i anorganskom obliku, njegov toksični učinak se javlja kao posljedica izlaganju anorganskom obliku, pri čemu su arseniti toksičniji u odnosu na arsenate (Oreščanin, 2013).

Učinkovitost pri uklanjanju arsena iz vode pokazale su taložne, membranske, adsorpcijske metode te metode ionske izmjene. Cilj ovog rada bio je ispitati učinkovitost prirodnog adsorpcijskog materijala, nusproizvoda prehrambene industrije, pri vezanju aniona arsena iz modelnih otopina. Ispitana je učinkovitost modificirane ljuške suncokreta kao adsorpcijskog materijala, ovisno o početnoj koncentraciji arsena u modelnoj otopini, pH otopine, vremenu adsorpcije i masi adsorbensa

2.TEORIJSKI DIO

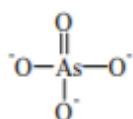
2.1. ARSEN

2.1.1. Arsen u okolišu

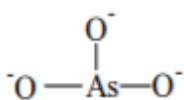
Arsen je kemijski element koji je rasprostranjen u atmosferi, tlu, stijinama, vodi i živim organizmima u obliku različitih organskih i anorganskih spojeva (Habuda-Stanić, 2011).

U zemljinoj kori, arsen se po zastupljenosti nalazi na 20. mjestu, a njegova koncentracija se kreće od 0,1 do nekoliko stotina mg/kg. Danas, arsen ulazi u okoliš putem prirodnih i antropogenih izvora, s tim da prevladavaju antropogeni izvori. Međutim, rasprostranjenost arsena u tlu, zraku, vodi i živim organizmima postoji prije čovjekovih aktivnosti. Antropogeni izvori arsena uključuju industrijske emisije, primjerice iz neželjeznih rudnika i industrije koja koristi metale, a i proizvodnju energije iz fosilnih goriva (Sedak i sur., 2018).

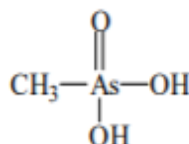
U prirodi, arsen se nalazi u četiri oksidacijska stanja, arsin (-3), arsen (0), arsenit (+3) i arsenat (+5), a najčešće se nalazi u obliku anorganskih i organskih spojeva (Habuda-Stanić, 2011).



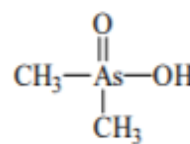
Arsenati



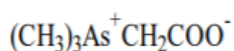
Arseniti



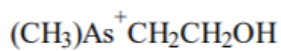
Monometilarsenatna
kiselina (MMA)



Dimetilarsenatna
kiselina (DMA)



Arsenobetain



Arsenokolin

Slika 1 Strukturni prikazi najčešćih organskih i anorganskih spojeva arsena u prirodi (WHO, 2001).

Zbog svoje toksičnosti i distribucije u okolišu, arsen predstavlja prijetnju ljudskom zdravlju i zbog toga je danas jedna od glavnih tema globalnog istraživanja u cilju zaštite okoliša (Kisić i sur., 2017).

2.1.2. Toksičnost arsena i utjecaj na ljudsko zdravlje

Arsen je jedan od najtoksičnijih kemijskih elemenata, a njegova pojava i prisutnost u okolišu može uzrokovati niz štetnih posljedica. Toksičnost arsena najviše ovisi o obliku u kojem se nalazi. Anorganske vrste arsena su izrazito toksične, dok su organski spojevi arsena znatno manje toksični ili netoksični (Sodhi i sur, 2019).

Izrazito toksičan je As(III) koji je topljiv u vodi i teško izolira. Postoji nekoliko načina na koje se arsen može unijeti u tijelo; udisanjem i apsorpcijom kroz kožu odakle se širi na unutrašnje organe (bubrezi, jetra, pluća...). Prilikom trovanja arsenom, ljudski organizam prolazi kroz nekoliko faza. Prva faza je izražena povećanom koncentracijom arsena u krvi, kosi, noktima i urinu, a druga faza promjenama na koži u obliku lezija.

Anorganski arsen u ljudskom organizmu može imati kronični ili akutni učinak, ovisno o unesenoj količini. Kronični učinak podrazumijeva negativne posljedice na ljudsko zdravlje koje su nastale unosom manjih količina arsena kroz duže vremensko razdoblje, a akutni učinak podrazumijeva unos većih količina arsena, pri čemu velike doze mogu imati i fatalan ishod. Visoka toksičnost trovalentnog arsena, As(III), objašnjena je njegovim visokim afinitetom prema sulfanilnim skupinama biomolekula, primjerice, tripeptid glutation, masne kiseline i enzimi, pri čemu dolazi do disfunkcije i inhibicije navedenih biomolekula. Peterovalentni arsen, As(V), ne veže se izravno na sulfanilne skupine te je time umanjen njegov negativan učinak na ljudski organizam (Habuda-Stanić, 2011).

Najčešće posljedice toksičnosti anorganskog arsena uključuju promjene na koži (hiperkeratoze, pa i rak kože), neurotoksičnost i karcinogenost, a postoje i sumnje da anorganski arsen djeluje kao razvojni i reproduktivni toksin. Metabolizmom anorganskog arsena dolazi do detoksifikacije i bržeg izlučivanja, ali postoje dokazi da su neki metaboliti čak toksičniji od početnih spojeva. Istraživanja su pokazala da su fetusi i dojenčad slabo zaštićeni zbog propusnosti posteljice za arsen te nedovoljno razvijenog sustava za izlučivanje i detoksifikaciju. Visoke doze arsena u tim fazama razvoja mogu dovesti do razvoja raka u kasnijoj dobi. Žene bolje metaboliziraju spojeve arsena od muškaraca. Posebno osjetljive bi mogle biti pothranjene populacije iz siromašnijih krajeva svijeta, uslijed nedostataka čimbenika koji posreduju detoksikaciji As u tijelu.

Procijenjeni unos anorganskog As u zemljama EU se nalazi unutar raspona doza za koje se pretpostavlja da kroničnim unosom zanemarivo povećavaju rizik raka te kožnih lezija. Skupine najizloženije negativnim učincima arsena su one s povišenim unosom kontaminirane vode ili nekih namirnica koja dolaze u dodir s kontaminiranom vodom, primjerice namirnice biljnog podrijetla (žitarice, naročito riža, te klice i mekinje) uzgojene na kontaminiranom tlu, neke vrste morskih trava te riba i školjkaši (Klapec i sur, 2020).

2.1.3. Štetnost arsena u okolišu

Arsen je jedan od najstarijih poznatih otrova. Njegova primjena i štetnost je kroz povijest varirala, od ubojstava, šminke, boje do pesticida. Osim što izloženost arsenu ima mnoge posljedice na ljudsko zdravlje, također je i okolišni kontaminant. Arsen kao okolišni kontaminant zagađuje površinsku i podzemnu vodu, a preporučeno ograničenje u vodi za piće je u koncentraciji arsena do $10 \mu\text{g L}^{-1}$ (Garlaschelli i sur, 2013).

Najveća prijetnja zdravlju ljudi je arsen porijeklom iz podzemne vode, preko podzemne vode zagađena je voda za piće, usjevi navodnjavani zagađenom vodom i hrana pripremljena u zagađenoj vodi. Namirnice koje u sebi mogu sadržavati arsen su ribe, školjkaši, meso, mliječni proizvodi, ali u puno manjim količinama nego namirnice koje se mogu kontaminirati preko podzemne vode. Arsen se koristi i u industriji kao agens za legiranje, proizvodnju stakla, pigmenata, tkanina, u farmaceutskoj industriji te za proizvodnju pesticida i kao aditivi u krmivu.

Anorganski arsen je potvrđeni karcinogen i najvažniji je kemijski kontaminant u vodi za piće. Kontaminacija vode arsenom je raširena u cijelom svijetu, a u nekim područjima svijeta, zagađenje vode arsenom je značajno. Istraživanja pokazuju da najmanje 140 milijuna ljudi u 50 zemalja konzumira vodu sa značajno povišenim koncentracijama arsena od propisanih graničnih vrijednosti. Simptomi i znakovi dugotrajne izloženosti arsenu se razlikuju između pojedinaca, većih grupa ljudi i geografskog područja. Prema tome, ne postoji jedinstvena definicija bolesti uzrokovane arsenom, čime se otežava procjena ozbiljnosti narušenog zdravlja, a i procjena magnitude problema u cijelom svijetu (WHO, 2018).

2.2. METODE UKLANJANJA ARSENA IZ VODE ZA PIĆE

Postoje mnogi tehnološki postupci kojima je cilj dobivanje vode za piće koja je zadovoljavajućih fizikalno-kemijskih i mikrobioloških svojstava. Odabir metode ovisi o više čimbenika, karakteristikama sirove vode, socio-ekonomskim prilikama države te izdašnosti izvora vode. Konačni proizvod, voda za piće mora udovoljavati kriterijima nacionalnog standarda o vodi za piće. Postoji nekoliko čimbenika važnih za odabir optimalne tehnologije za uklanjanje arsena, a to su: jednostavnost, sigurnost i učinkovitost metode, ekonomska prihvatljivost te što manja naknadna štetnost (Habuda-Stanić, 2011).

Najčešći postupci uklanjanja arsena iz vode za piće su: membranski procesi, koagulacija i flokulacija, adsorpcijske metode te ionska izmjena.

2.2.1. Membranski procesi

Osnova membranskih procesa je korištenje polupropusnih membrana u cilju odvajanja otopine na permeat, odnosno dio koji je prošao kroz membranu i koncentrat, dio vode s otopljenim koncentriranim tvarima. Razlozi zašto je ovo vrlo značajna tehnologija obrade vode su kvaliteta obrađene vode, ne upotrebljavaju se kemikalije, sve niža cijena, ekološki trendovi, povećana potražnja vode u svijetu i dr. (Habuda-Stanić, 2020).

Podjela membranskih procesa s obzirom na veličinu pora i primijenjeni tlak na membrani je:

- Reverzna osmoza (RO)
- Nanofiltracija (NF)
- Ultrafiltracija (UF)
- Mikrofiltracija (MF)

Reverzna osmoza je proces kojim se uklanjaju ioni i tvari organskog porijekla. Primjenjuje se u desalinaciji morske i bočate vode, za proizvodnju procesne vode i procese u kojima je potrebnu ukloniti otopljene tvari (Web izvor 3). RO se u industriji izvodi posebnim vrstama polupropusnih membrana izrađenima od celuloznog acetata ili poliamida. Membrane se ugrađuju u cijevi otporne na pritiske, module. Postupak reverzne osmoze se odvija tako da

se voda pod visokim tlakom usmjeri na modul, gdje se odvaja čista voda (permeat) od onečišćene (koncentrata)(Web izvor 2).

Nanofiltracija se uz reverznu osmozu ubraja u visokotlačne postupke pročišćavanja. Razlika nanofiltracije i reverzne osmoze je u tome što NF zahtijeva manji pogonski tlak, a time i manju potrošnju energije. Postrojenje za NF se sastoji od većeg broja modula različite membranske konfiguracije unutar svakog modula. Nanofiltracijom se dobiva voda koja udovoljava svim najstrožim zahtjevima kakvoće, a budući da se tim postupkom postiže visoki učinak uklanjanja organskih i anorganskih tvari, mala je potreba za dodatnom dezinfekcijom vode nakon NF (Zekić i sur, 2018).

Ultrafiltracija se može definirati prema veličini pora kao proces između nanofiltracije i mikrofiltracije. Veličina pora UF membrana je između 0,05 μm i nekoliko nm. Membrane za UF i MF su porozne, ali ultrafiltracijske membrane imaju puno gušću strukturu, manje pore i manju poroznost što rezultira višim hidrodinamičkim otporom (Singh, 2015). Ovaj proces najčešće se koristi u industriji i istraživanjima o pročišćavanju i koncentriranju otopina makromolekula, najviše proteinskih otopina. Procesom UF uklanjanju se makromolekule, koloidne čestice, endotoksini, bakterije, virusi i dr. (Youcai, 2019).

Mikrofiltracija, najviše podsjeća na grubu filtraciju zbog svojih pora veličine 0,05 do 1 μm . Koristi se za industrijske i laboratorijske filtracije u kojima treba odvojiti čestice koje su veće od 0,1 μm od otapala. U industriji se upotrebljava za filtraciju i bistrenje različitih vrsta pića. Također se upotrebljava u biotehnologiji za odvajanje mikrobnih stanica. MF se upotrebljava i u industriji za proizvodnju ultra čiste vode za elektroničku industriju pri čemu se kombinira s RO i ionskom izmjenom. MF membrane su znatno jeftinije od ostalih membrana koje se upotrebljavaju u membranskim procesima (Mijatović i Matošić, 2008).

2.2.2. Koagulacija i flokulacija

U vodi postoji više vrsta disperzija. Kod površinskih voda, česte su koloidne disperzije, a neki primjeri koloidno dispergiranih čestica su gline, alumosilikati, humusne tvari, ulja, masti, mikroorganizmi.

Obrada vode koagulacijom s flokulacijom ima za cilj smanjenje prirodnih organskih tvari u vodi za piće. Uklanjanjem prirodnih organskih tvari uklanjaju se reaktanti u procesu nastanka trihalometana, kancerogenih spojeva koji nastaju u kloriranoj vodi te je nezaobilazna metoda pripreme vode i kod primjene suvremenih membranskih tehnologija s ciljem veće kakvoće vode i očuvanja membranskih filtara. Koagulacija s flokulacijom je u praksi često bazični postupak uobičajenih tehnologija obrade vode za piće (Habuda-Stanić, 2020).

Procesi koagulacije i flokulacije se odvijaju dodatkom sredstava za koagulaciju, koagulanata, koji neutraliziraju koloidno dispergirane čestice pri čemu nastaju veći aglomerati, flokule, koje se zatim iz vode mogu izdvojiti procesima sedimentacije, flotacije ili filtracije. Koloidi u vodi imaju negativan naboj prema vodenom mediju koji ih okružuje te koloidnu disperziju treba najprije destabilizirati. Da bi se postigla destabilizacija suspenzije, najprije treba neutralizirati naboje na površini čestice. Proces koagulacije se postiže dodatkom viševalentnih kationa koji se vežu na koloidne čestice. Proces koagulacije treba izvesti brzo i uz snažno miješanje kako bi se dodani kationi ravnomjerno raspršili u suspenziji. Flokulacija podrazumijeva povezivanje neutraliziranih koloidnih čestica u veće nakupine koje se nazivaju flokule. Flokulacija se odvija uz dodatak sredstava za flokulaciju koja poboljšavaju nastanak taloga. Sredstva koja se najčešće upotrebljavaju za koagulaciju su anorganske soli aluminijske i željezne, dok se sintetski polielektroliti najčešće koriste za učinkovitu flokulaciju (Mijatović i Matošić, 2008).

2.2.3. Adsorpcijske metode

Adsorpcija podrazumijeva interakciju čvrste tvari (adsorbensa) i molekula plina ili otopljenih tvari iz otopine (adsorbanta) pri čemu se adsorbant veže na površinu adsorbensa. Učinkovitost procesa ovisi o aktivnoj specifičnoj površini adsorbensa (Habuda-Stanić, 2011).

Čvrste površine karakteriziraju aktivna, energijom bogata područja, koja mogu reagirati s topljivim tvarima u okolnoj vodenoj fazi zbog svojih specifičnih elektronskih i prostornih svojstava. Uobičajeno, aktivna područja imaju drukčije energije, drugim riječima, površina je energetski heterogena. Mijenjajući svojstva tekuće faze (koncentracije, pH, temperature...) adsorbirane čestice mogu biti otpuštene s površine i ponovno vraćene u tekuću fazu

procesom koji se naziva desorpcija. Budući da je adsorpcija površinski proces, područje površine je glavni parametar učinkovitosti adsorbensa. Industrijski adsorbensi su obično vrlo porozni materijali s površinom veličine između 10^2 i 10^3 m²/g (Worch, 2012).

Otkako se adsorpcija koristi kao jedan od tretmana otpadne vode, od 40-ih godina 20. stoljeća, aktivni ugljen uvijek je bio prvi izbor u tretmanu i obradi otpadne vode u pitku vodu zbog svog dobrog adsorpcijskog kapaciteta. Unatoč svojim dobrim svojstvima, ne može se koristiti za obradu vode u velikim količinama zbog velike cijene njegove proizvodnje i regeneracije. Ovi nedostaci su potaknuli znanstvenike da razvijaju jeftinije adsorbense. Mnogi polazni materijali koji se razvijaju za ovu svrhu su industrijski i poljoprivredni nusproizvodi. Upotreba nusproizvoda kao adsorbensa također doprinosi i razvoju zbrinjavanja otpada, regeneracije i recikliranja. Također, stočna hrana je predložena i korištena u proizvodnji aktivnog ugljena, a neki anorganski prekursori su pretvoreni u jeftinije adsorbense (Ali i sur., 2006).

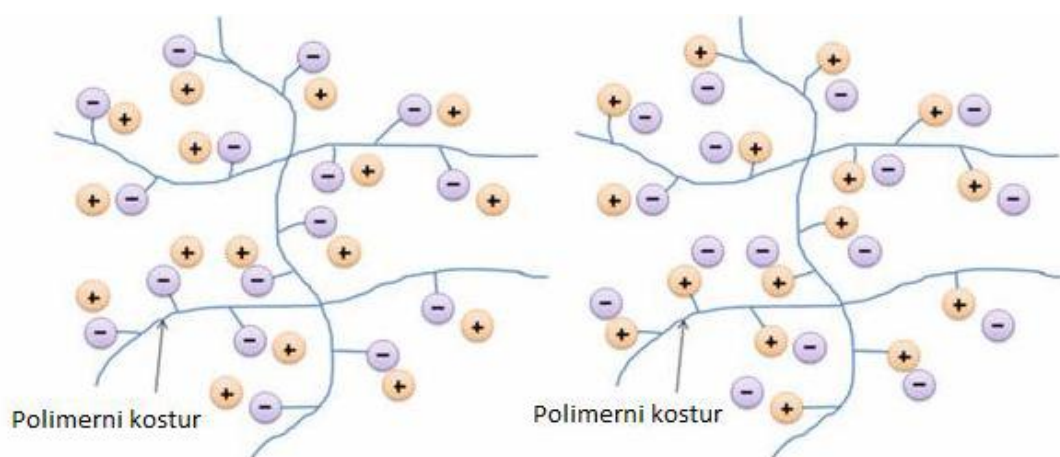
2.2.4. Ionska izmjena

Ionska izmjena podrazumijeva fizikalno-kemijski proces koji je učinkovit za koncentriranje i uklanjanje molekula male molekularne mase i iona. Princip ionske izmjene je vezanje iona na kruti ionski izmjenjivač koji otpušta stehiometrijski ekvivalentnu količinu iona istovrsnog naboja (Nujić, 2017).

2.2.4.1. Struktura i vrste ionskih izmjenjivača

Ionski izmjenjivač je građen kao trodimenzionalni kostur na koji su nepokretno vezani pozitivni ili negativni električni naboji. Budući da kostur tvori polupropusni sustav, u njega difundiraju ioni iz otopine koja okružuje izmjenjivač. Nepokretne ionske grupe koje su vezane na izmjenjivač kompenzirane su pokretnim ionima suprotnog električnog naboja što izmjenjivač čini električki neutralnim. Otopina iona koja okružuje izmjenjivač sadrži ione drukčije od pokretnih iona u zrnu izmjenjivača i kada ionski izmjenjivač dođe u dodir s otopinom, ioni iz otopine će ući u zrno ionskog izmjenjivača, a pokretni ioni iz zrna će izlaziti u otopinu do uspostave ravnotežnog stanja. Izmjena iona između izmjenjivača i otopine

elektrolita koja ga okružuje može se dogoditi samo između iona istih naboja, odnosno kationi se izmjenjuju kationima, a anioni anionima. Podjela izmjenjivača ovisi o tome izmjenjuju li se kationi ili anioni, prema tome, izmjenjivače dijelimo na kationske i anionske (Mijatović i Matošić, 2008). Strukture kationskog i anionskog izmjenjivača prikazane su na **Slici 2**.



Slika 2 Shematski prikaz strukture kationskog izmjenjivača s lijeve strane i anionskog izmjenjivača s desne strane (Nujić, 2017)

Postoje mnogi prirodni i sintetski materijali koji se koriste kao ionski izmjenjivači. Mnoge mineralne tvari, kao što su gline (bentonit, kaolinit...), vermikulit i zeoliti pogodni su za ionsku izmjenu. Prirodni zeoliti su prvi materijali korišteni u procesima ionske izmjene. Sintetski ionski izmjenjivači se proizvode na način da se tvore kemijske komponente željenih fizikalnih i kemijskih svojstava. Mogu biti anorganskog (mineralnog) ili organskog podrijetla (International Atomic Energy Agency, 2002).

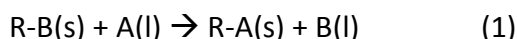
Ciljevi primjene ionskih izmjenjivača su:

- dekarbonizacija vode,
- mekšanje vode uz prethodnu dekarbonizaciju,
- mekšanje vode (uklanjanje Ca i Mg soli iz vode),
- potpuna demineralizacija vode (Habuda-Stanić, 2020).

2.2.4.2. Mehanizam ionske izmjene

Ionska izmjena podrazumijeva proces izmjene iona između otopine i ionskog izmjenjivača koji otpušta stehiometrijski ekvivalentnu količinu iona istovrsnog naboja. U doticaju s otopinom ioni iz otopine ulaze u izmjenjivač do uspostave ravnoteže, tzv. Donnanove ravnoteže. Izmjena nastaje između iona istih naboja i proces je reverzibilan (Habuda-Stanić, 2020).

Jednadžba ionske izmjene (1):



gdje je R-netopljiva struktura ionskog izmjenjivača,

A-ioni u otopini,

B-ioni vezani na ionski izmjenjivač,

s i l- kruto i tekuće stanje.

Ionska izmjena je heterogeni proces, postiže se prijenosom iona u i iz međufazne veze, odnosno difuzijom iona unutar materijala te otpuštanjem protuiona u okolnu otopinu. Okolna otopina i materijal izmjenjivača smatraju se glavnim fazama, a osim ove dvije glavne faze postoji i tanki film otopine na površini izmjenjivača koji se razmatra zasebno, budući da se svojstva filma razlikuju od svojstava otopine koja okružuje izmjenjivač. Stvaranje filma nemoguće je izbjeći, snažnim miješanjem može se smanjiti debljina filma. Postoji nekoliko pojmova koje je razlikujemo u mehanizmu ionske izmjene. Protuion, koji označava sastavni dio izmjenjivača ili se nalazi u otopini elektrolita te koioni koji dolaze uz protuione i imaju isti predznak kao funkcionalne skupine (Nujić, 2017).

3. EKSPERIMENTALNI DIO

3.1. ZADATAK

Cilj ovog diplomskog rada bio je ispitati učinkovitost uklanjanja aniona anorganskog arsena primjenom ljuske suncokreta, nusproizvoda prehrambene industrije. Prije ispitivanja, ljuske suncokreta modificirane su kemijskim postupkom. Učinkovitost uklanjanja arsena iz vode primjenom navedenog adsorpcijskog materijala ispitana je u ovisnosti o sljedećim čimbenicima:

- početnoj masenoj koncentraciji arsena
- pH vrijednosti modelnih otopina arsena
- vremenu adsorpcije
- masi adsorbensa

Adsorpcijska svojstva modificirane ljuske suncokreta pri uklanjanju arsena iz vode ispitana su i protokom otopine kroz kolonu.

3.2. MATERIJALI I METODE

3.2.1. Priprava standardnih i modelnih otopina arsena

Standardna otopina peterovalentnog arsena pripravljena je otapanjem 0,416 g natrijeva arsenata heptahidrata (CARLO ERBA Reagents, Italija) u 1 L demineralizirane vode visoke čistoće (milliQ). Uređaj za dobivanje ultračiste vode prikazan je na **Slici 3** (Habuda Stanić, 2011).



Slika 3 Millipore uređaj za pripremu demineralizirane vode visoke čistoće (milliQ)

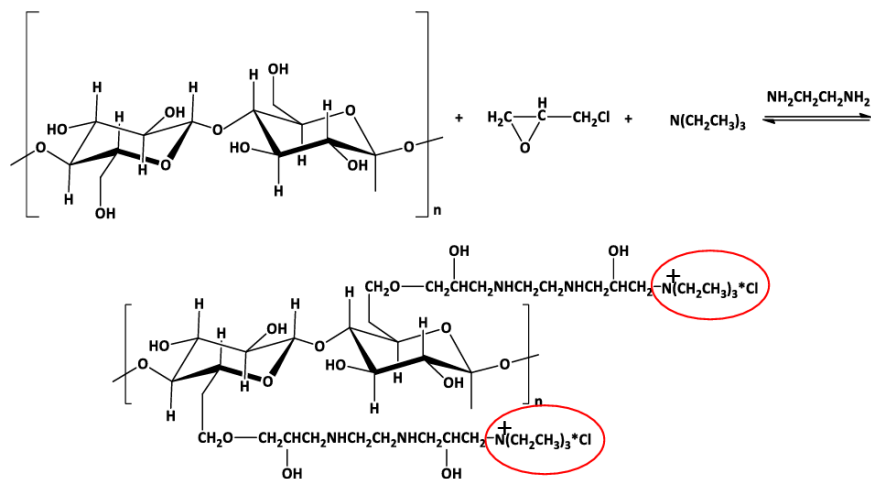
Modelne otopine arsena masenih koncentracija 10, 30, 50, 100, 200, 300, 500 i 1000 µg/L pripravljene su razrjeđivanjem standardne otopine te je prije određivanja adsorpcijskih parametara podešena pH vrijednost na 7,5. pH vrijednost podešena je pomoću otopina HCl, HNO₃ i NaOH (Kefo, Hrvatska) na uređaju Seven Easy (Mettler Toledo, Švicarska).



Slika 4 Seven easy pH-metar, Mettler Toledo (Habuda-Stanić, 2011)

3.2.2. Modifikacija uzorka lignoceluloznog materijala

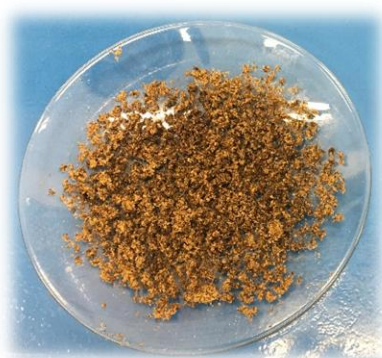
Odabrana je frakcija samljevene ljuske suncokreta promjera čestica 315 µm. Navedeni materijal je izabran jer je bogat ligninom, celulozom i hemicelulozom, a poznato je da se anionski izmjenjivači proizvode iz celuloznih materijala (Nujić, 2017). **Slika 5** prikazuje strukturne formule modificirane lignoceluloze.



Slika 5 Shematski prikaz modificirane lignoceluloze (Nujić, 2017)

Kemijska modifikacija ljuske suncokreta provedena je na sljedeći način:

Najprije je u troglu tikvicu spojenu na Liebigovo hladilo odvagano 2 g ljuske suncokreta. Zatim je u tikvicu dodano 16 mL *N,N*-dimetilformamida i 13 mL epiklorhidrina, a tikvica je potom uronjena u vodenu kupelj na magnetskoj mješalici i temperirana na 70°C. Sadržaj u tikvici je potom neprestano miješan 45 min. Nakon toga, dodano je 2,5 mL etilendiamina te se nastavilo miješati još 45 min. Na kraju je dodano još 13 mL trietilamina uz nastavak miješanja još 120 minuta na 70°C. Konačni proizvod, modificirana ljuska suncokreta isprana je s 1 L demineralizirane vode i sušena 24h na 105°C (Nujić, 2017). Modificirana ljuska suncokreta prikazana je na **Slici 6**.



Slika 6 Modificirana ljuska suncokreta

3.2.3. Adsorpcija arsena iz modelnih otopina na modificirani adsorbens

Učinkovitost uklanjanja arsena na navedenom modificiranom adsorbensu ispitana je na način da se u Erlenmeyerove tikvice od 100 mL dodalo 100 mL modelne otopine određene masene koncentracije te različite mase adsorbensa. Zatim se daljnji postupak provodio u termostatskoj tresilici na temperaturi od 25°C sa 120 protresanja u minuti u različitom vremenu. Nakon adsorpcije, uzorci su profiltrirani na grubom filter papiru veličine pora 0,45 μm te je određivana koncentracija ukupnog arsena anodnom stripping voltametrijom. Svi eksperimenti provedeni su u dvije paralele.

3.2.4. Utjecaj početne masene koncentracije arsena na adsorpciju arsena

Početne masene koncentracije arsena iznosile su 10, 30, 50, 100, 200, 300, 500 i 1000 $\mu\text{g L}^{-1}$, pri ovim koncentracijama, provedena je adsorpcija arsena na adsorbens. Masa adsorbensa u ovom slučaju iznosila je 0,25 g, a učinak početnih masenih koncentracija arsenata ispitan je pri temperaturi od 25 °C tijekom 120 minuta uz 120 protresanja u minuti.

3.2.5. Utjecaj pH vrijednosti na adsorpciju arsena

Različite pH vrijednosti pri kojima je ispitan njihov utjecaj na adsorpciju arsena na adsorbens iznosile su 4,5; 5,5; 6,5; 7,5; 8,5 i 9,5. Masa adsorbensa iznosila je 0,25 g uz početnu masenu koncentraciju arsena od 100 $\mu\text{g L}^{-1}$, a ispitivanje je provedeno na temperaturi od 25 °C tijekom 120 minuta uz 120 protresanja u minuti.

3.2.6. Utjecaj vremena na adsorpciju arsena

Različiti vremenski intervali pri kojima se provodilo ispitivanje adsorpcije arsena iznosili su: 15, 30, 60, 120, 240, 360 i 1440 min. Masa adsorbensa iznosila je 0,25 g, početna masena koncentracija arsena iznosila je 100 $\mu\text{g L}^{-1}$, uz temperaturu od 25 °C.

3.2.7. Utjecaj mase adsorbensa na adsorpciju arsena

Mase adsorbensa pri kojima se provodilo ispitivanje iznosile su 0,05, 0,10, 0,25, 0,50 i 0,75 g.

Početna masena koncentracija arsena iznosila je 100 $\mu\text{g L}^{-1}$, a ispitivanje je provedeno na temperaturi od 25 °C tijekom 120 minuta uz 120 protresanja u minuti.

3.2.8. Ispitivanje adsorpcije arsena u koloni

Kako bi se bolje razumjela učinkovitost adsorpcije arsena na modificiranu ljusku suncokreta iz modelnih otopina, provedeno je i ispitivanje u koloni, kontinuiranim postupkom pomoću peristaltičke pumpe. Korištena je staklena kolona unutarnjeg promjera 13 mm, duljine 20 cm.

Masa adsorbensa iznosila je 1g, početna masena koncentracija arsena iznosila je 10 µg/L, a protok je namješten na 10 mL/min. Ukupan volumen svih frakcija iznosio je 2L. Iz kolone je uzeto 8 frakcija nakon svakih 250 mL.



Slika 7 Sustav za ispitivanje adsorpcije arsena u koloni

Kapacitet zasićenja kolone, q_s , računat je prema jednadžbi:

$$q_s = \frac{\gamma_0 V_0 - \gamma_n V_n}{m}$$

Gdje je:

γ_0 - početna koncentracija arsena u uzorku (µg/L)

γ_n – koncentracija arsena nakon adsorpcije (µg/L)

V_0 – ukupni volumen (L)

V_n – volumen frakcije (L)

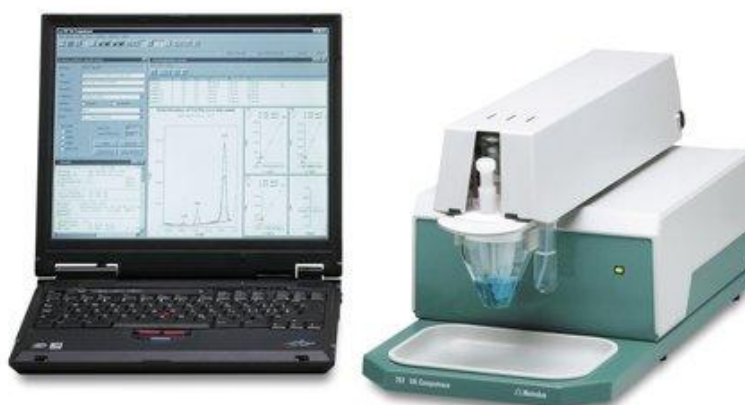
m – masa adsorbensa (m)

3.2.9. Anodna *stripping* voltametrija

Stripping voltametrija podrazumijeva adsorpcijsko ili elektrolitičko pretkoncentriranje analita na površinu elektrode nakon čega slijedi voltametrijsko mjerenje. Iz otopine koja se miješa analit se istaloži na elektrodi pri određenom potencijalu. Nakon što prođe određeno vrijeme,

miješanje se zaustavi te se voltametrijski određuje istaloženi analit. Promjenom potencijala, analit se otapa s elektrode (eng. *stripping*). Ovisno o promjeni potencijala, istaloženi analit ili oksidira, pri čemu se radi o anodnoj *stripping* voltametriji, ili reducira, gdje se onda radi o katodnoj *stripping* voltametriji, natrag u otopinu. Struja koja je snimljena tijekom ovog koraka proporcionalna je koncentraciji analita na elektrodi. Koncentracija analita je veća na površini elektrode nego u otopini stoga je moguće odrediti vrlo male koncentracije (Nigović i Behetić, 2007).

U ovom radu voltametrija je provedena na uređaju Computrace 757 VA (Metrohm, Švicarska) prikazanom na **Slici 8**.



Slika 8 Uređaj Computrace 757 VA (<https://www.metrohm.com/en/products/27570120>)

Anodna *stripping* voltametrija u određivanju arsena se može primjeniti jedino ako se koristi zlatna ili pozlaćena grafitna elektroda (Yilmaz i sur., 2009).

Princip određivanja koncentracije ukupnog arsena, As(III) i As(V) korištenom metodom temelji se na činjenici da elektrokemijski neaktivan As(V) tijekom određivanja reducira u As(III). Zajedno s već prisutnim As(III) u otopini dalje se reducira u As(0) i taloži na zlatnu elektrodu. Tijekom otapanja s elektrode istaloženi As(0) se reoksidira u As(III) i daje analitički signal (Application Bulletin).

Uzorak za voltametrijsku analizu je pripremljen razrjeđenjem pri čemu je 1 ml početnog uzorka dodano 9 ml vode visoke čistoće (milliQ) te 2 ml elektrolita. Uzorak je stavljen u uređaj i tijekom određivanja dodano je 2 puta po 0,1 ml standardne otopine arsena koncentracije 1 mg/L (Acros Organics, SAD).

Adsorpcijski kapacitet, q_e , računat je prema jednadžbi:

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

Gdje je:

γ_0 – početna koncentracija arsena u uzorku ($\mu\text{g/L}$)

V –volumen uzorka (L)

γ_e – koncentracija arsena nakon adsorpcije ($\mu\text{g/L}$)

m_{ad} – masa adsorbensa (g)

Učinkovitost adsorpcije, R , računata je prema jednadžbi:

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

Gdje je:

γ_0 - početna koncentracija arsena u uzorku ($\mu\text{g/L}$)

γ_e – koncentracija arsena nakon adsorpcije ($\mu\text{g/L}$)

4. REZULTATI

4.1. ADSORPCIJA ARSENA NA MODIFICIRANU LJUSKU SUNCOKRETA

Adsorpcija arsena iz modelnih otopina ispitana je postupkom koji je opisan u prethodnom poglavlju, a rezultati su prikazani u **Tablicama (1-5)**.

4.1.1. Utjecaj početne masene koncentracije arsena na adsorpciju arsena na modificiranu ljusku suncokreta

Tablica 1 Adsorpcija arsena iz modelnih otopina na modificiranu ljusku suncokreta ovisno o početnoj masenoj koncentraciji arsena ($m_{ad}=0,25g$, $V_{uz}=0,1L$, $T=25\text{ }^{\circ}C$, $t=120\text{ min}$, $rpm=120/min$, $pH=7,5$).

γ ($\mu g/L$)	γ_0 ($\mu g/L$)	γ_e ($\mu g/L$)	R (%)	γ_e/γ_0	q_e ($\mu g/g$)
10	9,44	7,02	25,64	0,74	0,97
30	27,44	12,27	55,28	0,45	6,07
50	52,25	33,49	35,90	0,61	7,50
100	104,90	64,34	38,66	0,61	16,22
200	216,74	72,62	66,49	0,34	57,65
300	302,50	136,96	54,72	0,45	66,22
1000	946,70	676,10	28,58	0,71	108,24

4.1.2. Utjecaj pH vrijednosti na adsorpciju arsena na modificiranu ljusku suncokreta

Tablica 2 Adsorpcija arsena iz modelnih otopina na modificirane ljuske suncokreta ovisno o pH modelne otopine ($m_{ad}=0,25g$, $V_{uz}=0,1L$, $T=25\text{ }^{\circ}C$, $t=120\text{ min}$, $rpm=120/min$, $\gamma_0\approx 100\text{ }\mu g/L$)

pH	$\gamma_0\text{ (}\mu g/L\text{)}$	$\gamma_e\text{ (}\mu g/L\text{)}$	R (%)	γ_e/γ_0	$q_e\text{ (}\mu g/g\text{)}$
4,5	96,49	77,68	19,49	0,80	7,52
5,5		77,36	19,82	0,80	7,65
6,5		75,56	21,69	0,78	8,37
7,5		64,34	33,32	0,66	12,86
8,5		72,12	25,26	0,75	9,75
9,5		67,72	29,82	0,70	11,51

4.1.3. Utjecaj vremena adsorpcije na adsorpciju arsena na modificiranu ljusku suncokreta

Tablica 3 Adsorpcija arsena iz modelnih otopina na modificirane ljuske suncokreta ovisno o vremenu adsorpcije ($m_{ad}=0,25g$, $V_{uz}=0,1L$, $T=25\text{ }^{\circ}C$, $pH=7,5$, $rpm=120/min$, $\gamma_0\approx 100\text{ }\mu g/L$)

t (min)	$\gamma_0\text{ (}\mu g/L\text{)}$	$\gamma_e\text{ (}\mu g/L\text{)}$	R (%)	γ_e/γ_0	$q_e\text{ (}\mu g/g\text{)}$
15	86,21	64,82	24,82	0,75	8,56
30		77,14	10,52	0,89	3,63
60		80,75	6,34	0,93	2,18
120		64,34	25,37	0,75	8,75
240		52,74	38,83	0,61	13,39
360		41,82	52,12	0,49	17,76
1440		22,41	74	0,26	25,52

4.1.4. Utjecaj mase adsorbensa na adsorpciju arsena na modificiranu ljusku suncokreta

Tablica 4 Adsorpcija arsena iz modelnih otopina na modificirane ljuske suncokreta ovisno o masi adsorbensa ($V_{uz}=0,1L$, $T=25\text{ }^{\circ}C$, $pH=7,5$, $t=120\text{ min}$, $rpm=120/min$, $\gamma_0 \approx 100\text{ }\mu g/L$)

$m\text{ (g)}$	$\gamma_0\text{ (}\mu g/L\text{)}$	$\gamma_e\text{ (}\mu g/L\text{)}$	$R\text{ (\%)}$	γ_e/γ_0	$q_e\text{ (}\mu g/g\text{)}$
0,05	100,21	66,00	34,14	0,65	68,42
0,1		54,65	45,46	0,55	45,56
0,25		64,34	35,79	0,64	14,35
0,5		59,17	40,95	0,59	8,21
0,75		52,35	47,58	0,52	6,36

Pri čemu je:

m_{ad} - masa adsorbensa (g)

V – volumen uzorka (L)

t – vrijeme adsorpcije (min)

T – temperatura adsorpcije ($^{\circ}C$)

γ_0 – početna koncentracija arsena ($\mu g/L$)

γ_e – očitana koncentracija arsena ($\mu g/L$)

R – učinkovitost adsorpcije (%)

q_e – adsorpcijski kapacitet ($\mu g/L$)

4.1.5. Ispitivanje adsorpcije arsena na modificiranu ljusku suncokreta u koloni

Tablica 5 Adsorpcija arsena iz modelne otopine arsena na modificiranu ljusku suncokreta u koloni ($\gamma_0 \approx 100\text{ }\mu g/L$, $m_{ad} = 1g$, $V_{uz} = 2\text{ L}$, protok kroz kolonu 10 mL/min).

V_n (mL)	γ_n ($\mu\text{g/L}$)	R (%)	q_s ($\mu\text{g/g}$)
250	46,09	53,91	18,47
500	43,78	56,22	17,81
750	43,38	56,62	16,75
1000	6,58	93,42	19,34
1250	6,49	93,51	19,15
1500	54,70	45,30	11,80
1750	55,18	44,82	8,57
2000	65,29	34,71	6,94

Pri čemu je:

V_n – volumen frakcije (mL)

γ_n – očitana koncentracija arsena ($\mu\text{g/L}$)

R – učinkovitost adsorpcije (%)

q_s – kapacitet zasićenja ($\mu\text{g/g}$)

5.RASPRAVA

5.1. Utjecaj početne masene koncentracije arsena na adsorpciju arsena na modificiranu ljusku suncokreta

Utjecaj početne masene koncentracije arsena na učinkovitost adsorpcije ispitan je na modificiranoj ljusci suncokreta. Pokusi su provedeni pri konstantnim eksperimentalnim uvjetima: $t=120$ min, $m_{ad}=0,25$ g, $rpm=120/min$, $T=25$ °C, $V_{uz} = 0,1$ L, $pH=7,5$. Masene koncentracije arsena u modelnim otopinama arsena iznosile su 10, 30, 500, 100, 200, 300 i 1000 $\mu g/L$. U **Tablici 1** (poglavlje 4.1.1.) prikazani su dobiveni rezultati kroz učinkovitost adsorpcije, R , omjer ravnotežne i početne masene koncentracije arsena, γ_e/γ_0 , te adsorpcijski kapacitet q_e .

Adsorpcijski kapacitet lignoceluloznog materijala može se povećati modifikacijom, uvođenjem amino skupina na epiklorohidrin, koje zatim reagiraju s celulozom (Nujić, 2017). Ispitivanje učinkovitosti modificirane ljuske suncokreta za uklanjanje arsena iz modelnih otopina arsena različitih koncentracija ukazuje da adsorpcijski kapacitet raste s porastom masene koncentracije arsena u otopini, s 0,97 $\mu g/g$ na 108,24 $\mu g/g$. S druge strane učinkovitost adsorpcije najprije raste s porastom koncentracije od 10 $\mu g/L$ do 50 $\mu g/L$, zatim pada od 50 $\mu g/L$ do 200 $\mu g/L$. Pri koncentraciji od 1000 $\mu g/L$ učinkovitost adsorpcije naglo pada. Evidentno je da je učinkovitost adsorpcije najveća pri koncentraciji 200 $\mu g/L$ i iznosi 66,49 %, a najmanja pri koncentraciji 10 $\mu g/L$ i iznosi 25,64% što ukazuje da povećana početna koncentracija arsena povećava učinkovitost adsorpcije.

5.2. Utjecaj pH vrijednosti na adsorpciju arsena na modificiranu ljusku suncokreta

Utjecaj pH vrijednosti modelne otopine na adsorpciju arsena prikazan je u **Tablici 2** (poglavlje 4.1.2.). Pokusi su provedeni pri konstantnim eksperimentalnim uvjetima, $t=120$ min, $m_{ad}=0,25$ g, $rpm=120/min$, $T=25$ °C, $V_{uz} = 0,1$ L i početnoj koncentraciji arsena, $\gamma_0=100$ $\mu g/L$. pH vrijednost podešena je na vrijednosti 4,5; 5,5; 6,5; 7,5; 8,5 i 9,5. Prikazani su dobiveni rezultati kroz učinkovitost adsorpcije, omjer ravnotežne i početne masene koncentracije arsena te adsorpcijski kapacitet korištenog adsorpcijskog materijala.

Ispitivanje učinkovitosti modificirane ljuske suncokreta za uklanjanje arsena iz modelnih otopina različitih pH vrijednosti, pokazalo je kako adsorpcijski kapacitet raste porastom pH

vrijednosti od 4,5 do 7,5 sa 7,52 $\mu\text{g/g}$ na 12,86 $\mu\text{g/g}$, a pri pH 8,5 pada na vrijednost 9,75 $\mu\text{g/g}$. Učinkovitost adsorpcije također raste porastom pH vrijednosti 4,5 do 7,5 s 19,49% na 33,32% i također pada pri pH 8,5 na vrijednost 25,26%. Najbolji rezultati dobiveni su pri pH vrijednosti 7,5 što ukazuje na to da je pri neutralnom pH modelne otopine adsorpcija najbolja.

5.3. Utjecaj vremena adsorpcije na adsorpciju arsena na modificiranu ljusku suncokreta

Utjecaj vremena adsorpcije na adsorpciju arsena prikazan je u **Tablici 3** (poglavlje 4.1.3.). Pokusi su provedeni pri konstantnim eksperimentalnim uvjetima, pH=7,5 , $m_{\text{ad}}=0,25\text{g}$, rpm=120/min, $T=25\text{ }^{\circ}\text{C}$, $V_{\text{uz}}=0,1\text{L}$, i početnoj koncentraciji arsena $\gamma_0=100\text{ }\mu\text{g/L}$. Adsorpcija se provodila pri vremenu od 15, 30, 60, 120, 240, 360 i 1440 min. Prikazani su dobiveni rezultati kroz učinkovitost adsorpcije, omjer ravnotežne i početne masene koncentracije arsena te adsorpcijski kapacitet.

Ispitivanje učinkovitosti modificirane ljuske suncokreta za uklanjanje arsena iz modelnih otopina pri različitom vremenu adsorpcije pokazalo je kako porastom vremena adsorpcije raste i adsorpcijski kapacitet s iznimkom vremena od 30 i 60 min. Nakon 1440 min adsorpcije postignut je najveći adsorpcijski kapacitet i iznosi 25,52 $\mu\text{g/g}$. Učinkovitost adsorpcije također raste porastom vremena adsorpcije i pri vremenu od 1440 min iznosi 74%. Može se zaključiti kako povećanjem vremena kontakta između adsorbensa i adsorbenta raste i učinkovitost adsorpcije.

5.4. Utjecaj mase adsorbensa na adsorpciju arsena na modificiranu ljusku suncokreta

Utjecaj mase adsorbensa na adsorpciju arsena prikazan je u **Tablici 4** (poglavlje 4.1.4.). Pokusi su provedeni pri konstantnim eksperimentalnim uvjetima, pH = 7,5 , $t=120\text{min}$, rpm=120/min, $T=25^{\circ}\text{C}$, $V_{\text{uz}}=0,1\text{L}$, i početnoj koncentraciji arsena $\gamma_0=100\text{ }\mu\text{g/L}$. Mase adsorbensa iznosile su 0,05 , 0,1 , 0,25 , 0,5 , 0,75g. Prikazani su dobiveni rezultati kroz učinkovitost adsorpcije, omjer ravnotežne i početne masene koncentracije arsena te adsorpcijski kapacitet.

Ispitivanje učinkovitosti modificirane ljuske suncokreta za uklanjanje arsena iz modelnih otopina uz različitu masu adsorbensa pokazalo je da se porastom mase adsorbensa smanjuje adsorpcijski kapacitet s maksimalnih 68,42 $\mu\text{g/g}$ na minimalnih 6,36 $\mu\text{g/g}$. Učinkovitost adsorpcije pokazuje različite rezultate s tim da je pri masi od 0,75 najveća i iznosi 47,58 %.

5.5. Ispitivanje adsorpcije arsena na modificiranu ljusku suncokreta u koloni

Kako bi se bolje razumjela učinkovitost adsorpcije arsena na modificiranu ljusku suncokreta iz modelnih otopina, izvršilo se i ispitivanje u koloni, kontinuiranim postupkom pomoću peristaltičke pumpe. Korištena je staklena kolona unutarnjeg promjera 13 m, duljine 20 cm. Masa adsorbensa iznosila je 1g, početna masena koncentracija arsena iznosila je 10 $\mu\text{g/L}$, a protok je namješten na 10 mL/min. Ukupan volumen svih frakcija iznosio je 2L. Iz kolone je uzeto 8 frakcija nakon svakih 250 mL. Rezultati su prikazani u **Tablici 5** (poglavlje 4.1.5.) kroz učinkovitost uklanjanja i kapacitet zasićenja. Najučinkovitije uklanjanje postignuto je u frakcijama F4 i F5 pri kojima je učinkovitost adsorpcije ≈ 94 %. Nakon toga, adsorbens se počeo zasićivati i počela je opadati učinkovitost adsorpcije.

6.ZAKLJUČCI

Na temelju rezultata ispitivanja provedenih u ovom diplomskom radu mogu se izvesti sljedeći zaključci:

- U ovom radu ispitana je mogućnost uklanjanja arsena primjenom modificiranog lignoceluloznog materijala ljuske suncokreta, iz modelnih otopina arsena. Rezultati su pokazali kako je moguće ukloniti arsen iz vode primjenom navedenog materijala, pri čemu učinkovitost uklanjanja arsena ovisi o procesnim parametrima. Učinkovitost je ispitana ovisno o početnoj masenoj koncentraciji arsena u modelnoj otopini, pH modelnih otopina, vremenu adsorpcije te masi adsorbensa.
- Ispitivanje uklanjanja arsena iz modelnih otopina koje sadrže različite masene koncentracije arsena pokazalo je da se povećanjem masene koncentracije arsena povećava i adsorpcijski kapacitet. Najučinkovitije uklanjanje arsena postignuto je pri početnoj masenoj koncentraciji arsena od 200 µg/L.
- Ispitivanje uklanjanja arsena iz modelnih otopina različitih početnih pH vrijednosti pokazalo je da porastom pH vrijednosti raste adsorpcijski kapacitet i učinkovitost adsorpcije u rasponu od 4,5 do 7,5.
- Ispitivanje uklanjanja arsena pri različitom vremenu adsorpcije pokazalo je da porastom vremena adsorpcije raste i učinkovitost adsorpcije i adsorpcijski kapacitet, pri čemu je učinkovitost najveća pri vremenu od 1440 min (24h) i iznosi 74% uklonjenog arsena.
- Ispitivanje uklanjanja arsena primjenom različitih masa adsorbensa pokazalo je da općenito porastom mase adsorbensa raste i količina adsorbiranog arsena. Najučinkovitije uklanjanje arsena i najveći adsorpcijski kapacitet zabilježen je primjenom najveće ispitane mase adsorbensa od 0,75 g.
- Mogućnost uklanjanja arsena iz modelnih otopina, ispitana je i u koloni. Rezultati su pokazali kako je modificirana ljuska suncokreta učinkoviti adsorbens. Učinkovitost adsorpcije arsena raste na početku propuštanja otopine kroz kolonu i dostiže najvišu vrijednost od 94% uklonjenog arsena nakon propuštenih 1250 mL (frakcija F5). Potom se učinkovitost adsorpcije smanjuje uslijed zasićenja adsorbensa. Adsorpcija u koloni pokazala se uspješnijom i dala je bolje rezultate od adsorpcije u termostatskoj tresilici.

7.LITERATURA

Ali I, Gupta VK: Advances in water treatment by adsorption technology: *Nature protocols* 1:2661-2667, 2006.

Amen R, Bashir H, Bibi I, Shaheen S, Niazi N, Shahid M, Hussain M, Antoniadis V, Bilal M, Al-Solaimani S, Wang H, Bundschuh J, Rinklebe J: A critical review on arsenic removal from water using biochar-based sorbents: The significance of modification and redox reactions. *Chemical Engineering Journal* 396, 2020.

Garlaschelli F, Alberti G, Fiol N, Villaescusa I: Application of Anodic Stripping Voltammetry to assess sorption performance of an industrial waste entrapped in alginate beads to remove Arsen (V). *Arabian Journal of Chemistry* 10:1014-1021, 2017.

Habuda-Stanić M: Tehnologija vode i obrada otpadnih voda. *Predavanja*. Prehrambeno-tehnološki fakultet Osijek, 2020.

Habuda-Stanić M: Uklanjanje aniona arsena iz podzemne vode na funkcionaliziranim adsorbensima. *Doktorska disertacija*. Prehrambeno-tehnološki fakultet Osijek, 2011.

Kisić I, Nemčić-Jurec J, Bašić F, Zgorelec Ž: The origin of arsenic in soils and groundwater of the Pannonian part of Croatia. *The Holistic Approach to Environment* 8: 23-36, 2018.

Klapec T, Šarkanj B, Marček T: Opasnosti vezane uz hranu. *Interna skripta*. Prehrambeno-tehnološki fakultet Osijek, 2020.

Metrohm Application Bulletin 416/3.

Mijatović I, Matošić M: Tehnologija vode. *Interna skripta*. Prehrambeno-biotehnološki fakultet Sveučilišta u Zagrebu, 2008.

Nigović B, Behetić S: Elektroanalitika u farmaciji. *Farmaceutski Glasnik* 63:163-175, 3/2007.

Nujić M: Uklanjanje nitrata iz otpadnih voda modificiranim nusproizvodima prehrambene industrije. *Doktorska disertacija*. Prehrambeno-tehnološki fakultet Osijek, 2017.

Oreščanin V: Arsen u vodama- porijeklo, toksični učinak i metode uklanjanja. *Hrvatske vode* 83:7-16, 2013.

Sedak M, Čalopek B, Đokić M, Bilandžić N: Arsen i arsenove specije u hrani – naglasak na anorganski arsen. *Veterinarska stanica* 49:343-353, 2018.

Singh R: Membrane Technology and Engineering for Water Purification, Butterworth-Heinemann, 2015.

Sodhi K, Kumar M, Agrawal P, Singh D: Perspectives on arsenic toxicity, carcinogenicity and its systemic remediation strategies. *Environmental Technology and Innovation* 16, 2019.

Worch E: Adsorption Technology in Water Treatment, De Gruyter, 2012.

Yilmaz S, Baba B, Baba A, Yagmur S, Citak M: Direct Quantitative Determination of Total Arsenic in Natural Hotwaters by Anodic Stripping Voltammetry at the Rotating Lateral Gold Electrode. *Current Analytical Chemistry* 5:29-34, 2009.

Youcai Z: Pollution Control Technology for Leachate from Municipal Solid Waste, Butterworth-Heinemann, 2019.

Zekić E, Vuković Ž, Halkijević I: Primjena nanotehnologije u pročišćavanju otpadnih voda. *Građevinar* 4:315-323, 2018.

WEB IZVOR 1: <https://www.scribd.com/doc/305395523/toksicnost-arsena> (20.7.2020.)

WEB IZVOR 2: <http://www.impeks.hr/7/9/Demineralizacija-vode-reverznom-osmozom/> (23.7.2020.)

WEB IZVOR 3: <https://cwg.hr/proizvodi-za-obradu-vode/filteri/reverzna-osmoza-ro> (1.8.2020.)

WEB IZVOR 4: <https://www.who.int/news-room/fact-sheets/detail/arsenic> (16.8.2020)