

Uklanjanje arsena iz vode adsorpcijom na modificiranu ljusku kakaovog zrna

Triplat, Ana

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:109:296171>

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

Download date / Datum preuzimanja: **2024-04-19**

REPOZITORIJ

PTF

PREHRAMBENO-TEHNOLOŠKI FAKULTET OSIJEK

dabar
DIGITALNI AKADEMSKI ARHIVI I REPOZITORIJ

Repository / Repozitorij:

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



SVEUČILIŠTE JOSIPA JURJA STROSSMAYERA U OSIJEKU
PREHRAMBENO-TEHNOLOŠKI FAKULTET OSIJEK

Ana Triplat

UKLANJANJE ARSENA IZ VODE ADSORPCIJOM NA
MODIFICIRANU LJUSKU KAKAOVOG ZRNA

DIPLOMSKI RAD

Osijek, rujan, 2020.

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

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 (broj sjednice) redovitoj sjednici Fakultetskog vijeća Prehrambeno-tehnološkog fakulteta Osijek u akademskoj godini (npr. 2010./2011.) održanoj (npr. 20. veljače 2011.).

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

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

Uklanjanje arsena iz vode adsorpcijom na modificiranu ljusku kakaovog zrna

Ana Triplat, 0113142327

Sažetak: Danas mnogo ljudi u svijetu konzumira vodu za piće u kojoj se nalazi arsen u povišenim koncentracijama. Također postoji i nekoliko lokacija u istočnoj Hrvatskoj gdje je arsen prisutan u povišenim koncentracijama. Dugoročna izloženost višim koncentracijama arsena negativno djeluje na ljudsko zdravlje, a u novije vrijeme istraživanja koja su provedena o utjecaju arsena na ljudsko zdravlje povezuju povišenu koncentraciju arsena s pojavom karcinoma. Iz toga razloga sve je veći interes za istraživanjem različitih metoda kojima se arsen može učinkovito ukloniti. Jedna od najčešće primjenjivanih metoda za uklanjanje arsena je adsorpcija. Metoda adsorpcije se koristi zbog jednostavnosti, učinkovitosti te ekonomičnosti. Cilj ovog diplomskog rada bio je promaći ekološki prihvatljivu metodu i optimalne uvjeta pri kojima se arsen najučinkovitije uklanja. Ispitana je mogućnost uklanjanja arsena iz vode za piće postupkom adsorpcije. Kao adsorbens u radu je korištena sirova i modificirana ljuska kakaovog zrna. Učinkovitost uklanjanja arsena ispitana je u ovisnosti o pH vrijednosti, vremenu adsorpcije, masi adsorbensa te početnoj koncentraciji arsena.

Ključne riječi: arsen, uklanjanje arsena, voda, adsorpcija, ljuska kakaovog zrna

Rad sadrži: 41 stranica
8 slika
6 tablica
41 literaturnih referenci

Jezik izvornika: hrvatski

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

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

Datum obrane: 29. runja 2020

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

BASIC DOCUMENTATION CARD

GRADUATE THESIS

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

Graduate program Food Engineering

Scientific area: Biotechnical sciences

Scientific field: Food technology

Course title: Water Technology and Wastewater Treatment

Thesis subject was approved by the Faculty of Food Technology Osijek Council at its session no. (...) held on (date, e.g. July 10, 2011).

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

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

Arsenic Removal from Water by Adsorption on Modified Cocoa Husks

Ana Triplat, 0113142327

Summary: Today, many people in the world are consuming drinking water that contains arsenic in elevated concentrations. There are also several locations in eastern Croatia where arsenic is present in elevated concentrations. Long-term exposure to higher concentrations of arsenic has a negative effect on human health and more recent research on the impact of arsenic on human health has linked elevated arsenic levels to higher incidence of various cancer. For this reason, there is a growing interest in researching various methods in which arsenic can be effectively removed. One of the most commonly used methods for arsenic removal is adsorption. The adsorption method is used for its simplicity, efficiency and economy. The aim of this thesis was to promote an environmentally friendly method and optimal conditions under which arsenic is most effectively removed. The possibility of removing arsenic from drinking water by adsorption was tested. Raw and modified cocoa shell was used as an adsorbent in the work, and for needs of this testing, a modification of the cocoa shell was made. Arsenic removal efficiency was observed depending on four parameters; pH values, time adsorption, adsorbent mass and initial arsenic concentration.

Key words: arsenic, arsenic removal, water, adsorption, cocoa husk

Thesis contains: 41 pages
8 figures
6 tables
41 references

Original in: Croatian

Defense committee:

- | | |
|--|--------------|
| 1. <i>Dajana Gašo-Sokač, PhD, Associate, Prof.</i> | chair person |
| 2. <i>Mirna Habuda-Stanić, PhD, Associate, Prof.</i> | supervisor |
| 3. <i>Lidija Jakobek Barron, PhD, Prof.</i> | member |
| 4. <i>Natalija Velić PhD, Prof.</i> | stand-in |

Defense date: September 29 2020

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

Iskreno zahvaljujem cijenjenoj mentorici izv. prof. dr. sc. Mirni Habuda-Stanić na razumijevanju, strpljenju, savjetima i potpori tijekom izrade ovog diplomskog rada.

Hvala asistentici Ani Tutić na trudu, neiscrpnim savjetima, razumijevanju te pomoći tijekom izrade eksperimentalnog dijela diplomskog rada.

Veliko HVALA mojoj obitelji- mami Mariji, tati Marinku, sestri Jeleni i bratu Filipu, koja mi je bila potpora kroz cijelo studiranje. Zahvaljujem što su vjerovali u mene te mi omogućili studiranje. Bez njihove neizmjerne ljubavi, potpore, strpljenja i pomoći studiranje onda u novom i nepoznatom gradu, a sada u najljepšem gradu Osijeku bilo bi puno teže.

Hvala Pauli i Marti koje su vrijeme provedeno u Osijeku učinile posebnim. Uz knjigu i brige što smo zapravo i došle u Osijek, najviše je bilo smjeha i zato ću se uvijek rado sjećati vremena provedenog s vama.

Hvala Klari koja je bila uz mene i kad smo bile daleko te uvijek bila podrška.

Hvala svima koji su studiranje u Osijeku učinili posebnim razdobljem moga života kojeg ću se rado s veseljem sjećati.

Sadržaj

1. UVOD.....	1
2. TEORIJSKI DIO	3
2.1. OPĆENITO O ARSENU	4
2.1.1. Arsen u okolišu	5
2.1.2. Učinak arsena na ljudsko zdravlje	6
2.2. METODE UKLANJANJA ARSENA IZ VODE.....	7
2.2.1. Koagulacija i flokulacija.....	8
2.2.2. Membranske metode	8
2.2.3. Ionska izmjena	11
2.2.4. Adsorpcijske metode	11
3. EKSPERIMENTALNI DIO.....	15
3.1. ZADATAK	16
3.2. MATERIJALI I METODE.....	16
3.2.1. Otopine i kemikalije.....	16
3.2.2. Instrumenti	17
3.2.3. Modifikacija ljuske kakaovog zrna	17
3.2.4. Priprema modelnih otopina arsena.....	18
3.2.5. Adsorpcija arsena na sirovu i modificiranu ljusku kakaovog zrna.....	19
3.2.6. Ispitivanje adsorpcije arsena u koloni	21
3.2.7. Određivanje pH vrijednosti.....	22
4. REZULTATI.....	25
4.1. ADSORPCIJA IONA ARSENA IZ MODELNIH OTOPINA NA MODIFICIRANU LJUSKU KAKAOVOG ZRNA.....	26
4.1.1. Adsorpcija arsena na nemodificiranu ljusku kakaovog zrna	26
4.1.2. Utjecaj vremena na učinkovitost adsorpcije arsena na modificiranu ljusku kakaovog zrna	26
4.1.3. Utjecaj pH-vrijednosti na učinkovitost adsorpcije arsena na modificiranu ljusku kakaovog zrna	27
4.1.4. Utjecaj početne koncentracije arsena na učinkovitost adsorpcije arsena na modificiranu ljusku kakaovog zrna	27
4.1.5. Utjecaj mase adsorbensa na učinkovitost adsorpcije arsena na modificiranu ljusku kakaovog zrna	28

4.2. ADSORPCIJA ARSENA NA MODIFICIRANU LJUSKU KAKAOVOG ZRNA U KOLONI	28
5. RASPRAVA	29
5.1. ADSORPCIJA ARSENA NA NEMODIFICIRANU LJUSKU KAKAOVG ZRNA.....	30
5.2. UTJECAJ VREMENA NA ADSORPCIJU ARSENA NA MODIFICIRANU LJUSKU KAKAOVOG ZRNA	31
5.3. UTJECAJ PH-VRIJEDNOSTI NA UČINKOVITOST ADSORPCIJE ARSENA NA MODIFICIRANU LJUSKU KAKAOVOG ZRNA	31
5.4. UTJECAJ POČETNE KONCENTRECIJE ARSENA NA UČINKOVITOST ADSORPCIJE ARSENA NA MODIFICIRANU LJUSKU KAKAOVOG ZRNA.....	32
5.5. UTJECAJ MASE ADSORBENSA NA UČINKOVITOST ADSORPCIJE ARSENA	32
5.6. ADSORPCIJA ARSENA NA MODIFICIRANU LJUSKU KAKAOVOG ZRNA U KOLONI	32
6. ZAKLJUČCI	35
7. LITERATURA	39

Popis oznaka, kratica i simbola

ppb	Dijelova na milijardu (eng. parts per billion)
rpm	Broj okretaja u minuti
mQ	Ultra čista voda
WHO	World Health Organization (Svjetska zdravstvena organizacija)

1. UVOD

Kao prirodna komponenta zemljine kore anorganski arsen prisutan je u tlu, vodi i hrani. Koncentracije arsena u vodi za piće kreću se i do nekoliko miligrama po litri. Kronična izloženost čovjeka visokim razinama anorganskoga arsena rezultira povećanim rizikom od pojave karcinoma i drugih bolesti (Dodmane i sur., 2015.).

Zbog mnogih istraživanja koja su dokazala da izloženost čovjeka čak i u malim koncentracijama arsena putem vode za piće može uzrokovati teške zdravstvene učinke, tehnologije uklanjanja arsena postaju sve važnije, zakonodavstvo postrožuje zahtjeve za kakvoćom vode za piće uz nužno smanjenje dozvoljene koncentracije arsena uz što manje financijske izdatke (Choong i sur., 2007.).

Prema preporuci Svjetske zdravstvene organizacije (WHO, 1993), Direktive Europske unije (European Commission, 1998.) te Pravilnik o parametrima sukladnosti, metodama analize, monitoringu i planovima sigurnosti vode za ljudsku potrošnju te načinu vođenja registra pravnih osoba koje obavljaju djelatnost javne vodoopskrbe (Narodne novine br. 125/2017) najveća dopuštena koncentracija arsena u vodi za piće iznosi 10 µg/L. No unatoč naputcima WHO, danas preko milijun ljudi u svijetu ipak konzumira vodu za piće s koncentracijama arsena koje prelaze najveće dopuštene vrijednosti, a razlog tomu su financijski izdaci primjene pojedinih učinkovitih rješenja za uklanjanje arsena (Smedley i Kinniburg, 2002.).

Arsen se iz vode može ukloniti primjenom nekoliko metoda kao što su koagulacija i flokulacija, adsorpcija, ionska izmjena te membranska filtracija. Među navedenim metodama adsorpcija se smatra jednom od najučinkovitijih metoda za uklanjanje arsena iz vode zbog jednostavnog rada, ekonomičnosti i ekološke prihvatljivosti (Habuda-Stanić, 2011.).

Detekcija arsena u vodi moguća je primjenom nekoliko analitičkih metoda. Kod nižih koncentracija arsena najčešće se primjenjuju spektrometrijske metode u kombinaciji s drugim tehnikama, a pojedini znanstveni radovi navode da se arsen u vodi može odrediti i brzom i jednostavnom metodom voltametrije. Kod navedene analitičke metode, arsen se određuje pomoću zlatne elektrode koja se uranja u uzorke vode (Yilmaz i sur., 2009.).

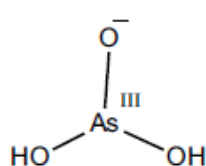
Svrha ovog rada bila je ispitati učinak različiti čimbenika na učinkovitost uklanjanja iona arsena iz modelnih otopina postupkom adsorpcije. Kao adsorbens korištena je sirova i modificirana ljuska kakaovca. Postupak adsorpcije arsena na navedeni adsorbens proveden je u termostatskoj tresilici te u protočnoj koloni.

2. TEORIJSKI DIO

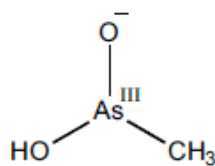
2.1. OPĆENITO O ARSENU

Arsen je kemijski element koji je poznat po toksičnosti još iz antičkog doba. Njemački alkemičar Albertus Magnus prvi ga je izolirao u čistom obliku 1250. godine iako postoje zapisi koji ukazuju da su arsen i prije Magnusa izolirali arapski i kineski narodni liječnici (Eisler, 1988.).

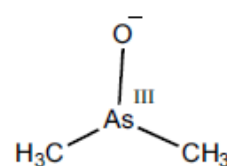
Arsen je rasprostranjen u atmosferi, stijenama, tlu i vodi gdje dolazi u različitim organskim i anorganskim oblicima. U periodnom sustavu kemijskih elemenata nalazi se u petnaestoj skupini s atomskim brojem 33 i atomskom masom 74,19. U prirodi se nalazi u četiri oksidacijska stanja: arsenat (V), arsenit (III), arsen (0) te arsin (-III), dok se u podzemnim vodama arsen najčešće nalazi kao As(III) i As(V).



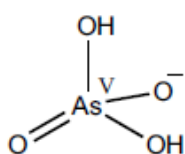
Arsenit



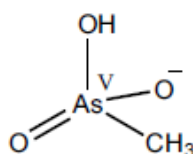
Metilarsenit



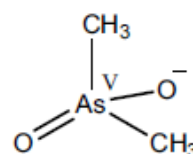
Dimetilarsenit



Arsenat



Metilarsenat



Dimetilarsenat

Slika 1 Vrste arsena pronađene u vodi (Yilmaz i sur., 2009.)

Arsenati su stabilni u aerobnim ili oksidacijskim uvjetima, dok su arseniti stabilni pod anaerobnim ili blago redukcijskim uvjetima (Yilmaz i sur., 2009). Arsen lako prelazi iz jednog oblika u drugi ili se transformira u netopive spojeve u kombinaciji s drugim elementima. Najčešći element s kojim arsen tvori netopive spojeve je željezo (Choong i sur., 2007.).

2.1.1. Arsen u okolišu

Po zastupljenosti u sastavu Zemljine kore arsen zauzima dvadeseto mjesto ispred kadmija, žive, srebra, selena, zlata i antimona (Carlson i Morrison, 1992.).

Elementarni arsen može se dobiti termičkom razgradnjom arsenopirita bez prisutnosti zraka prilikom čega arsen prelazi iz čvrstog u plinovito agregatno stanje tj. sublimira. Postoje i oksidne rude arsena no one su znatno rjeđe. Najvažnija oksidna ruda je arsenolit (As_4O_6) (Zubay, 1993.).

Prisutnost arsena u prirodnoj vodi vezana je za proces ispiranja stijena i sedimenta koji sadrži arsena (Choong i sur., 2007), Koncentracije arsena u morskim vodama variraju između 0,09 i 24 $\mu\text{g/L}$, dok su koncentracije u slatkim vodama nešto niže te se kreću između 0,15 i 0,45 $\mu\text{g/L}$ (Mackenzie i sur., 1979.).

Osim prirodno prisutnih spojeva arsena, arsen je često prisutan u okolišu kao posljedica upotreba različitih kemijskih preparata na bazi arsena u drvoprerađivačkoj, rudarskoj te poljoprivrednoj industriji. Na nekim rudarskim područjima zabilježena su višegodišnja odlaganja nekoliko tona spojeva arsena. Najzorniji primjer odlaganja navodi se područje rudnika Giant Mine u Kanadi gdje je u podzemlju pohranjeno 220 milijuna tona toksičnog arsenovog trioksida. Osamdesetih godina prošlog stoljeća drvoprerađivačka industrija tijekom četiri godine utrošila je između 650 i 1300 tona As_2O_5 . U poljoprivrednoj industriji spojevi arsena najčešće se koriste kao pesticidi (Wang i Mulligan, 2006.).

Kao posljedica geološkog sastava tla, arsen je prisutan u visokim koncentracijama u podzemnim vodama koje se u mnogim zemljama koriste za piće. Visoke koncentracije i prisutnost arsena u vodi za piće predmet su mnogih istraživanja među znanstvenicima. Istraživanja su provedena u različitim dijelovima svijeta te je na osnovi njih utvrđeno da se arsen pojavljuje u vodi za piće u mnogim zemljama. Najveća krizna žarišta su područja Bangladeša i Bengala, gdje više od 40 milijuna ljudi konzumira vodu za piće s izrazito visokim koncentracijama arsena čak do 3200 $\mu\text{g/L}$ (Dudas, 1984.).

Na području Europe također su provedena istraživanja o koncentracijama arsena u podzemnim vodama. Najveća koncentracija arsena zabilježena je u podzemnim vodama sjeverne Grčke i to čak 1840 $\mu\text{g/L}$. (Kouras i sur., 2007.).

Problematika povišenih koncentracija arsena u vodama za piće javlja se i u Hrvatskoj, naročito u istočnom dijelu Hrvatske. Romić (2009.) je istražila specijacije, koncentracije i distribuciju arsenovih spojeva u vodonosnicima osječkog crpilišta „Vinogradi“ tijekom prošlog desetljeća. Također je analizirala i promjene u koncentracija arsena tijekom različitih hidroloških uvjeta. Nakon istraživanja dobiveni rezultati su pokazali da je prosječna koncentracija arsena u podzemnim vodama crpilišta Vinogradi 240 µg/L, a tijekom promjene hidroloških uvjeta zabilježena je manja oscilacija koncentracija arsena. Osim navedenog, Romić je utvrdila da u podzemnim vodama osječkog crpilišta prevladava trovalentni oblik anorganskog arsena (Romić, 2009.).

2.1.2. Učinak arsena na ljudsko zdravlje

U ljudskom organizmu arsen je sastavni dio bioloških enzima koji su neophodni za život što ga čini esencijalnim elementom, a u ljudskom organizmu zauzima dvanaesto mjesto (WHO, 2001.).

Epidemiološke studije dokazuju da su arsenovi spojevi teratogeni tj. mogu dovesti do oštećenja ploda. Također se pretpostavlja da arsen može prouzrokovati neurološka oštećenja kod osoba koje konzumiraju vodu s koncentracijama arsena većim od 0,1 mg/L. Istraživanja navode da 8 od 42 osobe koje konzumiraju vodu koja sadrži arsen u koncentracijama između 0,05 i 0,1 mg/L imaju blage kliničke simptome i znakove koji mogu dovesti do trovanja, dok veće koncentracije arsena u pitkoj vodi (9000 do 10 000 µg/L) dovode do teških probavnih smetnji, oštećenja funkcije koštane srži i neuroloških poremećaja. Postoje dokazi da su povišene količine arsena u vodi za piće povezane s kožnim lezijama i karcinomom kože (Korte i Quintus Fernando, 1991.)

Postoje četiri faze kroničnog trovanja arsenom:

1. Predklinička faza: kod pacijenta nisu vidljivi simptomi no arsen se može otkriti u urinu ili uzorcima tkiva tijela.
2. Klinička faza: u ovoj fazi trovanja na koži se mogu vidjeti različiti učinci. Zatamnjenje kože je najčešći simptom koji je četo uočljiv na dlanovima. Moguće su i tamne mrlje na prsima, leđima i udovima, a često se uočavaju i edemi ruku i nogu. Ozbiljniji simptom je otvrdnjavanje

kože u čvorovima i to često na dlanovima i stopalima. WHO procjenjuje da je za ovaj stadij potrebno 5–10 godina izloženosti arsenu.

3. Komplikacije: postoje klinički simptomi koji su izraženiji i utječu na unutarnje organe. Zabilježena su povećanja jetre, bubrega i slezene. Neka od istraživanja pokazuju da konjuktivitis, bronhitis i dijabetes također mogu biti povezani s izlaganjem arsenu.

4. Maligna faza: pojava tumora na koži ili drugim organima. Pogođena osoba može razviti gangrenu ili rak kože, pluća ili mjehura (Choong i sur., 2007.).

U morskim algama i drugoj morskoj hrani također su pronađeni spojevi arsena i to organski spojevi, no oni kod ljudi ne uzrokuju štetne zdravstvene probleme. Neka od istraživanja govore da vrlo male količine ovih spojeva stimuliraju metaboličke procese. Arsen se također koristi kao dodatak olovu radi povećanja tvrdoće, a spojevi arsena upotrebljavaju se pri preradi kože i krzna, u proizvodnji stakla, porculana i bojnih otrova. Najvažnije područje primjene spojeva arsena i derivati arsena je poljoprivreda. Različiti derivati arsena koriste se kao insekticidi (Romić, 2009).

2.2. METODE UKLANJANJA ARSENA IZ VODE

Niz je metoda koje se primjenjuju s ciljem dobivanja vode za piće odgovarajućih mikrobioloških i fizikalno-kemijskih svojstava. Koja od metoda će se koristiti ovisi o svojstvima i karakteristikama sirove vode te o socio-ekonomskim prilikama određen zemlje, no voda za piće mora zadovoljavati određene fizikalno-kemijske i mikrobiološke parametre nacionalnog standarda o kakvoći vode za piće (Habuda-Stanić, 2011.).

Smanjenje koncentracije arsena u vodi može se postići korištenjem različitih tehnologija. Kod odabira tehnologije za uklanjanje arsena iz vode za piće važno je uzeti u obzir konačnu koncentraciju do koje treba doći kao i izvedivost metode te troškove (Khan i sur., 2002.). Za uklanjanje arsena iz vode za piće danas se najčešće koriste koagulacija i flokulacija uz naknadnu filtraciju, membranske metode, ionska izmjena te adsorpcijske metode (Habuda-Stanić, 2011.). Koncentracije arsena u vodi za piće određuje se pojedinim analitičkim metodama, no većina postojećih metoda pogodna je samo za laboratorijske uvjete i nije prikladna za rutinska praćenja velikog broja uzoraka vode (Hung i sur., 2004.).

2.2.1. Koagulacija i flokulacija

U vodi postoji više vrsta disperzija, a koloidne disperzije kao što su gline, masti, ulja, humusne tvari, alumosilikati, koloidno dispergirana silikatna kiselina, mikroorganizmi i druge čestice vrlo su česte kod površinskih voda. Optička neuniformnost jedna je od važnih karakteristika koloidnog sustava, a očituje se Tyndallovim efektom tj. raspršivanjem zrake svjetlosti točkastog izvora pri prolasku kroz koloidni sustav. Tyndallov fenomen koristi se za razlikovanje koloidnih od pravih otopina. Koloidi uzrokuju pojavu mutnoće vode, a optička svojstva disperznog sustava koriste se da bi se odredila struktura koloida, dimenzija čestica te njihova koncentracija. U vodi koloidi imaju veliku specifičnu površinu te su negativno nabijeni pa se oko koloidnih čestica nakupljaju pozitivno nabijeni ioni iz otopine. Karakteristično za koloidne otopine je da pri tome ne nastaje električna neutralnost, već između koloidne čestice koja je okružena pozitivnim ionima iz vode i otopine koja je okružuje postoji elektrostatski potencijal koji se naziva zeta potencijal.

Koloidne čestice mogu se ukloniti postupcima koagulacije i flokulacije tj. dodatkom flokulanta. Flokulanti s koloidno dispergiranim česticama stvaraju veće flokule koje se dalje uklanjaju postupkom sedimentacije ili filtracije. Pod pojmom koagulacija podrazumijeva se destabilizacija i neutralizacija naboja na površini čestica, a to se može postići dodatkom viševalentnih kationa koji vezanjem na čestice smanjuju zeta potencijal. Važno je da se proces koagulacije provede što je brže moguće uz snažno miješanje kako bi se dodani kationi ravnomjerno raspršili u sustavu prije početka stvaranja taloga u procesu flokulacije. U procesu flokulacije neutralizirane koloidne čestice povezuju se u veće nakupine, flokule. Proces flokulacije potpomognut je dodatkom sredstva za flokulaciju koja, osim što neutraliziraju naboj, moraju imati i svojstvo stvaranja taloga. Od sredstva za flokulaciju najčešće se upotrebljavaju: anorganske soli aluminijske i željezne, sintetski polielektroliti i prirodna sredstva za flokulaciju (Mijatović i Matošić, 2008.).

2.2.2. Membranske metode

Danas sve veću primjenu u industriji imaju membranski proces. Osnova membranskih procesa je primjena polupropusnih, takozvanih membrana, koje imaju sposobnost zadržavanja odnosno propuštanja pojedinih tvari (Košutić i sur., 2005.).

Zajedničko svim membranskim procesima je postojanje membrane kao međufaze između dvije faze. Membrana predstavlja tanki sloja koji razdvaja dva fluida te omogućuje selektivni transport iz jednog fluida u drugi pod djelovanjem pogonske sile (Košutić i sur., 2004.).

Pod djelovanjem povišenog tlaka ulazna otopina se potiskuje kroz membranu u dvije struje:

- Permeat: faza koje je prošla kroz membranu te sadrži smanjenu koncentraciju otopljenih tvari.
- Retentat (koncentrat): faza koja se zadržala na membrani te se u njoj povišila koncentracija otopljenih tvari.

U pročišćavanju voda za piće najčešće se primjenjuju tlačni membranski procesi jer se njima mogu ukloniti i visoke koncentracije arsena koje su prisutne u vodi (Xia i sur., 2007.).

Membranski procesi mogu se podijeliti u četiri grupe obzirom na veličinu pora i primijenjeni tlak: mikrofiltracija (MF), ultrafiltracija (UF), nanofiltracija (NF) i reverzna osmoza (RO). Koji od navedenih postupaka će se koristiti prije svega ovisi o kakvoći sirove vode (Habuda- Stanić, 2011.).

*Mikrofiltracija

Od svih membranskih filtracija MF je najbližnja klasičnoj gruboj filtraciji jer se veličina pora kod mikrofiltracijskih membrana kreće od 0,05 do 10 μm . Koristi se za mnoge industrijske i laboratorijske filtracije kada treba odvojiti čestice veće od 0,1 μm od otapala. Često se upotrebljava pri proizvodnji ultra čiste vode koja se koristi za potrebe elektroničke industrije. MF kombinira se s reverznom osmozom i ionskom izmjenom na miješanom filtru. MF kao metoda za obradu otpadnih voda uvodi se početkom 1990.-tih kao bi se smanjio broj virusa i drugih mikroorganizama. Tlak koji se primjenjuje je vrlo nizak (<2 bara), a protok permeata direktno je proporcionalan primijenjenom tlaku (Darcy-ev zakon).

Membrane koje se koriste kod MF značajno su jeftinije od ostalih membrana kod membranskih filtracija (Romić, 2009.).

*Ultrafiltracija

Ultrafiltracija je proces separacije otopljenih tvari koji se koristi za izdvajanje makromolekula i koloida iz otopine. Veličina pora na membranama ultrafiltracije su od 1 do 100 nm pri čemu zadržavanje čestica ovisi o njihovom obliku i veličini, a transport kroz membranu direktno je

proporcionalan primijenjenom tlaku. Prednost ultrafiltracije pred konvencionalnim postupcima separacije su: jednostavnost konstrukcije, kratko vrijeme operacije te niska cijena postupka. U 1970.-tim se smatralo da će se ultrafiltracija koristiti za obradu industrijskih voda. No, ova očekivanja nisu ispunjena jer se pokazalo da primjena ultrafiltracije zahtjeva dosta financijskih izdataka. Ipak u nekim slučajevima je dokazano da se ultrafiltracije može koristiti za filtraciju specifičnih koncentriranih manjih volumena otpadne vode prije nego se pomiješa s ostalim otpadnim vodama. Primjer takve upotrebe je u automobilskoj industriji za izdvajanje boja iz otpadne vode. Otpadna otopina boje masenog udjela i do 20% može se uspješno obraditi dajući pri tome permeat bez boje i koncentriranu otopinu koja se može ponovo koristiti (Romić, 2009.).

*Nanofiltracija

Membrane koje se koriste kod nanofiltracije vrlo su slične membranama za reverznu osmoticu samo što su pore nešto veće. Manji jednovalentni ioni će proći kroz membranu dok će se dvovalentni zadržati na membrani. Približna dimenzija pora na membranama je ispod 2 nm. Membrane koje se koriste za nanofiltraciju sprječavaju prolaz bakterija i virusa te uklanjaju obojenost vode koja je izazvana organskim tvarima isto tako smanjuju ukupan sadržaj organskih tvari koje su potencijalno štetne za zdravlje.

Upotrebom nanofiltracijskih membrana za obradu otpadne vode moguće je ukloniti i do 97% spojeva arsena(V) te 50-80% spojeva arsena(III), što ovisi o vrsti membrane, pH vrijednosti i koncentraciji arsenita u sirovoj vodi (Elcik i sur., 2015.).

*Reverzna osmoza

U procesu filtracije kod reverzne osmoze kroz polupropusnu membranu prolaze anorganski ioni i druge dovoljno male molekule koje mogu razviti osmotski tlak u otopini. Kako bi se nadvladao taj osmotski tlak potrebno je primijeniti visoke tlakove (30-120 bara).

Postupci mikrofiltracije i ultrafiltracije temelje se na mehanizmu sita, dok se postupci nanofiltracije i reverzne osmoze temelje na kapilarnoj difuziji otapala (Elcik i sur., 2015.).

2.2.3. Ionska izmjena

Ionska izmjena je kemijska metoda koja se koristi za koncentriranje i uklanjanje molekula malih molekularnih masa te otopljenih iona. Kod ove metode ioni iz otopine se vežu za kruti ionski izmjenjivač koji pritom otpušta ekvivalentnu količinu iona istovrsnog naboja. Ionski izmjenjivač karakterizira trodimenzionalni kostur na kojem su fiksirani ioni s pozitivnim ili negativnim električnim nabojem. Izmjenjivači mogu biti organskog ili anorganskog podrijetla te prirodni ili sintetski. Najbolja izmjenjivačka svojstva od prirodnih tvari pokazale su različite vrste zeolita, dok se od sintetskih najčešće koriste proizvodi na bazi stirena i divinil benzena (Hug i Leupin, 2003.).

Primjena pojedine vrste izmjenjivača ovisi o prirodi onečišćujućih tvari koje se žele ukloniti, pa se tako pozitivno nabijeni ioni uklanjaju kationskim, a negativno nabijeni ioni anionskim izmjenjivačem. Izmjenjivači se mogu podijeliti u četiri grupe obzorom na funkcionalnu skupinu: jako bazni anionski, slabo bazni anionski, jako kiseli kationski i slabo kiseli kationski (Nujić, 2017.).

Metoda ionske izmjene slična je adsorpciji, no ipak postoje razlike između navedenih metoda. Kod ionske izmjene ioni izmjenjivača se u stehiometrijskom odnosu tj. reverzibilno izmjenjuju s ionima prisutnim u otopini, dok kod adsorpcije adsorbens može vezati elektrolit ili neelektrolit pri čemu ne otpušta ione sa svoje površine (Inglezakis i Poulopoulos, 2006.).

No, iako u teoriji je razlika između ionske izmjene i adsorpcije jasno definirana, u praksi je teško razlučiti radi li se o ionskoj izmjeni i adsorpciji jer je svaka izmjena praćena adsorpcijom, a također adsorbensi koji mogu djelovati kao ionski izmjenjivači (Korać, 1985.).

Pri uklanjanju arsena i spojeva arsena iz vode ionskom izmjenom, učinak provedene metode ovisi o oksidacijskom stanju arsena. Kako je metoda temeljena na reakciji između iona izmjenjivača i iona u dobavnoj srtuji, bolji učinak postiže se uklanjanjem protoniziranih spojeva arsena(V), a uklanjanje je optimalno kod vrijednosti pH od 8 do 9 (Salaún i sur., 2007.).

2.2.4. Adsorpcijske metode

Postupak adsorpcije je najučinkovitija i najčešća tehnika za uklanjanje arsena iz vode za piće, zbog jednostavnog rada i niske cijene posljednjih desetljeća značajan je porast istraživanja koje ispituju mogućnost uklanjanja arsena metodom adsorpcije (Borges i sur., 2020).

Adsorpcija je metoda koja podrazumijeva sposobnost neke tvari (adsorbensa) da na svoju površinu veže, adsorbira, molekule plina ili otopljene tvari iz otopine. Uspješnost provedene adsorpcije ovisi o aktivnoj specifičnoj površini adsorbensa. Kao adsorbensi koriste se različiti prirodni i umjetni materijali kao i njihove modifikacije (Bansal i Goyal, 2005).

Između faza je trodimenzionalna površina, tzv. međufazna površina, u kojoj su molekule u interakciji. Sile koje djeluju na površini krute tvari pokušavaju privući molekule, atome i ione iz tekućine ili plina. Pojava adsorpcije je spontana tj. na granici faze adsorbiraju se komponente sustava čijim se prisustvom smanje specifična površinska energija sustava (Veličković, 2013.). Adsorbant tj. molekule plina ili otopljena tvari iz otopine, može se vezati na površinu adsorbenta različitim kemijskim reakcijama. Jačina adsorpcije ovisi o vrsti veze kojom se adsorbant veže za adsorbens. Ako su adsorbens i adsorbant vezani slabim privlačnim silama tj. Van der Waalsovima, adsorpcijska veza bit će slaba. Povezivanje kemijskim vezama naziva se kemisorpcija, a povezivanje adsorbanta i adsorbensa djelovanje elektrostatskog naboja naziva se ionska adsorpcija (Habuda-Stanić, 2011.).

Ionska izmjena je proces u kojem ioni koji „napuste“ površinu adsorbensa su zamijenjeni ekvivalentnim brojem molova sve dok se ne postigne neutralnost. Proces omogućuje djelovanje elektrostatskih sila, a izmjena je brza i reverzibilna (Loganathan i sur. 2013.).

Danas se mnoge studije proučavaju različite vrste materijala te njihovih modifikacija koje se mogu koristiti kao adsorpcijski materijali (Borges i sur., 2020).

Ispituju se karakteristike pojedinih materijala i njihova učinkovitost prilikom provedbe procesa adsorpcije kao i optimalni uvjeti pri kojima je moguće ukloniti visok udio arsena. S ciljem uklanjanja arsena iz voda za piće ispitana su adsorpcijska svojstva različitih materijala: aktivni aluminijev oksid, celuloza, prirodni i sintetski zeoliti, ionski izmjenjivači, silicijev dioksid u kombinaciji s hidratiziranim željezovim oksidom, granulirani željezov hidroksid, titanov dioksid i drugi prirodni i sintetski materijali. Nano-kristaličan titanov dioksid vrlo je zanimljiv adsorbens za uklanjanje arsena, jer ima sposobnost fotokemijske oksidacije arsenita u arsenat, a fotokemijska oksidacija odvija se paralelno s adsorpcijskim procesom. Neka od istraživanja dokazala su da je suspenzija od 0,2 g/L TiO_2 dovoljna za oksidaciju 2 mg/L arsena(III) koji je prisutan u vodenoj otopini (Rubin i Haberkost, 1973.).

*Vrste adsorpcije

Adsorpcija je metoda za uklanjanje arsena i drugih onečišćenja iz vode za piće koja se temelji na interakcijama između adsorbensa i čestica adsorbanta. Ovisno o vrsti interakcije može biti fizikalna i kemijska. Adsorpcija je bazirana na van der Waalsovima silama koje su slične kohezijskim silama te se javljaju u procesu kondenzacije plinova i tekućine je fizisorpcija. S druge strane kemisorpcija, podrazumijeva uspostavu kemijskih veza te interakciju elektronskih oblaka uz preraspodjelu elektrona. Osim navedenih, postoje i sljedeće razlike:

- Kemisorpcija je bazirana na kemijskoj reakciji između adsorbata iz otopine i adsorbensa, dok je fizisorpcija fenomen s niskim stupnjem specifičnosti
- Kod fizikalne adsorpcije čestice su vezane u više adsorpcijskih slojeva, dok su kemisorbirane čestice vezane na reaktivna mjesta na površini samog adsorbensa i to pretežno u monosloju
- Kemisorbirane čestice podliježu kemijskoj reakciji ili disocijaciji prilikom čega gube svoje kemijske karakteristike i kasnije se ne mnogu vratiti u otopinu klasičnom desorpcijom, nasuprot tome fizisorbirane čestice zadržavaju svoje kemijske karakteristike i desorpcijom se mogu vratiti u ovoje početno stanje u otopini (Momčilović, 2012.; Veličković, 2013.).

Vrsta procesa koja se odvija u prvom redu ovisi o prirodi adsorbensa i adsorbanta, zatim o reaktivnosti površine adsorbensa te o uvjetima tj. tlaku i temperaturi pri kojima se odvija proces adsorpcije (Bansal i Goyal, 2005.).

*Uklanjanje arsena

Visok učinak uklanjanja arsena iz vode za piće moguće je postići primjenom različitih adsorpcijskih materijala pri optimalnim uvjetima. Iz tog razloga danas se sve više istražuju materijali koje je moguće primijeniti za uklanjanje arsena. Tako su ispitana adsorpcijska svojstva slijedećih materijala: različite vrste aktivnog ugljena, aktivirani aluminijev oksid, titanov dioksid, prirodni i sintetički zeoliti, manganov zeleni pijesak, modificirani prirodni ili umjetni polimerni materijali, granulirani željezov hidroksid i drugi. Osim navedenih materijala istražuje se učinak uklanjanja arsena primjenom jeftinih adsorbenasa, koji su najčešće poljoprivredni ili industrijski nusprodukti (Habuda-Stanić, 2011.).

Neki su autori u svojim istraživanjima dokazali da je moguće povećati adsorpcijski kapacitet i selektivnosti adsorbensa na način da im se površina kemijski modificira. Površina modificiranog adsorbensa impregnirana se najčešće pozitivno nabijenim metalnim kationima kao što su Fe^{3+} , Al^{3+} , Ce^{3+} , La^{4+} i Zn^{4+} (Ergović Ravančić, 2014.).

Površinska modifikacija podrazumijeva niz kemijskih i fizikalnih metoda. Fizikalna površinska modifikacija uključuje tretman topline dok kemijska modifikacija podrazumijeva: protonaciju, uvođenje amino skupine, impregnaciju metalima ili metalnim oksidima te organska modifikacija aluminosilikatnih minerala.

U postupku površinske protonacije adsorbensi se tretiraju kiselinama kako bi se povećala gustoća površinskog naboja. Veći broj pozitivno nabijenih skupina adsorbirat će više negativno nabijenih iona arsena (Loganathan i sur., 2013.).

3. EKSPERIMENTALNI DIO

3.1. ZADATAK

Zadatak ovog rada bio je ispitati mogućnost i učinkovitost uklanjanja anorganskog arsena iz modelnih otopina arsena postupkom adsorpcije primjenom sirovog i modificiranog adsorbensa. Kao adsorbens korišten je nusproizvod prehrambene industrije, ljuska kakaovca. Učinkovitost uklanjanja arsena adsorpcijom na ljusku kakaovca određena je obzirom na sljedeće čimbenike:

- pH vrijednosti modelnih otopina arsena,
- početnu masenu koncentraciju arsena,
- masu adsorbensa,
- vrijeme adsorpcije
- te su provedena ispitivanja u koloni.

3.2. MATERIJALI I METODE

3.2.1. Otopine i kemikalije

U eksperimentalnom dijelu ovog rada korištene su sljedeće kemikalije:

- N,N-dimetilformamid, p.a. (GramMol, Hrvatska)
- epiklorohidrin, p.a. (Sigma Aldrich, Njemačka)
- trietilamin, p.a. (Fisher Scientific, Ujedinjeno Kraljevstvo)
- etilendiamin, p.a. (Sigma-Aldrich, SAD)
- pufer otopina pH 7,00 (Reagecon Diagnostics Ltd., Irska)
- pufer otopina pH 4,01 (Reagecon Diagnostics Ltd., Irska)
- sulfamidna kiselina (Acros Organics, SAD)
- limunska kiselina (GramMol, Hrvatska)
- kalijev klorid (Alkaloid, Makedonija)
- sumporna kiselina (CARLO ERBA Reagents, Francuska)
- kloridna kiselina (BDH Prolabo, Engleska)
- natrijev hidroksid, NaOH

3.2.2. Instrumenti

U eksperimentalnom dijelu ovog rada korišteni su sljedeći uređaji:

- Analitička vaga, AW 220 M, Shimadzu
- Magnetska termostatska miješalica, MR 3001, Heidolph
- Laboratorijski pH metar Seven Easy, Mettler Toledo
- Termostatska tresilica Polytest 20, Bioblock Scientific
- Uređaj za voltametrijsko određivanje arsena u vodi Computrace 757 VA, Metrohm
- Staklena kolona unutarnjeg promjera 13 mm i visine 15 cm
- Peristaltička pumpa Masterflex L/S 77200-62, Cole-Parmer, SAD

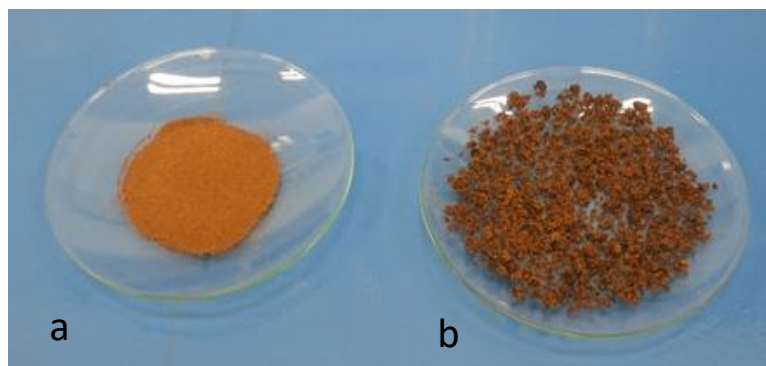
3.2.3. Modifikacija ljuske kakaovog zrna

U eksperimentalnom dijelu rada ispitana je učinkovitost adsorpcije arsena na sirovu i modificiranu ljusku kakaovca te je za potrebe provođenja eksperimenta napravljena modifikacija adsorbensa. Modifikacija sirovog adsorbensa provedena je na sljedeći način:

2 g sirove ljuske kakaovca, prethodno usitnjene na 315 μm , izvagano je i postavljeno u trogrlu tikvicu zajedno s 16 mL *N,N*-dimetilformamid i 13 mL epiklorhidrina. Tikvica je spojena na Liebigovo hladilo te je cijela aparatura postavljena na miješalicu s mogućnošću zagrijavanja. Smjesa je zagrijavana do 70°C nakon čega se ista temperatura održavala 45 min. Nakon toga, dodano je 2,5 mL etildiamina te je temperatura od 70°C ponovno održavana 45 min. Nakon isteka vremena dodano je 13 mL trietilamina. Smjesa je zagrijavana još 120 minuta na 70°C nakon čega je profiltrirana sustavom vakuum filtracije. Tijekom vakuum filtracije, talog je neprekidno ispiran s najmanje 1 L mQ vode. Uzorak je nakon filtracije osušen te je kao takav korišten u daljnjem eksperimentu. Aparatura korištena za modifikaciju adsorbensa prikazana je na **Slici 2**. **Slika 3 (a)** prikazuje sirovu ljusku kakaovca, dok je na **Slici 3 (b)** prikazana osušena modificirana ljuska kakaovca.



Slika 2 Aparatura za modifikaciju ljuske kakaovca



Slika 3 Sirova (a) i modificirana (b) ljuska kakaovca

3.2.4. Priprema modelnih otopina arsena

Standardna otopina arsena koncentracije 1 mg/L pripremljena je razrjeđivanjem komercijalno dostupne otopine arsena (Acros Organics, SAD) (Slika 4) mQ vodom. Modelne otopine arsena različitih koncentracija (10, 30, 50, 200, 500 i 1000 $\mu\text{g/L}$) pripremljene su daljnjim razrjeđivanjem standardne otopine mQ vodom. Prije same adsorpcije, svim modelnim

otopinama podešena je pH vrijednost na 7,5. pH vrijednost podešena je pomoću različitih koncentracija otopina HCl (0,025, 0,05, 0,1 i 1 mol/L) i NaOH (0,025, 0,05, 0,1 i 1 mol/L).



Slika 4 Komercijalno dostupna otopina arsena (Acros Organics, SAD)

3.2.5. Adsorpcija arsena na sirovu i modificiranu ljusku kakaovog zrna

Adsorpcija arsena na adsorbens provedena je pomoću termostatske tresilice kako bi se povećala dodirna površina između arsena i adsorbensa. Postupak adsorpcije proveden je na sljedeći način:

u Erlenmeyerove tikvice odvagana je određena količina ispitivanog adsorbensa (0,1 g, 0,25 g, 0,5 g, 0,75 g te 1 g), a potom dodano po 100 mL modelne otopine određene koncentracije. Erlenmeyerove tikvice postavljene su u termostatsku tresilicu na 15, 30, 60, 120, 240, 360 ili 1440 minuta pri 120 protresanja u minuti i na temperaturu 25°C. Nakon adsorpcije, uzorci su profiltrirani preko naboranog filter papira te je koncentracija arsena mjerena u filtratu pomoću uređaja za voltametrijsko određivanje arsena u vodi Computrace 757 VA, Metrohm (**Slika 5**).



Slika 5 Uređaj za voltametrijsko određivanje arsena u vodi Computrace 757 VA, Metrohm

Adsorpcijski kapacitet primijenjenog adsorbensa izračunava se kao razlika početne i ravnotežne masene koncentracije arsena, a prikazuje se **jednadžbom 1**:

$$q_e = \frac{(\gamma_0 - \gamma_e)}{m_{ads}} * V \quad (1)$$

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

γ_0 – početna masena koncentracija arsena (mg/L)

γ_e – ravnotežna masena koncentracija arsena (mg/L)

V – volumen modelne otopine arsena (L)

m_{ads} – masa adsorbensa (g)

Učinkovitost postupka adsorpcije arsena na adsorbens računa se prema **jednadžbi 2**:

$$R = \frac{(\gamma_0 - \gamma_e)}{\gamma_0} * 100\% \quad (2)$$

Pri čemu je: R – udio uklonjenog arsena (%)

γ_0 – početna masena koncentracija arsena (mg/L)

γ_e – ravnotežna masena koncentracija arsena (mg/L)

Utjecaj vremena na učinkovitosti adsorpcije arsena na modificiranu ljusku kakaovog zrna

Kinetika adsorpcije ispitana je pri početnoj masenoj koncentraciji arsena 100 µg/L, masom ljuske kakaovca 0,1 g i pH vrijednosti 7,5. Postupak adsorpcije odvijao se u vremenskom intervalu od 15 min, 30 min, 60 min, 120 min, 240 min, 360 min te 1440 min pri 120 rpm na temperaturi od 25°C nakon čega su uzorci profiltrirani te je u njima izmjerena koncentracija arsena.

Utjecaj pH vrijednosti na učinkovitost adsorpcije arsena na modificiranu ljusku kakaovog zrna

Utjecaj pH vrijednosti na učinkovitost adsorpcije arsena na ljusku kakaovca određen je u rasponu pH od 4,5 do 9,5.. Adsorpcija je provedena u termostatskoj tresilici na 120 minuta, 120 rpm pri temperaturi od 25°C. Početna masa adsorbensa iznosila je 0,1 g, a početna koncentracija arsena u modalnim otopinama 100 µg/L.

Utjecaj početne koncentracije arsena na učinkovitost adsorpcije arsena na modificiranu ljusku kakaovog zrna

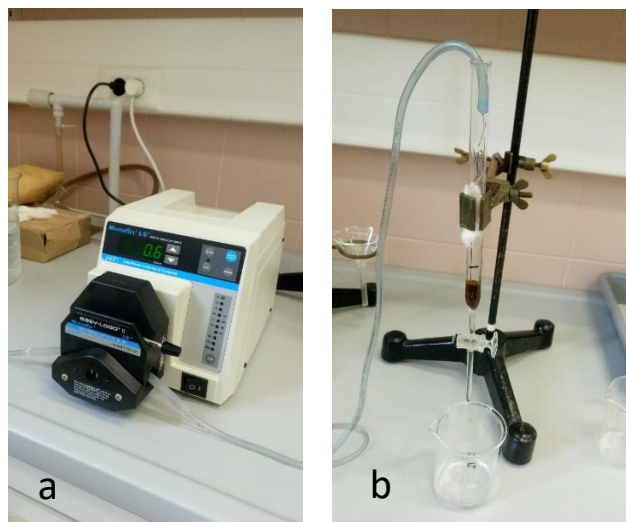
Kroz 120 min sa 120 potresanja u minuti, pri početnoj masi adsorbensa 0,1 g i pH 7,5, ispitan je utjecaj početne masene koncentracije arsena (10 µg/L, 30 µg/L, 50 µg/L, 100 µg/L, 200 µg/L, 300 µg/L, 500 µg/L i 1000 µg/L) na učinkovitost adsorpcije arsena na ljusku kakaovca. Postupak adsorpcije proveden je pri temperaturi od 25°C.

Utjecaj mase adsorbensa na učinkovitost adsorpcije arsena na modificiranu ljusku kakaovog zrna

Adsorpcija arsena na modificiranu ljusku kakaovca provedena je pri početnoj masenoj koncentraciji arsena 100 µg/L i pH 7,5 pri različitim masama adsorbensa. Mase koje su korištene u eksperimentu su sljedeće: 0,1 g, 0,25 g, 0,50 g, 0,75 g te 1,00 g. Utjecaj mase modificirane ljuske kakaovca na učinak adsorpcije ispitan je pri temperaturi od 25°C kroz 120 min sa 120 potresanja u minuti. Za svaki od navedenih parametara pripremljene su dvije paralele te su eksperimentalni podaci dobiveni računanjem srednje vrijednosti dviju paralela.

3.2.6. Ispitivanje adsorpcije arsena u koloni

Ispitivanje adsorpcije arsena na modificiranu ljusku kakaovca provedeno je u staklenoj koloni unutarnjeg promjera 13 mm i duljine 20 cm (**Slika 6b**). Za ispitivanje je korišten 1 g adsorbensa. Kroz kolonu se preko se peristaltičke pumpe Masterflex L/S 77200-62 (Cole-Parmer, SAD) (**Slika 6a**) propuštala modelna otopina koncentracije arsena 100 µg /L s podešenim pH na 7,5. Sustav za ispitivanje adsorpcije arsena u koloni prikazan je na **Slici 7**. Nakon prolaska kroz kolonu, filtrat se skupljala u čašu u frakcijama po 100 mL, a potom se mjerila koncentracija arsena.



Slika 6 Prikaz (a) peristaltičke pumpe Masterflex L/S 77200-62 (Cole-Parmer, SAD) i (b) kolona napunjena adsorbensom



Slika 7 Prikaz sustava za ispitivanje adsorpcije u koloni

3.2.7. Određivanje pH vrijednosti

Mjerenje koncentracije vodikovih iona u modelnim otopinama, odnosno pH vrijednost modelnih otopina provelo se pH metrom Seven easy (Mettler Toledo, Švicarska) prikazanim na **Slici 8**. Koncentracija vodikovih iona mjeri se na način da se staklena elektroda uranja u ispitivani uzorak uz stalno miješanje. Prije samog mjerenja pH metar je kalibriran puferima pH 4,01 i pH 7,0



Slika 8 Laboratorijski pH metar Seven Easy, Mettler Toledo

4. REZULTATI

4.1. ADSORPCIJA IONA ARSENA IZ MODELNIH OTOPINA NA MODIFICIRANU LJUSKU KAKAOVOG ZRNA

Utjecaj različitih čimbenika na učinkovitost uklanjanja iona arsena postupkom adsorpcije u termostatskoj tresilici prikazan je u **Tablicama 1 - 5**

4.1.1. Adsorpcija arsena na nemodificiranu ljusku kakaovog zrna

Tablica 1. Adsorpcija iona arsena iz modelnih otopina na sirovi adsorbens ovisno o pH vrijednosti ($m_{ads} = 0,1$ g, $V_{uz} = 100$ mL, $\gamma = 100$ μ g/L, $t = 120$ min, rpm = 120/min, $T = 25^\circ\text{C}$)

	pH		γ_0	γ_e	uklonjeno As	γ_e/γ_0	q_e
	teorijski	realni	[μ g/L]		[%]		[μ g/g]
25°C	4,5	4,52	134,65	108,51	19,41	0,81	26,14
	5,5	5,53	82,66	191,14	-	-	-
	6,5	6,46	111,54	173,57	-	-	-
	7,5	7,41	80,03	155,40	-	-	-
	8,5	8,36	143,26	172,48	-	-	-
	9,5	9,51	138,96	89,74	35,42	0,65	49,22

4.1.2. Utjecaj vremena na učinkovitost adsorpcije arsena na modificiranu ljusku kakaovog zrna

Tablica 2. Adsorpcija iona arsena iz modelnih otopina na modificirani adsorbens ovisno o vremenu ($m_{ads} = 0,1$ g, $V_{uz} = 100$ mL, $\gamma = 100$ μ g/L, pH = 7,5, rpm = 120/min, $T = 25^\circ\text{C}$)

	vrijeme	γ_0	γ_e	uklonjeno As	γ_e/γ_0	q_e
	[min]	[μ g/L]		[%]		[μ g/g]
25°C	15	120,59	55,73	53,79	0,46	64,86
	30	120,59	69,14	42,67	0,57	51,45
	60	98,63	100,43	-	-	-
	120	98,63	110,30	-	-	-
	240	98,63	120,58	-	-	-
	360	113,83	80,99	28,85	0,71	32,84
	1440	113,83	84,92	25,40	0,75	28,91

4.1.3. Utjecaj pH-vrijednosti na učinkovitost adsorpcije arsena na modificiranu ljusku kakaovog zrna

Tablica 3. Adsorpcija iona arsena iz modelnih otopina na modificirani adsorbens ovisno o pH-vrijednosti ($m_{ads} = 0,1$ g, $V_{uz} = 100$ mL, $\gamma = 100$ μ g/L, $t = 120$ min, rpm = 120/min, $T = 25^\circ\text{C}$)

	pH		γ_0	γ_e	uklonjeno As	γ_e/γ_0	q_e
	teorijski	realni	[μ g/L]		[%]		[μ g/g]
25°C	4,5	4,55	114,54	151,85	-	-	-
	5,5	5,60		160,41	-	-	-
	6,5	6,47		158,88	-	-	-
	7,5	7,73		231,70	-	-	-
	8,5	8,31		117,27	-	-	-
	9,5	9,42		109,18	4,68	0,95	5,36

4.1.4. Utjecaj početne koncentracije arsena na učinkovitost adsorpcije arsena na modificiranu ljusku kakaovog zrna

Tablica 4. Adsorpcija iona arsena iz modelnih otopina na modificirani adsorbens ovisno o početnoj koncentraciji arsena u modalnim otopinama ($m_{ads} = 0,1$ g, $V_{uz} = 100$ mL, pH = 7,5, $t = 120$ min, rpm = 120/min, $T = 25^\circ\text{C}$)

	γ_0		γ_e	uklonjeno As	γ_e/γ_0	q_e
	teorijska	realna				
	[μ g/L]			[%]		[μ g/g]
25°C	10	19,99	15,91	20,41	0,80	4,08
	30	8,06	4,93	38,83	0,61	3,13
	50	71,33	63,69	10,71	0,89	7,64
	100	120,59	129,71	-	-	-
	200	188,98	177,11	6,28	0,94	11,87
	500	398,8	413,4	-	-	-
	1000	1035,77	673,13	35,01	0,65	362,64

4.1.5. Utjecaj mase adsorbensa na učinkovitost adsorpcije arsena na modificiranu ljusku kakaovog zrna

Tablica 5. Adsorpcija iona arsena iz modelnih otopina na modificirani adsorbens ovisno o masi modificiranog adsorbensa ($\gamma = 100 \mu\text{g/L}$, $V_{\text{uz}} = 100 \text{ mL}$, $\text{pH} = 7,5$, $t = 120 \text{ min}$, $\text{rpm} = 120/\text{min}$, $T = 25^\circ\text{C}$)

	m_{ads}	γ_0	γ_e	uklonjeno As	γ_e/γ_0	q_e
	[g]	$[\mu\text{g/L}]$		[%]		$[\mu\text{g/g}]$
25°C	0,1	112,96	132,61	-	-	-
	0,25	120,59	43,45	63,97	0,36	77,14
	0,5	120,59	91,29	24,30	0,76	29,3
	0,75	112,96	123,04	-	-	-
	1	112,96	110,76	1,95	0,98	2,2

4.2. ADSORPCIJA ARSENA NA MODIFICIRANU LJUSKU KAKAOVOG ZRNA U KOLONI

Utjecaj i učinkovitost adsorpcije provedene u koloni prikazan je u **Tablici 6**.

Tablica 6. Parametri ispitivanja adsorpcije arsena iz modelnih otopina na modificiranu ljusku kakaovca u koloni ($m_{\text{ads}} = 1 \text{ g}$, $\text{pH} = 7,5$, $\gamma = 100 \mu\text{g/L}$, $Q = 10 \text{ mL/min}$)

	γ		uklonjeno As	γ_e/γ_0	q_e
	$[\mu\text{g/L}]$		[%]		$[\mu\text{g/g}]$
25°C	γ_0	136,42	-	-	-
	F1	92,85	31,94	0,68	4,36
	F2	112,81	17,31	0,83	2,36
	F3	90,03	34,01	0,66	4,64
	F4	115,51	15,33	0,85	2,09
	F5	112,78	17,33	0,83	2,36
	F6	136,35	0,05	1,00	0,01
	F7	111,45	18,30	0,82	2,50
	F8	116,27	14,77	0,85	2,02
	F9	171,86	-	-	-
	F10	146,89	-	-	-

5. RASPRAVA

Izloženost stanovnika istočne Hrvatske povišenim koncentracijama arsena u vodi za piće rezultirala je porastom broja karcinoma i drugih bolesti (Klapec i Šarkanj, 2013).

Negativan utjecaj arsena na ljudsko zdravlje poznat je posljednjih desetljeća, a mnogi znanstvenici pokušavaju naći ekološki i ekonomski prihvatljivu metodu za uklanjanje arsena iz vode za piće.

Cilj ovog rada bio je ispitati mogućnost uklanjanja arsena iz modelnih otopina adsorpcijom na ljusku kakaovca. Sirova ljuska kakaovca je nusproizvod je prehrambene industrije, usitnjena je i klasirana na veličinu od 315 μm .

5.1. ADSORPCIJA ARSENA NA NEMODIFICIRANU LJUSKU KAKAOVG ZRNA

U eksperimentalnom dijelu rada ispitana su adsorpcijska svojstva modificirane ljuska kakaovog zrna. Ispitana je učinkovitost uklanjanja arsena pomoću sirove ljuske kakaovog zrna ovisno o pH vrijednosti. Analizom dobivenih rezultata prikazanih u **Tablici 1** vidljivo je da se arsen uklanja pri pH = 4,5 (19,41%) te kod pH = 9,5 (35,42%). U rasponu od pH 5,5 do 8,5 koncentracija arsena se u otopini povećala nakon adsorpcije u odnosu na početnu, što ukazuje da se arsen učinkovitije veže na sirovu ljusku kakaovog zrna pri lužnatoj pH vrijednosti. Dobiveni rezultati pokazuju neuobičajena svojstva pri adsorpciji arsena. Naime, većina materijala koji su ispitani u cilju adsorpcije arsena iz modelnih otopina veći učinak vezanja arsena postiže pri nižim pH vrijednostima. Naime Dutta i sur. (2004.) su ispitivali mehanizam adsorpcije arsena te utvrdili da kinetika i količina adsorpcije arsena (V) na adsorbens TiO_2 ovisi o pH, odnosno da se veća brzina i količina adsorbiranog arsena javlja se pri nižem pH. Mehanizam adsorpcije arsena ispitivali su i Nabi i sur. (2009.) te također utvrdili smanjenu adsorpciju pri pH iznad 7. Tumače kako se relativno veća adsorpcija As (V) do pH = 7 može pripisati elektrostatičkoj privlačnosti između oksianiona i pozitivno nabijene površine ispitivanog adsorbensa. Dok smanjenje adsorpcije pri pH većem od 7 može biti pripisano elektrostatičkoj odbojnosti između oksianiona i negativno nabijene površine ispitivanog adsorbensa. Ističu da je pri pH > 12 As (V) arsen pretežno u obliku AsO_4^{3-} što značajno usporava adsorpciju na adsorbens.

5.2. UTJECAJ VREMENA NA ADSORPCIJU ARSENA NA MODIFICIRANU LJUSKU KAKAOVOG ZRNA

Utjecaj vremena na adsorpciju arsen(V) iona na modificiranu ljusku kakaovog zrna ispitan je pri pH vrijednosti od 7,5 te temperaturi od 25 °C. Iz **Tablice 2** vidljivo je da u vremenskom intervalu od 60, 120 te 240 minuta nema uklanjanja arsena, odnosno da se na aktivna adsorpcijska mjesta arsen vezao u pri početnom kontaktu s adsorbensom (15 do 30 minuta). Guerra i sur. (2010) ispitivali su utjecaj vremena na adsorpciju arsena te utvrdili da kinetika vezanja arsena na adsorbens ovisi o pH medija te o vremenu kontakta. Nakon istraživanja došli su da zaključka da je minimalno vrijeme za postizanje ravnoteže 10-20 minuta te ističu da kratko vremensko razdoblje potrebno za postizanje ravnoteže sugerira na dobar afinitet As (V) za adsorbens. U ovom radi najveće količine arsena uklonjene su u prvih 15 minuta i to čak 53,79%. Daljnjim provođenjem adsorpcije dolazi do zasićenje površine adsorbensa te učinkovitost postupka adsorpcije opada.

5.3. UTJECAJ pH-VRIJEDNOSTI NA UČINKOVITOST ADSORPCIJE ARSENA NA MODIFICIRANU LJUSKU KAKAOVOG ZRNA

Utjecaj pH vrijednosti na adsorpciju arsen(V) iona na modificiranu ljusku kakaovog zrna ispitan je pri temperaturi od 25 °C te vremenu od 120 minuta. Dobiveni rezultati prikazani su u **Tablici 3**. Vidljivo je kako je uklanjanje arsena adsorpcijom pomoću ljuske kakaovog zrna postignuto jedino pri pH = 9,5 s vrlo niskom učinkovitosti uklanjanja od 4,68%.

Guerra i sur. (2010) tumače kako je pH medija jedan od najvažnijih čimbenika koji utječu na učinkovitost adsorpcije arsena. pH je povezan sa stvaranjem topivih metalnih kompleksa te njihovom stabilnošću u vodenim otopinama. Postupak adsorpcije arsena ispitali su u rasponu od pH 1,0 od 8,0. Autori istraživanja ističu da se najučinkovitija adsorpcija arsena odvija pri pH < 4,0.

5.4. UTJECAJ POČETNE KONCENTRECIJE ARSENA NA UČINKOVITOST ADSORPCIJE ARSENA NA MODIFICIRANU LJUSKU KAKAOVOG ZRNA

Utjecaj početnoj koncentraciji arsena na adsorpciju arsen(V) iona na modificiranu ljusku kakaovog zrna određen je testom adsorpcije na termostatskoj tresilici u trajanju od 120 minuta na 25 °C te broju okretaja od 120 rpm. Dobiveni rezultati prikazani su u **Tablici 4**. Iz tablice je vidljivo da je najmanji učinak uklanjanja arsena postignut kod početnih koncentracija arsena od 100 i 500 µg/L. Kod ostalih ispitanih početnih koncentracija koje su korištene u radu, učinkovitost uklanjanja arsena se kreće u rasponu od 6,28% do 38,83%. Najveća količina uklonjenog arsena postignuta je pri početnoj koncentraciji od 30 µg/L, a učinkovitost postupka adsorpcije pri navedenoj koncentraciji iznosi 38,83 %. Povećanje koncentracije arsena u modelnim otopinama nema značajnog utjecaja na učinkovitost provedene adsorpcije.

5.5. UTJECAJ MASE ADSORBENSA NA UČINKOVITOST ADSORPCIJE ARSENA

Ispitan je utjecaj mase adsorbensa na adsorpciju arsen(V) iona na modificiranu ljusku kakaovog zrna, a dobiveni rezultati prikazani su u **Tablici 5**. Masa adsorbensa bila je u rasponu od 0,1 g do 1,0 g. Iz navedene tablice uočavamo da se najbolje uklanjanje arsena postiže pri masi adsorbensa od 0,25 g. Postotak uklonjenog arsena pri navedenoj masi iznosi 63,97 %, dok je adsorpcijski kapacitet iznosio 77,14 µg arsena/g primijenjenog adsorbensa. Dobiveni rezultati ukazuju da povećanje mase adsorbensa nema značajan utjecaj na postupak provedene adsorpcije arsena na modificiranu ljusku kakaovog zrna.

5.6. ADSORPCIJA ARSENA NA MODIFICIRANU LJUSKU KAKAOVOG ZRNA U KOLONI

Učinkovitost uklanjanja arsen(V) iona adsorpcijom na modificiranu ljusku kakaovog zrna ispitana je i u protočnoj koloni. Rezultati dobiveni ispitivanjem učinkovitosti adsorpcije u koloni prikazani su u **Tablici 6**. Iz tablice je uočljivo da je učinak vezanja arsena iz dobavne strije bio nizak, a učinak uklanjanja arsena bio je u rasponu od 0,05% (F6) do 34,01% (F3). Iz navedene tablice se zamjećuje da se arsen najučinkovitije vezao na početku protoka struje

kroz kolonu dok je na samom kraju ispitivanja došlo do povećanja koncentracije arsena u izlaznoj frakciji, odnosno desorpciji arsena u filtrat. .

6. ZAKLJUČCI

U ovom diplomskom radu ispitana je mogućnost uklanjanja aniona arsena (V) postupkom adsorpcije na modificiranu ljusku kakaovog zrna. Zbog potreba za istraživanjem adsorpcijskih svojstava modificirane ljuske kakaovog zrna napravljena je modifikacija iste. Ispitan je utjecaj vremena, početne koncentracije, pH vrijednosti te mase dodanog adsorbensa na količinu uklonjenog arsena iz modelnih otopina arsena (V) aniona. Navedeni parametri ispitani su pomoću termostatske tresilice pri temperaturi od 25 °C te broju okretaja 120 rpm. Osim u tresilici, ispitana je učinkovitost uklanjanja arsen(V) iona adsorpcijom na modificiranu ljusku kakaovog zrna u protočnoj koloni.

Ispitivanjem utjecaja pH vrijednosti na adsorpciju iona arsena na sirovi adsorbens zabilježeno je da je arsen uklonjen jedino iz otopina pri pH 4,5 te pH 9,5.

Promjena procesnog parametra, vremena adsorpcije u rasponu od 15 minuta do 1440 minuta nije imala velikog utjecaja na količinu uklonjenog arsena, a udio uklonjenog arsena najveći je pri najkraćem vremenskom intervalu (15 minuta). Adsorpcijski kapacitet primijenjenog adsorbensa pri vremenu od 15 minuta iznosi 64,86 µg/g, a učinkovitost adsorpcije iznosi 53,79%. Iz navedenog možemo zaključiti da se maksimalna količina arsena adsorbira u prvih 15 min, a produljenje adsorpcije pri ispitanim uvjetima ne povećava količinu adsorbiranog arsena.

Utjecaj pH-vrijednosti na količinu adsorbiranog arsena na modificiranu ljusku kakaovog zrna ispita je u rasponu pH = 4,5 – 9,5. Najučinkovitije uklanjanje arsena postignuto je pri pH-vrijednosti 9,5.

Prema dobivenim rezultatima ispitivanja uklanjanja arsen(V) iona adsorpcijom na modificiranu ljusku kakaovog zrna može se zaključiti da je početna koncentracija arsena imala utjecaj na učinkovitost adsorpcije arsena. Najveće izdvajanje arsena postignuto je pri početnoj koncentraciji od 30 µg/L i iznosi 38,83%.

Ispitivanjem utjecaja mase modificirane ljuske kakaovog zrna na uklanjanje arsen(V) iona adsorpcijom nije uočena značajnija povezanost između učinka uklanjanja arsena i mase upotrijebljenog adsorbensa. Najučinkovitije uklanjanje postignuto je pri masi adsorbensa od 0,25 g, a učinkovitost adsorpcije iznosi 63,97%.

Uz ispitivanje učinka adsorpcije arsena u tresilici, ispitana je i učinkovitost uklanjanja arsen(V) iona adsorpcijom na modificiranu ljusku kakaovog zrna u protočnoj koloni. Iz dobivenih rezultata može se zaključiti da do adsorpcije arsena dolazi na početku kontakta adsorbensa i arsena u dobavnoj struji. Najučinkovitije uklanjanje arsena postignuto je u trećoj frakciji (31,01%), dok je daljnjim dotokom dobavne struje na kolonu došlo do zasićenja kolone. Daljnjim dotokom otopine na adsorbens rezultiralo je otpuštanjem arsena.

Iz dobivenih rezultata ovog rada, provedenog u cilju ispitivanja učinkovitosti uklanjanja aniona arsena (V) postupkom adsorpcije na modificiranu ljusku kakaovog zrna, može se zaključiti da je napravljena modifikacija ljuske kakaovog zrna kao adsorpcijskog materijala s malim kapacitetom vezanja arsena. Značajniji učinak adsorpcije arsena na ispitivani adsorbens postignut je ispitivanjima provedenih u tresilici, dok je adsorpcijski test u koloni pokazao iznimno slab učinak uklanjanja arsen(V) aniona na modificiranu ljusku kakaovog zrna.

7. LITERATURA

- Bansal R C, Goyal M: Activated Carbon Adsorption. Raton, 2005
- Borges GA, Ferreira GMD, Siqueira KPF, Dias A, Navarro KON, Barros e Silva SJ, Rodrigues GD, Mageste AB: Adsorption of organic and inorganic arsenic from aqueous solutions using MgAl-LDH with incorporated nitroprusside. *Journal of Colloid and Interface Science* 575: 194–205, 2020
- Carlson CE, Morrison GC: Fraction and Toxicity of Metals in Sewage Sludge. *Environmental Technology* 13, 751-759, 1992
- Choong TSY, Chuah TG, Robiah Y, FL Gregory Koay, Azni I: Arsenic toxicity, health hazards and removal techniques from water:an overview. *Desalination* 217: 139-166, 2007
- Dodmane PR, Arnold LL, Pennington KL, Singh RK, Ferragut Cadoso AP, Cohen SM: Effect of trivalent arsenicals on cell proliferation in mouse and humanmicrovascular endothelial cells. *Toxicology Reports* 2: 833-837, 2015
- Dudas MJ: Enriched levels of arsenic in post-active acid sulfate soils in Alberta. *Soil Sci Soc Am J*, 48: 1451-1452, 1984
- Dutta PK, Ray AK, Sharma VK, Millero FJ: Adsorption of arsenate and arsenite on titanium dioxide suspensions. *Journal of Colloid and Interface Science* 278: 270–275, 2004
- Eisler R: Arsenic hazards to fish, wildlife, and invertebrates: A synoptic review. *Biological Report* 85, 1988
- Elcik H, Celik SO, Cakmakcia M, O` zkaya B: Performance of nanofiltration and reverse osmosis membranes for arsenic removal from drinking water. *Desalination and Water Treatment*: 1-8, 2015
- European Commission: Directive related with drinking water quality intended for human consumption, 98/83/EC, European Commission, Brussels, Belgium, 1998
- Ergović Ravančić M: Određivanje brzine i mehanizama adsorpcije fluora iz vode aktivnim ugljenom pomoću ravnotežnih i kinetičkih modela. Doktorski rad, Prehrambeno tehnološki fakultet, Sveučilište J.J. Strossmayera u Osijeku, 2014
- Guerra DL, Batista AC, Corrêa da costa PC, Viana RR, Airoldi C: Adsorption of arsenic ions on Brazilian sepiolite: Effect of contact time, pH, concentration, and calorimetric investigation. *Journal of Colloid and Interface Science* 346: 178–187, 2010

- Habuda-Stanić M: Uklanjanje aniona arsena iz podzemne vode na funkcionaliziranim adsorbensima. Doktorski rad. Prehrambeno-tehnološki fakultet u Osijeku, 2011
- Hug SJ, Leupin O: Iron-catalyzed oxidation of arsenic (III) by oxygen and by hydrogen peroxide: pH-dependent formation of oxidants in the Fenton reaction. *Environ. Sci. Technol.*, 37: 2734-2742, 2003
- Hung DQ, Nekrassova O, Compton RG: Analytical methods for inorganic arsenic in water: a review. *Talanta* 64: 269–277, 2004
- Inglezakis V, Pouloupoulos S: Adsorption, Ion Exchange and Catalysis: Design of Operations and Environmental Applications. Elsevier, Nizozemska, 2006
- Khan MMT, Yamamoto K, Ahmed MF: A low cost technique of arsenic removal from drinking water by coagulation using ferric chloride salt and alum. *Water Science and Technology: Water Supply* 2:281-288, 2002
- Klapec T, Šarkanj B: Opasnosti vezane uz hranu. Kemijske i fizikalne opasnosti. Prehrambeno-tehnološki fakultet Osijek, Sveučilište J.J. Strossmayera u Osijeku, 2013
- Korte NE, Quintus Fernando: A Review of Arsenic (III) in Groundwater. *Critical Reviews in Environmental Control* 21(1): 1—39, 1991
- Korać V: Tehnologija vode za potrebe industrije. Solidarnost, Beograd, 196, 1985
- Košutić K, Furac L, Sipos L, Kunst B: Removal of Arsenic and Pesticides from Drinking Water by Nanofiltration Membranes. *Sep. Purif. Technol.*, 42, 137-144, 2005
- Košutić K, Novak I, Sipos L, Kunst B: Removal of Sulfates and other Inorganics from Potable Water by Nanofiltration Membranes of Characterized porosity. *Sep. Purif. Technol.*, 37, 177-185, 2004
- Kouras A, Katsoyiannis I, Voutsas D: Distribution of arsenic in groundwater in the area of Chalkidiki, Northern Greece. *Journal of Hazardous Materials* 147: 890–899, 2007
- Loganathan P, Vigneswaran S, Kandasamy J: Enhanced removal of nitrate from water using surface modification of adsorbents – A review. *Journal of Environmental Management* 131:363-374, 2013

- Mackenzie FT, Lantzy JR, Paterson V: Global Trace Metal Cycles and Predictions. *Mathematical Geology* 11: 99-142, 1979
- Mijatović I, Matošić M: Tehnologija vode (interna skripta). Prehrambeno-biotehnološki fakultet Sveučilišta u Zagrebu, 2008
- Momčilović M: Kinetički i ravnotežni parametri adsorpcionih procesa pri uklanjanju pojedinih štetnih katjonskih sastojaka iz vodenih rastvora aktivnim ugljevima dobijenih hemijskotermičkom obradom srži ploda divljeg kestena i šišarke crnog bora. Doktorski rad, Prirodoslovno-matematički fakultet Sveučilišta u Nišu, Niš, 2012
- Nabi D, Aslam I, Qazi IA: Evaluation of the adsorption potential of titanium dioxide nanoparticles for arsenic removal. *Journal of Environmental Sciences* 21: 402–408, 2009
- Nujić M: Uklanjanje nitrata iz otpadnih voda modificiranim nusproizvodima prehrambene industrije. Doktorska disertacija, Prehrambeno-tehnološki fakultet u Osijeku, 2017
- Pravilnik o parametrima sukladnosti, metodama analize, monitoringu i planovima sigurnosti vode za ljudsku potrošnju te načinu vođenja registra pravnih osoba koje obavljaju djelatnost javne vodoopskrbe (Narodne novine br. 125/2017)
- Romić Ž: Arsen u podzemnoj vodi osječkog vodocrpilišta i oksidacija arsenita pri kondicioniranju vode. Doktorska disertacija. Prehrambeno-tehnološki fakultet u Osijeku, 2009
- Rubin JA, Haberkost DC: Coagulation and Flotation of Colloidal Titanium Dioxide. *Separation science* 8 (3): 363-373, 1973
- Salaún P, Planer-Friedrich B, van den Berg CMG: Inorganic arsenic speciation in water and seawater by anodic stripping voltametry with a gold microelectrode. *Analytica Chimica Acta* 585: 312–322, 2007
- Smedley PL, Kinniburgh DG: A review of the source, behavior and distribution of arsenic in natural waters. *Appl Geochem*, 17, 517-568, 2002
- Veličković Z: Modifikacija i primena višeslojnih ugljeničnih nanocevi za izdvajanje arsena iz vode. Doktorski rad, Tehnološko-metalurški fakultet Sveučilišta u Beogradu, Beograd, 2013
- Wang S, Mulligan CN: Occurrence of arsenic contamination in Canada: Sources, behavior and distribution. *Sci Total Envir*, 366: 701-721, 2006

World Health Organization: Guidelines for Drinking Water Quality, Vol. 1: Recommendations, 2nd edition, Geneva, 1993

World Health Organisation, Environ. Health Criteria 224: Arsenic and Arsenic Compounds, 2nd edition, WHO, Geneva, 2001

Xia S, Dong B, Zhang Q, Xu B, Gao N, Causseranda C: Study of arsenic removal by nanofiltration and its application in. China. Desalination, 204: 374 –379, 2007

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

Zubay G: Biochemistry, Wm. C. Brown Communication, Inc. Dubuque, Iowa, 1993