

UNIVERZITET U BEOGRADU

Hemijski Fakultet

Ivan B. Anđelković

**„Sinteza i optimizacija novih sorbenata na  
bazi oksidnih materijala za uklanjanje  
arsena“**

- Doktorska disertacija -

Beograd, 2013.

UNIVERSITY OF BELGRADE

Faculty of Chemistry

Ivan B. Anđelković

**Synthesis and optimization of new sorbents  
on the basis of oxide materials for removal of  
arsenic**

- Doctoral Dissertation -

Belgrade, 2013.

Članovi komisije za odbranu disertacije:

---

dr Goran Roglić, vanredni profesor,  
Hemijski fakultet, Univerzitet u Beogradu  
mentor

---

dr Aleksandar Nikolić, viši naučni saradnik,  
Hemijski fakultet, Univerzitet u Beogradu

---

dr Biljana Dojčinović, viši naučni saradnik,  
Institut za hemiju, tehnologiju i metalurgiju,  
Univerzitet u Beogradu

Beograd, 2013.

## ***Zahvalnica***

*Ova disertacija je urađena na Katedri za primenjenu hemiju Hemijskog fakulteta Univerziteta u Beogradu.*

*Najiskreniju zahvalnost dugujem mom mentoru, prof. dr. Goranu Rogliču na omogućavanju izrade ove doktorske disertacije, hrabrosti za upuštanje u novu naučnu oblast, utrošenom vremenu i trudu na obrazovanje nas mladih ljudi. Svojim primerom svakodnevno nam pokazujete kakvi hemičari a pre svega ljudi treba da budemo.*

*Posebnu zahvalnost dugujem dr. Aleksandru S. Nikoliću na nesebičnoj stručnoj pomoći tokom studija i svim korisnim savetima koji su mi značili tokom izrade disertacije.*

*Veliku zahvalnost dugujem dr. Biljani Dojčinović na konstantnoj podršci tokom rada na disertaciji, stručnim savetima u toku pisanja disertacije i iskrenom prijateljstvu.*

*Takođe se zahvaljujem prof. dr. Draganu Manojloviću koji je zajedno sa prof. Rogličem započeo mukotrpan posao pravljenja naučnog radnika od jednog filozofski nastrojenog leskovčanina.*

*Posebnu zahvalnost dugujem dr. Dragani Đorđević, Jugoslavu Krstiću, dr. Predragu Vuliću i Nenadu Čeperkoviću na pomoći tokom realizacije eksperimentalnog dela rada.*

*Takođe se zahvaljujem dr. Miodragu B. Pavloviću na obezbeđenim materijalima za rad.*

*Ekipi sa jutanje kafe/terase dugujem zahvalnost za dobro raspoloženje svaki put kada idem na fakultet znajući da će dan početi u druženju, podršci i prijateljstvu.*

*Mojim prijateljima, koliko god da se viđamo, kolika god da nas razdaljina razdvaja, hvala vam na lepim trenucima provedenim zajedno a pre svega na pomoći kada mi je bila potrebna.*

*Veliku zahvalnost dugujem najbližima: sestri i njenom suprugu, mojim Anđelkovićima i mojim Miloševićima.*

*Iznad svega, najveću zahvalnost dugujem mojim roditeljima na bezgraničnoj ljubavi i podršci. Najveći uspeh u životu bi mi bio da budem roditelj kakvi ste Vi meni.*

*Ivan*

## **Lista skraćenica**

AA - Aktivirani aluminijum-oksidi ( Activated alumina )

AC - Aktivni ugalj ( Activated Carbon )

AE - Anjonski izmjenjivač ( Anion exchanger )

ATR-FTIR - Infracrvena spektroskopija sa Furijeovom transformacijom - prigušena totalna refleksija ( Attenuated total reflectance Fourier transform infrared spectroscopy)

BIRM - Burgess Iron Removal Method, Clack Corporation, USA

CC - Čađ ( Char carbon )

CHC - Ugalj iz kokosove ljuske ( Coconut husk carbon )

DLM - Model difuzionog sloja ( Diffuse layer model )

DMA(III) - Dimetil-arsenit

DMA(V) - Dimetil-arsenat

EPA - Agencija za zaštitu životne sredine ( Environmental Protection Agency )

EXAFS - Proširena fino strukturna spektroskopija rendgenske apsorpcije ( Extended X-ray absorption fine structure spectroscopy )

FTIR - Infracrvena spektroskopija sa Furijeovom transformacijom ( Fourier transform infrared spectroscopy )

GIH - Granularni gvožđe-hidroksid ( Granular Iron-Hydroxide )

GAC - Granularni aktivni ugalj ( Granular activated carbon )

HA - Huminske kiseline ( Humic acid )

HFO - Hidratirani feri-oksidi ( Hydrated ferric oxide)

HG-AAS - Atomska apsorpciona spektrofotometrija sa generisanjem hidrida ( Hydride generation atomic absorption spectrophotometry )

HRTEM - Transmisiona elektronska mikroskopija visoke rezolucije ( High resolution transmission electron microscopy )

ICP-OES - Induktivno spregnuta plazma sa optičkim emisionim spektrofotometrom

IMC - Mezoporozni ugljenik koji sadrži gvožđe ( Iron-containing mesoporous carbon )

IOCC- Cement prevučen gvožđe-oksikom ( Iron-oxide coated cement )

IOCS - Gvožđe-oksikom prevučen pesak ( Iron oxide coated sand )

IR - Infracrvena spektroskopija ( Infrared spectroscopy )

LDA - Lizin- $N^{\alpha}$ , $N^{\alpha}$  disirćetna kiselina

LDF - Linearna vučna sila ( Linear driving force )

MA - Mezoporozni aluminijum-oksik

MGS - Manganese Greensand, Inversand Company, USA

MMA(III) - Monometil-arsenit

MMA(V) - Monometil-arsenat

MO - Mikroorganizmi

MTM - Granular Manganese Dioxide, Clack Corporation, USA

NRE - Prirodna crvena zemlja ( Natural red earth )

NZVI - Nanočestično elementarno gvožđe

POM - Prirodne organske materije

PTFE - Politetrafluoro-etilen

TCLP - Procedura ispitivanja toksičnih karakteristika sorbenta nakon izluživanja (Toxicity Characteristic Leaching Procedure)

TDS - Ukupno rastvorne čestice ( Total dissolved solids )

$S_{\text{BET}}$  - Specifična površina materijala dobijena primenom Brunauer-Emmet-Teller metode

SEM - Skenirajuća elektronska mikroskopija ( Scanning electron microscopy )

SZO - Svetska Zdravstvena Organizacija

XANES - Fina struktura rendgenske apsorpcije blizu ivice ( X-ray absorption near edge structure )

XRPD - Rendgenostrukturalna analiza praha ( X-ray powder diffraction)

XPS - Fotoelektronska spektroskopija x-zraka ( X-Ray photoelectron spectroscopy )

Zr-AC - Cirkonijumom zasićen aktivni ugalj

PZC - Tačka nultog naelektrisanja ( Point of Zero Charge )

---

## Sadržaj

<b>1.</b>	<b>UVOD</b>	<b>1</b>
<b>2.</b>	<b>OPŠTI DEO</b>	<b>3</b>
2.1	Toksičnost arsena	6
2.2	Tehnologije uklanjanja arsena	10
2.2.1	Precipitacioni procesi	10
2.2.1.1	Primena i ograničenje precipitacije/koprecipitacije	11
2.2.1.2	Pregled precipitacionih/koprecipitacionih reagenasa i metoda	12
2.2.2	Membranski procesi	14
2.2.2.1	Tipovi membrane	15
2.2.2.1.1	Mikrofiltracija	16
2.2.2.1.2	Ultrafiltracija	16
2.2.2.1.3	Nanofiltracija	17
2.2.2.1.4	Reversna osmoza	17
2.2.3	Tehnologije sorpcije i jonske izmene	18
2.2.3.1	Primena i ograničenja tehnologija sorpcije i jonske izmene	18
2.2.3.2	Interference	19
2.2.3.3	Regeneracija i odlaganje korišćenih sorbenata i jonoizmenjivačkih materijala	20
2.3	Mehanizam sorpcije	21
2.3.1	Metode za ispitivanje mehanizama sorpcije	26
2.3.2	Pregled radova sa akcentom na mehanizam sorpcije arsena	30
2.4	Pregled sorbenata	33
2.4.1	Komercijalni i sintetički aktivni ugljevi	33
2.4.1.1	Komercijalni aktivni ugljevi	33
2.4.1.2	Sintetički aktivirani ugljevi	34
2.4.2	Jeftini sorbenti	37
2.4.2.1	Poljoprivredni otpad	37
2.4.2.2	Industrijski otpad	37
2.4.2.2.1	Crveni mulj	38



---

2.4.2.2.2	Fe(III)/Cr(III) hidroksidni otpad	39
2.4.2.3	Zemljište i njeni konstituenti	40
2.4.2.3.1	Pesak	41
2.4.2.3.2	Minerali glina	41
2.4.2.3.3	Zeoliti	43
2.4.2.4	Oksidi	46
2.4.2.4.1	Singl oksidi	46
2.4.2.4.1.1	Birnezit i mangan-dioksid	46
2.4.2.4.1.2	Aktivirani aluminijum-oksidi	48
2.4.2.4.1.3	Titan-dioksid	50
2.4.2.4.1.4	Ferihidrat/gvožđe-hidroksid/gvožđe oksidi	52
2.4.2.4.1.5	Cirkonijum-oksidi	55
2.4.2.4.1.6	Cerijum(IV)-oksidi	55
2.4.2.4.1.7	Bakar(II)-oksidi	56
2.4.2.4.2	Smeše oksida	57
2.4.2.4.2.1	Portland cement	57
2.4.2.4.2.2	Morski sediment	57
2.4.2.5	Hidroksidi	58
2.4.2.6	Metode sa metalima	58
2.4.2.6.1	Elementarno gvožđe	58
2.4.2.6.2	Bimetalni sorbenti	59
2.4.2.6.3	Metal-helatni ligandi	60
2.4.2.7	Katjon-izmenjive smole	62
2.4.2.7.1	Fe(III) smole	62
2.4.2.7.2	Zr(III) smole	64
2.4.2.8	Anjon-izmenjive smole	65
2.4.2.9	Biosorbenti	65
2.4.2.9.1	Hitin i hitozan	67
2.4.2.10	Biomasa	69
<b>3.</b>	<b>EKSPERIMENTALNI DEO</b>	<b>71</b>
3.1	Aktivacija i modifikacija komercijalno dostupnih sorbenata BIRM-a, MGS-a i MTM-a	73

---

3.2	Sinteza $\text{MnO}_2$ , $\text{Fe}_2\text{O}_3$ i smeše $\text{MnO}_2:\text{Fe}_2\text{O}_3$ sorbenata mehano-hemijskom reakcijom	73
3.3	Sinteza $\text{TiO}_2$ , $\text{TiO}_2$ dopovanog Fe, $\text{TiO}_2$ dopovanog Zr mikrotalasno-hidrotermalnom metodom	74
3.4	Karakterizacija materijala	74
3.5	Eksperimenti sa aktiviranim i modifikovanim komercijalnim sorbentima BIRM, MGS i MTM	75
3.6	Eksperimenti sa $\text{MnO}_2$ sintetisanim mehano-hemijskom reakcijom	76
3.7	Eksperimenti sa $\text{Fe}_2\text{O}_3$ i smešom $\text{Fe}_2\text{O}_3:\text{MnO}_2$ sintetisanim mehano-hemijskom reakcijom	76
3.8	Eksperimenti sa sorbentima sintetisanim mikrotalasno-hidrotermalnom metodom	77
<b>4.</b>	<b>REZULTATI I DISKUSIJA</b>	<b>79</b>
4.1	Komercijalno dostupni sorbenti i njihovi modifikati	79
4.2	Sorbenti sintetisani mehano-hemijskom reakcijom	84
4.3	Sorbenti sintetisani mikrotalasno-hidrotermalnom metodom	105
<b>5.</b>	<b>ZAKLJUČAK</b>	<b>122</b>
<b>6.</b>	<b>LITERATURA</b>	<b>126</b>
	<b>Biografija</b>	

## Izvod

Kontaminacija pijaće vode arsenom predstavlja jedan od najvećih ekoloških problema današnjice. Svetska Zdravstvena Organizacija je 1993. godine donela preporuku da koncentracija arsena u vodi za piće ne bude veća od 10  $\mu\text{g/L}$ . Kao jedna od najbolje raspoloživih tehnika za smanjenje koncentracije arsena iz voda izdvojila se sorpcija.

U prvom delu ove doktorske disertacije ispitan je efekat hemijske modifikacije komercijalno dostupnih sorbenata (BIRM, MGS i MTM) na efikasnost sorpcije arsena.

Hemijskom modifikacijom titanom i cirkonijumom povećan je kapacitet sorpcije BIRM-a, modifikacijom titanom povećan je sorpcioni kapacitet MTM-a, dok hemijska modifikacija MGS nije uticala na sorpcioni kapacitet. MTM modifikovan titanom je uspešno uklonio As(III) ili As(V) početne koncentracije 0.2 mg/L u pH opsegu od 5 do 8 na vrednost ispod preporučene od strane Svetske Zdravstvene Organizacije.

U drugom delu rada mehano-hemijskom reakcijom sintetisani su sorbenti na bazi  $\text{MnO}_2$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  i smeše  $\text{Fe}_2\text{O}_3:\text{MnO}_2$  u masenom odnosu 3:1. Ispitivanjem zavisnosti kapaciteta sorpcije od vremena trajanja mehano-hemijske sinteze, utvrđeno je da za  $\text{MnO}_2$  i  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  sa povećanjem vremena mehano-hemijske sinteze dolazi do povećanja kapaciteta sorpcije arsena. Pri mehano-hemijskoj sintezi materijala sa smešom  $\text{Fe}_2\text{O}_3:\text{MnO}_2$  u masenom odnosu 3:1 najbolji sorpcioni kapacitet (2.89 i 3.84 mg/g za As(III) i As(V), respektivno) je dobijen za vreme sinteze od 30 minuta. Od materijala sintetisanih mehano-hemijskom sintezom, smeša  $\text{Fe}_2\text{O}_3:\text{MnO}_2$  u masenom odnosu 3:1 mlevena 30 minuta se pokazala kao najbolja za uklanjanje arsena iz voda. Kinetika sorpcije na ovom sorbentu je brza, dobro je opisana pseudo-drugim redom reakcije sa doprinosom površinske difuzije i intračestične difuzije redu sorpcije. Prisustvo hlorida i sulfata ne utiče na kapacitet sorpcije materijala dok fosfati smanjuju sorpciju arsena za manje od 20 % pri koncentraciji fosfata od 10 mmol/L. Arsen sorbovan za ovaj materijal je čvrsto vezan i njegova mobilizacija pod atmosferskim uticajem je malo verovatna, što ga čini materijalom pogodnim za odlaganje na deponiji posle zasićenja.

Dopovanjem titan(IV)-oksida cirkonijumom i gvožđem mikrotalasno-hidrotermalnom metodom dobijeni su materijali velike specifične površine i razvijene

strukture mezopora i mikropora, koje omogućavaju brzu kinetiku i veliki kapacitet sorpcije. Na optimalnoj pH vrednosti kapaciteti sorpcije za As(III) su slični kod oba modifikata (8.23 mg/g za 10% Zr i 8.61 mg/g za 10% Fe u poređenju sa 5.52 mg/g za TiO<sub>2</sub>). Za As(V) bolji rezultati su dobiveni sa modifikatom sa gvoždem (13.72 mg/g za 10 % Zr, 17.35 mg/g za 10 % Fe u poređenju sa 7.39 za TiO<sub>2</sub>). Sa povećanjem pH vrednosti od 3 do 11 efikasnost sorpcije As(V) skoro linearno opada. Sorpcija As(III) blago raste od pH 3 do pH 9 nakon čega je primećen pad sorpcije do pH 11. Ispitivanjem efikasnosti sorbenata dopovanih cirkonijumom ili gvoždem na realnom uzorku vode, koja sadrži devet puta veću koncentraciju arsena od koncentracije preporučene od strane Svetske Zdravstvene Organizacije, uspešno je smanjena koncentracija arsena na vrednost koja je dozvoljena za upotrebu kao vode za piće.

**Ključne reči:** Arsen, sorpcija, hemijska modifikacija, mehano-hemijska sinteza, mikrotalasno-hidrotermalna sinteza, sorpcione izoterme, kinetika sorpcije.

**Naučna oblast:** Hemija

**Uža naučna oblast:** Primenjena hemija

**UDK broj:** 504

## Abstract

Contamination of drinking water with arsenic represents one of the biggest environmental problems today. World Health Organization in 1993, recommended that the amount of arsenic in drinking water should not be higher than 10 µg/L. Sorption is considered as one of the best available techniques for removal of arsenic from water.

In the first part of doctoral thesis effect of chemical modification of commercially available sorbents (BIRM, MGS and MTM) was investigated.

Chemical modification of BIRM with Ti and Zr increased sorption capacity, modification with Ti increase of sorption capacity of MTM while chemical modification of MGS didn't affect its sorption capability. MTM modified with Ti successfully removed As(III) or As(V) initial concentration 0.2 mg/L, in pH range from 5 - 8 to value below recommended by World Health Organization.

In the second part of work mechano-chemical reaction was used for synthesis of sorbents on the basis of MnO<sub>2</sub>, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and mixture of Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>:MnO<sub>2</sub> in weight ratio 3:1. Investigating dependence of sorption capacity from duration of mechano-chemical synthesis was found that, for MnO<sub>2</sub> and Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, with increase of duration of mechano-chemical synthesis, sorption capacity for arsenic increases. For mechano-chemical synthesis of material on the basis of Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>:MnO<sub>2</sub> mixture in weight ratio 3:1, the best sorption capacity (2.89 and 3.84 mg/g for As(III) and As(V), respectively) was achieved with the synthesis time of 30 minutes. From materials that were mechano-chemically synthesized, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>:MnO<sub>2</sub> mixture in weight ratio 3:1 milled for 30 minutes proved to be the best for arsenic removal from water. Kinetic of sorption on this sorbent was fast, with good correlation with pseudo-second rate model and contribution of intraparticle diffusion and surface diffusion to the rate of sorption. Presence of chloride and sulphate anions didn't affect on sorption capacity of materials while presence 10 mmol/L of phosphates decreased arsenic sorption for less than 20 %. Arsenic is strongly sorbed for this material and its mobilization under atmospheric conditions is less likely, which makes it suitable for disposal on land fields after saturation.

Doping of titan(IV)-oxide with zirconium and iron using microwave-hydrothermal method, materials with high specific surface area and developed

mesopore and micropore volume were obtained, what enables fast kinetic of sorption and high sorption capacities. At optimal pH value, capacity of As(III) sorption are similar for both modificate (8.23 mg/g for 10% Zr and 8.61 mg/g for 10 % Fe in comparison with 5.52 mg/g for TiO<sub>2</sub>). For As(V) better results were achieved with Fe modificate (13.72 mg/g for 10 % Zr, 17.35 mg/g for 10 % Fe in comparison with 7.39 mg/g for TiO<sub>2</sub>). With increase of pH value from 3 to 11 efficiency of As(V) sorption almost linearly decreases. Sorption of As(III) slowly increase from pH 3 to 9 after which decrease of sorption is observed until pH 11. Investigating efficiency of Zr and Fe doped sorbents on natural water sample, which contains nine times higher concentration of arsenic than value recommended by World Health Organization, arsenic concentration was successfully decreased to value which allows water to be consumed by humans.

**Key words:** Arsenic, chemical modification, mechano-chemical synthesis, microwave-hydrothermal synthesis, sorption isotherms, kinetic of sorption.

**Area of science:** Chemistry

**Sub-area of science:** Applied Chemistry

**UDC number:** 504

## 1. Uvod

Kontaminacija izvora pijaće vode arsenom je jedan od najvećih i najrasprostranjenijih problema u životnoj sredini sa kojim se danas susreće čovečanstvo. Zdravlje više od 100 miliona ljudi je ugroženo korišćenjem vode koja sadrži povećanu koncentraciju arsena. Kada je brojnim toksikološkim ispitivanjima dokazano da je neorganski arsen kancerogen, pri čemu je primarni put izloženosti arsenom preko vode za piće, Svetska Zdravstvena Organizacija (SZO) je 1993. donela preporuku da količina arsena u pijaćoj vodi ne bude veća od 10 µg/L. Od ovog trenutka arsen postaje element čija se koncentracija u pijaćoj vodi prati. Sprovode se i obimna ispitivanja prirodnih voda koje se koriste kao izvor vode za piće. Najveće koncentracije arsena nađene su u podzemnim vodama, kao rezultat jakih interakcija voda-stena. Bangladeš, sa prosečnom koncentracijom arsena u podzemnim vodama u opsegu od 10 do 1000 µg/L i nepostojanjem postrojenja za preradu ovih voda, predstavlja oblast u svetu čiji su stanovnici najugroženija populacija ljudi arsenom iz voda. Poznat je i slučaj hroničnog trovanja u jugozapadnom delu Tajvana gde je koncentracija arsena u bunarskim vodama koje se koriste za piće bila u opsegu od 10 do 1820 µg/L. U Srbiji, u severoistočnom delu, nađena je povećana koncentracija arsena u podzemnim vodama. Ova voda se u seoskim sredinama ispumpava iz bunara i bez dalje obrade koristi u domaćinstvima. Preporuku SZO-a usvojila je većina razvijenih zemalja, ali se postavilo pitanje povećanih troškova prerade voda.

Ako voda za piće posle tretmana u vodovodu sadrži veću koncentraciju arsena od maksimalno dozvoljene, obično se pristupa pronalaženju izvora vode koji nije kontaminiran arsenom ili se pristupa mešanju vode kontaminirane arsenom sa vodom koja ne sadrži arsen radi razblaživanja i smanjenja koncentracije arsena. Ukoliko ove dve opcije nisu moguće arsen se mora ukloniti dodatnim tretmanom.

Pri odabiru metode za uklanjanje arsena izabrani sistem treba da omogući dovoljnu količinu vode, ne sme imati negativan uticaj na životnu sredinu i mora biti ekonomski održiv. Odabir metode zavisiće i od porekla kontaminirane vode tj. matriksa u kome se arsen nalazi, njegove koncentracije kao i specijacije arsena. Uglavnom, tretman je lakši i isplativiji kada se obavlja u centralizovanom postrojenju u naseljenom mestu nego na raštrkanim individualnim bunarima u ruralnim oblastima.

Sorpcija je uvrštena kao jedna od najbolje raspoloživih metoda za uklanjanje arsena zbog relativno niske cene, visoke efikasnosti i specifičnosti, niskog nivoa potrebne stručnosti za rukovođenje postupkom i mogućnosti primene u individualnim domaćinstvima. Kriterijumi koje mora da zadovolji sorbent su: veliki kapacitet sorpcije za arsenove vrste prisutne u vodi bez skupih i složenih predtretmana voda, laka dostupnost i mala cena sorbenta. Efikasnost sorbenta razlikovaće se od slučaja do slučaja usled razlike u matriksu i vrsta arsena prisutnih u različitim vodama.

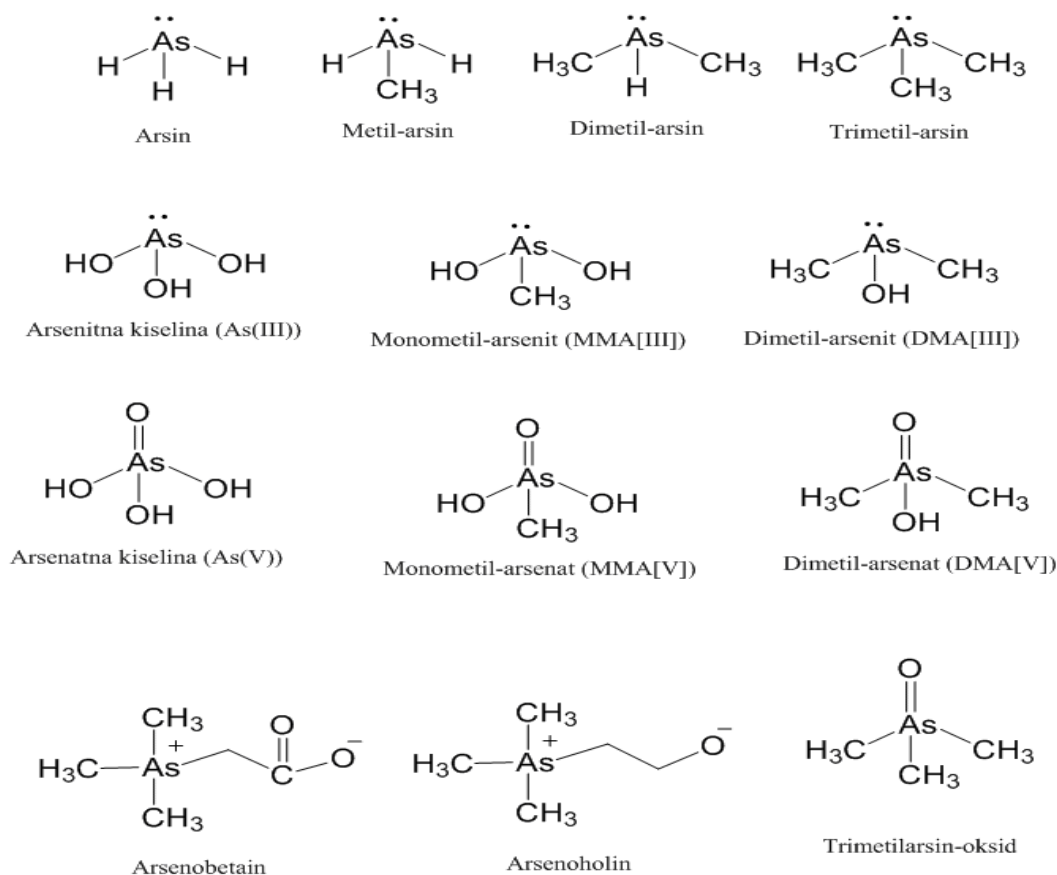
Cilj ove teze je bio pronalaženje sorbenta i optimalnih uslova za uklanjanje arsena iz vodenih rastvora. Ispitana je efikasnost komercijalno dostupnih sorbenata, BIRM-a, MTM-a i MGS-a, koji se već koriste u tretmanu voda, za uklanjanje arsena iz voda. Za određivanje koncentracije arsena u rastvorima korišćena je atomska apsorpciona spektrofotometrija sa generisanjem hidrida (HG-AAS) i induktivno spregnuta plazma sa optičkim emisionim spektrofotometrom (ICP-OES). Potom je urađena aktivacija kao i hemijska modifikacija aktiviranih sorbenata jonima  $Zr^{4+}$  ili  $Ti^{4+}$  u cilju povećanja kapaciteta sorpcije arsena iz voda. Za najperspektivnije sorbente je ispitan uticaj temperature sušenja sorbenta na kapacitet sorpcije arsena. Freundlich-ov i Langmuir-ov model izoterma je korišćen za opis sorpcije. Ispitan je i uticaj pH na sorpciju arsena kao i uticaj sorbenta na pH i Eh vrednosti rastvora posle tretmana. Mehano-hemijskom metodom sintetisani su sorbenti na bazi  $MnO_2$ ,  $Fe_2O_3$  i smeše  $Fe_2O_3:MnO_2$ , mlevenjem u planetarnom mlinu određeni vremenski period. Dobijeni materijali su okarakterisani XRD analizom i snimljene su SEM slike. Ispitana je kinetika sorpcije na dobijenim materijalima i upoređeni su kapaciteti sorpcije materijala sa vremenom mlevenja, dobijenih iz Freundlich-ovog i Langmuir-ovog modela izoterma. Za sorbente sa najvećim kapacitetom sorpcije ispitan je uticaj pH kao i prisustvo anjona na sorpciju arsena. Mikrotalasno-hidrotermalnom metodom sintetisani su  $TiO_2$ ,  $TiO_2$  dopovan Zr i  $TiO_2$  dopovan Fe. Određena je specifična površina, zapremina mezopora i mikropora i snimljeni su XRD spektri materijala. Određeni su kapaciteti sorpcije za svaki materijal, a za najperspektivnije materijale ispitan je kinetika sorpcije, uticaj pH kao i kompeticija drugih anjona prisutnih u vodama. Kao najperspektivniji sorbenti,  $10Zr/TiO_2$  i  $10Fe/TiO_2$  su ispitani za uklanjanje arsena iz realnog uzorka vode, česmenske vode grada Zrenjanina, koja sadrži 92  $\mu g/L$  arsena.



## 2. Opšti deo

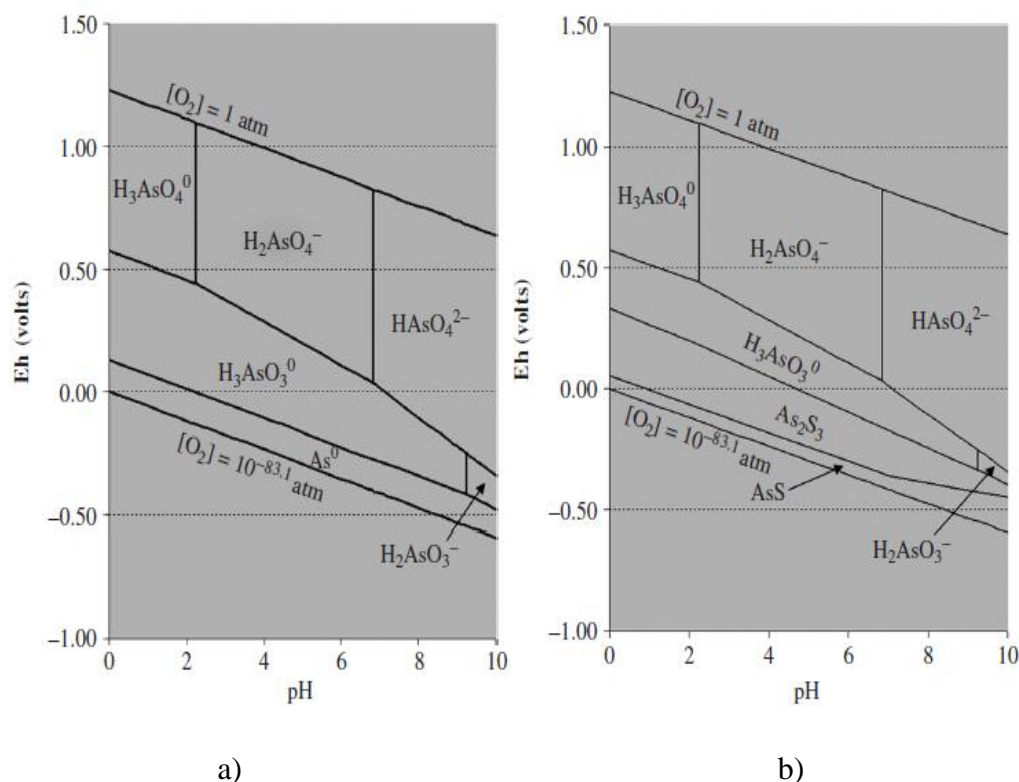
Arsen je metaloid. U periodnom sistemu elemenata se nalazi u 15. grupi zajedno sa azotom, fosforom, antimonom i bizmutom. Jedini stabilni izotop koji postoji u prirodi je  $^{75}\text{As}$  sa 33 protona i 42 neutrona. Tri najzastupljenije arsenove alotropske modifikacije su sivi, žuti i crni arsen od kojih je sivi najstabilniji. Najčešća valentna stanja arsena su -3, 0, +3 i +5. Od jedinjenja gradi organoarsene, arsenide, arsenosulfide, arsenite i arsenate. Arsenova jedinjenja mogu delimično supstituisati sulfide, fosfate, sulfate i karbonate u mineralima. U površinskim vodama arseniti i arsenosulfidni minerali se oksiduju u vodo-rastvornije arsenate.

U većini prirodnih voda kod kojih se može detektovati arsen, dominantne vrste su rastvorni neorganski As(III) i As(V). Rastvorni As(0) i As(-3) se retko sreću u prirodnim vodama i organoarseni često nisu prisutni ili ih ima u veoma malim koncentracijama [1]. Strukture najzastupljenijih arsenovih jedinjenja date su na Slici 1.



**Slika 1.** Strukture najzastupljenijih arsenovih jedinjenja

Redoks potencijal (Eh) i pH su najvažniji faktori koji kontrolišu specijaciju arsena. Pri oksidacionim uslovima, dominantna vrsta na niskim pH vrednostima (manjim od 6.9) je  $\text{H}_2\text{AsO}_4^-$ , dok na većim pH vrednostima,  $\text{HAsO}_4^{2-}$  postaje dominantna ( $\text{H}_3\text{AsO}_4$  i  $\text{AsO}_4^{3-}$  mogu postojati u ekstremnim kiselim i baznim uslovima, respektivno). U redukcionoj sredini na pH vrednosti manjoj od 9.2 preovlađuje nenaelektrisan arsenit,  $\text{H}_3\text{AsO}_3$  [2, 3] (Slika 2).



**Slika 2.** Eh-pH dijagrami glavnih vrsta arsena u vodi na 25° C i pritisku od 1 bara koji sadrže: a) ukupno  $10^{-6}$  M arsena b) ukupno  $10^{-6}$  arsena i ukupno 0,001M sulfida

Arsen je možda jedinstven među metaloidima i elementima koji formiraju oksianjone (Se, Sb, Mo, V, Cr, U) po osetljivosti na mobilizaciju na pH vrednostima tipičnim za podzemne vode (pH 6.5-8.5) pod oksidujućim i redukjućim uslovima. Selen je mobilan kao selenat oksianjon ( $\text{SeO}_4^{2-}$ ) u oksidacionim uslovima, ali je imobilisan u redukcionim uslovima zahvaljujući većoj sorpciji redukovane forme, selenita ( $\text{SeO}_3^{2-}$ ) ili zahvaljujući redukciji do metala. Hrom se, slično tome, može mobilisati kao stabilne Cr(VI)-oksanjon vrste u oksidacionim uslovima dok se katjonske forme Cr(III) u redukcionim uslovima ponašaju kao relativno imobilisane

vrste. Poznato je da su i drugi oksianjoni kao molibdati, vanadati i uranili manje mobilni u redukcionim uslovima.

Većina toksičnih mikroelemenata koji se javljaju u rastvoru kao katjoni ( $\text{Pb}^{2+}$ ,  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Ni}^{2+}$ ,  $\text{Cd}^{2+}$ ,  $\text{Co}^{2+}$ ,  $\text{Zn}^{2+}$ ) postaju nerastvorni sa povećanjem pH vrednosti. Na blisko neutralnoj pH vrednosti, tipičnoj za većinu podzemnih voda, rastvorljivost metalnih katjona koji se nalaze u tragovima je ograničena zbog precipitacije kao, ili koprecipitacije sa oksidnim, hidroksidnim, karbonatnim ili fosfatnim mineralima ili njihovom jakom sorpcijom za hidratizane metalne okside, gline ili organske materije. Suprotno tome, većina oksianjona, uključujući arsenat, se slabije sorbuje sa povećanjem pH vrednosti [4].

Vode mogu biti kontaminirane arsenom iz različitih izvora kao što su: upotreba pesticida i zaštitnih sredstava za drvo na bazi arsena, otpadnim vodama iz staklarske, metalurške industrije, rudnika i površinskih kopova. Ovi izvori se mogu pratiti i kontrolisati. Međutim, kontaminaciju voda iz prirodno dostupnog arsena je teško kontrolisati. Arsen je 14-ti element po zastupljenosti u Zemljinoj kori i može se mobilisati kombinacijom prirodnih procesa kao što su vremenske promene, biološka aktivnost, vulkanske emisije. U prirodnim vodama može postojati kao jedna ili više rastvornih vrsta. Sa vremenom, jedinjenja arsena mogu reagovati sa biološkim organizmima, podleći oksidaciji, redukciji ili nekoj drugoj reakciji, sorbovati se, precipitirati ili koprecipitirati.

Poreklo arsena u podzemnim voda je još uvek predmet rasprave naučnika širom sveta. Brojni mehanizmi su predloženi za otpuštanje arsena u podzemne vode [5-7]. Jedan od njih je oksidacija arsenopirita ( $\text{FeAsS}$ ) pri promeni oksido-redukcionih uslova sistema usled izlaganja atmosferi. Promena se može desiti kao rezultat prirodnih procesa ili antropogenih aktivnosti. Prekomerno izvlačenje podzemnih voda usled navodnjavanja može spustiti vodeni stub i omogućiti ulazak atmosferskog kiseonika u izdan. Ovo može dovesti do otpuštanja arsena, gvožđa i sulfata u okolnu vodu. Drugi mehanizam otpuštanja arsena, predložen od strane Nickson i saradnika [7] i McArthur i saradnika [8] je putem redukcije oksihidroksida. Po ovoj hipotezi, arsen je otpušten u vode reduktivnim rastvaranjem arsenom-bogatih gvožđe-oksihidroksida. Jaka redukciona sredina može biti stvorena mikrobiološkom potrošnjom organske materije.

Mikroorganizmi (MO) igraju važnu ulogu u oksidaciji organske materije i održavanju redukcionih uslova u vodenom sistemu. Uprkos raznim hipotezama, postoji generalno slaganje da mikroorganizmi igraju ključnu ulogu u stvaranju arsenom bogatih podzemnih voda. Pored spomenutog posrednog uticaja MO na koncentraciju arsena, stvaranjem redoks uslova u vodi, MO mogu direktno koristiti Fe(III) iz gvožđe-oksihidroksida kao akceptore [9, 10]. Takođe, velike koncentracije fosfata, bikarbonata i silikata mogu, usled kompeticije za ista vezivna mesta, povećati desorpciju arsena.

Više je pravilo nego izuzetak da su podzemne vode sa povećanom koncentracijom arsena okružene sedimentima koje sadrže prosečnu količinu arsena. Uzrok tome može biti povećana mobilnost arsena. Adsorpcija arsena od strane metalnih oksihidroksida i minerala glina je verovatno glavni proces koji utiče na transport arsena u podzemnim vodama. Ispitivanja su pokazala da je adsorpcija arsena kompleksan proces koji zavisi od svojstava površina čestica, pH, koncentracije arsena i konkurentnih anjona i specijacije arsena. Procesi adsorpcije i desorpcije arsena su velikim delom kontrolisani pH vrednošću; As(III) i As(V) drugačije reaguju na promenu pH. Adsorpcija As(V) je mnogo veća na nižim pH vrednostima. U odnosu na As(V), adsorpcija As(III) raste sa povećanjem pH, dostižući maksimum oko pH 8 ili 9. Kao rezultat ovakvog ponašanja, As(III) je generalno mobilniji od As(V) u kiselim sredinama i manje mobilan u alkalnim sredinama. Mnoštvo rastvornih čestica karakterističnih za podzemne vode mogu uticati na adsorpciju arsena. Anjoni se direktno takmiče sa arsenom za adsorpcione centre, dok katjoni mogu povećati adsorpcioni kapacitet. Utvrđivanje uzroka kao i lociranje voda sa povećanom koncentracijom arsena predstavlja ozbiljan problem.

### **2.1 Toksičnost arsena**

Izlaganje arsenu može dovesti do raznovrsnih zdravstvenih problema kod ljudi, uključujući različite oblike kancera, kardiovaskularne i periferne vaskularne bolesti i dijabetesa. Izloženost može biti inhaliranjem, dermalnom adsorpcijom, putem unosa hrane i pića. U poređenju sa unosom putem hrane i pića, rizik povezan sa inhalacijom ili dermalnim putem je generalno mali.

Arsen može biti sorbovan iz gastrointestinalnog trakta unosom hrane, vode i ostalih tečnosti koje sadrže arsen. Biodostupnost unetog arsena će zavisi od matriksa sa kojim je unešen, rastvorljivosti arsenovih jedinjenja i prisustva druge hrane u gastrointestinalnom traktu. Studije sa kontrolisanim unosom arsena kod ljudi su ukazale da se As(III) i As(V) sorbuju iz gastrointestinalnog trakta. Na primer, Pomroy i saradnici [11] su zabeležili da su zdravi muški dobrovoljci izlučili 62 % 0.06 ng doze neorganskog  $^{74}\text{As(V)}$  urinom tokom perioda od nedelju dana, dok je samo 6 % doze izlučeno fekalijama. Između 45 i 75 % doze različitih As(III) i As(V) vrsta je izlučeno urinom u roku od nekoliko dana što sugerise da je gastrointestinalna sorpcija brza i obimna [12-15].

Kada uđe u organizam, arsen se brzo uklanja iz krvotoka i distribuira do svih glavnih organa u telu kod većine uobičajnih laboratorijskih životinja, uključujući miševe, zečeve i hrčke [16-19]. Kod ljudi, neorganski arsen se takođe brzo uklanja iz krvi sa poluživotom od oko dva sata. Zbog ove činjenice se arsen u krvi smatra korisnim bioindikatorom samo za skore ili relativno visoke nivoe izloženosti [20]. Iako je oslobađanje neorganskog As(V) i As(III) iz krvi brzo, uočeno je da razlika u mehanizmu oslobađanja između ove dve vrste zavisi od doze. Kod veće oralne doze arsena ( $4 \text{ mg As kg}^{-1}$ ), sa neorganskim As(III) dozama datim miševima odnos eritrocita-plazme je otprilike 2-3 dok sa neorganskim As(V) je taj odnos bliži jedinici. Ovakva zavisnost nije zabeležena pri nižim oralnim dozama ( $0.4 \text{ mg As kg}^{-1}$ ) neorganskog As(III) ili As(V) [21].

Studije na laboratorijskim životinjama koje prate izoženost u toku dužeg vremenskog perioda su pokazale da postoje razlike u akumulaciji arsena u pojedinim organima kao i različita distribucija metabolita. Hughes i saradnici [22] su zabeležili da je akumulacija radioaktivnog arsena najveća u bešici, bubrezima i koži pri uzimanju doza arsena od  $0.5 \text{ mg/kg}$  (neorganski  $^{73}\text{As(V)}$ ) devet dana uzastopno. Na osnovu merenja osam dana po prestanku izlaganja, gubitak radioaktivnosti je najbrži u plućima a najsporiji na koži. Specijacijom arsena u tkivima u istom eksperimentu se otkrilo da distribucija metabolita varira u zavisnosti od tipa tkiva. Za neorganski arsen, MMA(V) i DMA(V), distribucija u bešici je bila 11.6, 0 i 88.4 %, respektivno. Kod bubrega je bila 56.6, 12.4 i 31.0 %, respektivno. U jetri je distribucija bila 35.5, 23.4 i 34.1 %, respektivno.

respektivno. U plućima je distribucija metabolita iznosila 30.4, 3.3 i 66.3 %, respektivno, za neorganski arsen, MMA(V) i DMA(V). Kenyon i saradnici [23] su takođe uočili tkivo- i metabolit-specifične šeme akumulacije kod ženki miševa izloženih 0.5, 2, 10 ili 50 µg/g neorganskog As(V) u pijaćoj vodi tokom 90 dana. Najveća ukupna akumulacija arsena je bila u bubrezima, bešici i plućima. MMA(V) je pretežno zarobljen u bubrezima dok se DMA(V) akumulira u plućima. Bešika je imala relativno visoke koncentracije neorganskog arsena i DMA(V).

Toksičnost arsena zavisi od njegove hemijske forme i delom je uslovljena valentnim stanjem. Trovalentni arsen ima veliki afinitet za tiolne grupe jer lako gradi stabilne veze sa sumporom. Prema tome, reakcija As(III) uzrokuje inaktivaciju enzima, jer su tiolne grupe važne za funkcionisanje enzima. Petovalentni arsen ima mali afinitet prema tiolnim grupama ali je molekulski analog fosfatima i može poremetiti oksidativnu fosforilaciju mitohondrija, čime remeti metabolizam. Smatra se da su neorganske vrste arsena toksičnije od organskih, i da je od neorganskih vrsta As(III) toksičniji od As(V). Generalno je prihvaćeno da je metilovanje glavni mehanizam detoksikacije neorganskog arsena. Međutim, predloženi mehanizam metilovanja neorganskog arsena (Challenger mehanizam) podrazumeva intermedijerne vrste As(III), MMA(III) i DMA(III), čiji su toksični efekti ispitani. Pokazalo se da su ove intermedijerne vrste toksičnije od neorganskog As(III).

Izlaganje arsenu može biti akutno i hronično. Letalna doza pri akutnom trovanju neorganskim arsenom oralnim unosom kod odraslih osoba je procenjena na 1 do 3 mg As po kilogramu telesne težine. Klinički simptomi akutnog trovanja su zavisni od doze i pojačavaju se sa vremenom. Simptomi izazvani poremećajem gastrointestinalnog trakta su mučnina, povraćanje i dijareja. Kasnije dolazi do formiranja krvave stolice i šoka izazvanog gubitkom tečnosti. Dok se ovi problemi mogu vremenom smanjiti, srčane abnormalnosti se mogu pojaviti uključujući produženje KT intervala i ventikularne aritmije. Periferni i centralni nervni sistem takođe biva pogođen sa simptomima slabosti i ošamućenosti, delirijuma i encefalopatije [24, 25].

Mnogi organi u ljudskom telu mogu biti pogođeni pri hroničnom izlaganju arsenu. Tu spadaju koža, jetra, pluća, kardiovaskularni, endokrini i nervni sistemi. Efekti su zavisni od doze i primarno potiču od oralnog unosa arsena.

Efekti koji se ispoljavaju pri poremećaju kardiovaskularnog sistema su hipertenzija, arteroskleroza, cerebrovaskularna kao i periferna vaskularna bolest.

Hronična izloženost arsenu, primarno iz pijaće vode, je povezana sa razvitkom dijabetesa tipa 2 (ne-insulinski zavisnog) kod odraslih osoba [26]. Epidemiološke studije ove bolesti su zabeležene od strane Lai i saradnika [27] i Tseng i saradnika [28] pri čemu su rezultati pokazali da je rasprostranjenost dijabetesa melitusa dva puta veća u selima koja konzumiraju vodu zagađenu neorganskim arsenom od generalne populacije Tajvana.

Najranije poznati štetni efekti povezani sa hroničnom izloženošću arsenu su promene na koži [29]. Efekat arsena na kožu je prvi put primećen od strane nekoliko lekara krajem devetnestog veka. Oni su primetili promene na pacijentima koji su lečeni neorganskim arsenom. Takođe, efekti su izraženiji i rašireniji kod populacija koje konzumiraju pijaću vodu zagađenu arsenom i povezani su sa unetom količinom arsena. Najčešća promena kože je hiperpigmentacija (Slika 3) [30].



**Slika 3.** Hiperpigmentacija kože izazvana hroničnim unosom arsena putem vode za piće

Neorganski arsen je prepoznat kao ljudski kancerogen od strane regulatornih i zdravstvenih organizacija širom sveta. Ova identifikacija je zasnovana na epidemiološkim podacima. Većina studija je fokusirana na populaciju Tajvana koja je

bila izložena povećanim koncentracijama arsena u pijaćoj vodi ili iz studija izloženosti na radnom mestu. Najčešći tumori kod ljudi koji su povezani sa izloženošću arsenu su tumori kože, pluća i bešike. Drugi organi mogu takođe biti ugroženi uključujući jetru, bubrege i prostatu [31, 32].

Postoji mnogo predloženih mehanizama za kancerogena i nekancerogena dejstva arsena [33-36]. Neki od njih su zamena fosfata u nekoliko biohemijskih procesa, enzimska inhibicija reakcijom As(III) sa sulfhidrilnim grupama enzima, oksidativni stres kao rezultat remećenja ravnoteže reaktivnih kiseoničnih vrsta i sposobnosti antioksidativnog mehanizma ćelije da reaguje, genotoksičnost usled oštećenja DNA, inhibicije DNA popravke i transkripcije gena.

## **2.2 Tehnologije uklanjanja arsena**

Alaerts i Khouri [37] su indentifikovali nekoliko faktora koji utiču na cenu prerade podzemne vode sa arsenom. Smanjenje standarda za arsen u pijaćoj vodi sa 50 na 10  $\mu\text{g/L}$  u mnogim zemljama je rezultovalo uvođenjem dodatnih tehnologija u preradi vode čime je povećana cena pijaće vode. Po zakonima fizike i hemije, veći trud i cena je potrebna za smanjenje koncentracije rastvornog arsena od 50 na 10  $\mu\text{g/L}$  nego od 100 na 50  $\mu\text{g/L}$ .

Tehnologije za ukljanjanje arsena se mogu podeliti na:

- Precipitacione procese;
- Sorpcione procese;
- Procese jonske izmene;
- Membranske filtracije, uključujući reversnu osmozu.

### **2.2.1 Precipitacioni procesi**

Precipitacija se odnosi na proces dodatka jednog ili više hemijskih agenasa u vodu tako da se rastvorni kontaminanti transformišu (precipitiraju) u nerastvorne supstance [38]. Precipitati se mogu skupiti i ukloniti iz voda filtracijom, flotacijom, centrifugiranjem ili nekim drugim metodama. Za arsen u vodi, precipitacija tipično uključuje reakciju između arsen-oksianjona i rastvornih katjona. Jedan od primera je



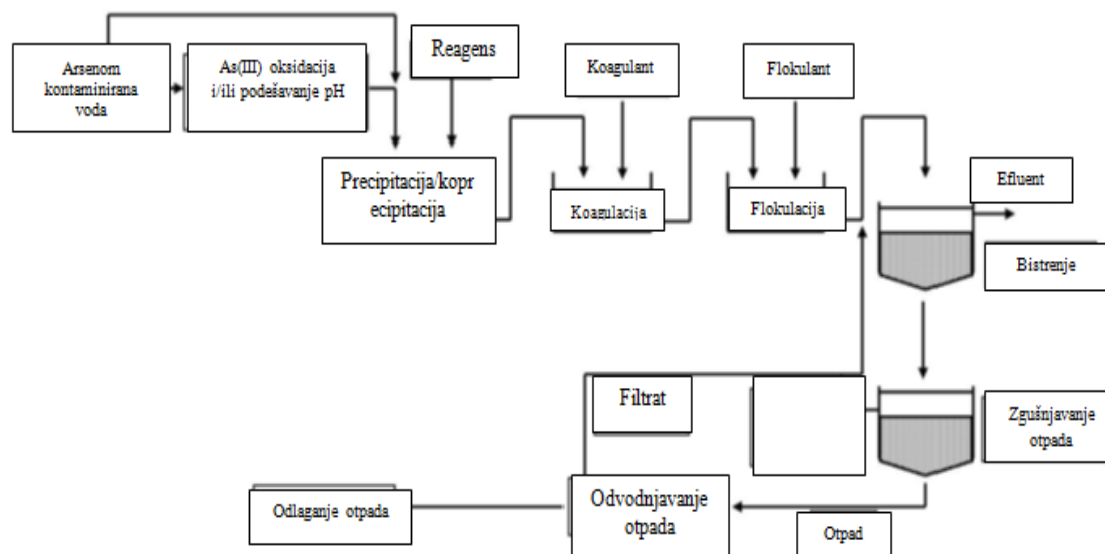
precipitacija kalcijum-arsenata dodatkom kreča u otpadnu vodu koja sadrži rastvorni As(V).

Kod koprecipitacije, element u tragovima se adsorbuje na ili apsorbuje unutar precipitata drugih hemijskih vrsta. Iako teško za razlikovanje, sorpcija obuhvata inkorporaciju kontaminanata na ili unutar prethodno stvorenih čvrstih supstanci, dok se koprecipitacija javlja tokom ili neposredno posle precipitacije. Na primer, dodatkom gvožđe(III)-hlorida aerisanoj vodi doći će do precipitacije gvožđe(III)-oksidihidroksida. Bilo koja prisutna vrsta arsena u vodi može koprecipitirati sa gvožđe(III)-oksidihidroksidima. Koprecipitacija može uključivati arsen-noseće koloide koje su uhvaćene u unutrašnjost precipitujućih jedinjenja [39].

#### **2.2.1.1 Primena i ograničenja precipitacije/koprecipitacije**

U poređenju sa drugim tehnologijama za preradu voda, glavna prednost precipitacije/koprecipitacije je njena relativno niska cena i sposobnost za tretman voda sa visokom koncentracijom ukupno rastvornih čestica (TDS). Sa druge strane, efikasno uklanjanje arsena precipitacijom/koprecipitacijom zahteva preciznu procenu početne koncentracije arsena u vodi, njegovu specijaciju, strogu kontrolu pH i precizno doziranje hemikalija. Proces takođe može proizvesti voluminozan i potencijalno toksičan otpad koji zahteva odlaganje [40].

Precipitacija/koprecipitacija je najefikasnija u velikim sistemima za preradu vode gde obučeni tehničari prate i rukovode sistemom. Na Slici 4 je prikazan tipičan precipitacioni/koprecipitacioni sistem za tretman rastvornog arsena u vodi. U većini slučajeva proces je efikasniji ako se neorganski As(III) oksiduje do As(V) pre tretmana. Za postizanje optimalnih performansi tokom oksidacije i sledećih koraka, pH podešavanja, operacioni uslovi se mogu pratiti i kontrolisati kompjuterskim softverom [41].



**Slika 4.** Tipičan precipitacioni/koprecipitacioni sistem

Posle podešavanja pH voda ulazi u precipitacioni/koprecipitacioni rezervoar, gde se hemijski reagensi (kao soli gvožđa ili aluminijuma) pažljivo dodaju da bi formirali precipitate. Dobijeni precipitati su često koloidni ili suviše sitni da bi se nataložili. Čestice mogu takođe imati i naelektrisanja koja se odbijaju sprečavajući ih da ngrade aglomerate i da se stalože. Kao što se sa Slike 4 vidi, voda i njene suspendovane čestice se prenose u koagulacioni i flokulacioni rezervoar. Koagulacija se odnosi na organska jedinjenja, soli gvožđa i aluminijuma ili druga jedinjenja koja su dodata da bi neutralisali odbijanje naelektrisanih suspendovanih čestica [42]. Tada suspendovane čestice mogu da aglomerišu i formiraju flokule. Posle formiranja flokula, one se mogu filtrirati iz rastvora. Tokom bistrenja i sedimentacije dolazi do pada većih čestica pod uticajem gravitacije.

### 2.2.1.2 Pregled precipitacionih/koprecipitacionih reagenasa i metoda

U prošlosti, kreč (CaO) je obimno korišćen za uklanjanje As(V) iz vode kroz precipitaciju kalcijum-arsenata [43]. Oko 90 % od 0.4 mg/L As(V) može precipitirati sa krečom na pH iznad 10.5. Međutim, precipitacija As(III) krečom je manje efikasna [44].

Bothe Jr. i Brown [45] su zaključili da kreč precipituje As(V) iz vodenih rastvora kao hidroksi i hidratisani kalcijum-arsenat ( $\text{Ca}(\text{OH})_2(\text{AsO}_4)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{Ca}_5(\text{AsO}_4)_3\text{OH}$  (arsenat apatit), i/ili  $\text{Ca}_3(\text{AsO}_4)_2 \cdot 3 \frac{2}{3}\text{H}_2\text{O}$ ) pre nego anhidrovani

trikalcijum-ortoarsenat ( $\text{Ca}_3(\text{AsO}_4)_2$ ). Iako kalcijum-arsenat lako precipitira, ovo jedinjenje nije dovoljno stabilno [46]. Pored rastvaranja u kiseloj sredini, prisustvo karbonata, bikarbonata ili ugljen-dioksida može razoriti kalcijum-arsenat. Kada kalcijum-arsenat reaguje sa ugljen-dioksidom, formira se kalcijum-karbonat i arsen se može osloboditi u okolinu [47, 48].

Koprecipitacija sa solima gvožđa(III) je jedna od najpopularnijih i najefikasnijih tehnika za uklanjanje  $\text{As(V)}$  iz voda. U vodi, gvožđe(III)-hlorid i sulfat hidrolizuju i precipitira gvožđe-oksihidroksid. Soli gvožđa(III) mogu lako koprecipitirati oko 99 % 0.1-1 mg/L  $\text{As(V)}$  na pH ispod 7.2 [49]. Ukoliko se arsen ne oksiduje pre tretmana, samo oko 50-60 %  $\text{As(III)}$  se može ukloniti koprecipitacijom sa solima gvožđa(III).

Iako su oba i gvožđe(III)-sulfat i hlorid efikasni u koprecipitaciji  $\text{As(V)}$  iz vode, sulfati proizvode bistrije i manje korozivne rastvore [50, 51]. Koprecipitacija  $\text{As(V)}$  sa gvožđe-oksihidroksidima se može poboljšati filtriranjem precipitata preko peska ili kroz membranu. Han i saradnici [52] su uspeli da smanje koncentraciju arsena ispod 2  $\mu\text{g/L}$  sa dozom  $\text{Fe(III)}$  od 6 mg/L praćeno membranskom filtracijom. U laboratorijskim eksperimentima upoređena je koprecipitacija  $\text{As(V)}$  i  $\text{As(III)}$  gvožđe(III)-hloridom i aluminijum-sulfatom. Kada se vodi koja sadrži 20  $\mu\text{g/L}$   $\text{As(V)}$  odvojeno doda 4.9 mg/L gvožđe(III)-hlorida i 40 mg/L aluminijum-sulfata, na neutralnoj pH, koncentracija  $\text{As(V)}$  se smanjuje na ispod 5  $\mu\text{g/L}$ . Ispod pH 8, koprecipitacija  $\text{As(V)}$  sa aluminijum-sulfatom je prilično nezavisna od sastava vode. Prirodne organske materije(POM) (4 mg/L) utiču na koprecipitaciju arsena sa gvožđe(III)-hloridom na pH 8-9 (uklanja se manje od 50 %  $\text{As(V)}$  koncentracije 20  $\mu\text{g/L}$ ). Kada  $\text{As(V)}$  koprecipitira sa gvožđe(III)-oksihidroksidima dobijenim iz gvožđe(III)-hlorida ili drugih soli gvožđa(III), interference koje potiču od POM [53], fosfata [54] ili silikata [55] se mogu smanjiti ili čak eliminisati dodatkom kalcijuma(II).

U studijama opisanim kod Hering i saradnika [53], koprecipitacija  $\text{As(III)}$  pomoću gvožđe(III)-hlorida ili aluminijum-sulfata je manje efikasna i podržava ubeđenje da  $\text{As(III)}$  treba oksidovati pre tretmana. Na koprecipitaciju  $\text{As(III)}$  sa gvožđe(III)-hloridom je negativno uticalo prisustvo sulfata i POM. U poređenju sa gvožđe(III)-hloridom, aluminijum-sulfat ne koprecipitira značajno  $\text{As(III)}$  u svim uslovima.

Neke podzemne vode kontaminirane As(III) sadrže prirodno gvožđe(II). Ako je izloženo vazduhu, gvožđe(II) se lako oksiduje u vodi i arsen može koprecipitirati sa gvožđe-oksihidroksidima [56-58]. Pošto većina podzemnih voda Bangladeša i ostalih podzemnih voda kontaminiranih arsenom imaju nedovoljno prirodnog gvožđa(II) za efektivnu koprecipitaciju arsena do ispod 10 µg/L oksidacija i koprecipitacija As(III) se može poboljšati dopunjavanjem prirodnog gvožđe(II) višestrukim dodatkom rastvora sintetskog gvožđe(II)-sulfata. U rastvoru As(III) koncentracije 0.5 mg/L, u prisustvu 3 mg/L fosfora ( $\text{KH}_2\text{PO}_4$ ) i 30 mg/L silicijuma ( $\text{Na}_2\text{SiO}_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ ), smanjena je koncentracija ukupnog arsena ispod 50 µg/L dodatkom višestrukih doza 20-25 mg/L gvožđe(II) u toku nekoliko sati obezbeđujući dovoljno vremena za oksidaciju As(III) i efikasniju koprecipitaciju [59].

Kao i soli gvožđa(III), aluminijum-sulfat i druge soli aluminijuma reaguju sa vodom i precipitiraju u oksihidrokside. Međutim, soli aluminijuma nisu efikasne u koprecipitaciji As(III) [60]. One mogu efikasno koprecipitirati As(V) iako gvožđe(III)-sulfat i hlorid obično daju bolje rezultate [61-63]. Superiornost koprecipitacije sa solima gvožđa(III) može da potiče od veće gustine sorpcionih mesta na gvožđe-oksihidroksidima u poređenju sa oksihidroksidima aluminijuma [64].

### **2.2.2 Membranski procesi**

U tretmanu voda, filtracija se odnosi na fizičko odvajanje čestica, koloida i drugih kontaminanata iz vode prolaskom tečnosti kroz propustljive ili polupropustljive materijale. Tipično, fizičko odvajanje uključuje čestice čije su dimenzije veće od veličine pora filtera, čime se one zadržavaju i skupljaju na površini ili ostaju zarobljene unutar medija. Hemijski procesi, kao sorpcija i jonska izmena, mogu takođe doprinostiti uklanjanju kontaminanata tokom filtracije. Pritisak ili vakuum se upotrebljavaju pri filtraciji radi ubrzanja procesa. U prirodi sedimenti konstantno filtriraju vodu dok ona pod uticajem gravitacije, migrira u podzemne slojeve. Iako mnogi filtracioni sistemi neće ukloniti rastvorni arsen, filteri mogu fizički ukloniti gvožđe-oksihidrokside i druge čestice koje koprecipitiraju i sorbuju arsen.

### 2.2.2.1 Tipovi membrana

Filtriranje pod pritiskom uključuje upotrebu pritiska u cilju potiskivanja kontaminirane vode kroz polupropustljivu membranu ili barijeru nekog drugog tipa. Voda prolazi kroz membranu i membrana odvaja kontaminante od vode. U zavisnosti od tipa membrane, pH, temperature, pritiska, vrste arsenovih jedinjenja, prisustva rastvorne organske materije i drugih karakteristika vode, filtracija pod pritiskom može smanjiti koncentraciju arsena ispod 10 µg/L [65, 66]. Iako membrane same ne zahtevaju dodatak hemikalija i prilično su jednostavne za upotrebu, dodatak hemikalija se koristi za precipitaciju, koprecipitaciju ili sorpciju arsena tako da ih filteri mogu ukloniti. Filtracija se koristi kao završni korak nakon tretmana vode precipitacijom, koprecipitacijom, sorpcijom ili nekom drugom tehnologijom.

Četiri glavna tipa filtracionih procesa pod pritiskom su mikrofiltracija, ultrafiltracija, nanofiltracija i reversna osmoza. Mikrofiltracija se generalno upotrebljava za uklanjanje suspendovanih čestica sa dijametrom većim od 0.1 µm. Za uklanjanje čestica manjih od 0.01 µm koristi se ultrafiltracija. Nanofiltracija uklanja čestice veće od 0.001 µm dok reversna osmoza može zadržati čestice veličine 0.0001 µm. Nanofiltracija i reversna osmoza zahtevaju visoke pritiske (0.34- 6.9 MPa) da bi funkcionisale, što dovodi do značajnog utroška energije. Pri procesu mikrofiltracije i ultrafiltracije koriste se relativno niski pritisci (0.034 - 0.69 MPa ili 5-100 psi).

Ultrafiltracija i naročito mikrofiltracija uklanjaju kontaminante mehaničkim prosejavanjem. U suprotnosti s tim, kapilarni protok i difuzija rastvora su važni procesi kod nanofiltracije i reversne osmoze. Donnan-ovo odbijanje se može javiti kod nanofiltracije. Kod Donnan-ovog odbijanja naelektrisanja nanofiltera odbijaju hemijske vrste istog naelektrisanja i onemogućavaju njihov prolaz kroz membranu [67].

U poređenju sa sorpcionim, precipitacionim i koprecipitacionim tehnologijama, filtracije pod pritiskom su skupe. Cena filtracije pod pritiskom zavisi od tipa membrane, hemijskog sastava inicijalnog toka, temperature, pH, specijacije arsena i prisustva organskih materija, koloida, suspendovanih čestica.

### 2.2.2.1.1 Mikrofiltracija

Mikrofiltri su suviše grubi da bi uklonili rastvorene ili koloidne vrste koje sadrže arsen. Međutim, veće čestice sa sorbovanim, koprecipitiranim ili precipitiranim arsenom se mogu ukloniti [68]. Mikrofiltracija posle precipitacije/koprecipitacije solima gvožđa(III) je jedna od najzastupljenijih strategija za uklanjanje As(V) iz voda. Kombinacija gvožđe-oksihidroksid koprecipitacije upotrebom gvožđe(III)-hlorida praćena mikrofiltracijom može smanjiti koncentraciju As(V) u vodi sa 40 na manje od 2 µg/L [69].

### 2.2.2.1.2 Ultrafiltracija

Kao i mikrofiltracija, ultrafiltracija primarno uklanja kontaminante fizičkim propuštanjem i pore filtra su suviše grube da bi uklonile rastvorni arsen. U nekim slučajevima ultrafiltri sa električnim nabojem (elektrodijaliza) uspješnije uklanjaju As(V) [70]. Uklanjanje As(V) ultrafiltracijom se takođe može poboljšati prisustvom rastvornog organskog ugljenika. Sorpcija rastvornog organskog ugljenika na membranu menja njeno površinsko naelektrisanje i povećava odbijanje oksianjona arsena.

Katjonski surfaktanti mogu pospešiti uklanjanje As(V) ultrafiltracijom [71-76]. U rastvoru koncentracije As(V) 221 µg/L, smanjena je koncentracija arsena ispod 10 µg/L, upotrebom 10 mM katjenskog surfaktanta praćeno ultrafiltracijom kroz membranu od regenerisane celuloze ili polietarsulfona. Oksianjoni arsena se vezuju za naelektrisane površine micela stvorenih od strane surfaktanta. Nastale micide koje nose arsen se onda uklanjaju ultrafiltracijom. U studiji je ispitan efekat bikarbonata  $\text{HCO}_3^-$  (0 - 4.1 mg/L); hidrogenfosfata  $\text{HPO}_4^{2-}$  (0 - 0.3 mg/L), silikata  $\text{H}_4\text{SiO}_4$  (0-0.90 mg/L) i sulfata  $\text{SO}_4^{2-}$  (0 - 400 mg/L) na uklanjanje do 105 µg/L As(V) sa cetilpiridin-hloridom i polietarsulfonskim ultrafiltrima. Izuzev uzorka koji sadrži 105 µg/L As(V) i 400 mg/L sulfata, membrana i surfaktant su smanjili koncentraciju arsena ispod 10 µg/L.

Kao i mikrofiltracija, ultrafiltracija se može koristiti kao završni korak u uklanjanju arsena iz vode. Na ovom principu je razvijen tretman koji snižava arsen u Mađarskim vodama sa 300 µg/L na ispod 10 µg/L [51]. As(III) u vodi je prethodno oksidovan kalijum-permanganatom. Posle oksidacije, voda je podvrgnuta

precipitaciji/koprecipitaciji sa gvožđe(III)-sulfatom. Konačno, voda je prošla kroz ZW ultrafilter (Zee Weed-1000, GE, USA ) veličine pora od 0.02 µm.

### **2.2.2.1.3 Nanofiltracija**

U poređenju sa mikrofiltracijom i ultrafiltracijom, nanofiltracija i reversna osmoza su skuplje i podložnije začepljenju pora. Najveći trošak predstavlja visoka gustina membrana koja zahteva primenu visokog pritiska i značajan utrošak energije pri radu.

Sposobnost nanofiltera da ukloni arsen iz vode zavisi od koncentracije i specijacije arsena, pH, prisustva rastvornih organskih materija i soli kao i individualnih osobina membrane. Nanofiltracija uklanja arsen i druge kontaminante zadržavanjem na porama i odbijanjem naelektrisanja. Efikasnost određenog nanofiltera će zavisiti od njegovog naelektrisanja i propustljivosti. Odbijanje naelektrisanih oksianjona rezultuje u efikasnijem uklanjanju As(V) nanofiltracijom od nenaelektrisanog H<sub>3</sub>AsO<sub>3</sub> [77]. Iako se uklanjanje As(III) i DMA(V) nanofiltracijom može povećati na većim pH vrednostima, uklanjanje As(V) je značajno veće [78].

Povećanje pritiska kod nanofiltracije može uvećati uklanjanje arsena iz vode, uključujući i As(III). Sato i saradnici [79] su ispitali uklanjanje 50 µg/L As(V) ili As(III) pomoću tri vrste nanofiltera (ES-10, aromatični poliamid i dva polivinil alkohola, NTR-279HF i NTR-7250) na pritiscima 0.3-1.1 MPa. Uklanjanje As(V) je konstantno bilo veće od As(III) tokom celog opsega pritisaka i za sve membrane. Uklanjanje As(V) se neznatno povećalo (< 4 %) sa povećanjem pritiska sa 0.3 na 1.1 MPa.

Hloridi, sulfati i drugi anjoni mogu uticati na uklanjanje arsena nanofiltracijom. Efekti često zavise od sastava nanofiltera. Naročito, povećanje koncentracije NaCl poboljšava uklanjanje arsena sa tankoslojnim poliamid kompozitnim filterima.

### **2.2.2.1.4 Reversna osmoza**

Iako skupa, reversna osmoza je pogodna tehnika za smanjenje koncentracije As(V) ispod 10 µg/L [80]. Membrane korišćene u reversnoj osmozi tipično sadrže celulozu-acetat, poliamide, polivinil-alkohole ili druge sintetičke materijale. Proces u većini slučajeva uklanja 98-99 % As(V). Na pH < 9, As(III) primarno postoji kao

nenaelektrisan  $H_3AsO_3$  koji nije tako efikasno uklonjen reversnom osmozom (oko 46-75 %). Preoksidacija As(III) nije uvek poželjna u ovoj tehnologiji zbog membrana koje su osetljive na oksidanse. U većini slučajeva, reversna osmoza je isuviše skup proces za uklanjanje arsena osim ako nije potrebna i desalinacija. U pojedinim regionima zemalja u razvoju, koji nemaju električnu energiju, razvijeni su sistemi za uklanjanje arsena iz podzemnih voda reversnom osmozom sa pumpama pokretanim biciklami.

### **2.2.3 Tehnologije sorpcije i jonske izmene**

U tehnologiji voda, adsorpcija se odnosi na uklanjanje kontaminanata vezivanjem za površinu čvrstih materijala. Adsorpcija obično uključuje jonsku izmenu [81].

Apsorpcija je asimilacija hemijskih vrsta u unutrašnjost čvrstog materijala. Apsorpcija može uključivati migraciju rastvora u unutrašnje pore [82] ili migraciju i izmenu atoma unutar kristalne strukture minerala [83]. Neki istraživači koriste opšti izraz sorpcija za metode gde se odigrava adsorpcija i apsorpcija ili gde se one ne mogu razlikovati.

#### **2.2.3.1 Aplikacija i ograničenja tehnologija sorpcije i jonske izmene**

Za sorpciju kontaminanata iz vode, sorbenti se ponekad suspenduju u reaktoru. Češće, međutim, sorbenti ili granule jono-izmenjivača prečnika 0.3-0.6 mm se pakuju u kolone [84, 85]. Materijali su dovoljno veliki da omoguće permeabilnost i protok vode dok još uvek pružaju dovoljno površinskog prostora za brojne sorpcione i jono-izmenjivačke centre. Druge poželjne osobine sorbenata i jono-izmenjivača uključuju sposobnost za brzo i efikasno uklanjanje velikih količina As(III) i As(V) pre regeneracije ili odlaganja, sposobnost regeneracije, otpornost na delovanje vode i razumnu cenu.

Odabir odgovarajuće sorpcione ili jono-izmenjivačke tehnologije zavisi od karakteristika kontaminirane vode, uključujući sadržaj ukupno rastvornih čestica, pH, redoks- uslova, mikrobiološke aktivnosti, prisustva bilo koje organske ili neorganske vrste koje mogu da interferiraju sa procesom i koncentracije arsenovih vrsta. Na primer,



veoma kisele vode mogu nagristi sorbente na bazi aluminijuma smanjujući broj aktivnih mesta za sorpciju i redukujući životni vek sorbenata [86].

Za arsen, sorpcija na neorganskim materijalima je generalno pogodnija od hemijske precipitacije/koprecipitacije i jeftinija od jono-izmenjivačkih smola ili membranskih filtracija [87]. U suprotnosti sa precipitacijom/koprecipitacijom, koja može proizvesti veliku zapreminu hidrofilnog otpada [88] sorpcija i jono-izmenjivačke kolone obično stvaraju relativno malo otpada koji može biti regenerisan. Tehnologije sorpcije i jonske izmene takođe zahtevaju manje stručno osoblje i mogu se primeniti u operacijama manjeg obima, uključujući mala sela, čak i individualne kućne bunare [89, 90]. Sa druge strane, organska materija i silicijum ( $\text{SiO}_2$ ) mogu zagušiti sisteme. Zbog toga se sorpcija i jonska izmena najčešće koriste sa vodama niskog TDS gde je arsen jedini kontaminant ili kao završni korak posle precipitacije/koprecipitacije [91]. Cena sorpcionih ili jono-izmenjivačkih sistema će zavisiti od koncentracije i specijacije arsena, zahteva pri regeneraciji i odlaganju, veličini protoka vode i ukupne hemije vode koja kontroliše zagušenje sistema. Da bi se dostigla granica za pijaću vodu od  $10 \mu\text{g/L}$  za arsen, postojeći sorpcioni i jono-izmenjivački sistemi u USA su morali biti modifikovani dodatkom jedne ili više dodatnih tehnologija sistemu, povećanjem postojećih kapaciteta za uklanjanje arsena koji omogućuju češće zamene i regeneracije sorbenata i jono-izmenjivačkih materijala. Implementiranje ovih promena može značajno povećati cenu ili zahtevati kompletno drugačiju tehnologiju ili pristup.

### 2.2.3.2 Interference

U poređenju sa precipitacijom/koprecipitacijom, sorbenti i jono-izmenjivački mediji su podložniji hemijskim interferencama koje ometaju uklanjanje arsena iz voda. Hemijske vrste prisutne u rastvoru mogu konkurisati arsenovim vrstama za sorpciona i jonoizmenjivačka mesta. Primeri su fosfati ( $\text{PO}_4^{3-}$ ) i silikati ( $\text{SiO}_4^{4-}$ ) koji imaju tetraedarsku strukturu kao i arsenat ( $\text{AsO}_4^{3-}$ ). Zbog ove sličnosti, fosfati i silikati mogu desorbovati As(V) sa glina, oksida gvožđa i aluminijuma i drugih sorbenata u širokom opsegu pH vrednosti, ili makar omesti sorpciju As(V) na ovim materijalima [84, 92-102]. Karbonati ( $\text{H}_2\text{CO}_3$ ,  $\text{HCO}_3^-$  i/ili  $\text{CO}_3^{2-}$ ) prisutni u prirodnim vodama često imaju neznatan efekat, ili ga uopšte nemaju na sorpciju As(V). Ispitivanja ukazuju da karbonati mogu pre interferirati sa sorpcijom As(III) nego As(V), zbog njihovih sličnih

trigonalnih molekulskih struktura. Rastvorne organske supstance se mogu takmičiti sa arsenom za sorpciona mesta. Fulvinske kiseline su naročito poznate po tome što interferiraju pri sorpciji As(V) na jedinjenjima aluminijuma, naročito u kiselim uslovima i pri sorpciji As(III), As(V), MMA(V) i DMA(V) na jedinjenjima gvožđa na pH vrednostima 4- 8. Huminske kiseline takođe značajno inhibiraju sorpciju As(III) i As(V) na getitu pri pH uslovima 3-8 i 6-9, respektivno [103]. Međutim, prisustvo huminskih kiselina bogatih azotom (amini) na površini kaolinita ( $\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$ ) često poboljšava sorpciju As(V) iz voda. Za razliku od kaolinita, huminske kiseline bogate aminima, na pH vrednostima manjim od 7, imaju dominantno pozitivno naelektrisanu površinu, koja privlači oksianjone As(V) [104].

Neke hemijske vrste imaju sposobnost polimerizacije, menjanja površinskih naelektrisanja ili drugačije modifikuju hemijske osobine površine do tačke kada je sorpcija ili jonska izmena manje favorizovana. Na primer, ako su prisutni u dovoljnoj koncentraciji u vodi, sulfati se mogu akumulirati na sorbente i drastično povećati broj negativnih površinskih naelektrisanja [105]. Negativna površinska naelektrisanja će odbijati oksianjone arsena i ometati njihovu sorpciju i jonsku izmenu.

### **2.2.3.3 Regeneracija i odlaganje korišćenih sorbenata i jono-izmenjivačkih materijala**

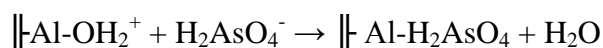
Zavisno od njihovog hemijskog sastava i cene, iskorišćeni sorbenti i jono-izmenjivački mediji se mogu regenerisati i ponovo upotrebiti. Za povećanje vremena između regeneracije, sistemi prerade obično koriste serije od dve ili više sorpcionih ili jono-izmenjivačkih kolona. Prva kolona u seriji se regeneriše ili zamenjuje, druga kolona se premešta na mesto prve dok se nova kolona dodaje na kraj serije kolona.

Konačno, sorbent ili jono-izmenjivačka kolona imaju ograničenu moć regeneracije te će u jednom trenutku zahtevati odlaganje. Za odlaganje na zemljištu u USA, procena opasnosti upotrebljenog sorbenta se određuje primenom procedure ispitivanja toksičnih karakteristika sorbenta nakon izluživanja (TCLP) pod federalnim propisima.

### 2.3 Mehanizam sorpcije

Jednom rastvoreni arsen u prirodnim vodama može ostati u rastvornom stanju duži vremenski period ili učestvovati u biotičkim ili abiotičkim reakcijama koje ga uklanjaju iz rastvora. Zavisno od pH, redoks uslova, temperature i drugih osobina vodenog rastvora i čvrstih materija u kontaktu sa njim, rastvoreni arsen može precipitirati ili koprecipitirati. Arsen se takođe može sorbovati za čvrst materijal, obično mehanizmom jonske izmene. Zbog važnosti u razumevanju ponašanja arsena u prirodnoj sredini i u postrojenjima za preradu voda, brojna istraživanja su urađena radi utvrđivanja mehanizma uklanjanja arsena.

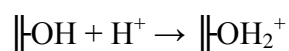
Adsorpcija se odnosi na uklanjanje jona i drugih rastvornih vrsta iz tečnosti ili gasova akumulacijom na površinama čvrstih materijala, gde sorbovana vrsta nije glavna komponenta u strukturi materijala. Površina sorbenta često sadrži naelektrisanja koja privlače i sorbuju suprotno naelektrisane vrste u rastvoru. Adsorpcija obično uključuje i jonsku izmenu, gde sorbovana vrsta zamenjuje drugu vrstu sa površine sorbenta [106]. U sledećem primeru, koji uključuje aluminijum-oksidnu površinu i vodeni rastvor arsena,  $\text{H}_2\text{AsO}_4^-$  zamenjuje  $\text{OH}_2^+$  sa površine aluminijum-oksida u reakciji jonske izmene:



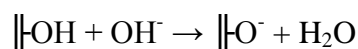
Apsorpcija je asimilacija hemijskih vrsta u unutrašnjost čvrste supstance. Apsorpcija može uključivati migraciju rastvora u interne pore čvrstog materijala [107] ili migraciju i izmenu atoma unutar kristalne strukture minerala [108]. Neki istraživači koriste izraz *sorpcija* za opisivanje metode gde se adsorpcija i apsorpcija ne mogu jasno razdvojiti i razlikovati. Sorpcija i jonska izmena mogu imati važne uloge u imobilizaciji arsena u prirodnoj sredini.

Naelektrisanje se često formira na površini čvrstih materijala u vodi i drugim tečnostima. Naelektrisanje može poticati od supstitucije u kristalnoj rešetki minerala. Naročito minerali glina često imaju negativno naelektrisanje, koje je rezultat supstitucije  $\text{Si}^{4+}$  jona  $\text{Al}^{3+}$  jonima. Hemijske reakcije između sorbenta i rastvora mogu takođe proizvesti površinska naelektrisanja. Pod kiselim ili baznim uslovima, površina

materijala može postati naelektrisana. U kiseljoj sredini, višak  $H^+$  može proizvesti pozitivno naelektrisanje na površini hidroksida sledećom reakcijom:

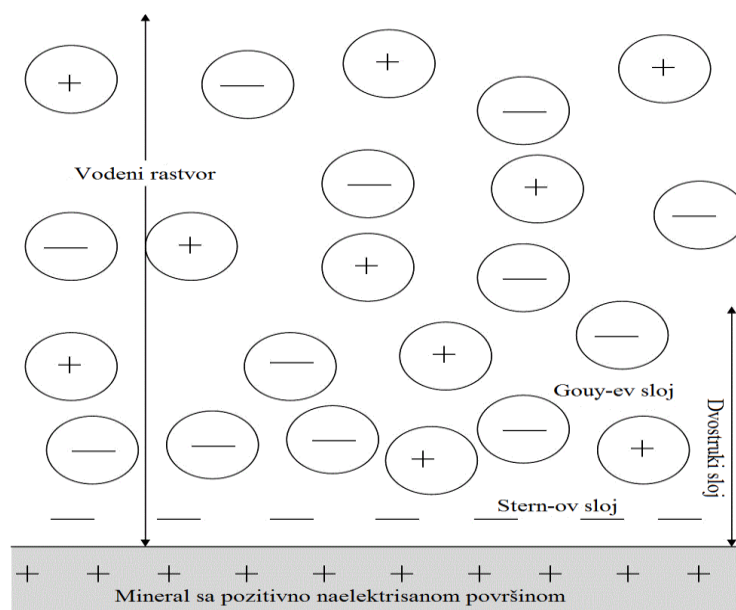


Pod alkalnim uslovima, vodonik se uklanja sa hidroksilne grupe i površina postaje negativna:



Ukupno naelektrisanje sorbenta će biti suma stalnih strukturnih promena i naelektrisanja koja potiču iz površinskih reakcija sa vodenim rastvorom.

Naelektrisana površina čvrste supstance u vodenom rastvoru rezultuje formiranjem sorpcionih kompleksa, koji sadrže fiksirani *Sternov* sloj i difuzni *Gouyov* sloj (Slika 5). Joni u vodenom rastvoru suprotnog naelektrisanja u odnosu na naelektrisanje površine materijala se akumuliraju na površini i formiraju Sternov sloj. Kao što je na Slici 5 prikazano, anjoni formiraju Sternov sloj na površini pozitivno naelektrisanog minerala. Naelektrisana površina privlači suprotno naelektrisane jone iz Gouyevog sloja, ali oni ne dolaze u kontakt sa površinom sorbenta već su odvojeni od nje Sternovim slojem. Parcijalna naelektrisanja molekula vode su takođe privučena jonima Gouyevog sloja pri čemu ih okružuju.

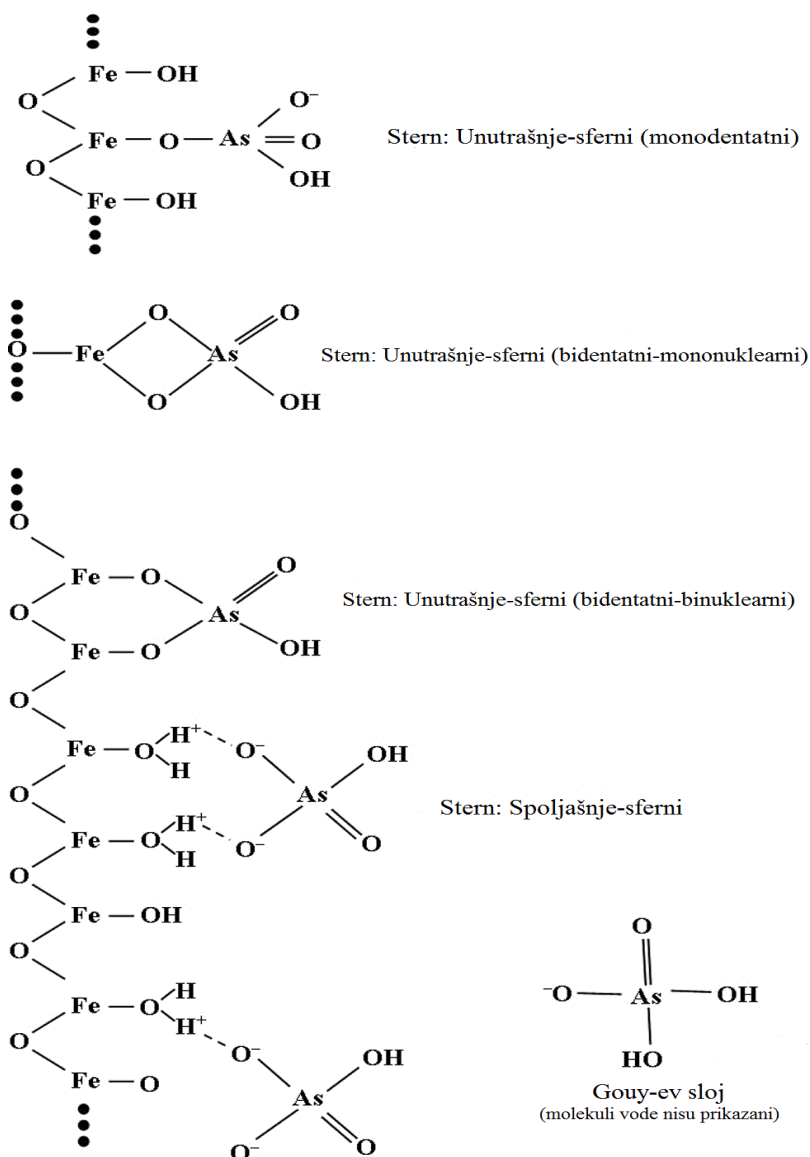


**Slika 5.** Stern-ov i Gouy-ev sloj iznad površine minerala u vodenom rastvoru.

U Gouyevom sloju, disbalans između katjona i anjona eksponencijalno opada sa udaljavanjem od površine sorbenta. Za razliku od Sternovog sloja, joni se mogu kretati između okolnog vodenog rastvora i Gouyevog sloja. Na veličinu i sastav Sternovog i Gouyevog sloja utiče sastav i površina sorbenta i pH vodenog rastvora. Koncentracija elektrolita takođe utiče na veličinu Gouyevog sloja. Gouyev sloj je mnogo tanji u razblaženim rastvorima nego u koncentrovanim rastvorima soli, koji sadrže veliku količinu elektrolita. Zajedno, Sternov i Gouyev sloj čine *dvostruki sloj*. Dalje od dvostrukog sloja, katjonska i anjonska naelektrisanja su uglavnom uravnotežena.

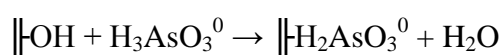
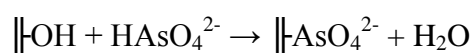
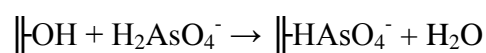
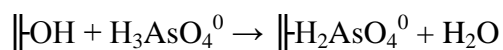
Sternov sloj se sastoji od *spoljašnjih* i *unutrašnje-sfernih kompleksa*. Kod spoljašnje-sfernih kompleksa sorbat se indirektno vezuje za površinu sorbenta preko jednog ili više molekula vode. Spoljašnje-sferna sorpcija se naziva i *fizisorpcija*. Unutrašnje-sferni Sternovi kompleksi se formiraju kovalentnim ili jonskim vezivanjem hemijskih vrsta direktno za površinu čvrstih materijala. Formiranje unutrašnje-sfernih kompleksa se još naziva i *hemisorpcija*.

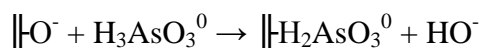
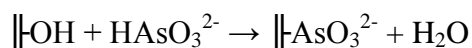
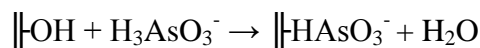
Stern unutrašnje-sferni sorpcioni kompleksi se dalje dele na *monodentatne*, *bidentatne-mononuklearne* i *bidentatne-binuklearne* tipove. Kod monodentatnih kompleksa, svaka sorbovana vrsta se vezuje za samo jedan atom na površini sorbenta. Bidentatni-mononuklearni kompleksi se sastoje od dva atomska mosta između atoma sorbovane vrste i metalnog atoma sorbenta. Bidentatni-binuklearni kompleks se sastoji od jednog atoma sorbovane vrste vezane za dva atoma različitih metalnih oksida.



**Slika 6.** Stern-ovi (unutrašnje-sferni i spoljašnje-sferni) i Gouy-evi kompleksi arsena sa površinama minerala gvožđe-oksida

Nekoliko različitih unutrašnje-sfernih reakcija koje uključuju zamenu površinskih hidroksida sa različitim arsenovim vrstama su moguće [94]:





U gornjim reakcijama,  $\text{||-OH}$  predstavlja površinu sorbenta sa njenom hidroksilnom grupom. U zavisnosti od pH rastvora i hemije sorbenta, mogu dominirati  $\text{||-OH}_2^+$  ili  $\text{||-O}^-$ .

Neorganski As(III)-oksianjoni nastaju u većem broju tek pri pH vrednostima većim od 9.2. Većina sorbenata ima PZC i izoelektričnu tačku ispod pH 9.2, tako da su njihove površine negativno naelektrisane u alkalnoj sredini. Ovo ima za posledicu međusobno odbijanje arsen(III)-oksianjona i površine sorbenta. Kao što je prikazano u gornjim reakcijama,  $\text{H}_3\text{AsO}_3^0$  se može sorbovati i za negativnu površinu. Međutim, sorpcija ovih vrsta nije efikasna kao sorpcija As(V)-oksianjona na pozitivno naelektrisane površine sorbenata.

U poređenju sa unutrašnje-sfernim kompleksima, spoljašnje-sferni kompleksi i Gouyev sloj su osetljiviji na promenu jonske sile rastvora. Generalno gledano, sorpciona snaga spoljašnje-sfernih kompleksa i Gouyevog sloja opada sa povećanjem jonske sile, dok jaki unurašnje-sferni kompleksi ili nisu pogođeni ili su ojačani sa povećanjem jonske sile. Zbog direktne sorpcije unutrašnje-sfernih kompleksa za površinu, oni su rezistentniji na efekte promene jonske sile od slabo vezanih kompleksa.

Tačka nultog naelektrisanja materijala je pH vodenog rastvora koji je u kontaktu sa čvrstim materijalom na kojoj je naelektrisanje površine materijala nula. PZC zavisi od sastava materijala, koncentracije i hemije elektrolita vodenog rastvora. U slučaju kada je površinsko naelektrisanje zavisno samo od sorpcije  $\text{OH}^-$  i  $\text{H}^+$  jona, PZC je jednaka *izoelektričnoj tački* [109-111]. Na žalost, izoelektrična tačka i PZC nisu dosledno definisani u literaturi.

Svaki tip minerala ili materijala ima svoju izoelektričnu tačku ili opseg u kojem se ona nalazi. Za supstance koje imaju varijabilni sastav (ferihidrati), izoelektrična tačka će varirati sa svakim individualnim uzorkom. PZC će takođe varirati sa sastavom elektrolita vodenog rastvora [109].

Na pH vrednostima ispod PZC supstance, hemija supstance i vode rezultuje u ukupno pozitivnom naelektrisanju površine. Pozitivno naelektrisanje površine može privući i sorbovati As(V)-oksianjone. Iznad PZC, naelektrisanje površine postaje negativno i sorpcija arsen-oksianjona se smanjuje [94]. Čak i kada površina ima ukupno negativno naelektrisanje, postojanje pozitivnog naelektrisanja na površini može privući arsen-oksianjone. Zbog njegove neutralnosti,  $\text{H}_3\text{AsO}_3^0$  lakše prilazi negativno naelektrisanjoj površini od As(V)-oksianjona.

### 2.3.1 Metode za ispitivanje mehanizma sorpcije

Mnogobrojne tehnike se danas koriste za određivanje veza između arsenovih vrsta i sorpcionog materijala. One se upotrebljavaju za identifikaciju tipa sorpcionih reakcija, najčešće u sistemima koji sadrže arsen i jednu ili više faza, identifikaciju valenci i specijaciju arsenovih vrsta vezanih za različite materijale.

Među najkorišćenijim tehnikama pri ispitivanju mehanizma sorpcije spadaju spektroskopske tehnike. One uključuju merenje energije apsorbovane ili emitovane od strane sistema kao odgovor na delovanje spoljašnjeg činioca. Apsorpcija i/ili emisija energije potiče od promena u kvantiranim magnetnim, rotacionim, vibracionim ili elektronskim energetske nivoima atoma ili molekula u sistemu. Kao spoljašnji činioc često se koristi elektromagnetno ozračivanje.

Tokom fotoelektronske spektroskopije x-zraka (XPS) uzorak se ozračuje fotonima iz mekog X-zrak energetskog opsega elektromagnetnog spektra i intenzitet signala se meri u funkciji vezivne energije izlazećih elektrona. XPS spektar nam pruža informacije o promenama elektronskih stanja i može se upotrebiti za određivanje valence kao i specijaciju vrsta. Nedostaci XPS-a su ograničena prostorna rezolucija kao i relativno mala apsolutna osetljivost. Ova tehnika nije idealna za proučavanje arsena u kompleksnim, heterogenim prirodnim materijalima zbog preklapanja pikova svih prisutnih elemenata.

Kvantitativna informacija o broju, udaljenosti, identitetu i neuređenosti atoma 5-7 Å od atoma As se može dobiti analizom EXAFS spektra materijala sa minimalnom koncentracijom arsena od 100 ppm. Ovo je čini idealnom tehnikom za ispitivanje



tragova elemenata (naročito njihovih valentnih stanja) u kompleksima prirodnih materijala.

Infracrvena (IR) i Ramanova spektroskopija su osetljive na rotaciju i vibraciju molekula u čvrstim fazama. Molekulske jedinice slične strukture i sastava apsorbuju IR zrake u istom energetsom opsegu, obično nezavisno od celokupne strukture materijala. Ova osobina čini IR spektroskopiju korisnom tehnikom za proučavanje molekula u spoljašnjem regionu, kao površinske hidroksilne grupe i As-oksianjona na površini minerala, identifikaciju lokalnog okruženja As u kristalu. Interakcije As-oksianjona sa površinskim grupama na mineralu se mogu pratiti ispitivanjem promena u IR signalu koje potiču od vibracija arsenovih grupa i/ili vibracija površinskih hidroksilnih grupa u odnosu na sorpciju arsena.

Pored instrumentalnih metoda, za određivanje mehanizma sorpcije koriste se i rezultati eksperimenata dobijeni proučavanjem kinetike i kapaciteta sorpcije i uticaja pH i jonske sile na sorpciju arsena. Odgovarajući kinetički i modeli izoterma, koji se zasnivaju na određenim pretpostavkama, porede se sa eksperimentalnim rezultatima.

Među svim fenomenima koji upravljaju mobilnošću supstanci u vodenoj sredini, prenos supstanci iz mobilne faze u čvrstu fazu je univerzalan fenomen. Ovo je razlog što izoterma, kriva koja opisuje zadržavanje supstanci na čvrtoj fazi pri različitim koncentracijama, predstavlja glavni alat za opisivanje i predviđanje mobilnosti sustanci u okolinu.

Kada se ispituje zadržavanje rastvorene supstance na čvrstom materijalu, koncentracija supstance u preostalom rastvoru  $C$  (mol/L ili kg/L) se može uporediti sa koncentracijom supstance koja je zadržana na čvrstom materijalu  $q$  (mol/kg ili kg/kg). Odnos  $q = f(C)$  se naziva sorpciona izoterma. Specifičnost ovog odnosa zahteva ispunjenje nekoliko uslova i to: ravnoteža različitih reakcija sorpcije/desorpcije mora biti postignuta i svi drugi fizičko-hemijski parametri moraju biti konstantni. Reč izoterma je izabrana zbog uticaja temperature na sorpciju; temperatura se mora naglasiti i održavati konstantnom.

Adsorpcione izoterme su opisane mnogobrojnim matematičkim modelima, od kojih su neki zasnovani na uprošćenoj fizičkoj slici adsorpcije i desorpcije, dok su drugi

čisto empirijski i imaju za cilj korelaciju podataka dobijenih eksperimentima prostim jednačinama sa dva ili najviše tri empirijska parametra: veći broj empirijskih parametara pruža bolje slaganje između eksperimentalnih podataka i empirijskih jednačina.

Najčešće korišćeni modeli izotermi su Langmuir-ov model i Freundlich-ov model.

Posmatrajmo izmenu molekula između adsorbovane i gasne faze sa stepenom sorpcije  $\mathbf{k}_a\mathbf{p}(1-\theta)$  i stepenom desorpcije  $\mathbf{k}_d\theta$ , gde je  $\mathbf{q}_s$  ukupan broj vezivnih mesta po jedinici težine ili zapremine sorbenta i  $\theta = \mathbf{q}/\mathbf{q}_s$  frakciona pokrivenost sorbenta. U ravnotežnom stanju stepen sorpcije i desorpcije su jednaki:

$$\frac{\theta}{1-\theta} = \frac{k_a}{k_d} p = bp$$

gde  $\mathbf{b} = \mathbf{k}_a/\mathbf{k}_d$  predstavlja adsorpcionu ravnotežnu konstantu. Parcijalni pritisak u gasnoj fazi,  $\mathbf{p}$ , menja se koncentracijom supstance u tečnoj fazi  $\mathbf{C}$  ( $= p/RT$ ) pri sorpciji iz rastvora. Preuređivanjem jednačine dobijamo:

$$\theta = \frac{bp}{(1+bp)} \quad \text{ili}$$

$$p = \frac{1}{b} \left( \frac{\theta}{1-\theta} \right)$$

što predstavlja izraz koji je formulisao Langmuir [112]. Jednačina se često koristi u obliku:

$$\frac{p}{q} = \frac{1}{bq_s} + \frac{p}{q_s}$$

Iz grafika zavisnosti  $\mathbf{p}/\mathbf{q}$  od  $\mathbf{p}$  ( $\mathbf{C}/\mathbf{q}$  od  $\mathbf{C}$ , za rastvore), mogu se izračunati konstante  $\mathbf{b}$  i  $\mathbf{q}_s$ , koje predstavljaju afinitet supstance za sorbent i adsorpcioni kapacitet monosloja, respektivno.

Langmuir-ova jednačina je inicijalno izvedena iz kinetičkih studija i zasnovana je na pretpostavci da na površini sorbenta postoji konačan broj energetski ekvivalentnih

adsorpcionih mesta, za koje se jedan molekul idealnog gasa može adsorbovati. Vezivanje za adsorpciona mesta može biti hemijsko ili fizičko, ali mora postojati dovoljno jaka veza koja će onemogućiti premeštanje adsorbovanih molekula duž površine. Prema tome, lokalizovana adsorpcija je pretpostavljena kao različita od nelokalizovane adsorpcije, gde se adsorbovani molekuli mogu kretati duž površine. Zbog toga što je najveći deo faze idealni gas, lateralne interakcije između adsorbovanih molekula se zanemaruju. Tako se na energetski homogenoj površini sorbenta formira monoslojna površinska faza. Langmuir je tako, po prvi put, uveo jasan koncept mononuklearne adsorpcije na energetski homogenim površinama. Model koji je predložio Langmuir je primenljiv za hemisorpciju i sa nekim ograničenjima za fizisorpciju i relativno uspešno opisuje hemijsku ili fizičku adsorpciju na čvrstim površinama koje imaju jednu vrstu aktivnog centra.

Freundlich-ova jednačina ima oblik:

$$q = K_f C^{1/n}$$

i smatra se empirijskom jednačinom. Moguće je teorijski interpretirati ovu jednačinu u smislu adsorpcije na energetsko heterogenoj površini. Nedostatak Freundlich-ovog modela je nepostojanje saturacionog limita, tj. povećanjem adsorbovane količine do beskonačnosti sa povećanjem koncentracije. Ovaj model je upotrebljiv samo ispod granice saturacije.

Većina sorbenata su porozne čestice. Za veliki kapacitet sorpcije poželjno je da sorbent ima veliku specifičnu površinu kao rezultat velikog broja finih pora. Brzina sorpcije i desorpcije je u većini slučajeva kontrolisana transportom kroz mrežu pora pre nego kinetikom sorpcije na površinu sorbenta. Difuzija kroz pore se može odvijati po nekoliko mehanizama u zavisnosti od veličine pora, koncentracije sorbovane vrste i drugih uslova. Za difuziju u makroporama četiri mehanizma transporta se mogu identifikovati: molekulska difuzija, Knudsen-ova difuzija, Poiseuille-ov tok i površinska difuzija. Efektivna difuzija je kompleksna veličina koja često uključuje doprinose ovih mehanizama. U mikroporama, molekul koji difunduje nikada ne beži uticaju polja sorbenta i transport se odvija procesom skokova sa jednog sorpcionog mesta na drugo. Eksperimentalni podaci dobijeni praćenjem sorpcije tokom vremena se ubacuju u

matematičke modele za određeni red reakcija. Najboljim slaganjem eksperimentalnih podataka sa nekim od matematičkih modela određuje se red reakcije.

Uticaj jonske sile na sorpciju kao i promena PZC usled sorpcije arsena može nam ukazati na tip vezivanja arsena za sorbent. Smanjenje sorpcije pri povećanju jonske sile nagoveštava spoljašnje-sferni sorpcioni mehanizam dok povećanje sorpcije ili odsustvo efekta pri povećanju jonske sile ukazuje na unutrašnje-sferni mehanizam. Uticaj jonske sile na sorpciju oksianjona zavisi od pH rastvora koji utiče na naelektrisanje čestica sorbenta kao i na samo naelektrisanje oksianjona. Uzrok povećanja sorpcije jona sa povećanjem jonske sile je veća aktivnost kontra jona u rastvoru, sposobnih da kompenzuju površinsko naelektrisanje stvoreno specifičnom sorpcijom jona. Kod spoljašnje-sfernih kompleksa, koji su preko molekula vode, nespecifično vezani za sorbent, elektroliti konkurišu za vezivna mesta jer oni takođe formiraju spoljašnje-sferne komplekse preko elektrostatičkih sila što uzrokuje smanjenje sorpcije. Specifično vezivanje anjona za površinu sorbenta povećava negativno naelektrisanje površine čime pomera PZC prema nižim pH vrednostima.

Gvožđe-, aluminijum- i mangan-oksihidroksidi su rasprostranjeni kao prevlake na drugim materijalima u prirodi koji se mogu koristiti kao sorbenti. Ispod PZC oksihidroksida, prisustvo zastupljene  $\text{||-OH}_2^+$  je odgovorno za pozitivno naelektrisanje površine. Kisela sredina može delimično rastvoriti površinu sorbenta i povećati broj sorpcionih mesta. Razvijena, pozitivno naelektrisana površina sorbenta privlači As(V)-oksianjone i dolazi do formiranja unutrašnje-sfernih Stern-ovih slojeva. Kako pH vrednost raste i prestigne PZC vrednost oksihidroksida, manje  $\text{H}^+$  je dostupno i dolazi do stvaranja viška  $\text{||-O}^-$  [113]. pH vrednost rastvora sa sorbentom utiče na površinsko naelektrisanje površine sorbenta kao i na naelektrisanje rastvornih vrsta arsena, što kontroliše sorpciju arsena [94].

### 2.3.2 Pregled radova sa akcentom na mehanizam sorpcije arsena

Aredes i saradnici [114] su ispitali prirodne gvožđe-oksidne minerale (magnetit, hematit i getit) kao i gvoždem bogatu lateritnu zemlju kao adsorbente za efikasno uklanjanje arsena iz rastvora. Adsorpcija je efikasna u pH opsegu 4 do 11 sa većim kapacitetom na pH vrednostima ispod PZC gvožđe-oksid minerala. Promene u PZC za sve minerale posle adsorpcije arsenata ukazuje na snažnu specifičnu adsorpciju i

formiranje unutrašnje-sfernih kompleksa između arsenovih vrsta i površina minerala. Adsorpcija arsena na ovim mineralima se pokazala većinom ireverzibilna iako postoji mali doprinos fizisorpcije.

In situ ATR-FTIR spektroskopija se pokazala kao moćna tehnika u ispitivanju adsorpcije/desorpcije arsenata na gvožđe-oksidu. Moguće je pratiti adsorpciju/desorpciju *in situ* u funkciji vremena jer je tehnika veoma osetljiva na male količine adsorbovanog arsenata. Takođe, tehnika omogućuje simultano praćenje drugih adsorbovanih vrsta (npr. karbonata) koje mogu interagovati sa arsenat-ferihidrat-D<sub>2</sub>O sistemom. Carabante i saradnici [115] su oko 800 nm tanak film 6 line ferihidrata deponovali na ZnSe ATR kristale. Adsorpcija arsenata na ferihidratni film je ispitana na pD vrednostima od 4 do 12 i sa koncentracijom arsenata od 0.03 mM u D<sub>2</sub>O sistemu. Količina adsorbovanog arsenata je opala sa povećanjem pD vrednosti kao rezultat negativnijeg naelektrisanja gvožđe-oksidne površine na višim pD vrednostima. ATR-FTIR spektri adsorpcije As(V) na gvožđe-oksidu impliciraju stvaranje unutrašnje-sfernih kao i spoljašnje-sfernih kompleksa. Kako obe vrste vezivanja mogu simultano postojati na površini metalnog oksida, desorpcioni eksperimenti bi trebalo da nagoveste koji od ova dva načina je dominantniji usled slabijeg vezivanja spoljašnje-sfernih kompleksa. Desorpcioni eksperimenti su ukazali na postojanje unutrašnje-sfernih kompleksa na pD vrednostima od 4 do 8.5, dok se udeo spoljašnje-sfernih kompleksa povećava sa porastom pD vrednosti u istom opsegu.

Getit je često prisutan u prirodnoj sredini. Ispitivanja sugerišu da se As(III) sorbuje na getit formiranjem bidentatnih-binuklearnih kompleksa [116]. Sorpcija As(V) na getitu se dešava u dve odvojene faze, inicijalne faze koja je brza i završava se za manje od 5 minuta i sporije koja može trajati nekoliko časova [117]. Inicijalna faza verovatno uključuje sorpciju As(V) kroz formiranje unutrašnje-sfernih kompleksa [118, 119]. Grossl i saradnici [120] dalje tvrde da su unutrašnje-sferni kompleksi monodentatni. Unutrašnje-sferni monodentatni kompleksi se mogu stvoriti brzo jer se H<sub>2</sub>AsO<sub>4</sub><sup>-</sup> brzo izmenjuje sa hidroksilnim funkcionalnim grupama na površini getita.

Nekoliko hipoteza je predloženo za objašnjenje uzroka spore sekundarne faze sorpcije arsena na getitu [117-120]. Luengo i saradnici [117] su predložili da sporija faza uključuje difuziju sorbovanog As(V) tokom prve faze u pore getitnih zrna. Oni su

primetili da brzina druge faze zavisi više od inicijalno sorbovane količine As(V) nego od količine As(V) prisutnog u vodi.

Jing i saradnici [121] su ispitali sorpcioni mehanizam monometilarsenatne ( $\text{CH}_3\text{AsO}(\text{OH})_2$ , MMA(V)) i dimetilarsenatne kiseline ( $(\text{CH}_3)_2\text{AsO}(\text{OH})$ , DMA(V)) na nanokristalnom titan-dioksidu upotrebom XANES, merenjem površinskog i zeta potencijala. XANES rezultati su pokazali da MMA(V) i DMA(V) formiraju bidentatne i monodentatne unatrašnje-sferne komplekse sa površinom  $\text{TiO}_2$ , respektivno. Ponašanje površinskog naelektrisanja i zeta potencijala pri promeni jonske sile ukazuje da su PZC i izoelektrična tačka identične na pH 5.8. Sorpcija MMA(V) i DMA(V) na  $\text{TiO}_2$  je pomerila izoelektričnu tačku na pH 4.1 i 4.8, respektivno. Ovo ukazuje na formiranje negativno naelektrisanih površinskih kompleksa.

Mehanizmi uklanjanja arsenata iz pijaćih voda upotrebom elementarnog gvožđa je ispitan u radu Su-a i Puls-a [95]. Izvedeni su bač eksperimenti, upotrebom gvozdenih žica potopljenih u anaerobni arsenatni rastvor, radi određivanja stepena uklanjanja arsena u funkciji koncentracije arsenata. Kinetika uklanjanja bač reaktorom opisana je dvostepenim modelom. Kinetika uklanjanja arsenata je pseudo-prvog reda za niske koncentracije arsenata i približava se nultom-redu na granici visoke koncentracije arsenata. Analiza rastvora arsena posle sorpcije, jonskom hromatografijom je pokazala da nema merljive redukcije As(V) do As(III). XPS analize ukazuju da je sav arsen asosovan sa površinom gvožđa u oksidacionom stanju +5. Interatomska razdaljina arsen-gvožđe određena EXAFS analizama odgovara bidentatnom kompleksu, sa zajedničkim uglom, arsenat tetraedra i gvožđe oktaedra.

Kao rezultat adsorpcije oksidovanog arsena i fosfora na  $\text{TiO}_2$  i  $\text{TiO}_2\text{-Fe}_2\text{O}_3$  bimetalnom kompozitu utvrđeno je da se reakcija odvija hemisorpcijom [122]. Na vremenskoj skali datoj u satima i danima kinetika sorpcije se može opisati upotrebom jednačine pseudo-drugog reda. Međutim, ovaj model jednačine uspešno opisuje celokupan proces sorpcije koji se može podeliti na brzo rano vezivanje (sa velikim adsorpcionim kapacitetom i dominantnom kinetikom u roku od 1 do 2 h) i prolongiran korak sa malim kapacitetom adsorpcije koji vodi reakciju do ravnotežnog stanja. Dve kinetičke reakcije su izvedene i interperetirane kao mono-dentatno i bi-dentatno kompleksiranje koje se dešava paralelno na površini adsorbenta. Adsorpcija je viša u

slabo kiselim vodama nego u neutralnim i najniža u slabo baznim vodama. Ovo je objašnjeno naelektrisanjem površine sorbenta.

Sorpcioni mehanizam arsenata na kontaktnoj površini između vode i alofana je ispitan u radu Manning-a i Goldberg-a [116]. Rezultati rendgenostrukturne analize impliciraju da As(V) formira bidentatnu-binuklearnu površinsku vrstu na aluminijum oktaedarskim strukturama koja je stabilna 11 meseci. XRD analiza praha ukazuje da nema dokaza o kristalnim Al-As(V) precipitatima. Sveukupno, makroskopska i spektroskopska ispitivanja predlažu da je As(V) sorbovan na kontaktnoj površini između vode i alofana ligand-izmenom između As(V), površinski koordinisanih molekula vode i hidroksilnih i silkatnih jona.

## **2.4 Pregled sorbenata**

Zbog svojih prednosti u odnosu na ostale metode uklanjanja arsena (relativno niska cena, visoka efikasnost i specifičnost, mali nivo potrebne stručnosti za rukovođenje postupkom i mogućnost primene u individualnim domaćinstvima) sorpcija se smatra najpogodnijom tehnologijom za uklanjanje arsena iz vode za piće. Urađena su brojna ispitivanja različitih sorbenata radi pronalaženja što efikasnijeg i jeftinijeg sorbenta. U pregledu sorbenata, izvršili smo grubu podelu na dve klase:

- komercijalne i sintetičke aktivne ugljeve
- jeftine sorbente

### **2.4.1 Komercijalni i sintetički aktivni ugljevi**

#### **2.4.1.1 Komercijalni aktivni ugljevi**

Eguez i Cho [123] su proučavali sorpciju As(III) i As(V) na aktivnom uglju (AC) u zavisnosti od pH i temperature. Kapacitet sorpcije As(III) na ugljeniku je konstantan na pH 0.16-3.5. Međutim, As(V) je pokazao maksimum sorpcije na pH 2.35 u pH opsegu od 0.86-6.33. Izosterna toplota sorpcije As(III) je varirala od 4 do 0.75 kcal/mol i za As(V) od 4 do 2 kcal/mol sa povećanjem površinske sorpcije. Ove vrednosti sugerišu da se javlja fizisorpcija slabim Van der Waalsovima silama. Aktivni ugljenik je sorbovao 2.5 wt. % As(V) i 1.2 wt. % As(III) pri ravnotežnoj koncentraciji od  $2.2 \times 10^{-2}$  M za As(III) i As(V). Sorpcija As(III) i As(V) na čadi (CC) je upoređena

sa ugljenikom dobijenim tretmanom grafitnih štapova električnim lukom. Dobijeni maksimumi sorpcije za CC i AC su 34.5 i 30.5 mg/g za As(V) i 89.2 i 29.9 za As(III), respektivno, pod ispitanim početnim koncentracijama i pH vrednostima [124].

Tri aktivna uglja sa različitim sadržajem pepela su ispitana za sorpciju arsena: aktivni ugalj dobijen od ljuske kokosovog oraha, sa 3 % pepela, ekstrudovan ugljenik na bazi treseta sa 5 % pepela i ugljenik na osnovi uglja sa 5-6 % pepela [125]. Više As(V) je uklonjeno iz vode upotrebom uglja sa većim procentom pepela (4.09 mg/g za ugljenik na bazi uglja sa 5.5 % pepela u odnosu na 2.40 mg/g za ugljenik dobijenog iz ljuske kokosovog oraha, sa 3.0 % pepela). Predtretman aktivnog uglja Cu(II) jonima je povećao kapacitet za sorpciju arsena. Maksimalna sorpcija arsena od 5.79 mg As(V)/g uglja dobijena je tretmanom ugljenika iz kokosovih ljuski bakar(II)-hloridom dihidratom. Optimalni pH za sorpciju arsena Cu-tretiranim aktivnim ugljem je ~ 6. Arsen se uklanja iz rastvora formiranjem nerastvornih arsenat kompleksa sa impregniranim bakrom kao i sorpcijom za ugljenik. Desorpcija arsena se dešava u jako kiselim ili baznim rastvorima.

#### 2.4.1.2 Sintetički aktivni ugljevi

Aktivni ugljevi se proizvode postepenim zagrevanjem substrata u odsustvu vazduha na temperaturi ispod 600 °C. Ovaj korak uklanja isparljive komponente. Onda sledi hemijska ili fizička aktivacija. Tretman oksidacionim agensima (para, CO<sub>2</sub>, O<sub>2</sub>) na povišenoj temperaturi ili hemijskim aktivatorima (ZnCl<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, KOH, K<sub>2</sub>S, KCNS...) kompletira aktivaciju [126, 127]. Hemijski aktivatori mogu promovisati unakrsno povezivanje stvarajući rigidni matriks, smanjiti temperaturu potrebnu za aktivaciju i povećati ukupni prinos sorbenta.

Gu i saradnici [128] su razvili granulisanе aktivne ugljeve sa gvožđem kao sorbente za uklanjanje arsena iz pijaće vode. Granulisani aktivni ugalj je nosač jona gvožđa nastalih impregnacijom rastvorom gvožđe(II)-hlorida, praćeno hemijskom oksidacijom NaClO. Sorpcija arsenata je ispitana na materijalima tretiranim gvožđem sa tri različite početne koncentracije arsena (100, 1000 i 10 000 ppb) na pH 4.70. Rezultati su pokazali da Darco 20x50 i Darco 20x40LI tretirani gvožđem najviše sorbuju arsenat. Maksimalni sadržaj gvožđa je 7.89 wt % za Darco 20 x 50 i 7.65 wt. % za Darco 20 x



40LI.  $S_{\text{BET}}$  (Specifična površina materijala dobijena primenom Brunauer-Emmet-Teller metode) i zapremina pora su opali nakon impregnacije verovatno usled blokiranja mikropora. Netretirani aktivni ugljevi imaju malu sposobnost za uklanjanje arsena: sa tri početne koncentracije arsena od 106, 992 i 10 425 ppb, netretirani Darco 20x50 je imao procenat uklanjanja arsenata od 13.2, 17.3 i 19.8%, i netretirani Darco 20x40LI, 7.2, 6.6 i 4.0%, respektivno. Povećanje procenta impregniranog gvožđa iznad 7 % je smanjilo sorpciju arsena. Povećanje jonske sile (0.01, 0.1 i 1.0 M  $\text{NaNO}_3$ ) nije uticalo na sorpciju As(V) za Darco 20x40LI na pH 4.7, što ukazuje da je dominantna površinska interakcija arsenata i gvožđa unutrašnje-sferna. Sorpcija je moguća u širokom pH opsegu (4.4-11) ali sorpcija arsenata opada na pH > 9. Fosfati i silikati značajno smanjuju uklanjanje arsenata na pH > 8.5, dok sulfati, hloridi i fluoridi imaju minimalan efekat.

Aktivni ugljenik tretiran solima gvožđa sa ciljem poboljšanja sorpcije arsena je ispitan u radu Huang-a i Vane-a [129]. Uticaj tipa soli, koncentracije, pH i vreme tretmana je ispitan u cilju poboljšanja kapaciteta uklanjanja arsena. Povećanje kapaciteta sorpcije od 10x je postignuto u odnosu na netretirani AC. Joni gvožđa su sorbovani i uklanjanje arsena pospešeno formiranjem arsenat kompleksa. Huang i Fu [130] su ispitali kapacitet 15 vrsti AC u širokom pH opsegu. Tip ugljenika, ukupna koncentracija As(V) i pH su glavni faktori koji kontrolišu uklanjanje. Maksimum sorpcije se javlja na pH 4 - 5. Elektrostatičke interakcije i formiranje specifičnih hemijskih veza su glavni sorpcioni mehanizmi. Prisustvo organskog materijala nije značajno uticalo na sorpciju dok je prisustvo Fe(II) drastično popravilo brzinu i stepen uklanjanja As(V). Generalno, aktivni ugljevi u prahu imaju veći kapacitet sorpcije od granuliranih aktivnih ugljeva za sorpciju arsena.

Različiti aktivni ugljevi (F400, CAZ i CAP) su modifikovani gvožđe-hidro(oksid) nanočesticama i testirana je njihova sposobnost na sorpciju arsena iz voda [131]. Adsorpcione izoterme su određene sa koncentracijama arsena manjim od 1 mg/L, variranjem pH (6, 7, 8) i na 25 i 35° C. Specifična površina dobijenih sorbenata je bila u opsegu od 632 do 1101 m<sup>2</sup>/g, i njihov maksimalni kapacitet adsorpcije je varirao od 370 do 1250 µg/g. Temperatura nije imala značajan uticaj na adsorpciju, međutim adsorpcija je opala za 32 % sa povećanjem pH od 6 na 8. U eksperimentima sa

podzemnom vodom, adsorpcija arsena je značajno opala usled prisustva anjona ( $\text{SO}_4^{2-}$ ,  $\text{Cl}^-$  i  $\text{F}^-$ ). Rezultati ove studije ukazuju da gvoždem modifikovani aktivni ugljevi efikasno uklanjaju arsen iz voda čija koncentracija ne prelazi 300  $\mu\text{g/L}$ .

Ispitana je efikasnost sorpcije  $\text{As(V)}$  na aktivnom uglju dobijenom iz ljuski ovsu [132]. Sorpcioni kapacitet je opao sa 3.09 na 1.57 mg  $\text{As/g}$  kada je početna pH povećana sa 5 na 8. Model linearne vučne sile (LDF) povezan sa Langmuir izotermama opisuje brze i spore kinetičke procese [133-135]. LDF model pretpostavlja da je unos arsena linearno proporcionalan vučnoj sili, definisanoj kao razlika između koncentracije na površini i prosečno sorbovane fazne koncentracije. Rezultati simulacije pokazuju da je sorpcioni proces verno opisan LDF modelom. Zbog olakšane sorpcije na makropornoj površini sorbenta, rezultat je brz proces sorpcije. U unutrašnjosti sorbenta mikroporne strukture, sorpcija će biti sporija usled mehanizma porne difuzije.

Daus i saradnici [136] su proučili sorpciju  $\text{As(III)}$  i  $\text{As(V)}$  na pet različitih sorbenata: aktivnom ugljeniku, cirkonijumom zasićenom aktivnom uglju (Zr-AC), sorpcionom medijumu trgovačkog naziva Absorptionsmittel 3 (AM3), elementarnom gvožđu (Fe) i granulisanom gvožđe-hidroksidu (GIH). Korišćene su bač i kolonske metode. Sorpcija arsenata prati sledeći redosled  $\text{Zr-AC} \gg \text{GIH} = \text{AM3} > \text{Fe} > \text{AC}$ . Drugačiji redosled je dobijen za arsenit ( $\text{AC} \gg \text{Zr-AC} = \text{AM3} = \text{GIH} = \text{Fe}$ ). Utvrđeno je da dolazi do oksidacije arsenita u arsenat u prisustvu AC i 0.5 % v/v kiseonika. Iako se Zr-AC pokazao kao potencijalno dobar sorbent za arsen, sa kapacitetom sorpcije od oko 5 mg/g, ovaj materijal ispušta tragove jona cirkonijuma koji su klasifikovani kao toksični.

Manju i saradnici [137] su pripremili ugalj iz ljuske kokosovog oraha (CHC) ugljenisanjem jednog dela ljuski kokosovog oraha sa 1.8 težinskih delova 18M sumporne kiseline na 150 °C tokom 24 h. Dobijeni materijal je nakon uklanjanja kiseline impregniran bakrom. pH na kome se javlja maksimum sorpcije  $\text{As(III)}$  je 12. Kapacitet sorpcije, dobijen iz Langmuirove izoterme, se povećao sa porastom temperature od 30 (146.30 mg/g) na 60 °C (158.65 mg/g). Zasićeni sorbent je regenerisan upotrebom 30 %  $\text{H}_2\text{O}_2$  u 0.5 M  $\text{HNO}_3$ .

Mezoporozni ugljenik koji sadrži gvožđe (IMC) je pripremljen iz silika osnove (MCM-48) i upotrebljen za uklanjanje arsena iz pijaće vode [138]. Mezoporozni ugljenik je sintetisan *in situ* polimerizacijom rezorcinola sa formaldehidom u poroznoj strukturi silicijumske osnove u baznom vodenom rastvoru. Potom je materijal termalno tretiran u inertnoj atmosferi i uklonjena je osnova. IMC je dobijen oksidacijom gvožđe(II)-hlorida, impregniranog u mezoporozni ugljenik, natrijum-hipohloritom. IMC ima  $S_{\text{BET}}$  površinu od  $401 \text{ m}^2/\text{g}$ , neznatno nižu od mezoporoznog ugljenika ( $503 \text{ m}^2/\text{g}$ ). Adsorpcija arsena ((As(III) i As(V)) iz vode za piće je pratila Langmuir-ov model sa maksimalnim kapacitetom sorpcije od  $5.96 \text{ mg As/g}$  za arsenit i  $5.15 \text{ mg As/g}$  za arsenat. Najbolje slaganje sa eksperimentalnim podacima je dobijeno za kinetički model pseudo-drugog reda.

## 2.4.2 Jeftini sorbenti

### 2.4.2.1 Poljoprivredni otpad

Poljoprivredni otpad, kao što je pirinčana ljuska, je korišćen za uklanjanje arsena iz voda. Adsorpcioni potencijal pirinčane ljuske za uklanjanje arsena iz voda ispitan je u funkciji odgovarajućeg elektrolita, vremena kontakta, koncentracije sorbenta, temperature i prisustva drugih jona u rastvoru. Najbolji rezultati dobijeni su sa  $0.01 \text{ mol/L HNO}_3$ ,  $\text{HCl}$ ,  $\text{H}_2\text{SO}_4$  ili  $\text{HClO}_4$  kao elektrolitom, upotrebom  $1.0 \text{ g}$  sorbenta za tretman  $5.97 \text{ mmol/L}$  arsena i vremenom sorpcije od  $5$  minuta. Parametri eksperimenta su se uklapali u Freundlich-ovu izotermu pri koncentracionom opsegu od  $8.69 \times 10^{-5}$  do  $1.73 \times 10^{-3} \text{ mol/L}$  arsena. Sorpcija arsena se povećala sa povećanjem temperature [139]. Kompletno uklanjanje (upotrebom kolone sa pirinčanim ljuskama) As(III) i As(V) je postignuto pod sledećim uslovima: početna koncentracija arsena,  $0.1 \text{ mg/L}$ ; količina pirinčanih ljuski,  $6 \text{ g}$ ; prosečna veličina sorbenta,  $780$  i  $510 \text{ }\mu\text{m}$ ; protok kroz kolonu,  $6.7$  i  $1.7 \text{ mL/min}$ ; pH  $6.5$  i  $6.0$  respektivno.  $71 - 96 \%$  desorpcije je postignuto sa  $1 \text{ M KOH}$ .

### 2.4.2.2 Industrijski otpad

Upotreba lignita, treseta i koštanog uglja u tretmanu otpadnih voda je privukla pažnju brojnih istraživača [140-143]. Oni mogu poslužiti kao dobra zamena aktivnim ugljevima. Ima ih u dovoljnoj količini, jeftini su i lokalno dostupni. Revijalni radovi su

se takođe pojavili o osobinama, dostupnosti i upotrebi treseta u kontroli industrijskog zagađenja otpadnim vodama [144-146].

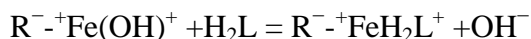
Hrastova kora, borova kora, otpadno hrastovo drvo i otpadno borovo drvo su poslužili kao sirovina za ugalj dobijen brzom pirolizom na 400 i 450 °C u reaktoru. Sorpcioni ogledi su urađeni na različitim temperaturama, pH vrednostima i čvrsto/tečnim odnosima bač postupkom. Maksimum sorpcije je dobijen u pH opsegu 3 - 4 za arsen i 4-5 za olovo i kadmijum. Ravnotežni podaci su iskorišćeni u Freundlich i Langmuir modelima jednačina. Sveukupno, rezultati su se dobro uklopili u oba modela, sa malom prednošću za Langmuir-ov model. Uklanjanje As(III) prati sledeći redosled: ugalj od otpadnog borovog drveta (1.2 µg/g) < ugalj od otpadnog hrastovog drveta (5.85 µg/g) < ugalj od hrastove kore (12.1 µg/g) < ugalj od borove kore (12.15 µg/g). Ova studija pokazuje da ugljevi od otpadnog materijala iz proizvodnje biološkog ulja mogu biti upotrebljeni kao jeftini sorbenti za tretman voda [147].

#### 2.4.2.2.1 Crveni mulj

Crveni mulj je otpadni materijal dobijen tokom proizvodnje aluminijum-oksida kada se boksitna ruda podvrgne kaustičnom postupku. Tipičan Bayerov proces stvara 1-2 tone crvenog mulja po toni proizvoda. Crveni mulj je ispitan kao alternativni sorbent za arsen. Alkalni vodeni rastvor (pH 9.5) favorizuje uklanjanje As(III) dok je kiseli pH opseg (1.1- 3.2) efikasniji za uklanjanje As(V). Proces adsorpcije arsena prati kinetiku pseudo-prvog reda i dobro se uklapa u Langmuir-ov model izoterme [148]. Kapaciteti sorpcije su 4.31 µmol/g na pH 9.5 za As(III) i 5.07 µmol/g na pH 3.2 za As(V). Ista grupa autora ispitala je uticaj aktivacije crvenog mulja, toplotnim tretmanom i tretmanom kiselinom, na sorpciju arsena [149]. Adsorpcione karakteristike aktiviranog crvenog mulja imaju sličnosti sa sirovim crvenim muljem. Proces je pH- zavistan, sa optimalnim opsegom pH 5.8 - 7.5 za As(III) i 1.8 - 3.5 za As(V). Maksimum uklanjanja je 96.52 % za As(V) i 87.54 % za As(III) pri pH 3.50 i 7.25, respektivno, pri početnoj koncentraciji arsena od 10 mg/L, dozi aktiviranog crvenog mulja od 20 g/L, vremenom kontakta od 60 minuta i temperaturi od 25 °C. Eksperimentalni podaci se uklapaju u Langmuir-ov model i ukazuju na kinetiku reakcije pseudo-prvog reda.

Morskom vodom neutralisan crveni mulj (Bauxsol) [150], Bauxol aktiviran tretmanom kiselinama i Bauxsol sa dodatim gvožđe(III)-sulfatom ili aluminijum-sulfatom [151], aktivirani Bauxsol i hemijski modifikovanim i aktiviranim Bauxsolom - prevučen pesak su primenjivani za uklanjanje arsena [152, 153]. Bauxsol je pripremljen suspendovanjem crvenog mulja u rastvor morske vode i mešanjem dok nije postignuta ravnotežna pH. Sorpcija je rasla sa smanjenjem pH, većim dozama sorbenta i nižim početnim koncentracijama arsena. Sorpcija arsenata je opala u prisustvu  $\text{HCO}_3^-$  dok  $\text{Cl}^-$  nije imao efekat, a prisustvo  $\text{Ca}^{2+}$  jona je uvećalo kapacitet sorpcije. Procena kvaliteta vode posle tretmana Bauxsol-om je pokazala da ni jedan od testiranih tragova elemenata nije ispušten sa sorbenta. Sorpcioni kapacitet Bauxsola je  $14.43 \mu\text{mol/g}$ . Tretman Bauxsola kiselinom kao i tretman kiselinom u kombinaciji sa toplotnim tretmanom je povećalo kapacitet Bauxsola prema arsenu. Dodatak gvožđe(III)-sulfata ili aluminijum-sulfata Bauxsolu je smanjio sposobnost sorbenta za uklanjanje arsena. Aktivirani Bauxsol dobijen kombinovanjem kiselog i toplotnog tretmana je uklonio skoro 100 % arsenata (na pH 4.5) sa ili bez prisustva kompetitivnih anjona (fosfata, sulfata, bikarbonata) sa početnom koncentracijom arsenata  $< 2 \text{ mg/L}$ . Kombinovani kiseli i toplotni tretman je urađen refluktovanjem Bauxsol-a u HCl-u, dodatkom amonijaka radi kompletiranja precipitacije, filtriranjem, ispiranjem destilovanom vodom i kalcinisanjem na  $500 \text{ }^\circ\text{C}$  tokom 2 h. Optimalne pH za sorpciju As(V) i As(III) su 4.5 i 8.5, respektivno. Kinetika sledi izraz za pseudo-prvi red.

Površina Bauxsol-a i aktiviranih Bauxsol čestica na pH 4.5 je primarno pokrivena pozitivno naelektrisanim površinskim grupama, koje sorbuju negativno naelektrisane anjone arsenata elektrostatičkim interakcijama:



gde je R površina, L ligand (arsenat-anjon,  $\text{H}_2\text{AsO}_4^-$ ) i  $\text{Fe}(\text{OH})^+$  površinske grupe.

#### 2.4.2.2.2 Fe(III)/Cr(III) hidroksidni otpad

Hrom(VI) jedinjenja se upotrebljavaju kao inhibitori korozije u vodeno-rashladnim sistemima u industriji. Fe(II) stvoren elektrolitički redukuje hrom(VI) u otpadnoj vodi do hroma(III) pod kiselim uslovima. Fe(III)/Cr(III) joni proizvedeni u rastvoru precipitiraju kao Fe(III)/Cr(III)-hidroksid upotrebom kreča. Dobijeni talog se

odbacuje kao otpad. Namasivayam i Senthilkumar [154] su sorbovali As(V) iz vode na Fe(III)/Cr(III) hidroksidnom otpadu stvorenom elektrolitički u tretmanu otpadnih voda iz proizvodnje đubriva, koje sadrže hrom(VI). Ispitani su uticaj koncentracije As(V), vreme mešanja, doze sorbenta, veličine čestica sorbenta, temperatura i pH na sorpciju. Sorpcioni kapacitet je procenjen upotrebom Freundlich i Langmuir modela izotermi. Kapacitet sorpcije dobijen Langmuir-ovom izotermom iznosi 11.02 mg/g, dok je sorpcioni kapacitet dobijen Freundlich-ovom izotermom 65.49 mg/g pri početnoj koncentraciji As(V) od 10 mg/L. Sorpcija As(V) je nezavisna od početne pH (3-10). Uklanjanje se povećalo sa vremenom i ravnoteža je uspostavljena na 180, 180, 220 i 240 min za početne koncentracije As(V) od 10, 20, 30 i 40 mg/L, respektivno.

#### **2.4.2.3 Zemljište i konstituenti**

Kinetika sorpcije-desorpcije arsenata je ispitana na Olivier- ilovači, Sharkey-glini i Windsor- pesku kao i otpuštanje arsena sa ovih materijala sukcesivnim razblaživanjem u radu Zhang-a i Selim-a [155]. Ova studija pokazuje da kontaminacija zemljišta visokim koncentracijama arsena može rezultovati sporim otpuštanjem u dužem vremenskom periodu (nedelje ili meseci). Brzina otpuštanja arsena je povezana sa Fe/Al oksidima zemljišta. Multirekcioni model uspešno je opisao kinetiku adsorpcije As(V) na Olivier- ilovači i Windsor- pesku. Model takođe predviđa i kinetiku desorpcije As(V) sa oba zemljišta. As(III) i As(V) sorpcija na tri aridna zemljišta iz Kalifornije (Wasco, Fallbrook i Wyo) je ispitana variranjem početne koncentracije arsena, pH i jonske sile, u radu Manning-a i Goldberg-a [156]. Hromatografska specijacija As(III)/As(V) otkrila je da tri zemljišta sadrže nisku koncentraciju As(V). Oksidacija dodatog As(III) u As(V) nije detektovana ispod pH 8 u suspenziji zemljišta tokom 16 h sorpcije. Međutim, oksidacija As(III) je detektovana na višim pH. Zemljište sa povećanim sadržajem Fe i Wyo- glina su imali najveći afinitet za As(III) i As(V). Zemljište je pokazalo sorpciono ponašanje slično čistom gvožđe(III)-oksidu. As(V) je jače sorbovan u većini slučajeva od As(III).

#### 2.4.2.3.1 Pesak

Razne vrste tretiranih i obloženih peskova su upotrebljene za remedijaciju arsena [157, 158]. Bač eksperimentima su poređeni efekti pH, koncentracije gvožđa i temperature na adsorpcione osobine peska obloženog gvožđe(III)-oksidom [159]. Rezultati su pokazali da obloženi pesak ima više pora i veću specifičnu površinu usled oblaganja površine gvožđe(III)-oksidom. Obloženi pesak dobijen na višim pH ima bolje adsorpcione sposobnosti ali i lošiju rezistentnost prema kiselinama. Povišena temperatura pri oblaganju unapredila je stabilnost oksidnih obloga. Manganese greensand (MGS), gvožđe-oksidom prevučeni pesak (IOCS-1 i IOCS-2) i jonoizmenjivačke kolone na bazi Fe(III) su upotrebljavane za uklanjanje DMA(V) iz česmenske vode [160]. Bač eksperimenti sa IOCS-2 su pokazali da se sorpcija može opisati Freundlich-ovim modelom izoterma. Kapacitet sorpcije za IOCS-2 dobijen iz Freundlich modela je 8 µg/g za organski arsen. Lošiji rezultati su dobijeni sa MGS-om i IOCS-1-om.

Adsorpcija bakra, hromata i arsenata za IOCS je ispitana u sistemima sa jednim metalom i sa smešama metala. Singl i multikomponentna sorpcija bakra, hromata i arsenata na IOCS je ispitana u radu Khaodhiar-a i saradnika [161]. Brzina sorpcije arsenata je velika tokom prvih 10 h, praćena postupnim smanjenjem koncentracije arsenata do postizanja ravnoteže za oko tri dana. Eksperimenti su pokazali da je arsenat snažno sorbovan za IOCS površinu na pH vrednostima nižim od 6. Promena u koncentraciji elektrolita od 0.01 do 0.1M NaNO<sub>3</sub> je imala minimalan uticaj na sorpciju arsenata na IOCS, potvrđujući unutrašnje-sferno kompleksiranje arsenata za IOCS površinu. Na sorpciju arsena nije uticalo prisustvo bakra i/ili hromata.

#### 2.4.2.3.2 Minerali glina

Minerali glina su rasprostranjeni i zastupljeni u vodenoj i kopnenoj sredini. Obično imaju izraženu površinu. Minerali glina sorbuju katjonske, anjonske i neutralne metalne vrste i mogu učestvovati u procesima katjonske i anjonske izmene. Njeni sorpcioni kapaciteti veoma variraju. Ispitivanje sorpcije arsenata i arsenita iz vode na mineralima glina je bilo predmet istraživanja u većem broju radova [162-167]. Ispitana je sorpcija arsenita na kaolinitu, ilitu, montmorilonitu i amorfnom aluminijum-

hidroksidu ( $\text{am-Al(OH)}_3$ ) [156, 164] u funkciji pH i kompetitivnih anjona. Koncentracija As(V) ( $6.7 \times 10^{-7}$  M), količina suspendovane gline (2.5 g/L) i jonska sila rastvora (0.1 M NaCl) su održavane konstantnim. Izraženi sorpcioni maksimum (0.15-0.22 mmol As(V)/kg) se pojavio na pH 5.0 na kaolinitu, pH 6.0 na montmorilonitu i pH 6.5 na ilitu. Kada su u rastvoru prisutni As(V) i fosfat u ekvimolarnoj koncentraciji, sorpcija As(V) je neznatno opala. Međutim, sorpcija As(V) je značajno opala u As(V)/fosfat sistemima kada je koncentracija fosfata bila 10x veća od As(V). Sličnosti između ova četiri materijala uključuju malu sorpciju As(III) na niskim pH i maksimum sorpcije As(III) između pH 7.5 i 9.5.  $\text{am-Al(OH)}_3$  je sorbovao maksimum 0.142  $\mu\text{mol/g}$  As(III) na pH 8 dok je maksimum sorpcije od strane filosilikata (ilita) 0.128  $\mu\text{mol/g}$ . Ovo ukazuje da  $\text{SiO}_4$  tetraedar, koji je glavna površinska komponenta filosilikata, je manje reaktivan od  $\text{Al-OH}$  funkcionalnih grupa prema As(III).

Ispitivana je i sorpcija As(V) na sirovom kaolinitu, prečišćenom, Ca-izmenjivom kaolinitu i na dva kaolinita prevučena huminskim kiselinama (HA) sa različitim sadržajem azota, u radu Saada-a i saradnika [121]. Prvo je ispitana sorpcija svake huminske kiseline na kaolinit a potom su upotrebljeni HA-kaolinit kompleksi za sorpciju As(V). Vrednosti čvrsto/tečnog particionog koeficijenta ( $R_d = Q_{\text{ads}}/C_{\text{eq}}$ ) za oba HA kompleksa su veće sa nižim početnim koncentracijama As(V) od  $R_d$  sirovog kaolinita. Sa povećanjem početne koncentracije As(V) dolazi do smanjenja  $R_d$  vrednosti za huminskim kiselinama obložene kaolinite dostižući  $R_d$  vrednosti za sirov kaolinit. Ovo sugeriše da se sorpcija prvo dešava na HA. Kada su sorpciona mesta na oblozi od huminskih kiselina zasićena počinje sorpcija na sorpcionim mestima kaolinita. Amino grupe huminskih kiselina igraju važnu ulogu u sorpciji arsena za organsku materiju zbog njihovog protonovanja na pH 7. Uklanjanje As(III) i As(V) amorfnim Al i Fe oksidima, kaolinitom, montmorilonitom i ilitom je ispitano u funkciji pH, u radu Manning-a i Goldberg-a [168]. Sorpcija arsenata na ovim oksidima i glinama je bila maksimalna na niskim pH i opala je na pH > 9 za Al okside, pH > 7 za Fe okside i pH > 5 za gline. Kriva sorpcije arsenita je pokazala parabolično ponašanje sa maksimumom sorpcije na pH 8.5 na svim ovim materijalima. Nije primećena kompeticija zbog prisustva ekvimolarne koncentracije arsenita na sorpciju arsenata dok je efekat kompeticije arsenita na sorpciju arsenata uočena na kaolinitu i ilitu u pH opsegu 6.5-9.0.



### 2.4.2.3.3 Zeoliti

Zeoliti su privukli pažnju kao standardna komponenta u kontroli zagađenja otpadnim vodama [169]. Obe, sorpcione i jono-izmenjivačke osobine zeolita su korišćene za selektivno odvajanje katjona iz vodenih rastvora. Zeoliti su kristalni, hidratisani alumosilikati alkalnih i zemnoalkalnih katjona, koji imaju beskonačnu trodimenzionalnu strukturu [170]. Oni mogu izgubiti ili vezati vodu reverzibilno i izmeniti konstitucione katjone bez promene u strukturi. Ima više od 30 poznatih pripodnih zeolita ali samo sedam (mordenit, klinoptilolit, kabazit, erionit, ferierit i filipsit) su prisutni u dovoljnoj količini i čistoći da se mogu eksploatisati.

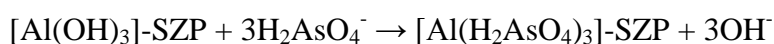
Difuzija, sorpcija i jonska-izmena u zeolitima je ispitivana u više radova [171-173]. Kesraoui-Ouki i saradnici [169] su ispitali upotrebu prirodnog zeolita za tretman metala iz efluenta pri procesu njihove obrade. Anhidrovani zeoliti imaju kanale koji mogu sorbovati dovoljno male molekule koji mogu ući u unutrašnje šupljine istiskujući pri tom veće vrste. Zeoliti, modifikovani jonskom izmenom, mogu se upotrebiti za sorpciju različitih jona metala, u zavisnosti od potreba i cene.

Bač postupak uklanjanja arsenata i arsenita iz voda aktivnim ugljem i zeolitima (klinoptilolit i kabazit) kao i ovim sorbentima modifikovanim gvoždem je ispitan u radu Payn-a i Abdel-Fatta-a [174]. Aktivni uglj tretiran gvoždem je uklonio oko 60 % arsenata i arsenita dok je kabazit uklonio 50% arsenata i 30 % arsenita. Uklanjanje arsenata gvožde tretiranim aktivnim ugljem i klinoptilolitom se najbolje opisuje Langmuir-ovim modelom dok uklanjanje arsenata gvožde tretiranim kabazitom i uklanjanje arsenita aktivnim ugljem, kabazitom i klinoptilolitom prati Freundlich-ov model. Upotreba klinoptiolita modifikovanog gvoždem je dala slabije rezultate. XRD i FTIR analize ukazuju na površinsko kompleksiranje između gvožđa i arsenat (arsenit) vrsta radije nego precipitaciju čvrste faze. Sorpcija je zavisna od pH rastvora, postižući maksimum za arsenat i arsenit vrste u intervalu od 7 do 11 sa gvožde tretiranim aktivnim ugljem i zeolitima. Povećanje temperature i jonske sile rastvora je poboljšalo sorpciju arsena sa gvožde modifikovanim aktivnim ugljem i zeolitima.

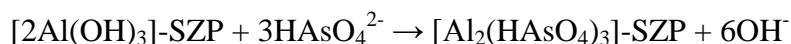
Ispitana je sorpcija arsena iz voda prirodnim zeolitima, vulkanskim stenama i stenama koje sadrže klinoptilolit [175, 176]. Prirodni materijali uključuju jedan zeolit

poreklom iz Mađarske (ZH) i četiri zeolita poreklom iz Meksika: ZMA (Sonora), ZME (Oaxaca), ZMS (San Luis Potosi) i ZMT (Puebla). Sadržaj zeolitnih faza je: 55 % klinoptilolita + 35 % erionita u ZMA, 40 % klinoptilolita + 30 % mordenita u ZME i 55 % klinoptilolita + 30 % mordenita u ZH. Ostale manje prisutne faze u zeolitu su feldspati, kvarc, kristobalit, kalcit, liskun. U sastav ulaze i  $\pm 10\%$  tosudita u ZMA,  $\pm 15\%$  felspara+kvarca+kristobalita u ZMS,  $\pm 10\%$  kalcita i  $\pm 20\%$  felspara+liskuna+kvarca u ZMT i ZME. Svaki uzorak zeolita (ZMA, ZME, ZMS, ZMT) u opsegu koncentracija od 0.1-4 mg/L uklonio je više  $\text{H}_2\text{AsO}_4^-$  od  $\text{H}_3\text{AsO}_3$ . Dodatak gvožđa nije značajno unapredio efikasnost sorpcije. Poređenje sorpcija na gvožđe-hidroksidima i proučavanjem zeolitima je pokazalo da uklanjanje arsenita od strane dva gvožđe-modifikovanih materijala, sintetičkog modernita ZS-M-Fe i prirodnog ZMA-Fe, dostiže 89 i 75%, respektivno, od količine uklonjene od strane hidroksida. Arsenat je slično sorbovan na gvožđe-hidroksidima i vulkanskim stenama, dok je DMA(V) uklonjen u većem stepenu pomoću zeolita u poređenju sa gvožđe-hidroksidima.

Sorpcija As(V) iz pijaće vode aluminijum-dopovanim Shirasu zeolitom ( $\text{Al-SZP}_1$ ) je blago zavisna od početne pH u opsegu od 3 do 10 [177]. Pri modifikaciji zeolita korišćene su četiri koncentracije rastvora aluminijum-sulfata: 1.5, 2.9, 7.3 i 8.8 mmol/L. Najbolje rezultate dala je modifikacija sa 7.3 mmol/L rastvorom. Dalje povećanje sadržaja aluminijuma je značajno smanjilo površinu materijala (sa 9.3 na 3.8  $\text{m}^2/\text{g}$ ), što je dovelo i do pada sorpcije arsena, verovatno usled začepljenja mikropora. Sposobnost  $\text{Al-SZP}_1$  za sorpciju As(V) ekvivalentna je aktiviranom aluminijum-oksidu (AA). Proces sorpcije arsena na  $\text{Al-SZP}_1$  prati kinetiku pseudo-prvog reda. Kompeticioni hloridni, nitratni, sulfatni, hromatni i acetatni joni nisu imali veliki uticaj dok su fosfati značajno umanjili sorpciju. U odnosu na netretirani zeolit, pri upotrebi  $\text{Al-SZP}_1$ , sorpcija As(V) sorpcija je povećana sa 4.0 na 99 %, iako je specifična površina aluminijum-tretiranog zeolita opala u odnosu na netretirani zeolit sa 16.6 na 9.3  $\text{m}^2/\text{g}$ , što ukazuje da se efektivna površina za sorpciju arsena ustvari povećala ovim tretmanom. Smatra se da se sorpcija As(V) na  $\text{Al-SZP}_1$  dešava formiranjem aluminijum-hidroksida na površini  $\text{Al-SZP}_1$  praćeno zamenom hidroksidnog anjona As(V) jonom u vodenoj sredini:

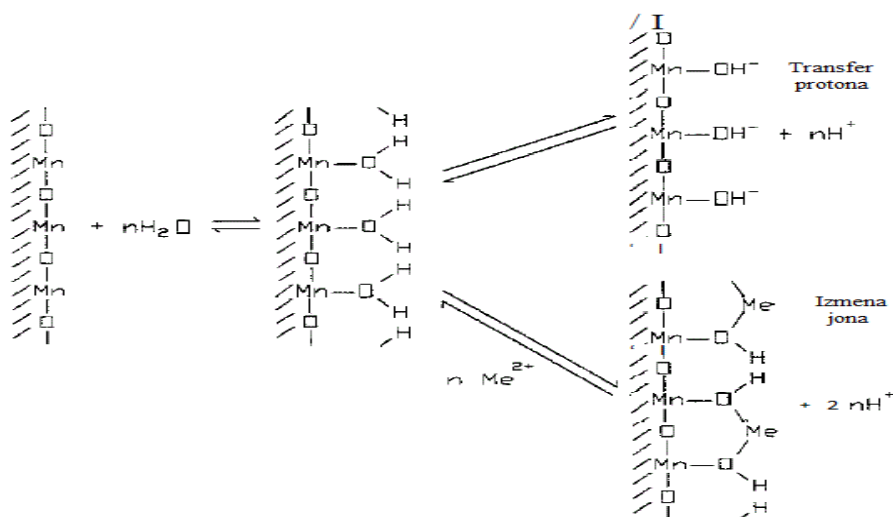


i/ili



Sorbovani As(V) joni su desorbovani 40 mM rasvorom NaOH.

MGS je glaukonit (zeolit) tretiran mangan-sulfidom ili mangan-sulfatom i kalijum-permanganatom u naizmeničnim koracima, radi dobijanja crnog precipitata mangan-dioksida na granulama [178]. Koristi se kao filter, umesto peščanih filtera, koji se potom regeneriše. Na Slici 7 je predstavljen predloženi model za prevlaku mangan-dioksida na glaukonitu [179]. Treba naglasiti da struktura mangan-dioksida nije uvek pravilno uređena. Zanemarujući različite stepene hidratacije, materijal se može predstaviti kao  $\text{MnO}_x$ , gde x ima vrednosti između 1.1 i 1.95, u zavisnosti od uslova formiranja.



**Slika 7.** Idealizovana predstava jonske izmene na mangan-dioksidu [179]

Površinsko naelektrisanje  $\text{MnO}_2$  je dominantno pH- zavisno. Nekoliko autora je dalo tačku nultog naelektrisanja (PZC)  $\text{MnO}_2$  u opsegu od 2.8 do 4.5, čime materijal u pH- opsegu tipičnom za podzemne vode ima negativno površinsko naelektrisanje.

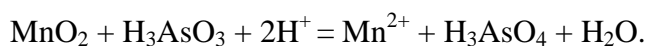
## 2.4.2.4 Oksidi

### 2.4.2.4.1 Singl-oksidi

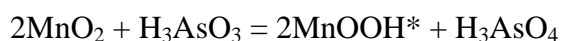
#### 2.4.2.4.1.1 Birnezit i mangan-dioksid

Mangan-oksadni minerali imaju bitnu ulogu u hemiji životne sredine. Oni lako oksiduju i sorbuju redukovane vrste kao As(III) [180-182]. Sintetički birnezit je detaljno ispitan jer je predstavnik mnogih prirodno rasprostranjenih mangan-oksida. Prosečna empirijska formula za natrijum-birnezit je data kao  $\text{Na}_{0,333}(\text{Mn}_{0,722}^{4+}\text{Mn}_{0,222}^{3+}\text{Mn}_{0,055}^{2+})\text{O}_2$  [183]. Ukazujući na delimično negativno naelektrisanje po jediničnoj ćeliji Moore i saradnici [184] su našli da je O/Mn odnos za većinu sintetičkih birnezita 2. Zbog uprošćavanja, hemijska formula birnezita se obično predstavlja kao  $\text{MnO}_2$ .

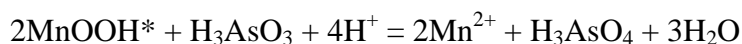
Hemijski mehanizam heterogene oksidacije As(III) birnezitom se pretpostavlja. Oksidacija As(III) sintetičkim birnezitom je povezana sa reduktivnim rastvaranjem površine  $\text{MnO}_2$ . Ovo rezultuje otpuštanjem As(V) i Mn(II) u rastvor na niskim pH. Stehiometrija reakcije je:



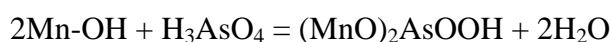
Nesbitt i saradnici [181] su demonstrirali fotoelektronskom spektroskopijom X-zraka (XPS) da oksidaciji As(III) sintetičkim 7 Å birnezitom na površini prethodi dvostepeni put, uključujući redukciju Mn(IV) do Mn(III):



gde je  $\text{MnOOH}^*$  intermedijarni Mn(III) reakcioni proizvod. Ova reakcija je dalje praćena reakcijom As(III) sa  $\text{MnOOH}^*$  :



Dodatna reakcija može biti sorpcija As(V) za  $\text{MnO}_2$  površinu:



---

gde Mn-OH predstavlja reaktivnu hidroksil grupu na MnO<sub>2</sub> površini i (MnO)<sub>2</sub>AsOOH predstavlja As(V) površinski kompleks.

Oksidacija arsenita (As(III)) mangan-dioksidom je važna reakcija u prirodnom ciklusu arsena i tehnologija u razvoju za smanjenje koncentracije As(III) u pijaćoj vodi. Manning i saradnici [182] su proučavali uklanjanje arsena sintetičkim birnezitom, upotrebom konvencionalne aparature sa mešanjem i EXAFS spektroskopije za ispitivanje reakcija As(III) i As(V). Oksidacija As(III) birnezitom praćena je sorpcijom produkta reakcije, As(V), na čvrstu fazu MnO<sub>2</sub>. As(V)-Mn međuatomsko rastojanje, određeno EXAFS analizom, je 3.22 Å za oba rastvora (As(III) i As(V)) tretiranih MnO<sub>2</sub>. Ovo je dokaz za formiranje sorpcionih kompleksa As(V) na površini kristalnog MnO<sub>2</sub>. Najverovatnije je formiranje As(V)-MnO<sub>2</sub> bidentatno-binuklearnog kompleksa koji se javlja na MnO<sub>2</sub> kristalnim ivicama i međuslojnim oblastima. U As(III) sistemima tretiranim MnO<sub>2</sub>, reduktivno rastvaranje MnO<sub>2</sub> tokom oksidacije uzrokuje povećanu sorpciju As(V) u poređenju sa As(V) sistemom tretiranim MnO<sub>2</sub>. Ovo ukazuje na promenu u površini, stvarajući nova reakciona mesta za sorpciju As(V) na površini MnO<sub>2</sub>. Ovo predstavlja prednost pri upotrebi MnO<sub>2</sub> u tretmanu voda koje sadrže As(III) i As(V).

Uklanjanje arsena iz pijaćih voda upotrebom dva prirodna mangan-oksida je ispitana u radovima Ouvrard-a i saradnika [184, 185]. Podaci dobijeni ispitivanjem na makroskopskom nivou omogućili su prikupljanje informacija o površinskim reakcijama koje se događaju pri sorpciji arsena za mangan-okisde. Kada se javlja samo površinsko kompleksiranje, sorpcione izoterme se mogu brzo i tačno dobiti serijom kolonskih eksperimenata. Međutim, kada pored površinskog kompleksiranja dolazi i do izmene anjona, sistem je daleko komplikovaniji. Direktno određivanje tačke proboja kolone merenjem provodljivosti više nije moguće. Eksperimenti na kolonama su izvedeni upotrebom čestica različitih veličina i korišćenjem različitih protoka. Na transport je uticala intračestična difuzija i nelinearna adsorpcija. Ukupan sorpcioni kapacitet je varirao sa brzinom protoka i veličinom čestica. Rezultati su interpretirani upotrebom efektivnog difuziteta arsenata u čestici kao jedinim podesivim parametrom transportnog modela uključujući Langmuir-ovu sorpciju i transfer mase. Difuznosti između 0.6 i 7.0 x 10<sup>-11</sup> m<sup>2</sup>s<sup>-1</sup> su izračunate i sadrže u sebi intračestičnu difuziju. Ove vrednosti su bliske

objavljenim vrednostima difuzije arsenata kroz pore aluminijum-oksidnih granula. Ovaj jednostavni model je uspeo da predvidi tačke proboja arsenata na različitim brzinama protoka sa jednom vrednošću efektivne difuzije.

#### 2.4.2.4.1.2 Aktivirani aluminijum-oksid

Aktivirani aluminijum-oksid (AA), dobijen termalnom dehidratacijom aluminijum-hidroksida, ima veliku površinu i distribuciju makro i mikro-pora. Program Ujedinjenih Nacija za Životnu Sredinu (UNEP) je klasifikovao AA sorpciju među najbolje dostupne tehnologije za uklanjanje arsena iz voda. Sorpcija As(V) je najintenzivnija kada je kiselost rastvora između pH 6 i 8 na kojima je površina AA pozitivno naelektrisana. Sorpcija As(III) je veoma pH- zavisna i pokazuje veliki afinitet prema AA na pH 7.6 [186]. Sorpcija arsena na AA je privukla veliku pažnju [187-190]. Aktivirani Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> se efektivno koristi za uklanjanje arsena iz pijaće vode na pH 5.5 u Naval Aerodromu, Fallo, Nevada [191].

Grupe autora su ispitale AA i AA impregniran gvožđe-oksidom kao sorbente za uklanjanje arsena [186, 192-194]. Ispitani su efekat doze sorbenta, pH i vreme kontakta. Obe, sorpcione izoterme (Freundlich i Langmuir) su upotrebljene za opis sorpcije. Sorpcija As(III) na AA je egzotermna dok je sa impregniranim AA endotermna. Sorpciona kinetika je pseudo-prvog reda u oba slučaja. Sorpcioni kapacitet AA impregniranog gvožđe-oksidom je mnogo veći (12 mg/g) od kapaciteta sorpcije AA (7.6 mg/g). Studije na koloni su takođe urađene i procenjeni su parametri neophodni pri dizajniranju reaktora sa fiksnim slojem. Ravnoteža i kinetika sorpcije As(III) i As(V) na AA su takođe ispitani [188]. Sorpcija arsenita u odnosu na arsenat na AA je manja u većini pH uslova. Na pH vrednostima tipičnim za vode u prirodi arsenat je prisutan kao negativna jonska vrsta dok je arsenit neutralan. PZC za različite tipove AA se nalazi oko pH 8.4 - 9.1 pa je površina AA pozitivna za pH < p*H*<sub>pzc</sub>. Anjonske vrste će time imati jaču intreakciju sa površinom AA. Model difuzije kroz pore kao i Freundlich-ov i Langmuir-ov model izoterme su korišćeni za interpretaciju eksperimentalne krive kinetike sorpcije arsenita za specifičan set uslova. Model difuzije pora predvideo je eksperimentalne rezultate sorpcije As(III) i As(V) sa različitim početnim koncentracijama arsena, veličinom zrna AA i na različitim pH vrednostima.

Prosečan AA ima loše definisanu strukturu pora, mali kapacitet i sporu kinetiku sorpcije. Idealni sorbent bi trebalo da ima uniformno dostupne pore, trodimenzionalni sistem pora, razvijenu površinu, brzu kinetiku sorpcije i dobru fizičku i hemijsku stabilnost. Za postizanje ovih osobina, mezoporozni aluminijum-oksidi (MA) sa velikom površinom ( $307 \text{ m}^2/\text{g}$ ) i uniformnom veličinom pora (3.5 nm) je pripremljen i testiran na sorpciju arsena [84]. MA je nerastvoran i stabilan u pH- opsegu 3-7 a kinetika sorpcije je brza. Maksimum sorpcije As(V) je sedam puta veći ( $121 \text{ mg As(V)/g}$  i  $47 \text{ mg As(III)/g}$ ) od konvencionalnog AA. Površina sorbenta nije presudno uticala na sorpcioni kapacitet. Ključni faktor je uniformna veličina pora. Više od 85 % sorbovanog arsena se desorbovalo u roku od 1 h upotrebom 0.05 M NaOH.

Mangan nanešen na AA (MAA) kalcinisanjem ( $400 \text{ }^\circ\text{C}$ ) mangan-acetata impregniranog na AA, je efikasniji medij za uklanjanje As(III) i As(V) iz podzemnih voda od AA [195]. Ogledi sa fiksnim slojem pokazuju da MAA efikasnije uklanja As(III) i As(V) od AA iz podzemnih voda. Kolonski testovi (visina kolone 200 mm, vreme protoka kroz kolonu 20 min, koncentracije influenta arsena 1.0 - 0.6 mg/L As(III) i 0.4 mg/L As(V)), su odredili zapreminu na kojoj dolazi do tačke proboja kolone. Po preporuci SZO za koncentraciju arsena u tački proboja je uzeta 0.01 mg/L. Zapremine tretirane vode do tačke proboja su 580 As(V) i 550 As(III) za AA i 825 As(V) i 770 As(III) za MAA.

Uklanjanje arsena na sorbentu pripremljenom precipitacijom  $\text{Fe(OH)}_3$  na  $\text{Al}_2\text{O}_3$  pokazuje kapacitet sorpcije od 0.10 mg As/g sorbenta na tački proboja, korišćenjem rastvora arsena koncentracije 0.05 mg As/L [196]. Ispitani su i sorbenti dobijeni granulisanjem poroznih  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{TiO}_2$  i njihovih smeša, praćeno precipitacijom  $\text{Fe(OH)}_3$  na njihove površine, za uklanjanje As(III) i As(V) iz pijaćih voda. Sorbenti prevučeni amorfnim  $\text{Fe(OH)}_3$  su superiorniji u uklanjanju As(III) i As(V). Menjanje početne pH rastvora od 6.0 do 8.5 je povećalo sorpciju As(III) i smanjilo sorpciju As(V) [197].

Hlavay i Polyak [198] su precipitali  $\text{Fe(OH)}_3$  na površinu AA *in situ*. Sadržaj gvožđa je  $56.1 \text{ } \mu\text{mol/g}$  sa  $\text{pH}_{\text{pzc}} = 6.9$ . Sorpcija arsenata i arsenita u opsegu koncentracija od 0.1 do 0.4 mmol/L se može adekvatno predstaviti Langmuir-ovim modelom izoterme. Povećanjem koncentracije arsena u rastvoru dolazi do potpunog zasićenja kapaciteta monosloja te dolazi do sorpcije u unutrašnjosti sorbenta. Sorbent se može

upotrebiti za vezivanje anjona i katjona variranjem pH. Ako je  $\text{pH}_{\text{eq}} < \text{pH}_{\text{pzc}}$ , anjoni su sorbovani na  $\text{Fe}(\text{OH})_3/\text{Al}_2\text{O}_3$  površinu preko površinskih  $-\text{OH}_2^+$  i  $-\text{OH}$  grupa. Glavne prednosti ovog sorbenta su: efektivna sorpcija arsenata i arsenita, dobre hemijske i mehaničke osobine koje mu omogućuju primenu u kolonama, stvaranje male količine otpada.

#### 2.4.2.4.1.3 Titan-dioksid

Sposobnost nanokristalnog titan-dioksida ( $\text{TiO}_2$ ) za uklanjanje arsenata, arsenita i fotokatalitičku oksidaciju  $\text{As}(\text{III})$  je ispitana u radu Pena-a i saradnika [199]. Nanokristalni  $\text{TiO}_2$  je pripremljen hidrolizom rastvora titan-sulfata. Bač sorpcioni i oksidacioni eksperimenti su urađeni sa suspenzijom  $\text{TiO}_2$  u 0.04 M NaCl. Tretirana voda je sadržala fosfate, silikate i karbonate. Sorpcija je pratila kinetiku pseudo-drugog reda.  $\text{TiO}_2$  je najefikasnije uklonio  $\text{As}(\text{V})$  na  $\text{pH} < 8$ . Maksimum sorpcije  $\text{As}(\text{III})$  se javlja na  $\text{pH} 7.5$ . Sorpcioni kapacitet nanokristalnog  $\text{TiO}_2$  za  $\text{As}(\text{V})$  i  $\text{As}(\text{III})$  je mnogo veći od komercijalno dostupnog  $\text{TiO}_2$  (Degussa P25) i granulisanog feri-oksida. Više od 0.5 mmol/g  $\text{As}(\text{V})$  i  $\text{As}(\text{III})$  je sorbovano titan-dioksidom pri ravnotežnoj koncentraciji arsena od 0.6 mM. Anjoni koji konkurišu arsenu imaju umeren efekat na sorpcioni kapacitet titan-dioksida pri neutralnom pH. U prisustvu sunčeve svetlosti i rastvorenog kiseonika, 2 mg/L  $\text{As}(\text{III})$  se potpuno fotokatalitički oksiduje za 25 minuta do  $\text{As}(\text{V})$  u 0.2 g/L  $\text{TiO}_2$  suspenziji. Sorpcioni mehanizam  $\text{As}(\text{III})$  i  $\text{As}(\text{V})$  na nanokristalni titan-dioksid je ispitano merenjem elektroforetske mobilnosti, upotrebom FTIR spektroskopije, EXAFS i modela površinskog kompleksiranja u radu Pena-a i saradnika [200]. Sorpcija  $\text{As}(\text{V})$  i  $\text{As}(\text{III})$  je smanjila PZC titan-dioksida sa 5.8 na 5.2, sugerišući formiranje negativno naelektrisanog unutrašnje-sfernog površinskog kompleksa za obe vrste arsena. EXAFS analiza je pokazala da  $\text{As}(\text{V})$  i  $\text{As}(\text{III})$  formiraju bidentatne-binuklearne površinske komplekse, dajući prosečne dužine veza Ti- $\text{As}(\text{V})$  od 3.30 Å i Ti- $\text{As}(\text{III})$  od 3.35 Å. FTIR trake sorbovanih vrsta arsena su ostale na istim energetskim vrednostima na različitim pH vrednostima. Ovo ukazuje da su površinski kompleksi na  $\text{TiO}_2$  u pH opsegu od 5 do 10, zadržali iste neprotonovane vrste  $(\text{TiO})_2\text{AsO}_2^-$  i  $(\text{TiO})_2\text{AsO}^-$  za  $\text{As}(\text{V})$  i  $\text{As}(\text{III})$ , respektivno.

Nanokristalni  $\text{TiO}_2$ , pripremljen hidrolizom titan-sulfatnog rastvora, je ispitano za simultanu remedijaciju voda koje sadrže četiri vrste arsena najčešće prisutnih u



kontaminiranim podzemnim vodama u radu Jing-a i saradnika [201]. Adsorpcija je ispitana na dve organske arsenove vrste, MMA(V) i DMA(V), i dve neorganske, As(III) i As(V). Bač eksperimenti su pokazali da kinetika adsorpcije arsena prati pseudo-drugi red. Podzemna voda sa prosekom od 329  $\mu\text{g/L}$  As(III), 246  $\mu\text{g/L}$  As(V), 151  $\mu\text{g/L}$  MMA(V) i 202  $\mu\text{g/L}$  DMA(V) je kontinualno propuštana kroz kolonu  $\text{TiO}_2$  sa vremenom zadržavanja u koloni od 6 minuta do 4 meseca. Približno 11 000, 14 000 i 9900 zapremina kolona vode je tretirano pre nego što je koncentracija As(III), As(V) i MMA(V) u efluentu dostigla 10  $\mu\text{g/L}$ . Međutim, uklanjanje DMA(V) je bilo neznatno. EXAFS analize su ukazale na postojanje bidentatnog-binuklearnog As(V) površinskog kompleksa na iskorišćenom adsorbentu, indicirajući oksidaciju adsorbovanog As(III).

Sorpcija As(V) i As(III) na suspenzijama komercijalno dostupnih titan-dioksida (Hombikat UV100 i Degussa P25) je ispitana u odnosu na pH i početnu koncentraciju sorbenta u radu Dutta-e i saradnika [202]. Hombikat UV100 čestice sorbuju veću količinu As(V) i As(III) od Degussa P25 čestica. Sorpcioni podaci za As(V) iz eksperimenata dobijenih na pH 4 za Hombikat UV100 i Degussa P25  $\text{TiO}_2$  se bolje opisuju Langmuir-ovim modelom, ali je za sorpciju As(V) na pH 9 bolja Freundlich-ova jednačina. Eksperimentalni podaci sorpcije As(III) na pH 4 i 9 se bolje opisuju Freundlich-ovom jednačinom. Sorpcija As(V) je veća od As(III) na suspenzijama  $\text{TiO}_2$  na pH 4, dok je kapacitet sorpcije As(III) veći na pH 9. Razlika u modelima jednačina koji opisuju sorpciju se može objasniti činjenicom da površine oksida imaju različite vrste površinskih vezivnih mesta sa različitim afinitetima za jone As(V) i As(III). Gustina jakih vezivnih mesta može biti manja od slabije vezivnih mesta na površini oksida. Ako se sorpcija javlja dok se ne okupiraju sva jaka vezivna mesta, proces prati Langmuir-ov model, kao za As(V) na pH 4. Freundlich-ov model za As(V) na pH 9 i As(III) na pH 4 i 9 ukazuju na heterogenost površine u vezivanju sorbenta za slaba i jaka vezivna mesta.

Bang i saradnici [203] su proučavali granulirani titan-dioksid za uklanjanje arsena iz podzemnih voda. Više arsenata se sorbovalo na  $\text{TiO}_2$  od arsenita na pH 7.0. Sorpcioni kapaciteti za As(V) i As(III) su 41.4 i 32.4 mg/g, respektivno. Međutim, sorbent ima slične sorpcione kapacitete za As(V) i As(III) (približno oko 40 mg/g) kada je upotrebljena voda koja simulira podzemnu vodu Bangladeša. 20 mg/l silicijum-

dioksida i 5.8 mg/L fosfata nisu imali značajniji uticaj na uklanjanje As(III) i As(V) sa  $\text{TiO}_2$  na neutralnom pH, što ukazuje na visok afinitet arsenovih vrsta za površinu  $\text{TiO}_2$ .

#### 2.4.2.4.1.4 Ferihidrat/gvožđe-hidroksid/gvožđe-oksidi

Gvožđe oksidi, oksihidroksidi i hidroksidi, uključujući amorfne hidroksi-feri-oksidi ( $\text{FeO-OH}$ ), getit ( $\alpha\text{-FeO-OH}$ ) i hematit ( $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ ) su perspektivni sorbenti za uklanjanje arsena iz voda [204-206]. Amorfni  $\text{FeOOH}$  ima najveću sposobnost sorpcije zbog najveće površine. Međutim, površina nije jedini kriterijum za veliki kapacitet sorpcije. Većina gvožđe-oksida je fini prah koji je teško odvojiti od rastvora. Zbog toga je EPA predložila filtraciju preko peska prevučenog gvožđe-oksidom kao tehnologiju za uklanjanje arsena za mala postrojenja za preradu voda [207, 208]. Jedan od nedostataka amornog  $\text{FeOOH}$  je njegova tendencija da formira kristalne gvožđe-oksidi male površine, što značajno smanjuje kapacitet sorpcije.

Swedlund i Webster [209] su sintetisali  $\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$  i ispitali njegovu upotrebu kao sorbenta za uklanjanje As(III) i As(V) iz voda. Sinteza je izvedena brzim povećanjem pH od 2.0 na 8.0 za različite koncentracije  $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$  u 0.1 M  $\text{NaNO}_3$  dodatkom  $\text{NaOH}$ . Oksid formiran kao crveno/braon, želatinozni precipitat je ostavljen da stoji 18-24 h pre sorpcionih eksperimenata. XRD analiza liofiliziranih proizvoda je pokazala dva karakteristična ferihidratna pika.  $S_{\text{BET}}$  dobijenog materijala je  $205 \text{ m}^2/\text{g}$ . Silicijumova kiselina i ferihidrat interaguju sorpcijom i polimerizacijom. Kada je Si/Fe molarni odnos  $< 0.1$  silicijumova kiselina se verovatno sorbuje kao monomer. Sa Si/Fe molarnim odnosom  $\sim 1.8$  doći će do značajne polimerizacije  $\text{H}_4\text{SiO}_4$ . Upotrebom modela difuznog sloja (DLM) predviđeni su skoro svi uočeni efekti  $\text{H}_4\text{SiO}_4$  na sorpciju As(III) i As(V), uzimajući samo  $\text{H}_4\text{SiO}_4$  sorpciju u obzir dok površinska polimerizacija  $\text{H}_4\text{SiO}_4$  nije uključena u DLM. Ovaj model ukazuje da sorpcija  $\text{H}_4\text{SiO}_4$  inhibira sorpciju As u većoj meri od polimerizacije  $\text{H}_4\text{SiO}_4$ .

Roberts i saradnici [57] su ispitivali uklanjanje arsena oksidacijom prirodno prisutnog Fe(II) do gvožđe(III)-hidroksida aeracijom. Ove Fe(III) vrste precipitiraju sa adsorbovanim arsenom. Primena Fe(II) umesto Fe(III) je bolja usled parcijalne oksidacije As(III) rastvornim kiseonikom korišćenim u oksidaciji Fe(II). Ako podzemna voda nije hemijski oksidovana pre dodatka gvožđa, višestruki dodaci Fe(II) i intenzivno

mešanje vode dovešće do oksidacije arsena. Za potpuno iskorišćenje prirodno prisutnog Fe(II) u podzemnim vodama, pre dodataka veštačkog Fe(II) trebalo bi podzemnu vodu ispumpanu na površinu prepustiti prirodnoj aeraciji (30 do 60 minuta). Prema eksperimentalnim podacima, koprecipitacija u nekoliko koraka bi zahtevala manje od polovine Fe(II) potrebnog za jednostepeni tretman. Praktično, višestruko dodavanje jeste komplikovanije ali može efikasno ukloniti arsen bez dodatne oksidacije.

Lee i saradnici [210] su ispitali stehiometriju, kinetiku i mehanizam oksidacije i koagulacije arsenita feratom (Fe(VI)). As(III) se oksiduje do As(V) sa Fe(VI) po 3:2 (As(III):Fe(VI)) stehiometriji. Uočena konstanta kinetike drugog reda na 25 °C opada nelinearno od  $3.54 \times 10^5$  do  $1.23 \times 10^3 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$  sa porastom pH od 8.4 do 12.9. Mehanizam kiseoničnog transfera je predložen za oksidaciju As(III) od strane Fe(VI). Na stehiometriju i reakcione proizvode oksidacije As(III) sa Fe(VI) nije uticalo prisustvo rastvorenog kiseonika što ukazuje da kiseonikov atom arsenata ne potiče od rastvorenog O<sub>2</sub>. Testovi uklanjanja arsena iz rečne vode su pokazali da sa koncentracijom sorbenta od 2.0 mg/L Fe(VI), arsen koncentracija može biti smanjena sa 517 na ispod 50 µg/L, što je dozvoljena vrednost u Bangladešu. Kombinovana upotreba male količine Fe(VI) (manje od 0.5 mg/L) i Fe(III) kao glavnog koagulanta se pokazala kao praktična i efikasna metoda za uklanjanje arsena.

Ispitana je sorpciona kinetika arsenata i DMA(V) na getitu u odnosu na pH i koncentraciju inertnog elektrolita [211]. Sorpcione kinetike su opisane i upoređene upotrebom Elovich-evih dijagrama. Desorpcija arsenata i DMA(V) je postignuta povećanjem pH suspenzije sa 4.0 na 10.0 ili 12.0. Efekat izmene hidroksilnih grupa metil grupama na sorpciono ponašanje As(V) je proučen posmatranjem uticaja jonske sile na sorpciju i efekta sorpcije na elektrokinetički potencijal getita. Afinitet tri arsenove vrste za površinu getita u pH opsegu 3 - 11 je opao po redu As(V) = MMA(V) > DMA(V). Zamena dve hidroksilne grupe metal-grupama je umanjila afinitet arsena prema getitu, dok je zamena jedne hidroksilne-grupe imala mali uticaj na sorpciju arsena na getitu. Mali afinitet DMA(V) prema getitu se objašnjava formiranjem monodentatnog radije nego bidentatnog površinskog kompleksa [212].

Ranjan i saradnici [213] su sintetisali kristalni hidratizani feri-oksidi za sorpciju arsena. Sorpcija As(V) je veoma zavisna od pH, dok je sorpcija As(III) bila pH

nezavisna. As(III) je zahtevao kraće vreme za uspostavljanje ravnoteže. Adsorpciona kinetika prati model pseudo-prvog reda. Langmuir-ove konstante pokazuju da materijal pod ispitanim eksperimentalnim uslovima bolje sorbuje As(III). Sulfatni, fosfatni i bikarbonatni anjoni nisu umnogome omeli sorpciju As(III). Zasićene kolone su regenerisane pomoću 5 M NaOH. Uzorci prirodnih oksida koji se sastoje od Mn-minerala i Fe-oksida su upotrebljeni za uklanjanje As(III) i As(V). Maksimalni kapaciteti sorpcije su 8.5 i 14.7 mg/g za As(V) i As(III), respektivno, na pH 3.0 u koncentracionom opsegu od 100 µg/L do 100 mg/L [214]. Mn-minerali su ubrzali reakciju oksidacije As(III) do As(V), za obe sorbovane i rastvorne As-vrste. Kolonski eksperimenti su takođe izvedeni, demonstrirajući efikasnu eliminaciju As(III) iz voda. Otpuštanje arsena sa zasićenog materijala je ispod utvrđene vrednosti TLCP procedurom čineći ovaj materijal pogodnim za odlaganje u prirodi.

Ispitana je i sorpcija arsena na nanočesticama magnetita, odnosno efekat veličine čestice magnetita na sorpciono i desorpciono ponašanje As(III) i As(V ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ )) [215]. Kako se veličina čestica smanjivala sa 300 na 12 nm sorpcioni kapacitet za As(III) i As(V) se povećao skoro 200 puta. Desorpcija arsena je uspešno izvedena pomoću 0.01 M  $\text{NaNO}_3$  koji je imao pH vrednost od 6.1. Pored visokog kapaciteta sorpcije arsena, sorbent se magnetom lako odvaja od rastvora.

Vlaknasti polimerni neorganski materijal je napravljen i upotrebljen za sorpciju arsena [216]. Sorbent je sadržao polimerna vlakna unutar kojih su dispergovane nano čestice hidratiranih Fe(III)-oksida. Funkcionalne grupe ovog slabobaznog anjonskog izmenjivača dopušta visoko (1.0 - 1.4 mmol/g) i uniformno nanošenje Fe(III). Dok hidratirane mikročestice feri-oksida (HFO) omogućavaju visok kapacitet sorpcije za rastvorne vrste arsena, vlaknasti polimerni matriks garantuje odlične hidraulične i kinetičke osobine u kolonama. Ovaj hibridni sorbent, FIBAN-As je selektivan za arsenite i arsenate i pokazuje sposobnost uklanjanja arsena bez prethodnog podešavanja pH ili oksidacije influenta, sa visokim kapacitetom sorpcije (~ 2.9 mg As/g dok koncentracija As u efluentu nije dostigla vrednost od 10 µg/L). Pored toga, sorpcija As(III) nije umanjena prisustvom  $\text{SO}_4^{2-}$ ,  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{HPO}_4^{2-}$  anjona na pH vrednosti tipičnoj za pijaće vode.

#### 2.4.2.4.1.5 Cirkonijum-oksidi

Sintetisani amorfni cirkonijum-oksidi ( $\text{am-ZrO}_2$ ) zahvaljujući velikoj specifičnoj površini ( $327 \text{ m}^2/\text{g}$ ) i zapremini mezopora ( $0.68 \text{ cm}^3/\text{g}$ ) je pokazao izuzetan adsorpcioni potencijal za uklanjanje  $\text{As(III)}$  i  $\text{As(V)}$  bez prethodnog tretmana na blisko neutralnim uslovima [217]. Na  $\text{pH} \sim 7$  adsorpciona kinetika je brza i kapacitet adsorpcije veliki (preko  $83 \text{ mg/g}$  za  $\text{As(III)}$  i preko  $32.4 \text{ mg/g}$  za  $\text{As(V)}$ ). Adsorpcioni mehanizam na  $\text{am-ZrO}_2$  prati unutrašnje-sferni mehanizam. Imobilizacija  $\text{am-ZrO}_2$  nanočestica za staklenu vunu je poboljšala proces uklanjanja u poređenju sa dispergovanjem  $\text{am-ZrO}_2$  u vodi.

Cirkonijum nanočestice, molekulske formule  $\text{Zr}_2(\text{OH})_2\text{SO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  su sintetisane, okarakterisane i ispitana je njihova sposobnost za uklanjanje  $\text{As(V)}$  iz vodenih rastvora [218]. HRTEM analiza je pokazala da veličina čestica varira u opsegu od 60 do 90 nm dok je XRD analiza ukazala na amorfnost materijala. Optimalna  $\text{pH}$  za adsorpciju  $\text{As(V)}$  se kretala između 2.5 i 3.5. Adsorpcija prati Langmuir-ov model sa maksimalnim kapacitetom sorpcije od  $256.4 \text{ mg/g}$  na optimalnoj  $\text{pH}$  vrednosti. Prisustvo fluorida ili nitrata nije značajno uticalo na sorpciju dok su huminske kiseline, fosfati i silikati u znatnoj meri redukovali uklanjanje  $\text{As(V)}$ . FTIR i XPS analize su pokazale da površinske hidroksilne i grupe koje sadrže sumpor igraju važnu ulogu u adsorpciji.

#### 2.4.2.4.1.6 Cerijum(IV)-oksidi

Hidratisane cer-oksidne (HCO) nanočestice su sintetisane prostim precipitacionim procesom i ispitana je njihova sposobnost za sorpciju arsena [219]. Zahvaljujući njihovoj velikoj specifičnoj površini ( $198 \text{ m}^2/\text{g}$ ) i prisustvu površinskih hidroksilnih grupa HCO nanočestice su imale izuzetne adsorpcione sposobnosti  $\text{As(III)}$  i  $\text{As(V)}$  u pogledu adsorpcionog kapaciteta i kinetike. Na neutralnoj  $\text{pH}$  vrednosti, adsorpcioni kapacitet HCO je preko  $170 \text{ mg/g}$  za  $\text{As(III)}$  i  $107 \text{ mg/g}$  za  $\text{As(V)}$ . Nije primećen znatan uticaj  $\text{pH}$  vrednosti na sorpciju  $\text{As(III)}$  u opsegu od 3 do 11. Unutrašnje-sferni mehanizam sorpcije je potvrđen makroskopskim i instrumentalnim metodama.

Da bi izbegli otpuštanje HCO nanočestica u okolinu i omogućili njihovu primenu u kolonama, novi kompozitni sorbent, SCO je razvijen integracijom  $\text{CeO}_2$  nanočestica sa silicijum monolitom [220]. Kod SCO-a međusobno povezane makropore

omogućuju lak prolaz vodi i arsenovim vrstama u vodi koje interaguju sa CeO<sub>2</sub> nanočesticama u mezoporama, uklanjajući time arsen. Velika zapremina do tačke proboja od 20 000 zapremina kolone je ostvarena sa vremenom zadržavanja u koloni od 4 minuta; kolona je tretirana prirodnom vodom kontaminiranom arsenom koncentracije 80 µg/L, za postizanje maksimalno dozvoljene koncentracije za arsen u vodi za piće od 10 µg/L. Desorpcija/regeneracija je postignuta 1 % H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> rastvorom koji je imao pH 11.

#### **2.4.2.4.1.7 Bakar(II)-oksid**

Martison i Reddy [221] su sintetisali CuO nanočestice i upotreбили ih kao adsorbent za uklanjanje As(III) i As(V) iz podzemnih voda. Površina CuO materijala je iznosila 85 m<sup>2</sup>/g, dok je njihov prečnik bio u opsegu od 12 do 18 nm. U pH opsegu od 6 do 10 došlo je do efikasnog uklanjanja As(III) i As(V) u roku od nekoliko minuta. Maksimalni kapacitet adsorpcije je 26.9 mg/g za As(III) i 22.6 mg/g za As(V). Prisustvo sulfata i silikata u vodi nije inhibiralo adsorpciju As(V) dok je neznatno smanjilo adsorpciju As(III). Visoke koncentracije fosfata su redukovale adsorpciju arsena na nanočesticama CuO. XPS spektri su ukazali da je As(III) oksidovan i adsorbovan kao As(V) za površinu CuO.

CuO nanočestice, sintetisane refluktovanjem CuCl<sub>2</sub> sa NaOH u etanolu, su upotrebljene za uklanjanje arsena iz voda [222]. Eksperimenti su pokazali da je adsorpcija arsena na CuO veoma pH zavisna. Potpuno uklanjanje arsena je postignuto sa početnom koncentracijom arsena od 200 µg/L upotrebom 1 g/L sorbenta u roku od 300 minuta. Prisustvo fosfata i sulfata je redukovalo adsorpciju arsena za 20 i 10%, respektivno. Kinetički model pseudo-drugog reda je najbolje korelisao sa eksperimentalnim podacima. Oba koraka, površinska sorpcija i intračestična difuzija, kontrolišu brzinu sorpcije. Adsorpcija je bolje opisana Langmuir-ovim modelom izoterme nego li Freundlich-ovim modelom, sa monoslojnim kapacitetom sorpcije od 1086 µg/g. Zasićen sorbent koji je regenerisan rastvorom NaOH, se pokazao efikasnim pri naknadnoj upotrebi.

Ispitivan je potencijal čestica CuO za uklanjanje arsena iz podzemnih voda pod prirodnim uslovima kao i efekat uklanjanja arsena na hemijski sastav uzorka podzemnih voda nakon tretmana [223]. Ispitano je 46 uzoraka podzemnih voda iz bunara sa

teritorije zapadne SAD od kojih je više od 50 % sadržalo količinu arsena veću od maksimalno dozvoljene. CuO čestice su efikasno uklonile arsen iz podzemnih voda u pH opsegu od 7.11 do 8.95 u prisustvu kompetitivnih anjona, uključujući fosfate (<0.05 do 3.06 mg/L), silikate (<1 do 54.5 mg/L) i sulfate (1.3 do 735 mg/L). Uklanjanje arsena je uzrokovalo manje efekte na hemijski sastav tretiranih uzoraka voda zadržavajući parametre kvaliteta voda u okviru dozvoljenih granica.

#### **2.4.2.4.2 Smeše oksida**

##### **2.4.2.4.2.1 Portland cement**

Čvrsta Portland cement pasta koja sadrži SiO<sub>2</sub> (21 %), CaO (63 %), Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (7 %), Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (3 %), MgO (1,5 %), površine 15.38 m<sup>2</sup>/g i zapremine pora 0.028 cm<sup>3</sup>/g, je ispitana za sorpciju arsena [224]. Više od 95 % arsenata i 88 % arsenita je uklonjeno ovim materijalom. Cement prevučen gvožđe-oksidom (IOCC) je takođe upotrebljen za uklanjanje As(III) i As(V) [225, 226]. Langmuir-ovi sorpcioni kapaciteti IOCC-a za As(III) i As(V) na neutralnoj pH su 0.67 i 6.43 mg/g, respektivno.

##### **2.4.2.4.2.2 Morski sedimenti**

Glavni konstituenti polimetalnih morskih stena su MnO<sub>2</sub> (31 %), Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (21.2 %) i SiO<sub>2</sub> (14.2 %) sa tragovima Cu, Ni, Co, Ca, K, Na i Mg i ostatkom pri spaljivanju od 20.3 %. Mineralne faze povezane sa morskim stenama su primarno ne-kristalne i veoma hidroskopne po prirodi. Ispitana je sorpcija As(III) i As(V) na polimetalnim morskim stenama (polymetallic sea nodules) [227]. Kapacitet sorpcije za As(III) je bio 0.74 mg/g pri početnoj koncentraciji As(III) od 0.34 mg/L i 0.74 mg /g za početnu koncentraciju As(V) od 0.78 mg/L. Na sorpciju As(III) nije uticalo prisustvo drugih anjona, osim PO<sub>4</sub><sup>3-</sup>, dok su katjoni imali znatan uticaj na sorpciju. Katjoni kao Mn<sup>2+</sup>, Zn<sup>2+</sup>, Co<sup>2+</sup>, Ni<sup>2+</sup> su negativno uticali na sorpciju As(III) dok su Fe<sup>3+</sup>, Ca<sup>2+</sup>, Mg<sup>2+</sup>, Al<sup>3+</sup> pospešili sorpciju. Suprotno As(III), na sorpciju As(V) je veći uticaj imalo prisustvo anjona nego katjona. Gotovo svi anjoni (SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>, Cl<sup>-</sup>, Br<sup>-</sup>, I<sup>-</sup>, NO<sub>3</sub><sup>-</sup>, PO<sub>4</sub><sup>3-</sup>) su imali negativan efekat na sorpciju As(V). Nisku desorpciju na pH 2-10 su pokazali i As(III) i As(V).

### 2.4.2.5 Hidroksidi

Sorpcija/desorpcija arsena na aluminijum- i gvožđe- oksihidroksidima je opširno proučavana ali mali broj studija opisuje ponašanje na bimetalnim Al/Fe hidroksidima. U skorije vreme, proučavan je uticaj Al/Fe molarnog odnosa, pH i kontraiona ( $\text{Ca}^{2+}$  prema  $\text{Na}^+$ ) na sorpciju/desorpciju/koprecipitaciju arsena Al/Fe hidroksidima [228]. Sorbenti su dobijeni hidrolizom smeše Al(III)/Fe(III) soli formiranjem koprecipitovanih Al/Fe hidroksid produkata. Sa Al/Fe molarnim odnosom od 1:4, Al(III) je umnogome inkorporiran u gvožđe-hidroksidnu strukturu formirajući slabo kristalni bimetalni hidroksid; međutim, na višim Al/Fe molarnim odnosima, formirani su kristalni aluminijum-hidroksidi (bajerit ili gibsit). Skoro jednak sorpcioni maksimum As(V) je dobijen za Fe hidroksid i 1:4 = Al:Fe hidroksid, dok za As(III) sorpcioni maksimum je veći sa Fe hidroksidom. Sorpcija As(V) i As(III) je opala sa daljim povećanjem Al/Fe molarnog odnosa. As(V) pokazuje snažan afinitet prema Fe hidroksidu i 1:4 = Al:Fe hidroksidu na pH od 3 do 6. Sorpcija opada na pH > 6.5; međutim, prisustvo  $\text{Ca}^{2+}$  u poređenju sa  $\text{Na}^+$  kao kontraionom je pospešilo As(V) sorpciju za oba hidroksida. Pojačana desorpcija As(V) a naročito As(III) dodatkom fosfata je uočena sa povećanjem Al/Fe molarnog odnosa.

### 2.4.2.6 Metode sa metalima

#### 2.4.2.6.1 Elementarno gvožđe

Upotreba Fe za uklanjanje arsena je aktivno ispitana od strane mnogih grupa istraživača [229-236]. Izložena površina za sorpciju ima glavni uticaj na kinetiku i kapacitet sorpcije. Kanel i saradnici [230] su sintetisali nanočestično (1-120 nm) elementarno gvožđe(NZVI) za brzo uklanjanje As(III) i As(V). Brzina uklanjanja je 1000 puta veća od mikročestičnog gvožđa. Bač eksperimentima je ispitana upotrebljivost NZVI za remedijaciju As(III)/As(V) kontaminirane podzemne vode. Maksimum sorpcije As(III) dobijen Freundlich-ovom jednačinom je 3.5 mg As(III)/g NZVI. Merenja elektroforetske mobilnosti su potvrdila unutrašnje-sferni NZVI-As(III) površinski model kompleksiranja.

Bang i saradnici [235, 237] su upotrebili opiljke gvožđa za remedijaciju arsena. Na uklanjanje arsena je dramatično uticalo prisustvo kiseonika i pH. Više od 99.8 %



As(V) i 82.6 % As(III) je uklonjeno na pH 6 posle 9 h mešanja. Kada je rastvorni kiseonik uklonjen produvavanjem azota, manje od 10 % As(III) i As(V) je uklonjeno. Visok sadržaj rastvorenog kiseonika i niska pH- vrednost rastvora su povećala stepen korozije gvožđa. Uklanjanje arsena sa Fe je pripisano sorpciji za gvožđe-hidrokside nastale od Fe(O). Brzina uklanjanja As(III) je veća od As(V) kada je punjenje od gvožđa purgirano azotom pri pH opsegu od 4 do 7. XPS spektri su pokazali da u odsustvu kiseonika dolazi do redukcije As(III) do As(0). As(V) je redukovan sa Fe pod anoksičnim uslovima do As(III), ali As(0) nije detektovan u rastvoru posle 5 dana. Uklanjanje arsena pod aerobnim uslovima je pripisano adsorpciji na gvožđe-hidroksidima stvorenih oksidacijom Fe rastvornim kiseonikom, dok je uklanjanje arsena pod anaerobnim uslovima objašnjeno elektrohemijskom redukcijom As(III) do slabo rastvornog As(0) i adsorpciji As(III) i As(V) na gvožđe-hidroksidu formiranom na Fe površini. Stepenn uklanjanja As(V) i As(III) iz voda je mnogo veći u aerobnim nego u anaerobnim uslovima.

Ispitana je i potencijalna upotreba opiljaka Fe za uklanjanje MMA(V) i DMA(V) iz kontaminiranih voda [236]. Afinitet MMA(V) za opiljke Fe se može uporediti sa neorganskim arsenatom. Manje DMA(V) je zadržano na opiljcima Fe ili njegovih korozionih produkata. Efikasnost opiljaka Fe je takođe demonstrirana upotrebom na U.S. Superfund mestu gde je podzemna voda veoma kontaminirana organskim i neorganskim vrstama arsena. U toku 4 meseca, kertridži od 3L napunjeni opiljcima Fe su uklonili > 85 % arsena iz 16 000 L podzemnih voda koje sadrže od 1 do 1.5 mg/L ukupno rastvornog arsena, od koga je oko 30 % organski arsen.

#### 2.4.2.6.2 Bimetalni sorbenti

Bimetalni Fe-Ce oksid je pokazao značajno veći kapacitet sorpcije As(V) u odnosu na CeO<sub>2</sub> i Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> pripremljene istim postupkom [238]. Pojava karakteristične površinske hidroksil grupe (M-OH), koja je dala najintenzivniju traku, potvrđena je na bimetalnom oksidu FTIR spektrom. Kvantitativni proračun XPS spektra je takođe dokazao da je sintezom Fe - Ce bimetalnih oksida stvoreno više hidroksilnih grupa nego što je stvoreno sintezom pojedinačnih CeO<sub>2</sub> i Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>. Rezultati ispitivanja ukazuju da bi mehanizam As(V) sorpcije za bimetalni oksid mogao biti zamena M-OH grupa gvožđa (Fe-OH) arsenatom.

U cilju efikasnog uklanjanja As(III) i As(V) iz voda, sintetisan je nanostrukturni cirkonijum-mangan binarni hidratizirani oksid [239]. Dobijeni amorfni adsorbent, agregat nanočestica, se odlikuje velikom specifičnom površinom od 213 m<sup>2</sup>/g. Eksperimentalno je utvrđeno da nanočestice mogu efektivno oksidovati As(III) u As(V) i značajno ukloniti obe vrste. Maksimalni adsorpcijski kapacitet na pH 5, izračunat iz Langmuir-ovog modela za As(V) i As(III) je 81 i 102 mg/g, respektivno. Sorpcija As(V) se verovatno dešava izmenom hidroksilnih i sulfatnih anjona na površini oksida i formiranjem unutrašnje-sfernih kompleksa. Uklanjanje As(III) se dešava zahvaljujući povezanosti sorpcije sa oksidacionim procesom: MnO<sub>2</sub> je odgovoran za oksidaciju As(III) do As(V) koji se potom adsorbira na ZrO<sub>2</sub>.

Fe-Mn binarni oksid, koji spaja oksidacionu sposobnost mangan-dioksida i veliki afinitet gvožđe-oksida prema As(V), je sintetisan od jeftinih sirovina, metodom simultane oksidacije/koprecipitacije [240]. Ovom metodom je dobijen amorfni materijal velike specifične površine (265 m<sup>2</sup>/g). Bač sorpcijski eksperimenti su pokazali da adsorbent može u potpunosti da oksiduje As(III) do As(V) kao i da efikasno ukloni As(III) i As(V). Maksimalni kapaciteti sorpcije As(III) i As(V) su 0.93 mmol/g i 1.77 mmol/g, respektivno. Od sulfatnog, fosfatnog, silikatnog, karbonatnog anjona kao i huminskih kiselina, pri uklanjanju As(III) najveći konkurent arsenu je fosfatni anjon.

Sintetički bimetalni Fe(III)-Ti(IV)-oksid (NHITO) je upotrebljen kao hidratizirani, nanostrukturni aglomerat za uklanjanje arsena iz voda [241]. Kinetika sorpcije As(III) je pratila pseudo-prvi red, dok je sorpcija As(V) bolje opisana jednačinom pseudo-drugog reda. Langmuir-ovi sorpcijski kapaciteti iznose 85 i 14 mg/g, respektivno za As(III) i As(V). Prisustvo fosfata i sulfata je u znatnoj meri umanjilo uklanjanje As(V) za razliku od As(III) na čije uklanjanje ovi anjoni nisu imali značajan efekat. Kolona sa ovim sorbentom je dala bolje rezultate pri uklanjanju As(III) od As(V) iz prirodne vode kojoj su dodate ove vrste.

#### 2.4.2.6.3 Metal-helatni ligandi

Fryxell i saradnici [242] su objavili sintezu i upotrebu metal-helatnih liganada imobilisanih na mezoporoznom silicijum-dioksidu kao nove materijale koji vezuju anjone. Skoro kompletno uklanjanje arsenata i hromata iz rastvora koji sadrže više od

100 mg/L anjona toksičnih metala postignuto je u prisustvu kompetitivnih anjona pod različitim uslovima. Kapacitet vezivanja anjona je veći od 120 mg (anjona)/g sorbenta. Mehanizam vezivanja je predložen na osnovu kompjuterskog modela. Prvo, Cu(II) joni su vezani za etilendiaminske ligande formirajući oktaedarske komplekse na mezoporoznom silicijum-dioksidu. Ovo je povećalo sadržaj pozitivnog naelektrisanja sa simetrijom koja odgovara geometriji tetraedarskih anjona. Vezivanje anjona uključuje početnu elektrostatičku koordinaciju praćenu premeštanjem jednog liganda i direktnim vezivanjem sa Cu(II) centrom.

Visoko ureden mezoporozni silicijum-dioksid, SBA-15, impregnisan gvožđe, aluminijum i cink-oksidima je uporebljen za uklanjanje arsena [243]. 10% wt. aluminijum-impregnisan uzorak (određen kao Al<sub>10</sub>SBA-15) ima od 1.9 do 2.7 puta veći kapacitet sorpcije arsenata u širokom opsegu početnih koncentracija arsenata, na pH 7.2 od AA. Iako ima bolje karakteristike sorpcije i uklanjanja arsena od AA, kao i potencijalne moguće primene, Al<sub>10</sub>SBA-15 još uvek nije iskorišćen sa punim potencijalom materijala. Bolja impregnaciona tehnika bi trebalo da obezbedi homogeniju strukturu pora i da poveća gustinu površinskih hidroksilnih-grupa.

Fe(III)-Octolig-21 kompozit je pripremljen od sušenog Octolig-21 i iskorišćen za remedijaciju arsena [244]. Octolig-21 je imobilisan ligand koji sadrži (polietilenamino) grupe vezane za silan koji je kovalentno vezan za silika-gel. Tok dolazeće vode koja sadrži 50 ppb arsena preko 1 kg kompozita može trajati mesecima pre nego što kolona izgubi efikasnost pri protoku od 5 L/h.

Yoshitake i saradnici [245] su koristili Mobil Composition Matter No.41 i No.48 (MCM-41 i MCM-48) funkcionalizovane diamino grupama za remedijaciju arsenata. Joni Fe(III), Co(II), Ni(II) i Cu(II) su potom inkorporirani u ovim NN-MCM silikatima. Elementarna analiza je pokazala 2:1 i 1:1 koordinaciju liganada za metalne katjone. Mono-, di- i tri- amino funkcionalizovani silicijum-hloridi su označeni kao H/N-, H/NN- i H/NNN-mezoporozni silikati, respektivno, gde je mezoporozni silikat MCM-41 ili MCM-48. Uobičajene vrste helatnih jedinjenja Fe- i Cu- na NN-mezopornim silicijum-dioksidima su Fe(en)<sub>2</sub> i Cu(en)<sub>2</sub>, respektivno, dok je Co(II) najčešće vezan za jedan en ligand. Ni(II) je sorbovan na nefunkcionalizovanim mezoporoznim silicijum-dioksidima, rezultujući niskim N/Ni(II) odnosima. Fe(III) i Co(II) su se pokazali

superiornijim od drugih katjona posle kompleksiranja na silicijum-dioksidu, postižući kompletno uklanjanje arsena iz rastvora. Sa Fe(III) i Co(II) su postignuti visoki sorpcioni kapaciteti i selektivnost u rastvoru koji sadrži  $\text{SO}_4^{2-}$  i  $\text{Cl}^-$  anjone. Najveći sorpcioni kapacitet arsenata, 2.5 mmol/g je postignut na Fe/NN-MCM-48, u kome svaki Fe(III) vezuje u proseku 2.7 arsenat- anjona. Sorpcioni kapacitet M/NN-MCM-48 (M=Fe, Co, Ni, Cu) je mnogo veći od M/NN-MCM-41 iako je As/M stehiometrija skoro ista.

Ispitana je sorpcija nitrata, hroma(VI), arsena(V) i selena(VI) sekundarnim i tercijarnim aminima-modifikovanim kokosovim vlaknima (MCC-AE) [246]. Bač eksperimenti sorpcije-jonske izmene su izvedeni upotrebom 200 mg MCC-AE, sa hloridom kao rezidualnim anjonom, i 50 ml raznih anjonskih vodenih rastvora različitih koncentracija. Na niskom pH,  $\text{SeO}_4^{2-}$  ostaje jedini dvovalentni anjon, dok monovalente vrste  $\text{H}_2\text{AsO}_4^-$  i  $\text{HCrO}_4^-$  dominiraju u rastvoru. Maksimum sorpcije As(V) je 0.086 mmol/g nasuprot 0.327, 0.459 i 0.222 mmol/g za Cr(VI),  $\text{NO}_3^-$  i Se(VI) anjone, respektivno. Radi poređenja urađeni su sorpcioni eksperimenti na komercijalnoj Amberlite IRA-900 kvarternarnoj amin-hlorid anjonskoj smoli (kapaciteta izmene 4.2 mequiv./g). Maksimalni kapacitet sorpcije anjona na IRA-900 je oko 3 puta veći za  $\text{NO}_3^-$ , 9 puta veći za Cr(VI) od MCC-AE. Ova razlika MCC-AE i IRA-900 verovatno potiče od različitih funkcionalnosti amina.

#### **2.4.2.7 Katjon- izmenjive smole**

##### **2.4.2.7.1 Fe(III) smole**

Ispitana je sorpcija As(III) i As(V) na helatnoj smoli koja sadrži lizin  $\text{N}^\alpha$ ,  $\text{N}^\alpha$  disirćetnu kiselinu za koju je vezano gvožđe (Fe-LDA) [247]. As(V) se jače sorbovao na pH 2-4 dok se As(III) umereno sorbovao između pH 8 i 10. Maksimalni kapacitet sorpcije dobijen iz Langmuir-ove jednačine je 0.74 mmol/g za As(V) na pH 3.5 i 0.84 mmol/g za As(III) na pH 9.0. Oba, As(III) i As(V) su skoro kvantitativno regenerisani sa smole pomoću 0.1 M NaOH. Tokom regeneracije, manje od 0.1 % jona gvožđa je bilo skinuto alkalnim rastvorom.

Peleanu i saradnici [248] su ispitali gvožđem dopovanu iminodiacetat-helatnu smolu i silicijum-dioksid/gvožđe(III)-oksid kompozitni materijal za As(V) remedijaciju.

Kompozit je pokazao veći sorpcioni kapacitet za As(V) od iminodiacetadne smole. Izlaganje kompozita magnetnom polju je uzrokovalo promenu sorpcije As(V). Sorpcioni kapacitet u kiselim uslovima je opao pri primeni magnetnog polja. Međutim, na pH 7.0 magnetno polje je intenziviralo sorpciju As(V).

Remedijacija anjonskih metala upotrebom alginske kiseline tretirane Ca(II) i Fe(III) jonima je ispitana u radu Min-a i Hering-a [249]. Sferna gel zrna (2 mm u prečniku) su formirana disperzijom biopolimernog rastvora u kapima u 0.1 M CaCl<sub>2</sub>. Polikarboksilatna Ca(II) zrna su isprana i ekvilibrisana sa 0.1 M FeCl<sub>3</sub> zbog postizanja delimične supstitucije Fe(III) sa Ca(II) jonima. Rezultujuća Ca-Fe zrna su efikasna u uklanjanju As(V). Optimum za stabilnost ovih zrna i uklanjanje arsena je postignut na pH 4. Efikasnost uklanjanja As(V) je povećana sa povećanjem sadržaja Fe. Sa početnom koncentracijom As(V) od 400 ppb, do 94 % arsena je uklonjeno na pH 4 posle 120 h.

DeMarco i saradnici [250] su proučavali uklanjanje As(III) i As(V) na polimer/neorganskim hibridnim česticama sastavljenim od sfernih makroporoznih katjon-izmenjivih polimernih zrna, koje sadrže nanohidratizane Fe(III)-oksid aglomerate koji su uniformno dispergovani. Novi hibridni jono-izmenjivački sorbent spaja odlične mehaničke i hidraulične osobine sa sfernim polimernim zrnima i selektivnim As(III) i As(V) sorpcionim osobinama na neutralnom pH bez ikakvog neophodnog pred- ili post-tretmana. Efikasna *in situ* regeneracija je izvedena upotrebom 10 % rastvora NaOH. Kolona je potom kondicionirana ispiranjem razblaženim rastvorom ugljene kiseline radi neutralizacije NaOH i postizanja neutralne pH. Sorbent poseduje odličnu otpornost prema rasipanju i zadržava kapacitet sorpcije arsena i posle nekoliko regeneracionih ciklusa.

Katsoyiannis i Zouboulis [251] su modifikovali *poliHIPE*, novi materijal proizveden polimerizacijom stirena, prevlačenjem gvožđe-hidroksidom. Modifikovan materijal, sposoban za uklanjanje arsena iz vodenih tokova, dao je posle tretmana rezidualnu koncentraciju arsena ispod 10 µg/L. Uklanjanje arsenata je efikasnije od arsenita. Preporučuje se oksidacija As(III) pre tretmana uklanjanja. Koncentracija fosfata veća od 0.2 mg/L je imala negativan efekat na sorpciju. Druge jonske vrste, kao karbonati, hloridi i nitrati su takođe snažno inhibirale uklanjanje arsena kompeticijom

za dostupna vezivna mesta. Efikasnost uklanjanja zavisi od količine gvožđe-hidroksida kojim je prevučena filtracioni mediji. Sa povećanjem količine gvožđe-hidroksida, sorpcioni kapacitet se povećava.

#### 2.4.2.7.2 Zr(IV) smole

Porozna polimerna smola (sušeni Amberlite XAD-7) sa monoklinično ili kubično hidratiziranim cirkonijum oksidom (dobivena inkorporiranjem  $ZrOCl_2 \cdot 8H_2O$  u pore sfernih zrna polimera, praćeno hidrolizom i hidrotermalnim tretmanom cirkonijum soli) ispitana je u procesu sorpcije arsena [252]. Hidratizirani cirkonijum-oksidi se deponuju unutar pora većeg prečnika. Sorpcioni kapaciteti za As(III) i As(V) određeni bač eksperimentom su 1.5 i 1.2 mmol/g smole, respektivno. Hidratizirana cirkonijum-oksidska smola snažno sorbuje As(V) u opsegu od blago kiselo do neutralne pH vrednosti dok je sorpcija As(III) izraženija na pH 9-10. Zr smole se regenerišu 1 M rastvorom NaOH praćeno kondicioniranjem sa 0.2 M acetatnim puferom. Količina otpuštenog cirkonijuma je zanemarljiva tokom regeneracije.

Balaji i saradnici [253] su proučavali uklanjanje As(V) i As(III) upotrebom helatne smole sa lizin- $N^\alpha, N^\alpha$  disirćetnom kiselinom za koju je vezan cirkonijum(IV). Sinteza lizin- $N^\alpha, N^\alpha$  disirćetne (LDA) helatne smole je izvedena upotrebom metode opisane od strane Yokoyama-e i saradnika [254]. Uvođenje LDA u polistiren je urađeno u atmosferi  $N_2$  sa sulfometilovanim polistirenskim zrnima, koja su pripremljena sa hlorometil-polistiren smolom i dimetil-sulfidom. Joni arsenata su snažno sorbovani u pH opsegu od 2 do 5, dok se arsenit sorbuje između 7 i 10.5. Arsenat ili arsenit se sorbuju kompleksiranjem za Zr lizin- $N^\alpha, N^\alpha$  disirćetne funkcionalne grupe. Dobijeni su Langmuir-ovi sorpcioni kapaciteti od 0.656 mmol/g za As(V) na pH 4.0 i 1.184 mmol/g za As(III) na pH 9.0. Regeneracija posle sorpcije As(V) je postignuta upotrebom 1 M NaOH. Šest ciklusa sorpcije/desorpcije je izvedeno bez značajnog smanjenja sorpcionog kapaciteta. Sorpcija As(V) je favorizovanija od As(III), zahvaljujući bržoj kinetici sorpcije As(V) u odnosu na As(III). Anjoni, kao  $SO_4^{2-}$ ,  $SO_3^{2-}$ ,  $NO_3^-$ ,  $NO_2^-$  i  $Cl^-$  ne umanjuju sorpciju, dok je primetan pad u sorpciji arsena u prisustvu  $PO_4^{3-}$  jona. Prisustvo katjona kao Cu(II) i Pb(II) nemaju značajan efekat na sorpciju arsena, dok je uočena interferenca Cr(VI) pri sorpciji As(V) i Cd(II) pri sorpciji As(III).

#### 2.4.2.8 Anjon-izmenjive smole

Tatineni i Hideyuki [255] su proučavali sorpciju As(III) i As(V) na Amberlite XAD-7 smoli sa inkorporiranim titan-dioksidom. Ova smola je pripremljena impregnacijom sa  $Ti(OC_2H_5)_4$  praćenom hidrolizom amonijum-hidroksidom. Smola snažno sorbuje As(V) u pH opsegu od 1 do 5 i As(III) u pH opsegu od 5 do 10. Postignuti su Langmuir-ovi sorpcioni kapaciteti od 0.063 mmol/g za As(V) na pH 4.0 i 0.13 mmol/g za As(III) na pH 7.0.

Anjonski izmenjivač (AE) pripremljen od jezgra kokosovih vlakana (CP) je upotrebljen za uklanjanje As(V) iz vodenih rastvora [256]. Sorbent (CP-AE), koji sadrži slabo-bazne dimetil-aminohidroksipropil funkcionalne grupe, sintetisan je reakcijom CP sa epihlorhidrinom i dimetilaminom praćeno tretmanom sa hlorovodoničnom kiselinom. Maksimalni kapacitet sorpcije od 99.2 % dobijen je za početnu koncentraciju od 1 mg/L As(V) na pH 7.0 i koncentracijom sorbenta od 2 g/L. Ovaj sorbent je testiran za remedijaciju As(V) iz podzemnih voda. Regeneracija sorbenta je postignuta upotrebom 0.1 M HCl.

#### 2.4.2.9 Biosorbenti

Biosorpcija je pasivna imobilizacija metala biomasom. Biosorpcija je sposobna da ukloni tragove teških metala i drugih elemenata iz razblaženih vodenih rastvora. Alge, gljive i bakterije su široko rasprostranjeni organizmi koji mogu poslužiti kao sorbenti. Važno je razlikovati *biosorpciju* od *bioakumulacije*. Mehanizmi sorpcije ćelijske površine su nezavisni od ćelijskog metabolizma: oni su zasnovani na fizičko-hemijskim interakcijama između metala i funkcionalnih grupa ćelijskog zida. Ćelijski zid mikroorganizama se uglavnom sastoji od polisaharida, lipida i proteina, koji poseduju mnoštvo vezivnih mesta za koje se metali mogu vezati. Ovaj proces je nezavistan od metabolizma i vezivanje metala je veoma brzo [257, 258]. Bioakumulacija, u suprotnosti, je intracelularni proces akumulacije metala koji uključuje vezivanje metala za intracelularna jedinjenja, intracelularnu precipitaciju, metilovanje i druge mehanizme. Ponekad se naziva aktivna biosorpcija. Pošto zavisi od ćelijskog metabolizma, može biti inhibirana metaboličkim inhibitorima kao što su niska temperatura i nedostatak izvora energije. Biosorpcija i bioakumulacija se razlikuju po

kinetici i aktivacionim energijama ( $E_a \sim 21$  kJ/mol za biosorpciju, što je u saglasnosti sa fizičkom prirodom procesa i  $E_a \sim 63$  kJ/mol za bioakumulaciju, koja odgovara biohemijskom procesu) [259]. Požnjevena, ne-živa biomasa se može upotrebiti za biosorpciju ali ne i bioakumulaciju.

Unos metala od strane mrtvih ćelija se odigrava u pasivnom modu. Žive ćelije koriste oba, aktivni i pasivni mod za unos teških metala. Žive i mrtve ćelije gljiva mogu ponuditi alternativni metod za remedijaciju otpadnih voda. Upotreba biosorbenata na bazi gljiva je ispitana u radu Sag-a [260]. Gljive se koriste u mnogim industrijskim fermentacionim procesima, što može predstavljati ekonomičan izvor biosorbenta za sorpciju arsena. Gljive se takođe mogu uzgajati prostim fermentacionim tehnikama i jeftinim podlogama za rast.

Guo i Chen [261] su upotrebili celulozna zrna presvučena gvožđe-oksihidroksidom za uklanjanje arsenata i arsenita iz voda. Langmuir-ovi sorpcioni kapaciteti za arsenit i arsenat su 99.6 i 33.2 mg/g na pH 7.0 za zrna sa sadržajem Fe od 220 mg/ml. Dodatak sulfata nije imao uticaj na sorpciju arsena, dok su fosfati značajno umanjili uklanjanje arsena. Silikati su umereno smanjili sorpciju arsenita, ali ne i arsenata. Bač i eksperimenti na koloni su pokazali veću efikasnost za uklanjanje arsenita od arsenata. Gvožđe-oksihidroksidom presvučena celulozna zrna su uspešno regenerisana pomoću 2 M NaOH.

Sveži listovi bora (*Pinus Roxburghii*) su sakupljeni, isprani destilovanom vodom, osušeni na 70° C do gubitka vlage, samleveni i ispitani kao adsorbenti za uklanjanje As(V) iz vodenih rastvora [262]. Maksimalni kapacitet sorpcije, dobijen Langmuir-ovim modelom, iznosio je 3.27 mg/g na pH 4 sa dozom upotrebljenog sorbenta od 20 g/L i vremenom kontakta od 35 minuta. Interakcija arsena i adsorbenta je hemijske prirode i prati kinetiku pseudo-drugog reda.

Ispitano je uklanjanje As(III) i As(V) upotrebom ostataka pomorandžinog soka i fosforilovanog, umreženog pomorandžinog otpada [263, 264]. Pomorandžin otpad sadrži celulozu, pektine, hemicelulozu, pigmente hlorofila i druge molekule male molekulske težine, kao limonen. Pretpostavka je da su aktivna mesta za vezivanje metala karboksilne grupe pektina. Karboksilne grupe u originalnom pomorandžinom



otpadu nisu vezale dovoljnu količinu gvožđa(III) za sorpciju arsena. Otpad je fosforilovan u cilju izmene brojnih hidroksilnih grupa kiselim fosforinim grupama koje imaju veliki afinitet za gvožđe(III). Rezultujući fosforilovani gel je dalje tretiran gvoždem(III). Bač i eksperimenti na koloni sa ovim sorbentom su dali maksimalni kapacitet sorpcije za As(V) i As(III) od 0.94 i 0.91 mol/kg na njihovim optimalnim pH vrednostima od 3.1 i 10.0, respektivno.

Cilindrične lignocelulozne pelete (prečnika 8 mm i visine 6 mm) sa natrijum karboksimetilceluloznom prevlakom su upotrebljene i upoređene sa tri sorbenta korišćena danas u industriji: gvožđe(III)-oksidom, aluminijum-oksidom i aktiviranim čarkolom za remedijaciju arsena [265]. Sorpcioni kapacitet od 32.8 mg/g postignut je sa početnom koncentracijom arsena od 20 do 30 mg As/L. Sorbent je regenerisan razblaženim rastvorom NaOH sa gubitkom kapaciteta posle regeneracije od 11.5 %.

Procenjen je potencijal anaerobnog otpada, dobijenog iz fabrike za anaerobni tretman otpadnih voda, za remedijaciju neorganskog arsena iz kontaminirane vode [266]. Granulisana biomasa je hemijski modifikovana kao PO<sub>4</sub>-biomasa i Cl-biomasa. Potom je biomasa ispitana bač eksperimentima i procesima na koloni sa kontinualnim protokom. Arsenat je pokazao veći stepen uklanjanja od arsenita. Maximum adsorpcije arsenata je u pH opsegu od 5 do 6, dok je adsorpcija As(III) bila nezavisna u pH opsegu od 3 do 10. Adsorpcioni podaci su bolje prikazani Langmuir-ovim nego li Freundlich-ovim modelom izoterma. Kinetika je pratila model pseudo-drugog reda. Sa kolonama, na pH 5, 90 i 220 zapremina kolona vode sa 500 i 200 µg/L arsenata je tretirano, respektivno, dok koncentracija arsena u efluentu nije prešla koncentraciju od 10 µg/L. Desorpcija od skoro 40 % arsenata je postignuta upotrebom 0.5 M rastvora NaCl. Kao dominantni mehanizam u biosorpcionom procesu predložena je protein/aminokiselina-arsen interakcija.

#### **2.4.2.9.1 Hitin i hitozan**

Hitin je najrasprostranjeniji prirodni ugljenohidratni polimer pored celuloze. Hitin je dugački, nerazgranati polisaharidni derivat celuloze, gde je C<sub>2</sub> hidroksilna grupa zamenjena acetil-amino grupom -NHCOCH<sub>3</sub>. Hitin je pronađen u egzoskeletu rakova, škampa, kraba, insekata itd. 2-Dezoksi-2(acetil-amino) glukoza je primarna

jedinica (monomer) polimernog lanca. Ove jedinice su povezane  $\beta$ , (1 $\rightarrow$ 4) glukozidnim vezama formirajući duge linearne lance sa stepenom polimerizacije od 2000 do 4000. Hitozan se dobija deacetilovanjem hitina upotrebom koncentrovanih alkalija na visokoj temperaturi. Hitin i hitozan [267, 268] su odlični prirodni sorbenti sa velikom selektivnošću zahvaljujući:

- velikom broju hidroksil- i amino- grupa koje uzrokuju veliku hidrofилnost
- primarnim amino- grupama koje obezbeđuju veliku reaktivnost
- polimernim lancima koji pružaju odgovarajuću konfiguraciju za efikasno kompleksiranje metalnih jona.

Ispitana je sorpcija arsena i drugih metalnih jona hitinom, hitozanom i biomasom dobijenom od *Rhizopus oryzae* [267]. Dambies i saradnici [269] su proučavali sorpciju As(V) na molibdat-impregniranim hitozan gel zrnima. Sorpcioni kapacitet sirovog hitozana za As(V) je povećan impregnacijom molibdenom. Optimalni pH za sorpciju arsena je  $\sim 3$ . Arsenat vrste su negativnije naelektrisane na pH 4 nego na pH 2.5 (99 i 75%  $\text{H}_2\text{AsO}_4^-$  vrste na pH 4 i 2.5, respektivno). Međutim, sorpcija As(V) ostaje nepromenjena u ovom pH opsegu, vodeći do zaključka da se sorpcija ne dešava jonskom izmenom. Mehanizam verovatno ide preko kompleksiranja arsenata i molibden jona, pošto je kompleks molibdena i arsena poznat i koristi se za kolorimetrijsko određivanje arsenatnih jona u rastvoru. Regeneracija sorbenta se izvodi fosforom kiselinom. Tri ciklusa regeneracije su neznatno smanjila kapacitet sorpcije.

Mešovitim metalnim oksidima impregnirana zrna hitozana koja sadrže nanokristalni  $\text{Al}_2\text{O}_3$  i nanokristalni  $\text{TiO}_2$  su uspešno sintetisana i primenjena za sorpciju arsena [270]. Ovaj adsorbent koristi veliki kapacitet  $\text{Al}_2\text{O}_3$  za arsenate i fotokatalitičku aktivnost  $\text{TiO}_2$  za oksidaciju arsenita do arsenata, čime je postignut veći kapacitet od oba metal-oksida pojedinačno. Sastav zrna je optimizovan za maksimum adsorpcije arsena u prisustvu UV zraka. Ispitivanjem mehanizma adsorpcije pretpostavlja se da  $\text{TiO}_2$  oksiduje arsenit do arsenata koji se potom uklanja iz rastvora aluminijum-oksidadom.

#### 2.4.2.10 Biomasa

Različite osobine biomasa su ispitane [271]. Mikrogljive su prepoznate kao dobar i jeftin sorbent za uklanjanje teških metala iz vodenih rastvora. Veoma mali broj ispitivanja je zabeležen o uklanjanju metala koji se u vodenom rastvoru nalaze u obliku anjonskih vrsta, uključujući arsen, gljivičnim organizmima. Površinsko naelektrisanje ovih organizama je obično negativno u pH opsegu od 3 do 10 [272]. Sposobnost *Garcinia cambogia*, rasprostranjene biljke prisutne u mnogim delovima Indije, za uklanjanje trovalentnog arsena je procenjeno [273]. FTIR ispitivanja su pokazala da su karboksilne grupe odgovorne za vezivanje As(III) na *G. Cambogia* biomasi. Imobilisana biomasa je pokazala odličnu sposobnost za uklanjanje As(III) u poređenju sa svežom biomasom. Langmuir-ov model izoterma je dao dobro slaganje sa eksperimentalnim podacima. Kapaciteti sorpcije dobijeni iz Langmuir-ovog modela su 128.10 i 704.11 mg/L za svežu i imobilisanu biomasu, respektivno. Demonstrirano je da imobilizacija pospešuje kinetiku kao i ravnotežni kapacitet sorpcije. Na unos As(III) nije značajno uticala pH u opsegu od 6 do 8. Joni često prisutni u vodama, kao Ca(II) i Mg(II) nisu inhibirali uklanjanje As(III) pri koncentracijama do 100 mg/L, ali prisustvo 100 mg/L Fe(II) je uzrokovalo značajan pad u sorpciji As(III).

Ridvan i saradnici [274] su ispitali gljive, *Penicillium purpurogenum*, za uklanjanje jona kadmijuma, olova, žive i arsena iz vode. Kapacitet unosa se povećao sa povećanjem pH u kiselim uslovima, verovatno kao funkcija specijacije metala i H<sup>+</sup> kompeticije za ista vezivna mesta. Sorpcija metala je dostigla plato na pH ~ 5.0. Sorpcioni kapacitet gljiva za As(III) je 35.6 mg/g. Eluiranje metalnih jona je postignuto upotrebom 0.5 M HCl.

Gljivice iz čaja, otpad proizveden tokom fermentacije crnog čaja, imaju kapacitet za izvlačenje metalnih jona iz uzoraka podzemnih voda [275]. Gljivice čaja posle tretmana u autoklavu, sirove i tretirane rastvorom FeCl<sub>3</sub> pre autoklava, su iskorišćene za uklanjanje As(III), As(V) i Fe(II) iz uzorka podzemne vode Kolkate, Zapadni Bengal, Indija. Koncentracije As(III) i As(V) koje su prisutne u uzorku podzeme vode su bile 1.3 i 0.9 mg/g, respektivno. Rastvorom FeCl<sub>3</sub> tretirane gljivice su uklonile 100 % As(III) i Fe(II) posle 30 minuta kontakta. Više od 77 % As(V) je uklonjeno posle 90 minuta. Optimalna koncentracija sorbenta je bila 1.0 g/50 ml.

*Lessonia nigrescens* alge su ispitane za uklanjanje As(V) pri čemu je dobijen sorpcioni kapacitet od 45.2 mg/g (pH 2.5); 33.3 mg/g (pH 4.5); i 28.2 mg/g (pH 6.5) u koncentracionom opsegu od 50 do 600 mg As(V)/L [276]. Sorpcioni podaci se uklapaju u oba, Freundlich-ov i Langmuir-ov model izoterma. Kinetika sorpcije *L. nigrescens* se može opisati Lagergren-ovom jednačinom prvog reda tokom prvih 120 minuta sorpcije.

### 3. Eksperimentalni deo

Sve korišćene hemikalije u eksperimentima su bile p.a. čistoće, osim ako nije posebno naglašeno. Laboratorijsko posuđe upotrebljavano u eksperimentima prano je česmenskom vodom, rastvorom azotne kiseline (1:1 v/v) i na kraju isprano dejonizovanom vodom.

Atomski apsorpcioni spektrofotometar sa dodatkom za generaciju hidrida (HG-AAS), SpectrAA 55 (Varian, CA, USA) je korišćen za merenje koncentracije arsena u eksperimentima sa modifikovanim koremcijalnim sorbentima. Za redukciju arsena korišćen je 0.6 %  $\text{NaBH}_4$  u 0.5 % rastvoru  $\text{NaOH}$  i 6 mol/L  $\text{HCl}$ .

Optički emisioni spektrometar sa induktivno spregnutom plazmom (ICP-OES), iCap6500 Duo (Thermo Scientific, UK) je korišćen za merenje koncentracije arsena u vodenim rastvorima. Instrument je opremljen pneumatskim raspršivačem i RACID86 detektorom.

Parametri instrumenta pri analizi su:

- Protok peristaltičke pumpe: 50 rpm
- Protok gasa raspršivača: 0.50 ml/min
- Protok pomoćnog gasa: 0.50 ml/min
- Protok gasa za hlađenje: 12 ml/min
- Snaga RF generatora: 1150 W
- Položaj optike: aksijalni

Mikrotalasna degradacija sorbenata rađena je u mikrotalasnom digestoru pod pritiskom (ETHOS 1 Microwave Digestion System, Milestone, Italy) opremljenog rotorom sa 10 PTFE (politetrafluoro-etilen) kiveta zapremine 100 ml.

Sadržaj Ti i Zr vezanih posle modifikacije sorbentata određen je totalnom degradacijom modifikovanih sorbenata MW digestijom i merenjem koncentracije Ti i Zr u razorenim uzorcima ICP-OES-om. Totalna degradacija modifikovanih sorbenata izvedena je stavljanjem ~ 0.1 g modifikovanog sorbenta u PTFE kivetu od 100 ml. Kiveti je zatim dodato 5 ml 85 %  $\text{H}_3\text{PO}_4$ , 3 ml 37 %  $\text{HCl}$  i 0.5 ml  $\text{HF}$ . Posle hermetičkog zatvaranja kivete primenjen je temperaturni program od 15 minutnog

zagrevanja sadržaja unutar kiveta do 220 °C i 20 minutnog održavanja ove temperature. Rastvori su posle hlađenja prebačeni u polietilenske normalne sudove od 50 ml i razblaženi destilovanom vodom.

pH je određivana na instrumentu JENCO Electronics ltd. 6071, Taiwan, pH/mV- metrom sa staklenom elektrodom (Orion).

Sadržaj hidrogenkarbonata određen je titracijom standardnim rastvorom HCl uz indikator metil-oranž. U erlenmajer od 250 ml sipa se 50 ml ispitivane vode, doda 2-3 kapi 0.1 % rastvora metil-oranža i titruje 0.1 M standardnim rastvorom HCl-a do promene boje iz žute u narandžastu.

$$\text{mg HCO}_3^-/\text{L} = \frac{V \cdot M}{50} \cdot 1000 \cdot 61 = V \cdot 122$$

Sadržaj hlorida u vodi određen je volumetrijskom titracijom, taloženjem hloridnog jona standardnim rastvorom srebro-nitrata. Završna tačka titracije se određuje Mohr-ovom metodom, upotrebom kalijum-hromata kao indikatora. U erlenmajer od 250 ml sipa se 50 ml ispitivanog uzorka vode, doda 2 kapi 5 % rastvora kalijum-hromata i titruje 0.01 M standardnim rastvorom srebro-nitrata do pojave crveno-žute boje ili taloga.

$$\text{mg Cl}^-/\text{L} = \frac{V \cdot M}{50} \cdot 1000 \cdot 35.45 = V \cdot 7.09$$

Sadržaj sulfata određen je spektrofotometrijski. U erlenmajer od 100 ml odmeri se 50 ml uzorka vode, doda 5 ml kiselo-sonog rastvora (240 g NaCl, 20 ml konc. HCl i dopuni se do 1 L dejonizovanom vodom) i doda se 2.5 ml glicerina (1:1). Zatim se rastvoru u erlenmajeru doda 0.25-0.35 g BaCl<sub>2</sub> i meša se 1 minut. Posle 5 minuta izmeri se apsorbancu na talasnoj dužini od 420 nm. Sa kalibracione krive se očita koncentracija sulfata u uzorku.

### 3.1 Aktivacija i modifikacija komercijalno dostupnih sorbenata BIRM-a, MGS-a i MTM-a

Za aktivaciju sorbenata, 200 g sorbenta je mešano sa 800 ml dejonizovane vode i 12 ml cc HCl u čaši od 1 L tokom 2 h. Sorbent je potom filtriran, ispran dejonizovanom vodom do negativne reakcije na Cl<sup>-</sup> jone i sušen 2 h na 105° C.

Za modifikaciju aktiviranih sorbenata cirkonijumom, korišćen je ZrCl<sub>4</sub> (Merck, 98 % purity). 10.79 g ZrCl<sub>4</sub> je sipano u u čašu od 1 L koja je sadržala 800 ml dejonizovane vode i potom je dodato 200 g aktiviranog sorbenta. Potom je suspenzija mešana 24 h. Posle isteka 24 h, sorbent je filtriran, ispran dejonizovanom vodom do negativne reakcije na Cl<sup>-</sup> jone i sušen 2 h na 105° C. Sorbenti su zatim podvrgnuti temperaturi od 200° C tokom 4 h.

Za modifikaciju aktiviranih sorbenata titanom, korišćen je TiCl<sub>4</sub> (Merck, 99 % purity). U čašu od 250 ml koja je sadržala 100 ml ledene dejonizovane vode dodato je 10 ml TiCl<sub>4</sub> uz intenzivno mešanje. Rastvor je potom prebačen u čašu od 1 L u kojoj se nalazilo 800 ml dejonizovane vode i 200 g aktiviranog sorbenta. Suspenzija je mešana tokom 24 h na sobnoj temperaturi, potom filtrirana i isprana dejonizovanom vodom do negativne reakcije na Cl<sup>-</sup> jone. Sorbent je zatim sušen 2 h na 105° C i potom je 4 h podvrgnut temperaturi od 200° C.

### 3.2 Sinteza MnO<sub>2</sub>, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> i smeše MnO<sub>2</sub>:Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> sorbenata mehano-hemijskom reakcijom

Mehano-hemijska reakcija je izvedena u planetarnom mlinu sa kuglama (Fritsch Pulverisette 5, Germany). U sud od ojačanog čelika, zapremine 500 ml, ubačeno je 40 kuglica od ojačanog čelika prečnika 13.4 mm, koje su korišćene kao sredstvo za mlevenje. Masa sorbenta je bila 20 g dok je maseni odnos kuglice-materijal bio 20 : 1. Mlevenje je urađeno u atmosferi vazduha bez dodatka aditiva. Angularna brzina potpornih diskova i suda je bila 32.2 i 40.3 rad/s, respektivno. Intenzitet mlevenja je odgovarao ubrzanju 10 puta većem od ubrzanja gravitacije. MnO<sub>2</sub> (Alfa Aesar, 99 % purity) je mleven 1, 2 i 3 h dok je α-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (Merck, 99.9 % purity) mleven 1, 2, 3, 4 i 5 h. Isti postupak sinteze sorbenata primenjen je i na smešu Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> : MnO<sub>2</sub> u masenom odnosu 3: 1, mlevene 0.5, 1, 1.5, 2, 3, 5 i 7 h.

### 3.3 Sinteza TiO<sub>2</sub>, TiO<sub>2</sub> dopovanog Fe i TiO<sub>2</sub> dopovanog Zr mikrotalasno-hidrotermalnom metodom

Sorbenti TiO<sub>2</sub>, TiO<sub>2</sub> dopovan gvoždem i TiO<sub>2</sub> dopovan cirkonijumom su sintetisani mikrotalasno-hidrotermalnom metodom. U čaši od 250 ml u kojoj se nalazilo 100 g ledene dejonizovane vode dodato je 10 ml TiCl<sub>4</sub> uz intenzivno mešanje. Dobijenom rastvoru je dodavan, u kapima, amonijak uz konstantno mešanje na sobnoj temperaturi dok pH ~7-8 nije postignut. Dobijeni precipitat je prebačen u PTFE kivetu od 250 ml, kiveta je zatvorena i postavljena u mikrotalasni digestor ETHOS 1 (Milestone, Italy). Kiveta je zagrevana do 150° C tokom 10 min i držana na ovoj temperaturi i pritisku do 100 bara narednih 15 min. Rezultujući precipitat je odvojen centrifugiranjem i ispran dejonizovanom vodom do negativne reakcije na Cl<sup>-</sup> jone. Potom je talog sušen 5 h na 120° C i zatim žaren na 500° C tokom 10 h. Dopovani sorbenti su sintetisani prema gore opisanom postupku uz dodatak ZrCl<sub>4</sub> ili FeCl<sub>3</sub> x 6H<sub>2</sub>O soli (Sigma-Aldrich 97 % purity) rastvoru Ti<sup>4+</sup> pre dodatka amonijaka kako bi se postigao odnos TiO<sub>2</sub> : Fe = 10 : 1 w/w, TiO<sub>2</sub> : Fe = 10 : 0.4 w/w i TiO<sub>2</sub> : Zr = 10 : 1 w/w.

### 3.4 Karakterizacija materijala

XRPD je korišćena za identifikaciju kristalnih faza, kvantitativnu faznu analizu i procenu veličine kristala. XRPD slike su dobijene sa Philips PW1710 difraktometrom upotrebom CuK $\alpha$  radijacije. Pri skeniranju je korišćen korak sa 2 $\theta$  u opsegu od 20 do 100°, veličinom koraka od 0.10° i fiksiranim vremenom od 5 sekundi po koraku. XRPD snimci su korišćeni za fino utučnjavanje kristalne strukture i mikrostrukturnih parametara upotrebom FullProf kompjuterskog programa [277].

Adsorpciono-desorpcione izoterme su dobijene adsorpcijom N<sub>2</sub> na 77 K upotrebom Sorptomatic 1990 Thermo Finnigan (Thermo Electron Corporation, USA) aparata. Pre adsorpcije, uzorci su degazirani 1 h na sobnoj temperaturi pod vakuumom i 16 h na 383 K, na istom pritisku. S<sub>BET</sub> je izračunata upotrebom Brunauer-Emmet-Teller jednačine iz linearnog dela adsorpcione izoterme [278]. Ukupna zapremina pora (V<sub>tot</sub>) je dobijena iz N<sub>2</sub> adsorpcije, izražene u tečnom stanju, primenom Gurevitsch-ovog pravila [279]. Zapremina mikropora (V<sub>mic</sub>) je procenjena prema Dubinin-Radushkevich



metodi [280]. Zapremina mezopora ( $V_{mes}$ ) je procenjena prema Barrett, Joyner i Halenda metodi iz desorpcionog dela izoterme [281].

PZC sorbenata je određena bač postupkom. U 50 ml 0.1 M rastvora NaCl sipano je 0.1 g sorbenta. Početna pH ( $pH_{int}$ ) je podešena u opsegu od 3 do 11 dodatkom odgovarajuće količine NaOH ili HCl rastvora. Suspenzije su postavljene na rotacionu mućkalicu i mešane 6 h na sobnoj temperaturi. Po završetku mućkanja, suspenzije su filtrirane i izmerena je pH ( $pH_{fin}$ ). Iz grafika zavisnosti  $pH_{int}$  od  $pH_{fin}$  PZC vrednost dobijamo povlačenjem tangente sa platoa pH vrednosti na ordinatu.

SEM- Skenirajuća elektronska mikroskopija urađena je na instrumentu JEOL JSM-6610LV, USA. Kao izvor elektrona korišćena je  $LaB_6$  katoda. Napon pri ubrzanju elektrona iznosio je 20 kV.

### **3.5 Eksperimenti sa aktiviranim i modifikovanim komercijalnim sorbentima BIRM, MGS i MTM**

Uticaj pH na sorpciju arsena ispitan je podešavanjem pH na 5.0, 5.5, 6.0, 6.5, 7.0 i 8.0, 40 ml rastvora As(III) ili As(V), koncentracije 200  $\mu\text{g/L}$ , dodatkom odgovarajuće količine NaOH ili HCl. Redukcioni potencijal svakog rastvora je izmeren, dodato je 0.3000 g sorbenta i kivete su zatvorene i postavljene na rotacionu mućkalicu. Kivete su mućkane 1 h. Nakon 1 h izmerene su pH i Eh rastvora.

Eksperimenti za adsorpcione izoterme su urađeni u polietilenskim kivetama od 50 ml sa 40 ml rastvora česemske vode kojoj je dodat As(III) ili As(V) u koncentracionom opsegu od 200 do 1200  $\mu\text{g/L}$ . Rastvoru je dodato 0.3000 g sorbenta i kivete su mućkane na rotacionoj mućkatici tokom 1 h.

Svi eksperimenti sorpcije su urađeni na sobnoj temperaturi ( $20 \pm 2^\circ \text{C}$ ). Nakon skidanja kiveta sa mućkalice, sorbenti su od rastvora odvojeni ceđenjem kroz filter koji je imao veličinu pora od 0.45  $\mu\text{m}$ . Koncentracija arsena u rastvorima je izmerena HG-AAS-om.

### 3.6 Eksperimenti sa $\text{MnO}_2$ sintetisanim mehano-hemijskom reakcijom

Efekat vremena kontakta na sorpciju arsena ispitan je mućkanjem 100 ml rastvora As(III) ili As(V) koncentracije 5000  $\mu\text{g/L}$  u dejonizovanoj vodi sa 0.0500 g sorbenta. Vreme mućkanja bilo je 1, 2, 4, 6, 8 i 12 h.

Efekat pH na sorpciju arsena je ispitan podešavanjem početne pH vrednosti 100 ml rastvora As(III) ili As(V) koncentracije 1500  $\mu\text{g/L}$  na vrednost 6.0, 7.0, 8.0 i 9.0 dodatkom odgovarajuće količine HCl i NaOH rastvora. Tako pripremljenim rastvorima je dodato 0.0500 g  $\text{MnO}_2$  sorbenta mlevenog 3 h i rastvori su mućkani na rotacionoj mućkalici 1 h. Izmerena je pH rastvora posle mućkanja.

Eksperimenti za adsorpcione izoterme su urađeni stavljanjem u polietilenske flaše 100 ml rastvora dejonizovane vode kojoj je dodat As(III) ili As(V) u koncentracionom opsegu od 200 do 1500  $\mu\text{g/L}$ . Dodato je 0.0500 g sorbenta i rastvori sa  $\text{MnO}_2$  su mućkani na rotacionoj mućkalici tokom 4 h dok su rastvori sa  $\text{MnO}_2$  mlevenim 1, 2 i 3 h mućkani 1 h.

Svi eksperimenti sorpcije su urađeni na sobnoj temperaturi ( $20 \pm 2^\circ \text{C}$ ). Nakon skidanja flaša sa mućkalice, sorbenti su od rastvora odvojeni ceđenjem kroz filter koji je imao veličinu pora od 0.45  $\mu\text{m}$ . Koncentracija arsena u rastvorima je izmerena ICP-OES-om.

### 3.7 Eksperimenti sa $\text{Fe}_2\text{O}_3$ i smešom $\text{Fe}_2\text{O}_3:\text{MnO}_2$ sintetisanim mehano-hemijskom reakcijom

Efekat vremena kontakta na sorpciju arsena ispitan je mućkanjem 100 ml rastvora As(III) ili As(V) koncentracije 1500  $\mu\text{g/L}$  u dejonizovanoj vodi sa 0.0500 g sorbenta. Vreme mućkanja bilo je 0.5, 1, 2, 4, 6, 8, 10 i 24 h.

Uticaj pH na sorpciju arsena ispitan je podešavanjem pH na 4.0, 4.5, 5.0, 5.5, 6.0, 6.5, 7.0, 7.5, 8.0, 8.5, 9.0, 9.5 i 10.0, 100 ml rastvora As(III) ili As(V), koncentracije 1500  $\mu\text{g/L}$ , dodatkom odgovarajuće količine NaOH ili HCl rastvora. Dodato je 0.0500 g sorbenta, polietilenske flaše od 100 ml zatvorene i postavljene na rotacionu mućkalicu. Rastvori sa sorbentom su mućkani 1 h. Izmerena je pH rastvora posle mućkanja.

Eksperimenti za adsorpcione izoterme su urađeni stavljanjem u polietilenske flaše 100 ml rastvora dejonizovane vode kojoj je dodat As(III) ili As(V) u koncentracionom opsegu od 200 do 2000 µg/L. Dodato je 0.0500 g sorbenta i flaše postavljene na rotacionu mućkalicu 1 h.

Za određivanje uticaja prisustva anjona (fosfata, hlorida i sulfata) na sorpciju arsena iz voda, dodate su različite koncentracije anjona (0.1, 1.0 i 10.0 mmol/L) u 100 ml rastvora As(III) ili As(V) koncentracije 1000 µg/L i mućkane su tokom 1 h sa 0.0500 g sorbenta.

Procedura sekvencijalne ekstrakcije po Tessier-u i saradnicima [282] je upotrebljena za ispitivanje mobilnosti arsena vezanog za smeše  $\text{Fe}_2\text{O}_3 : \text{MnO}_2 = 3 : 1$  mlevene 0.5, 3, 5 i 7 h. Zasićenje sorbenata je postignuto mešanjem 0.50 g/L sorbenta sa rastvorom arsena koncentracije 100 mg/L tokom 48 h. Rastvor je odvojen od taloga centrifugiranjem i procedura sekvencijalne ekstrakcije urađena je na sorbentima.

Svi eksperimenti sorpcije su urađeni na sobnoj temperaturi ( $20 \pm 2^\circ \text{C}$ ). Nakon skidanja flaša sa mućkalice, sorbenti su od rastvora odvojeni ceđenjem kroz filter koji je imao veličinu pora od 0.45 µm. Koncentracija arsena u rastvorima je izmerena ICP-OES-om.

### **3.8 Eksperimenti sa sorbentima sintetisanim mikrotalasno-hidrotermalnom metodom**

Kinetika sorpcije ispitana je mućkanjem 100 ml rastvora As(III) ili As(V) početne koncentracije 10 000 µg/L u 0.01 M NaCl-u. Početna pH rastvora je podešena na 7 dodatkom odgovarajuće količine NaOH rastvora. 0.0500 g sorbenta je dodato i rastvori sa sorbentom su mućkani 0.5, 1, 2, 4, 6, 12, 24 i 48 h.

Zavisnost sorpcije arsena od pH je ispitana podešavanjem početne pH vrednosti rastvora As(III) ili As(V) koncentracije 10 000 µg/L u 0.01 M NaCl, dodatkom odgovarajuće količine HCl ili NaOH rastvora na pH vrednost 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9, 10 i 11. Rastvorima je dodato 0.0500 g sorbenta i flaše su mućkane tokom 1 h na rotacionoj mućkatici.

Eksperimenti za adsorpcione izoterme su urađeni sa 100 ml rastvora As(III) ili As(V) u 0.01 M NaCl i pri pH vrednosti od 3 koja je podešena dodatkom odgovarajuće količine rastvora HCl. Početne koncentracije arsena bile su u opsegu od 1000 do 10 000 µg/L. Rastvorima je dodato 0.0500 g sorbenta i flaše su postavljene na rotacionu mućkalicu 1 h.

Za određivanje uticaja prisustva anjona (fosfata i sulfata) na sorpciju arsena iz voda, dve koncentracije fosfatnog ili sulfatnog anjona (1.0 i 5.0 mmol/L) je mućkano tokom 1 h sa 100 ml rastvora As(III) ili As(V) koncentracije 1000 µg/L u 0.01 M NaCl i 0.0500 g sorbenta. Početna pH vrednost rastvora arsena je podešena na 3 dodatkom odgovarajuće količine rastvora HCl.

Realan uzorak vode, česmenska voda grada Zrenjanina, uzorkovana je sa slavine Zavoda za Javno Zdravlje Zrenjanjin. Sorpcioni eksperimenti sa realnim uzorkom vode rađeni su u roku od 24 h od vremena uzorkovanja. Koncentracija 10Zr/TiO<sub>2</sub> od 1.0 g/L, i tri koncentracije 10Fe/TiO<sub>2</sub> sorbenta, 0.1, 0.5 i 1.0 g/L, su korišćene za tretman realne vode. Suspenzije sorbenta sa realnim uzorkom vode su mućkane 5, 10, 15, 20, 30, 45 i 60 minuta.

Svi eksperimenti sorpcije su urađeni na sobnoj temperaturi ( $20 \pm 2^\circ \text{C}$ ). Nakon skidanja flaša sa mućkalice, sorbenti su od rastvora odvojeni ceđenjem kroz filter koji je imao veličinu pora od 0.45 µm. Koncentracija arsena u rastvorima je izmerena ICP-OES-om.

## 4. Rezultati i diskusija

U okviru teze ispitani su komercijalno dostupni materijali kao sorbenti za uklanjanje arsena iz voda, BIRM, MGS i MTM, i uticaj modifikacije ovih sorbenata cirkonijumom ili titanom, na efikasnost sorpcije arsena. Takođe, za sorpciju arsena su ispitani sorbenti sintetisani od jeftinih ili lako-dostupnih materijala, mehano-hemijskom reakcijom i mikrotalasno-hidrotermalnom metodom. Za najperspektivnije sorbente je ispitana kinetika sorpcije, uticaj pH i prisustvo anjona na efikasnost sorpcije, kao i efikasnost ukalnjavanja arsena na realnom uzorku vode.

### 4.1 Komercijalno dostupni sorbenti i njihovi modifikati

Komercijalno dostupni sorbenti BIRM, MGS i MTM, koji se koriste kao filter mediji za uklanjanje gvožđa iz voda, su aktivirani i modifikovani titanom ( BIRM-Ti, MGS-Ti, MTM-Ti) i cirkonijumom (BIRM-Zr, MGS-Zr, MTM-Zr) i upoređena je sposobnost sorpcije arsena iz vodenih rastvora modifikovanih i nemodifikovanih sorbenata. U Tabeli 1 je dat sadržaj Ti i Zr u sorbentima posle modifikacije, određen merenjem koncentracije Ti i Zr ICP-OES-om u rastvorima dobijenim posle totalne degradacije modifikovanih sorbenata mikrotalasnom digestijom.

**Tabela 1.** Sadržaj Ti i Zr (% w/w) posle modifikacije aktiviranih sorbenata

Sorbent	Ti (%)	Zr (%)
<b>BIRM</b>	1.45	1.95
<b>MGS</b>	0.6	0.85
<b>MTM</b>	0.95	0.25

Efikasnost BIRM-a, MTM-a i MGS-a, kao i ovih materijala modifikovanih Ti ili Zr, ispitana je mućkanjem 40 ml česmenske vode kojoj je dodat As(III) ili As(V) tako da je koncentracija arsena iznosila 200 µg/L, sa 0.3000 g sorbenta. Posle 1 h mućkanja sorbenti su odvojeni od rastvora fitriranjem kroz 0.45 µm filtre i koncentracija arsena je izmerena HG-AAS-om. Utvrđeno je da BIRM i MGS sorbuju As(III) i As(V) u zanemarljivim količinama dok je MTM uklonio preko 65 % As(III) i 75 % As(V) (Tabela 2). Modifikacija MGS titanom i cirkonijumom nije značajnije uticala na sorpcionu sposobnost. Modifikacija MTM cirkonijumom je dala lošije rezultate od

nemodifikovanog sorbenta dok je modifikacija titanom uklonila 90 % As(III) i 95 % As(V). Modifikacija BIRM-a titanom i cirkonijumom poboljšala je sorpcione sposobnosti obe arsenove vrste. BIRM-Ti uklonio je 87 i 94 % As(III) i As(V), respektivno, dok je BIRM-Zr uklonio 88 % As(III) i 99 % As(V).

**Tabela 2.** Koncentracije arsena ( $\mu\text{g/L}$ ) u rastvoru posle tretmana sa različitim sorbentima sušenim na  $200^\circ\text{C}$ . Početna koncentracija As(III) i As(V):  $200\ \mu\text{g/L}$

Sorbent	As(III) ( $\mu\text{g/L}$ )	As(V) ( $\mu\text{g/L}$ )
<b>BIRM</b>	184	192
<b>BIRM-Ti, <math>200^\circ\text{C}</math></b>	26	12
<b>BIRM-Zr, <math>200^\circ\text{C}</math></b>	25	1
<b>MGS</b>	174	191
<b>MGS-Ti, <math>200^\circ\text{C}</math></b>	134	152
<b>MGS-Zr, <math>200^\circ\text{C}</math></b>	149	131
<b>MTM</b>	69	42
<b>MTM-Ti, <math>200^\circ\text{C}</math></b>	20	10
<b>MTM-Zr, <math>200^\circ\text{C}</math></b>	133	137

Materijali čije su sorpcione sposobnosti povećane modifikacijom, BIRM-Ti, BIRM-Zr i MTM-Ti, podvrgnuti su različitim temperaturama i ispitan je uticaj temperature na sorpcionu moć sorbenata. Iz rezultata prikazanih u Tabelama 3, 4 i 5 možemo zaključiti da sorpcija As(III) i As(V) opada sa povećanjem temperature sušenja preko  $200^\circ\text{C}$ . Ovo smanjenje sorpcije verovatno je uzrokovano dehidracijom sorbenata. Povećanjem temperature opada broj -OH grupa, koje verovatno predstavljaju aktivna vezivna mesta sorbenta odgovorna za sorpciju arsena. Najbolji rezultati pri uklanjanju arsena postignuti su sušenjem sorbenata na temperaturi od  $200^\circ\text{C}$ .

**Tabela 3.** Koncentracije arsena ( $\mu\text{g/L}$ ) u rastvoru posle tretmana sa BIRM-Ti sorbentom sušenim na različitim temperaturama. Početna koncentracija As(III) i As(V): 200  $\mu\text{g/L}$

$t/^\circ\text{C}$	As(III)	As(V)
150	3	4
200	4	2
250	15	10
300	16	13
400	38	27

**Tabela 4.** Koncentracije arsena ( $\mu\text{g/L}$ ) u rastvoru posle tretmana sa BIRM-Zr sorbentom sušenim na različitim temperaturama. Početna koncentracija As(III) i As(V): 200  $\mu\text{g/L}$

$t/^\circ\text{C}$	As(III)	As(V)
150	4	2
200	10	3
250	26	15
300	29	26
400	46	27

**Tabela 5.** Koncentracije arsena ( $\mu\text{g/L}$ ) u rastvoru posle tretmana sa MTM-Ti sorbentom sušenim na različitim temperaturama. Početna koncentracija As(III) i As(V): 200  $\mu\text{g/L}$

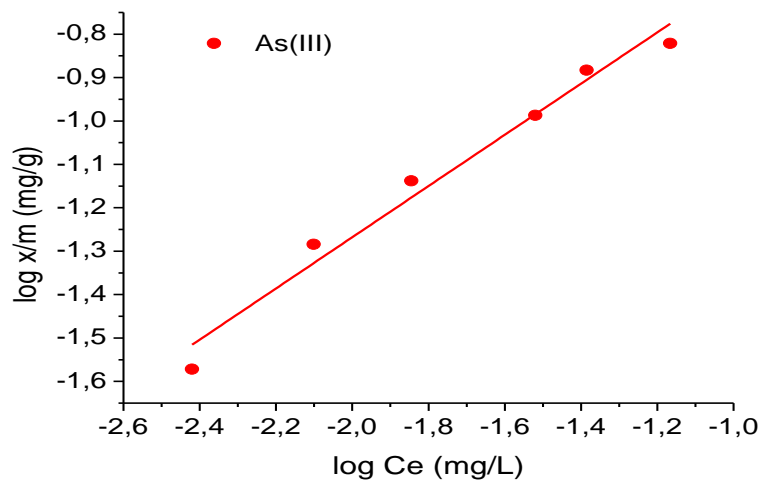
$t/^\circ\text{C}$	As(III)	As(V)
150	4	4
200	4	1
250	13	10
300	15	16
400	43	23

Od ispitanih sorbenata MTM-Ti sušen na 200° C (MTM-Ti 200° C) se pokazao kao najperspektivniji za uklanjanje As(III) i As(V). Serija bač eksperimenata sa ovim sorbentom je urađena radi dobijanja adsorpcionih izoterma. Rezultati su ubačeni u Freundlich-ov i Langmuir-ov model izoterma.

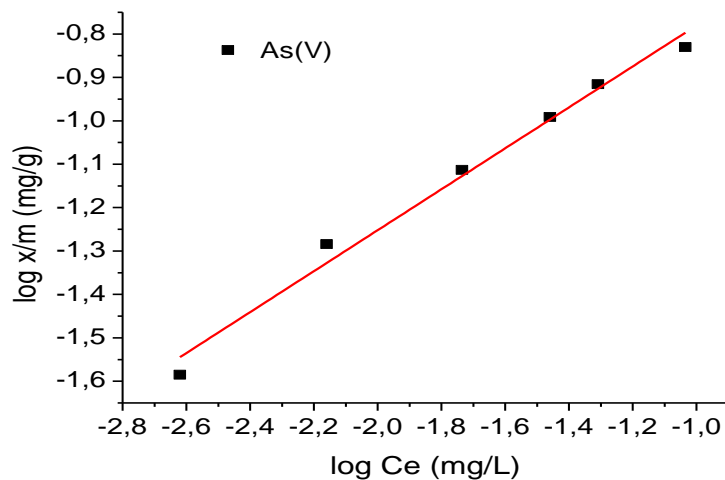
Korišćen je sledeći oblik Freundlich-ove jednačine:

$$\log x/m = \log K_f + (1/n) \log C_e$$

gde  $x$  (mg) predstavlja masu sorbovanog arsena,  $m$  (g) je masa sorbenta,  $C_e$  (mg/L) je ravnotežna koncentracija arsena u rastvoru posle sorpcije,  $K_f$  (mg/g) i  $n$  su Freundlich-ove konstante. Iz grafika  $\log x/m$  u funkciji  $\log C_e$  za As(III) i As(V) (Grafici 1 i 2) izračunate su Freundlich-ove konstante,  $K_f$  i  $n$ , i zajedno sa regresionim koeficijentima date u Tabeli 6.



**Grafik 1.** Freundlich-ova izoterma sorpcije As(III) na MTM-Ti 200° C



**Grafik 2.** Freundlich-ova izoterma sorpcije As(V) na MTM-Ti 200° C



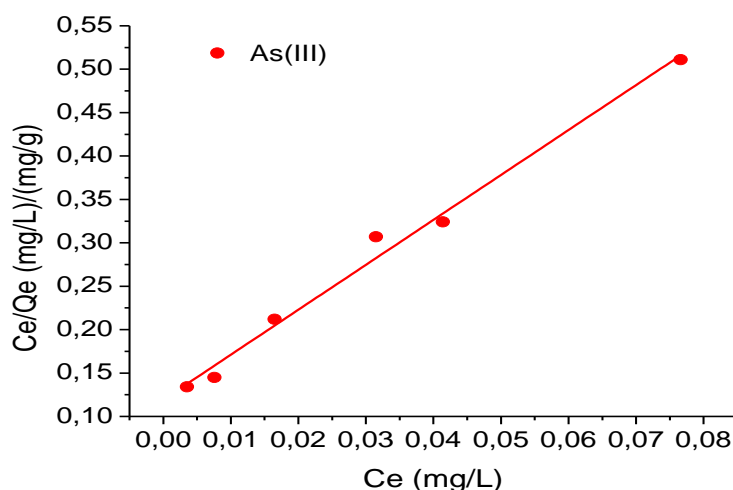
**Tabella 6.** Freundlich-ovi i Langmuir-ovi parametri izoterme za sorpciju As(III) i As(V) na MTM-Ti 200° C

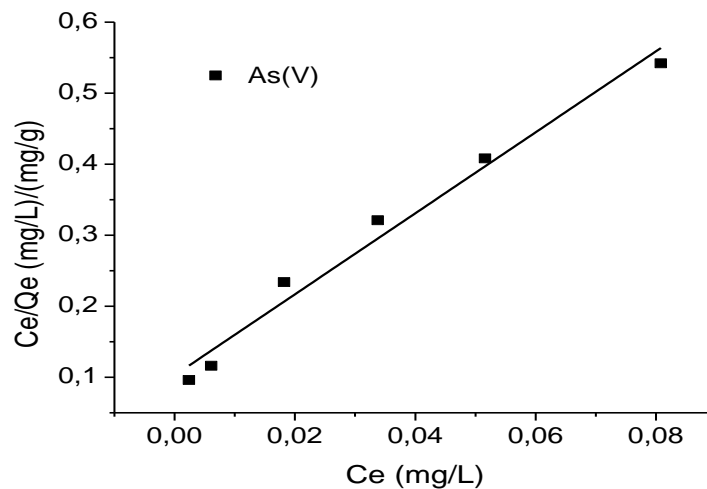
	Freundlich			Langmuir	
	$K_f$ (mg/g)	$n$	$R^2$	$Q_0$ (mg/g)	$R^2$
As(III)	0.71	1.27	0.9718	0.19	0.9902
As(V)	0.51	2.11	0.9841	0.17	0.9757

Langmuir-ova jednačina korišćena pri tumačenju sorpcionih eksperimenata ima sledeći oblik:

$$\frac{C_e}{Q_e} = \frac{1}{bQ_0} + \frac{C_e}{Q_0}$$

gde  $C_e$  (mg/L) predstavlja ravnotežnu koncentraciju arsena u rastvoru posle sorpcije,  $Q_0$  (mg/g) je maksimalni kapacitet sorpcije koji odgovara monosloju koji prekriva površinu sorbenta,  $b$  (L/mg) je Langmuirova konstanta i  $Q_e$  (mg/g) odgovara masi arsena sorbovanog po gramu sorbenta. Na Graficima 3 i 4 predstavljeni su grafici zavisnosti  $C_e/Q_e$  od  $C_e$  As(III) i As(V) sorpcije iz kojih su izračunati maksimalni kapaciteti sorpcije monosloja i regresioni koeficijenti.

**Grafik 3.** Langmuir-ova izoterma sorpcije As(III) na MTM-Ti 200° C



**Grafik 4.** Langmuir-ova izoterma sorpcije As(V) na MTM-Ti 200° C

Iz Tabele 6 se vidi da oba modela izoterma dobro opisuju sorpciju As(III) i As(V) sa regresionim koeficijentima  $R^2 > 0.95$ , s tim da se sorpcija As(III) bolje uklapa u Langmuir-ov model dok se sorpcija As(V) bolje opisuje Freundlich-ovim modelom.

Ispitivanjem uticaja MTM-Ti 200° C sorbenta na pH i Eh rastvora, merenjem ovih vrednosti pre i posle mućkanja u trajanju od 1 h, utvrđeno je da sorbent ne menja u značajnoj meri ova dva parametra rastvora.

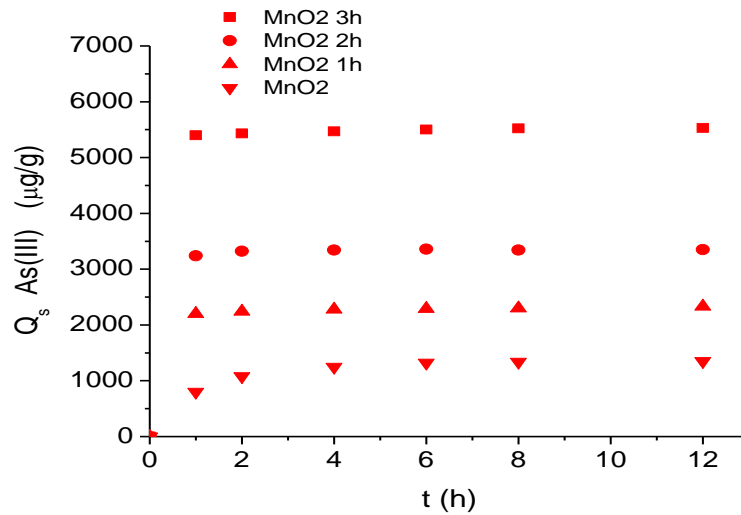
U pH opsegu od 5 do 8, tretman voda sa početnom koncentracijom As(III) ili As(V) od 200  $\mu\text{g/L}$ , mućkanje sa 0.3000 g MTM-Ti 200° C sorbentom u trajanju od 1 h, smanjilo je koncentraciju arsena na manje od 10  $\mu\text{g/L}$ . Odsustvo negativnog efekta pH na sorpciju arsena pri datim eksperimentalnim uslovima može biti prednost ovog sorbenta u tretmanu realnih uzoraka voda sa povećanom koncentracijom arsena.

#### 4.2 Sorbenti sintetisani mehano-hemijskom reakcijom

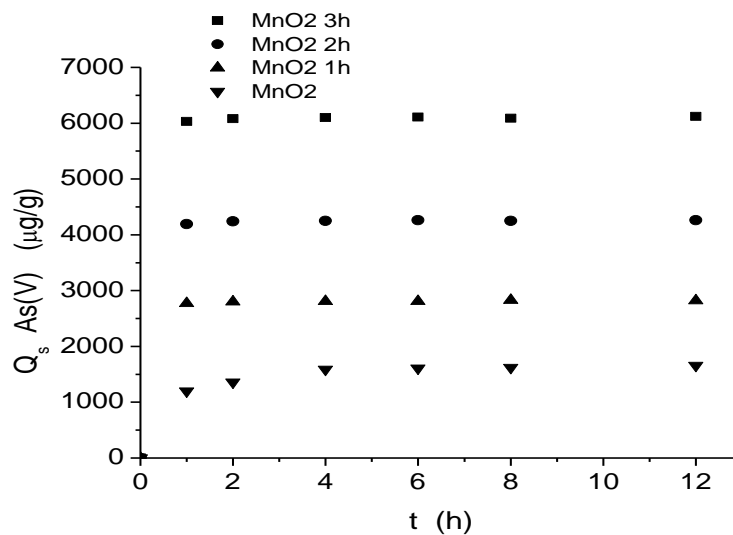
Za sorbente  $\text{MnO}_2$  mlevene 1, 2 i 3 h kao i za polazni  $\text{MnO}_2$  ispitana je zavisnost sorpcije As(III) i As(V) od kontaktnog vremena i rezultati su prikazani na Grafcima 5 i 6. Količina sorbovanog arsena za oksid,  $Q_s$  ( $\mu\text{g/g}$ ), izračunata je po jednačini:

$$Q_s = (C_0 - C_e) \times V \div m$$

gde je  $C_0$  ( $\mu\text{g/L}$ ) početna koncentracija arsena,  $C_e$  ( $\mu\text{g/L}$ ) je ravnotežna koncentracija arsena u rastvoru posle sorpcije,  $V$  (L) je zapremina rastvora i  $m$  (g) masa sorbenta.



**Grafik 5.** Efekat vremena kontakta na sorpciju As(III) na MnO<sub>2</sub> i MnO<sub>2</sub> mlevenih 1, 2 i 3 h. Početna koncentracija arsena: 5000  $\mu\text{g/L}$ , koncentracija sorbenta: 0.5 g/L

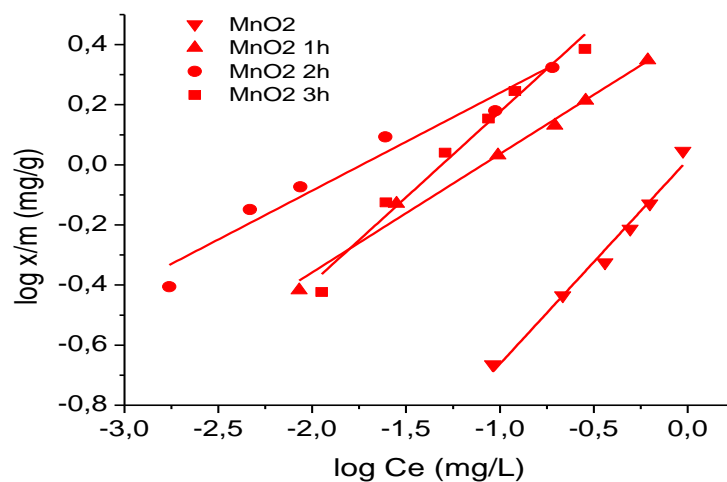


**Grafik 6.** Efekat vremena kontakta na sorpciju As(V) na MnO<sub>2</sub> i MnO<sub>2</sub> mlevenih 1, 2 i 3 h. Početna koncentracija arsena: 5000  $\mu\text{g/L}$ , koncentracija sorbenta: 0.5 g/L

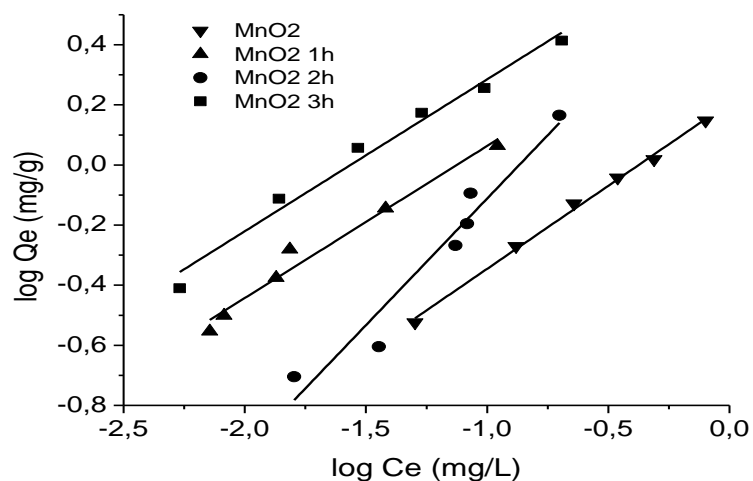
Brza sorpcija As(III) primetna je u toku prvog sata mućkanja. Za mlevene sorbente ravnoteža je postignuta posle 1 h mućkanja. Za polazni MnO<sub>2</sub> > 80 % od

ukupno sorbovanog arsena sorbovano je u prvom satu, dok je ravnoteža postignuta posle 4 h mućkanja. Slični rezultati dobijeni su i za sorpciju As(V). Na osnovu utvrđenog vremena kontakta za postizanje ravnoteže, pri daljim eksperimentima, vreme mućkanja sa mlevenim MnO<sub>2</sub> sorbentima iznosilo je 1 h, dok su eksperimenti sa polaznim MnO<sub>2</sub> rađeni sa vremenom kontakta od 4 h.

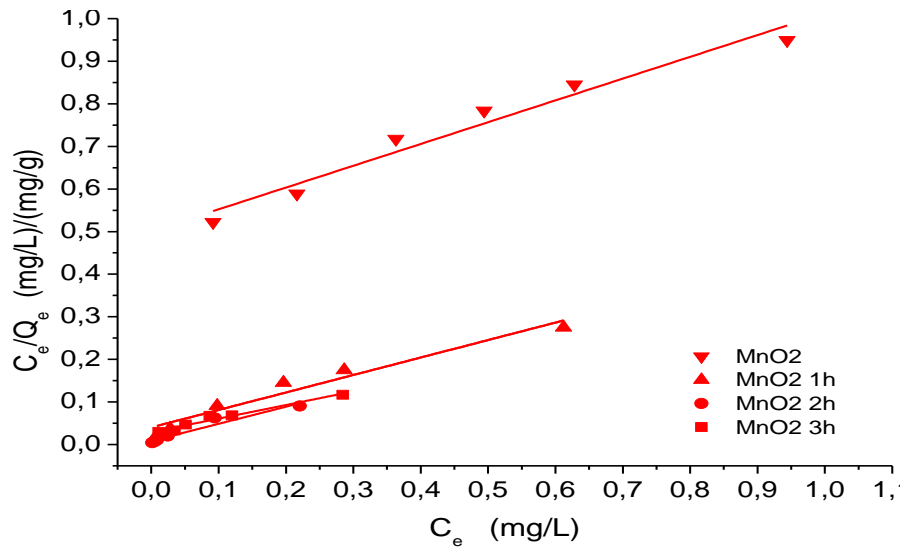
Freundlich-ova i Langmuir-ova jednačina su korišćene pri opisu sorpcionih izotermi.



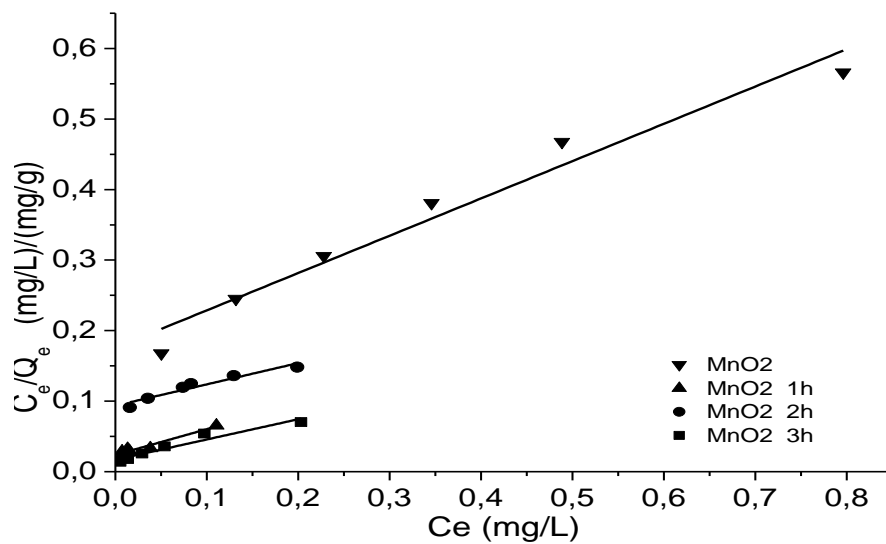
**Grafik 7.** Freundlich-ova izoterma sorpcije As(III) na MnO<sub>2</sub> i MnO<sub>2</sub> mlevenih 1, 2 i 3 h



**Grafik 8.** Freundlich-ova izoterma sorpcije As(V) na MnO<sub>2</sub> i MnO<sub>2</sub> mlevenih 1, 2 i 3 h



**Grafik 9.** Langmuir-ova izoterma sorpcije As(III) na MnO<sub>2</sub> i MnO<sub>2</sub> mlevenih 1, 2 i 3 h

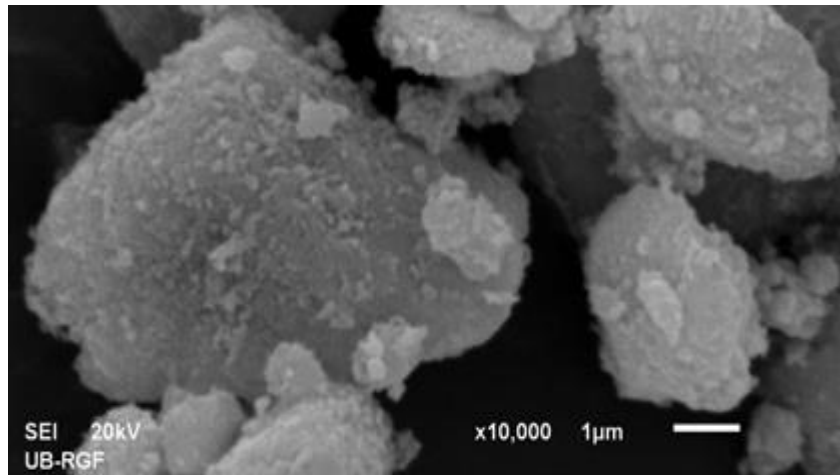


**Grafik 10.** Langmuir-ova izoterma sorpcije As(V) na MnO<sub>2</sub> i MnO<sub>2</sub> mlevenih 1, 2 i 3 h

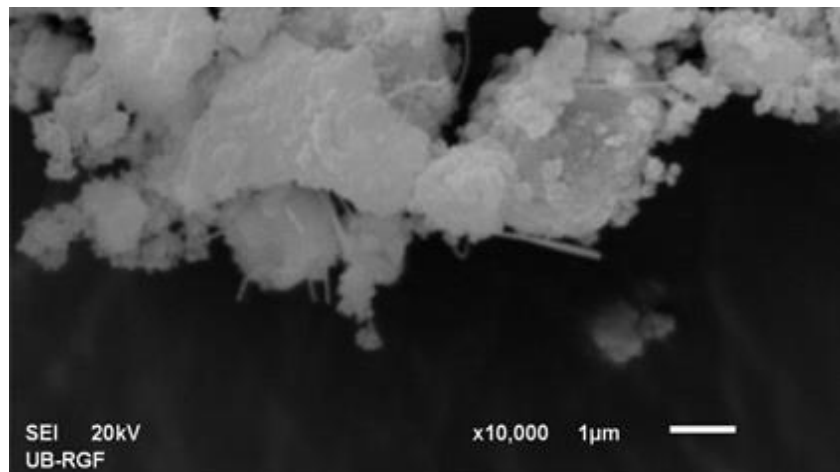
**Tabela 7.** Freundlich-ovi i Langmuir-ovi parametri izoterma za sorpciju As(III) i As(V) na MnO<sub>2</sub> i MnO<sub>2</sub> sorbentima mlevenih 1, 2 i 3 h

vreme mlevenja (h)	Freundlich-ovi parametri				Langmuir-ovi parametri			
	As(III)		As(V)		As(III)		As(V)	
	R <sup>2</sup>	K <sub>f</sub> (mg/g)	R <sup>2</sup>	K <sub>f</sub> (mg/g)	R <sup>2</sup>	Q <sup>o</sup> (mg/g)	R <sup>2</sup>	Q <sup>o</sup> (mg/g)
<b>0</b>	0.9791	1.01	0.9957	1.61	0.9536	1.86	0.9555	1.89
<b>1</b>	0.9859	2.69	0.9686	3.71	0.9457	2.44	0.9533	2.74
<b>2</b>	0.9494	3.66	0.9331	5.38	0.9322	2.50	0.9138	3,32
<b>3</b>	0.9719	5.56	0.9770	6.17	0.9576	3.13	0.9225	3.50

Vrednosti regresionih koeficijenata, blizu jediničnoj vrednosti, govore o sposobnosti oba modela, Freundlich-ovog i Langmuir-ovog, da dovoljno dobro opišu sorpciju As(III) i As(V) na svim MnO<sub>2</sub> sorbentima. Međutim, Freundlich-ov model daje nešto bolje slaganje od Langmuir-ovog modela sugerišući višeslojnu sorpciju. Niže vrednosti regresionih koeficijenata za sorpciju As(III) predstavljenu Langmuir-ovim modelom je verovatno i posledica pretpostavke na kojoj počiva model da su brzina sorpcionog i desorpcionog koraka identični. Moguća oksidacija rastvorenih vrsta As(III) usled reakcije sa površinom sorbenta nije uzeta u obzir. Iz Tabele 7 se takođe vidi da mehano-hemijskim tretmanom MnO<sub>2</sub> dolazi do povećanja sorpcionog kapaciteta arsena. Prolongiranjem vremena mlevenja postepeno raste sorpciona sposobnost sorbenta prema obe arsenove vrste. Poređenjem maksimalnih kapaciteta sorpcije monosloja MnO<sub>2</sub> i MnO<sub>2</sub> mlevenog 3 h, dobijenih iz Langmuir-ovog modela, vidimo da se kapacitet sorpcije As(III) i As(V) povećao za 59 odnosno 54 %, respektivno.



**Slika 8.** SEM snimak MnO<sub>2</sub>

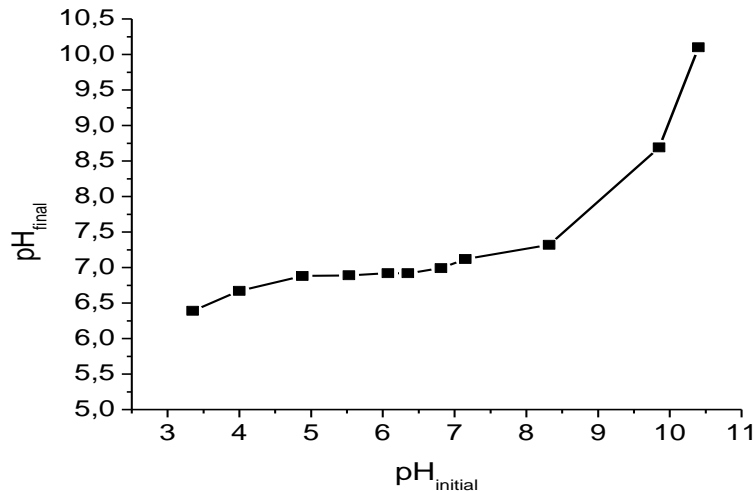


**Slika 9.** SEM snimak MnO<sub>2</sub> mlevenog 3 h

Sa SEM prikaza MnO<sub>2</sub> i MnO<sub>2</sub> sorbenta mlevenog 3 h (Slike 8 i 9) uočljiva je promena morfologije kao i smanjenje prosečne veličine čestica MnO<sub>2</sub> mlevenog 3 h, u odnosu na polazni MnO<sub>2</sub>. Ovo može biti objašnjenje većeg kapaciteta sorpcije mlevenog materijala.

pH-vrednost rastvora predstavlja važan parametar u sorpcionim procesima zbog zavisnosti naelektrisanja površine sorbenta kao i oblika u kome se nalaze rastvorene arsenove vrste od kiselosti rastvora. PZC sorbenta zavisi od brojnih faktora kao prirode kristala, sadržaja nečistoća, temperature pri kojoj se izvodi određivanje, stepena H<sup>+</sup> i OH<sup>-</sup> sorpcije. Zbog toga, ova vrednost varira od sorbenta do sorbenta [283]. Bač eksperiment je urađen sa 2.0 g/l sorbenta u 0.1 M NaNO<sub>3</sub> rastvoru kao inertnom

elektrolitu. Grafik pH vrednosti rastvora posle uspostavljanja ravnoteže ( $pH_{\text{final}}$ ) u odnosu na početnu pH vrednost ( $pH_{\text{initial}}$ ) daje nam PZC sorbenta  $\sim 6.9$  (grafik 11).

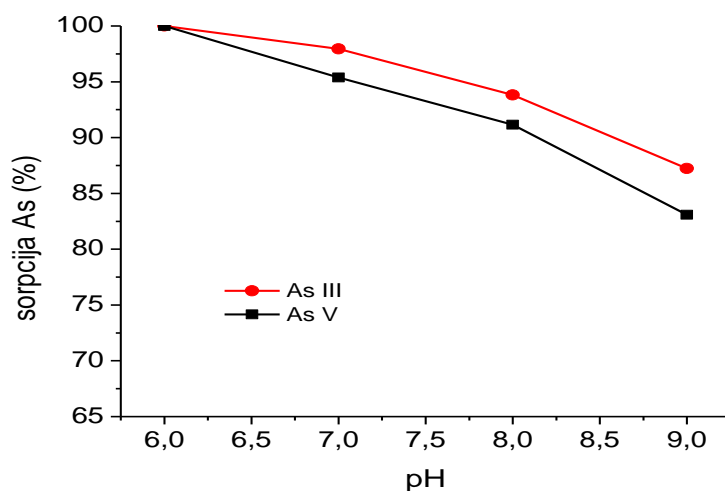


**Grafik 11.** Grafik  $pH_{\text{final}}$  u funkciji  $pH_{\text{initial}}$  za određivanje PZC  $MnO_2$  mlevenog 3 h.

Doza sorbenta: 2.0 g/L u 0.1 M  $NaNO_3$

Kako se opseg pH većine prirodnih voda kreće od 6.5 do 8.5, pri određivanju uticaja pH na sorpciju arsena  $MnO_2$  sorbentom mlevenim 3 h ispitan je pH opseg od 6 do 9 i rezultati su prikazani na Grafiku 12. Smanjenje količine sorbovanog As(V) je primetno sa povećanjem pH. Na pH 9 došlo je smanjenja As(V) sorpcije za 17 % u odnosu na pH 6. Ovo smanjenje se može objasniti povećanim odbijanjem između dominantno negativno naelektrisane površine sorbenta na pH većoj od PZC sorbenta i negativnih arsenatnih vrsta prisutnih na pH 9,  $H_2AsO_4^-$  i  $HAsO_4^{2-}$ . Isti trend se uočava i pri sorpciji As(III). Sličnost u ponašanju arsenata i arsenita sa promenom pH indirektno sugeriše da se As(III) oksiduje u As(V) i potom sorbuje.





**Grafik 12.** Efekat pH na sorpciju As(III) i As(V) na  $\text{MnO}_2$  mlevenog 3 h. Početna koncentracija arsena:  $1500 \mu\text{g/L}$ , doza sorbenta:  $0.5 \text{ g/L}$

Treba imati na umu da za isti materijal različite istraživačke grupe mogu dobiti drugačije vrednosti za sorpcioni kapacitet materijala usled različitih eksperimentalnih uslova kao početne pH vrednosti rastvora, temperature na kojoj je rađen eksperiment, doze sorbenta, početne koncentracije arsena, čime se znatno otežava poređenje efikasnosti materijala. U cilju poređenja kapaciteta sorpcije  $\text{MnO}_2$  mlevenog 3 h sa komercijalno dostupnim  $\text{TiO}_2$  (Degussa P25) pod identičnim eksperimentalnim uslovima su ispitana ova dva sorbenta. Na osnovu pregleda radova,  $\text{TiO}_2$  se često koristi kao materijal za tretman arsena, pogotovo As(III), usled mogućnosti materijala da oksiduje As(III) do As(V) [284-286]. Freundlich-ove konstante izoterma,  $K_f$ , izračunate iz grafika sorpcije As(III) i As(V) na  $\text{TiO}_2$  iznose  $1.71$  i  $2.70 \text{ mg/g}$ , respektivno. Kapacitet sorpcije As(III) na  $\text{MnO}_2$  mlevenog 3 h, pod identičnim eksperimentalnim uslovima, bolji je više od 3 puta, dok je za As(V) više od 2 puta veći, u odnosu na  $\text{TiO}_2$ .

Pored  $\text{MnO}_2$  ispitani su i  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  sorbenti mleveni u planetarnom mlinu 1, 2, 3, 4 i 5 h, kao i smeše  $\text{Fe}_2\text{O}_3 : \text{MnO}_2$  u masenom odnosu 3 : 1, takođe mlevene u planetarnom mlinu 0.5, 1, 1.5, 2, 3, 5 i 7 h za uklanjanje arsena iz vodenih rastvora.

Eksperimenti sa sorbentima,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  i smešom  $\text{Fe}_2\text{O}_3 : \text{MnO}_2$  mlevenim u planetarnom mlinu određen vremenski period, su urađeni i dobijeni eksperimentalni podaci ubačeni su u Freundlich-ov i Langmuir-ov model izoterma. Regresioni

koeficijenti kao i konstante dobijene iz ova dva modela izoterme prikazani su u Tabelama 8, 9, 10 i 11.

**Tabela 8.** Freundlich-ovi parametri izoterme za sorpciju As(III) i As(V) na Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> sorbentima

Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> vreme mlevenja (h)	As(III)		As(V)	
	R <sup>2</sup>	K <sub>f</sub> (mg/g)	R <sup>2</sup>	K <sub>f</sub> (mg/g)
0	0.9894	0.51	0.9556	0.93
1	0.9868	1.51	0.9876	2.04
2	0.9869	2.12	0.9833	2.38
3	0.9987	3.24	0.9787	3.54
4	0.9897	3.52	0.9763	3.87
5	0.9901	3.70	0.9747	4.02

**Tabela 9.** Langmuir-ovi parametri izoterme za sorpciju As(III) i As(V) na Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> sorbentima

Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> vreme mlevenja (h)	As(III)		As(V)	
	R <sup>2</sup>	Q <sub>0</sub> (mg/g)	R <sup>2</sup>	Q <sub>0</sub> (mg/g)
0	0.8758	0.91	0.9143	0.93
1	0.9836	1.54	0.9953	2.04
2	0.9860	1.58	0.9766	2.23
3	0.9840	1.92	0.9832	2.43
4	0.9799	2.22	0.9856	2.64
5	0.9795	2.41	0.9943	2.87

**Tabela 10.** Freundlich-ovi parametri izoterme za sorpciju As(III) i As(V) na Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>:MnO<sub>2</sub>=3:1 sorbentima

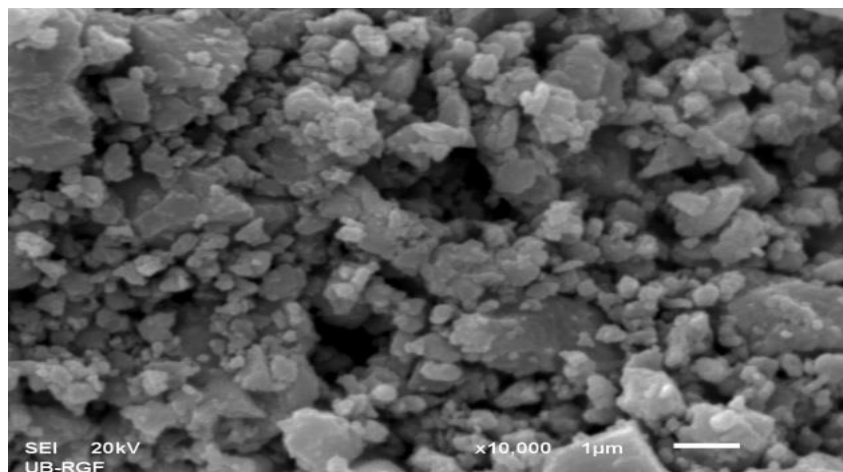
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> :MnO <sub>2</sub> =3:1 vreme mlevenja (h)	As(III)		As(V)	
	R <sup>2</sup>	K <sub>f</sub> (mg/g)	R <sup>2</sup>	K <sub>f</sub> (mg/g)
0 (smeša)	0.9794	0.74	0.9963	0.93
0.5	0.9884	3.68	0.9940	4.73
1	0.9768	3.25	0.9900	3.47
1.5	0.9981	2.83	0.9898	3.00
2	0.9930	2.80	0.9866	2.70
3	0.9831	1.35	0.9874	2.00
5	0.9953	2.87	0.9827	3.71
7	0.9931	2.37	0.9711	4.19

**Tabela 11.** Langmuir-ovi parametri izoterme za sorpciju As(III) i As(V) na  $\text{Fe}_2\text{O}_3:\text{MnO}_2=3:1$  sorbentima

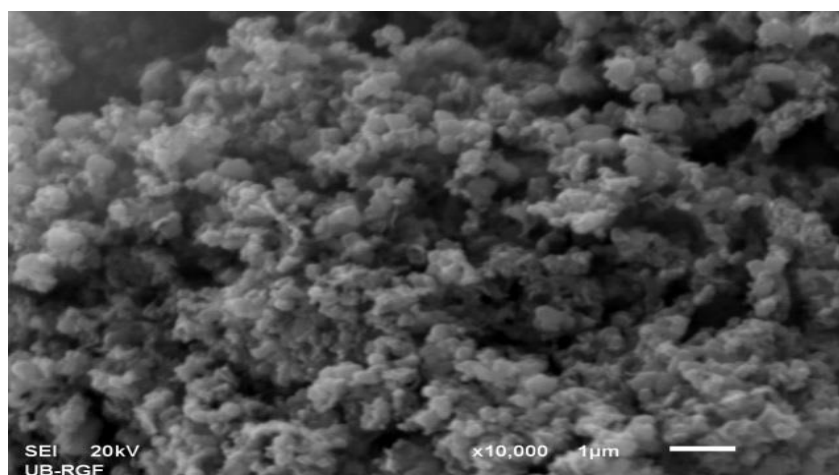
$\text{Fe}_2\text{O}_3:\text{MnO}_2=3:1$ vreme mlevenja (h)	As(III)		As(V)	
	$R^2$	$Q_0$ (mg/g)	$R^2$	$Q_0$ (mg/g)
<b>0 (smeša)</b>	0.9466	0.84	0.9510	1.05
<b>0.5</b>	0.9638	2.89	0.9131	3.84
<b>1</b>	0.9068	2.74	0.9294	2.88
<b>1.5</b>	0.9762	2.69	0.9484	2.69
<b>2</b>	0.9752	2.81	0.9204	2.65
<b>3</b>	0.9387	0.97	0.9595	1.12
<b>5</b>	0.9568	2.87	0.9177	3.18
<b>7</b>	0.9441	2.52	0.9092	3.08

Visoki regresioni koeficijenti, dobijeni ubacivanjem eksperimentalnih rezultata iz sorpcionih eksperimenata u Freundlich-ov i Langmuir-ov model izoterme, ukazuju da oba modela, mogu verno opisati sorpciju As(III) i As(V) na  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  sorbentima. Kapacitet sorpcije monosloja, izračunat iz Langmuir-ovog modela,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  posle 1 h mlevenja veći je za 41 % od kapaciteta polaznog, nemlevenog  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ , dok za As(V) povećanje iznosi 54 %. Produženjem vremena mlevenja u planetarnom mlinu postepeno se povećava kapacitet sorpcije postizući 2.41 mg/g za As(III) i 2.87 mg/g za As(V) na  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  mlevenog 5 h.

Površina sorbenata, polaznog  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  i  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  mlevenog 3 h, dobijena SEM, prikazane su na Slikama 10 i 11. Uočljivo je smanjenje prosečne veličine čestica kao i promena morfologije površine sorbenta uzrokovane mlevenjem.



**Slika 10.** SEM snimak Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

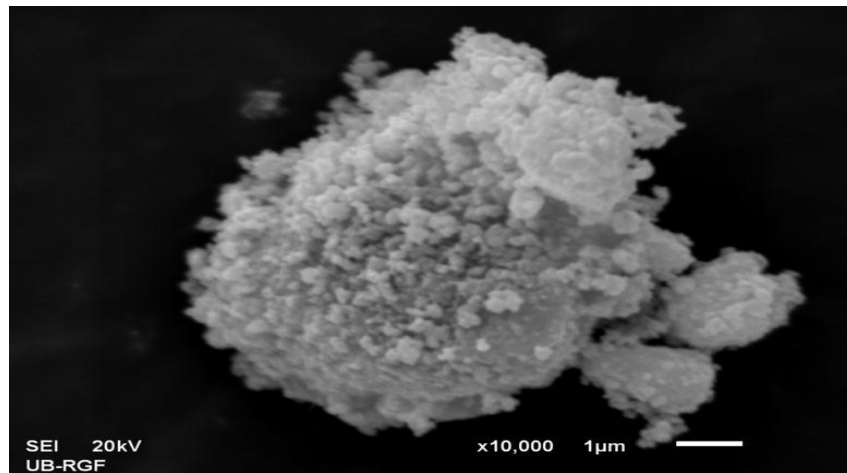


**Slika 11.** SEM snimak Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> mlevenog 3 h

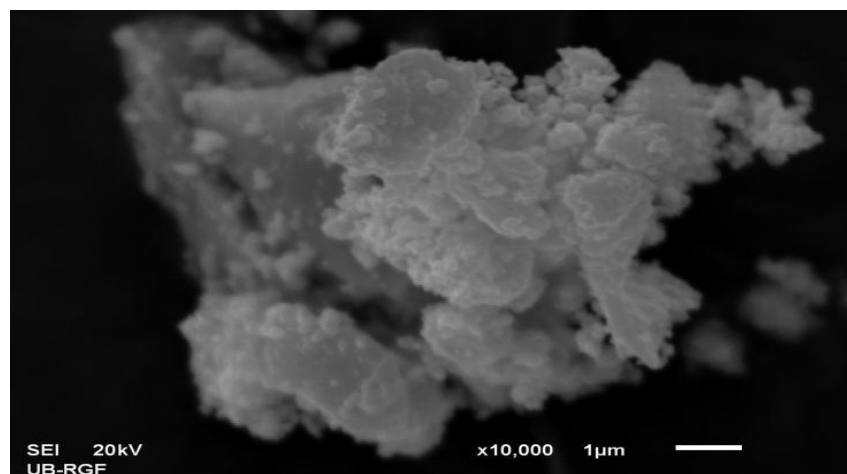
Poređenjem sorpcione sposobnosti Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> i MnO<sub>2</sub>, dobijenih istim postupkom, bolji rezultati su dobijeni primenom mangan(IV)-oksida.

Za sorbente Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> : MnO<sub>2</sub> = 3 : 1, Freundlich-ov model je dao neznatno bolje slaganje za As(III) i As(V) od Langmuir-ovog modela (Tabele 11 i 12). Kapacitet sorpcije monosloja početne smeše, za arsen povećao se posle pola sata mlevenja u planetarnom mlinu za 71 % pri sorpciji As(III) i 73 % za As(V) u odnosu na polaznu smešu. Povećanjem vremena mlevenja smeše do 3 h opada postepeno kapacitet sorpcije obe arsenove vrste, da bi mlevenjem na 5 h se opet povećao postižući vrednosti manje od sorpcionih kapaciteta za As(III) i As(V) smeše mlevene 0.5 h. Dalje mlevenje u trajanju od 7 h dovodi do smanjenja sposobnosti sorpcije arsena. Sa SEM slika smeša

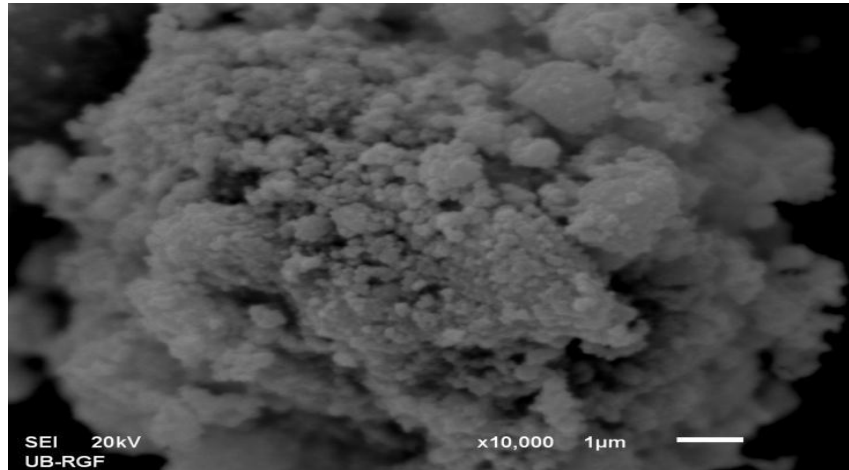
mlevenih 1, 3 i 5 h (Slike 12, 13 i 14) vidi se promena u veličini čestica, koje je u slaganju sa rezultatima dobijenim iz sorpcionih izoterma. XRD slike ovih materijala (Slike 15, 16 i 17) pokazuju da smeša mlevena 1 h ima dominantnu monofaznu strukturu hematitnog tipa. Difraktogram uzorka mlevenog 3 h ukazuje na promenu strukture u odnosu na uzorak mleven 1 h, verovatno rezultat faznih promena u uzorku. Smeša mlevena 5 h pokazuje ponovo dominantnu strukturu hematitnog tipa.



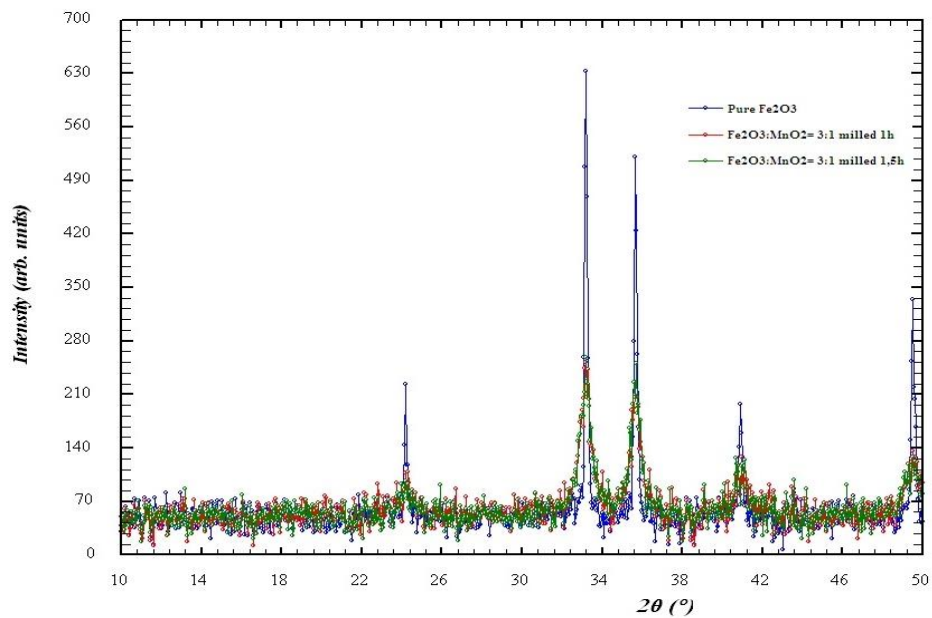
**Slika 12.** SEM snimak  $\text{Fe}_2\text{O}_3:\text{MnO}_2=3:1$  sorbenta mlevenog 1 h



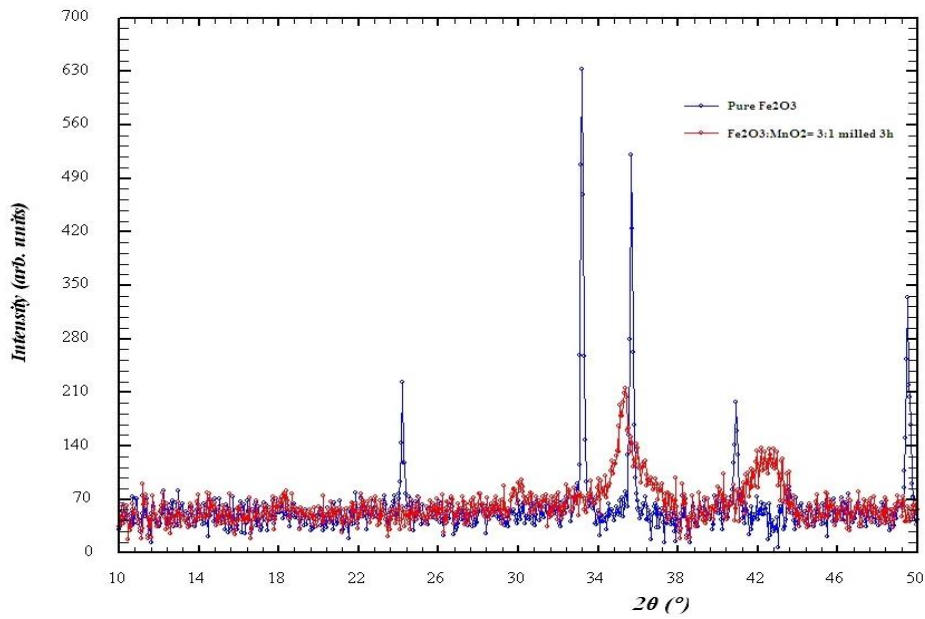
**Slika 13.** SEM snimak  $\text{Fe}_2\text{O}_3:\text{MnO}_2=3:1$  sorbenta mlevenog 3 h



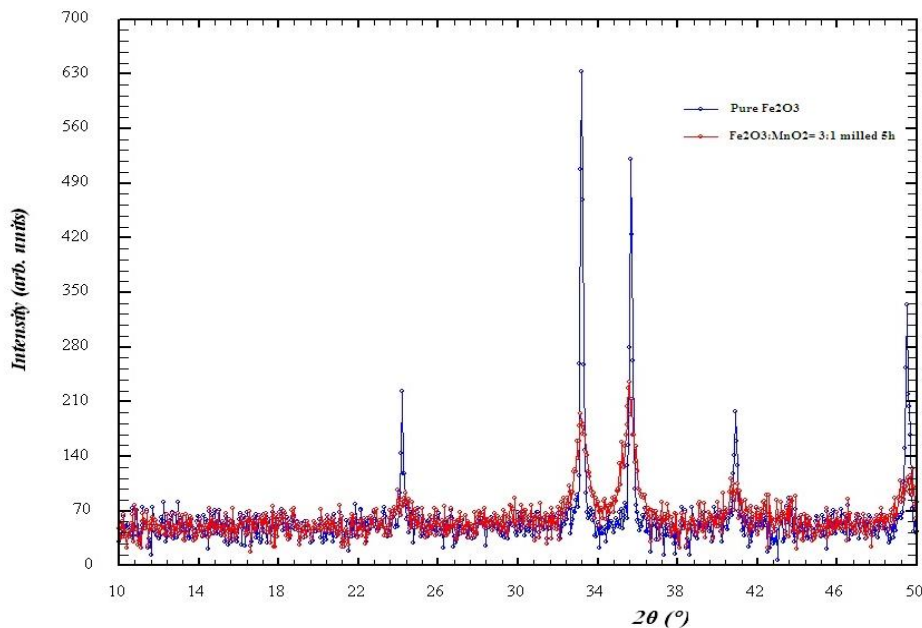
Slika 14. SEM snimak Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>:MnO<sub>2</sub>=3:1 sorbenta mlevenog 5 h



Slika 15. XRD slika polaznog Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> i Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>:MnO<sub>2</sub>=3:1 sorbenata mlevenih 1 i 1.5 h



Slika 16. XRD slika polaznog  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  i  $\text{Fe}_2\text{O}_3:\text{MnO}_2=3:1$  sorbenta mlevenog 3 h

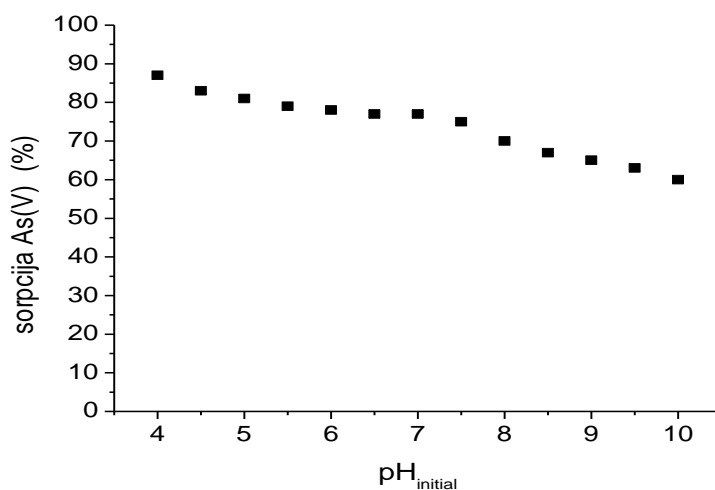


Slika 17. XRD slika polaznog  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  i  $\text{Fe}_2\text{O}_3:\text{MnO}_2=3:1$  sorbenta mlevenog 5 h

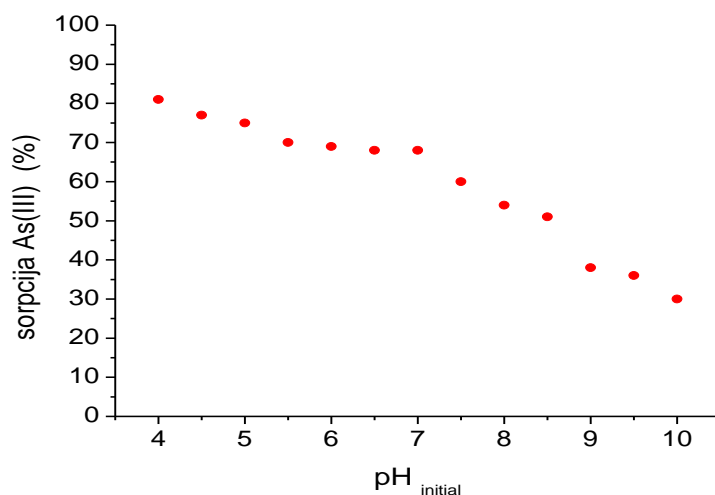
Najbolje rezultate sorpcije As(III) i As(V) postigao je  $\text{Fe}_2\text{O}_3 : \text{MnO}_2 = 3 : 1$  mleven 0.5 h. Na ovom sorbentu je dalje ispitan efekat početne pH rastvora na sorpciju arsena kao i prisustva i moguće kompeticije anjona, često prisutnih u prirodnim vodama, za aktivna vezivna mesta na sorbentu. Eksperimenti zavisnosti sorpcije od

vremena mućkanja su urađeni i rezultati ubačeni u Lagergren-ovu jednačinu za pseudo-prvi red reakcije [287] i izraz za pseudo-drugi red reakcije [288].

Efekat početne pH rastvora ( $\text{pH}_{\text{initial}}$ ) na As(V) i As(III) sorpciju  $\text{Fe}_2\text{O}_3 : \text{MnO}_2 = 3 : 1$  sorbentom mlevenim 0.5 h prikazan je na Graficima 13 i 14, respektivno.



**Grafik 13.** Zavisnost sorpcije As(V) na  $\text{Fe}_2\text{O}_3:\text{MnO}_2=3:1$  mlevenog 0.5 h od početne pH rastvora. Početna koncentracija arsena:  $1500 \mu\text{g/L}$ , koncentracija sorbenta:  $0.5 \text{ g/L}$



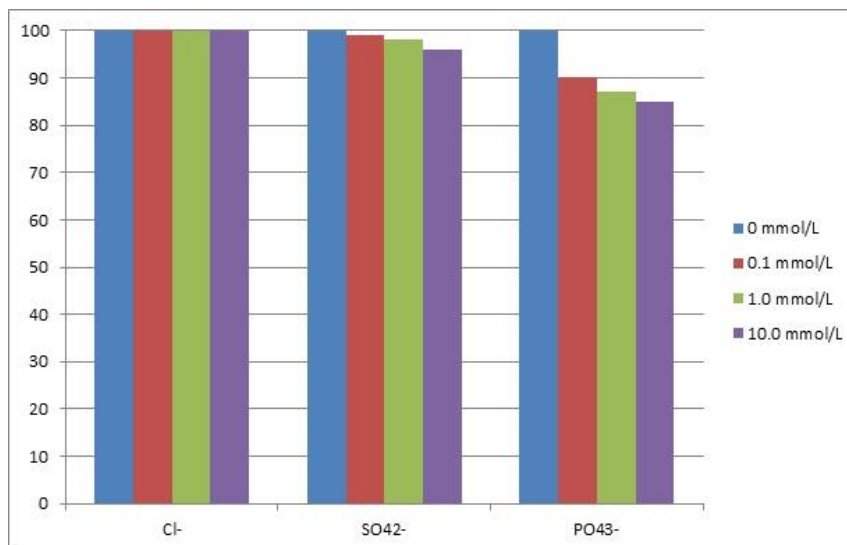
**Grafik 14.** Zavisnost sorpcije As(III) na  $\text{Fe}_2\text{O}_3:\text{MnO}_2=3:1$  mlevenog 0.5 h od početne pH rastvora. Početna koncentracija arsena:  $1500 \mu\text{g/L}$ , koncentracija sorbenta:  $0.5 \text{ g/L}$



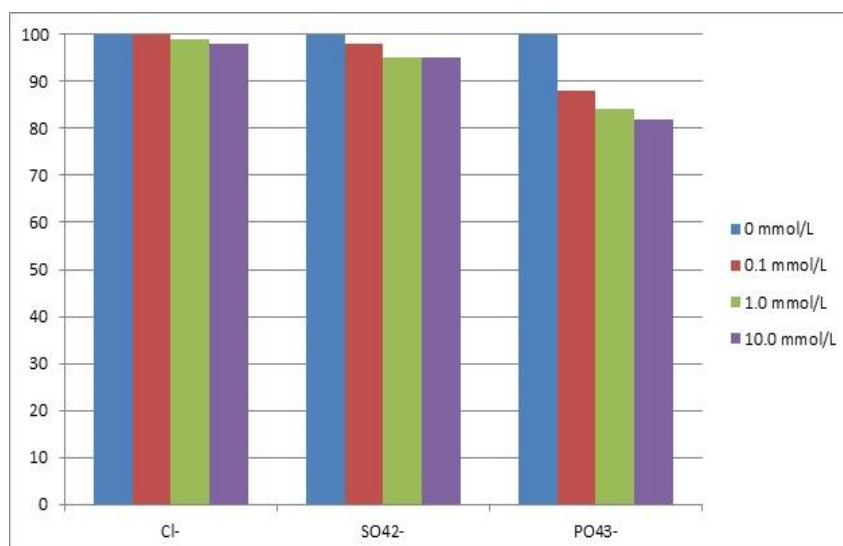
PZC sorbenta  $\text{Fe}_2\text{O}_3 : \text{MnO}_2 = 3 : 1$  mlevenog 0.5 h iznosila je  $\sim 5.6$ . Sa povećanjem pH površinsko naelektrisanje sorbenta postaje negativnije. U pH opsegu od 4 do 10 dominantne vrste As(V) u rastvoru su  $\text{H}_2\text{AsO}_4^-$  i  $\text{HAsO}_4^{2-}$  tako da odbijanje negativno naelektrisanih arsenatnih vrsta i negativno naelektrisane površine sorbenta na pH većim od 5.6 postaje izraženije, smanjujući sorpciju arsena sa povećanjem pH vrednosti. U slučaju As(III), na pH 9.2 dominantna vrsta arsenita je  $\text{H}_2\text{AsO}_3^-$ . Sa Grafika 14 se vidi veći pad sorpcije na pH vredosti 9 na kojoj je i površina sorbenta dominantno negativna. Negativni efekat povećanja pH na sorpciju As(III) je izraženiji nego li za As(V). Povećanje pH sa 4 na 10 smanjilo je procenat sorpcije As(V) sa 88 na 60 %, dok je u istom pH opsegu smanjenje sorpcije As(III) od 81 na 30 %.

$\text{Cl}^-$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$  i  $\text{PO}_4^{3-}$  anjoni su često prisutni u prirodnim vodama. Fosfor se nalazi u istoj grupi sa arsenom i njihovi petovalentni oksianjoni, fosfatni i arsenatni, su vrste koje imaju sličnu strukturu i reaktivnost. Antonela i saradnici [289] su pokazali sličnost u ponašanju fosfata i arsenata pod svim ispitanim eksperimentalnim uslovima sorpcije na getitu. Oba oksianjona su imala jak afinitet za površinu sorbenta na nižim pH nego li na višim pH, kao i sličnu modifikaciju naelektrisanja površine getita pri sorpciji. Smanjenje sorpcije As(III) usled kompeticije za vezivna mesta sorbenta sa  $\text{SO}_4^{2-}$  anjonom je dokazana [189].

Tri koncentracije  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$  i  $\text{PO}_4^{3-}$  anjona, 0.1, 1.0 i 10.0 mmol/L, su korišćene u određivanju kompeticije ovih anjona na sorpciju arsena za ispitanu sorbent.



**Grafik 15.** Efekat kompeticije anjona na sorpciju As(III) za sorbent  $\text{Fe}_2\text{O}_3:\text{MnO}_2=3:1$  mleven 0.5 h. Početna koncentracija As(III): 1000  $\mu\text{g/L}$ , koncentracija sorbenta 0.5 g/L

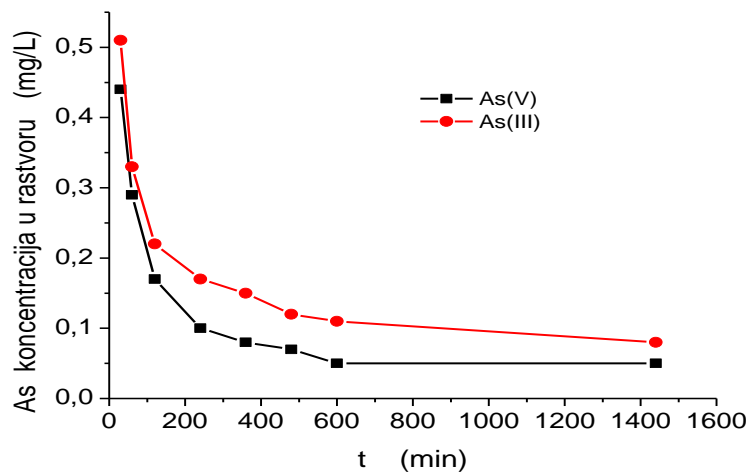


**Grafik 16.** Efekat kompeticije anjona na sorpciju As(V) za sorbent  $\text{Fe}_2\text{O}_3:\text{MnO}_2=3:1$  mleven 0.5 h. Početna koncentracija As(III): 1000  $\mu\text{g/L}$ , koncentracija sorbenta 0.5 g/L

Sa Grafika 15 i 16 može se zaključiti da  $\text{Cl}^-$  anjoni nemaju uticaj na sorpciju As(III) i As(V). Uz prisustvo 0.1, 1.0 i 10.0 mmol/L hlorida, doza sorbenta,  $\text{Fe}_2\text{O}_3 : \text{MnO}_2 = 3 : 1$  mlevenog 0.5 h, od 0.5 g/L smanjila je iz 100 ml rastvora arsena, početne koncentracije 1000  $\mu\text{g/L}$ , koncentraciju arsena na  $< 10 \mu\text{g/L}$ . Prisustvo 0.1 mmol/L sulfatnog anjona u neznatnoj meri smanjuje sorpciju As(III) i As(V). Sa povećanjem koncentracije sulfatnog anjona na 10.0 mmol/L, smanjenje sorpcije As(III) i As(V) ne

prelazi 5 %. Slične rezultate, o uticaju  $\text{Cl}^-$  i  $\text{SO}_4^{2-}$  anjona na sorpciju arsena, dobilo je nekoliko grupa istraživača [287, 290, 291]. U slučaju  $\text{PO}_4^{3-}$  anjona, prisustvo 0.1, 1.0 i 10.0 mmol/L fosfatnog anjona smanjilo je sorpciju As(III) za 10, 13 i 15 %, respektivno, u odnosu na sorpciju arsenita bez dodatka fosfatnog anjona. Za iste koncentracije fosfatnog anjona, smanjenje sorpcije As(V) je 12, 16 i 18 %, respektivno. Veći uticaj fosfatnog anjona na sorpciju arsenata je očekivan usled sličnosti u strukturi arsenatnog i fosfatnog anjona. Ovi rezultati su u saglasnosti sa rezultatima drugih autora [236, 292].

Važan parametar u tretmanu voda predstavlja brzina procesa uklanjanja kontaminanata. Ispitivanjem kinetike sorpcije As(III) i As(V)  $\text{Fe}_2\text{O}_3 : \text{MnO}_2 = 3 : 1$  sorbentom mlevenim 0.5 h, 77 % As(III), od količine arsena sorbovane za vreme 24 h mućkanja, postignuto je u prvih sat vremena, dok je za isto vreme sorbovano 80 % As(V) (Grafik 17).



**Grafik 17.** Kinetika As(III) i As(V) sorpcije na  $\text{Fe}_2\text{O}_3:\text{MnO}_2=3:1$  sorbentu mlevenog 0.5 h. Početna koncentracija arsena: 1.500 mg/L, koncentracija sorbenta 0.5 g/L

Podaci dobijeni ispitivanjem zavisnosti sorpcije arsena od vremena mućkanja iskorišćeni su za određivanje reda sorpcije upotrebom pseudo-prvog i pseudo-drugog kinetičkog modela.

Jednačina pseudo-prvog reda ima oblik:

$$\log(Q_e - Q_t) = \log Q_e - k_1 t$$

Jednačina pseudo-drugog reda je data kao:

$$\frac{t}{Q_t} = \frac{1}{Q_e^2 k_2} + \frac{t}{Q_e}$$

gde su  $Q_e$  i  $Q_t$  (mg/g) količine arsena sorbovanog u ravnotežnom stanju i vremenu  $t$  (min), respektivno.  $k_1$  ( $\text{min}^{-1}$ ) predstavlja konstantu sorpcije pseudo-prvog reda i  $k_2$  ( $\text{g mg}^{-1} \text{min}^{-1}$ ) predstavlja konstantu sorpcije pseudo-drugog reda.

Iz grafika zavisnosti  $\log(Q_e - Q_t)$  od vremena sorpcije,  $t$ , iz jednačine za pseudo-prvi red, izračunati su regresioni koeficijenti i sorpcione konstante pseudo-prvog reda za As(III) i As(V). Za model pseudo-drugog reda, konstante sorpcije pseudo-drugog reda i regresioni koeficijenti su izračunati iz grafika zavisnosti  $t/Q_t$  od vremena sorpcije,  $t$ . Dobijeni rezultati prikazani su u Tabeli 12.

**Tabela 12.** Regresioni koeficijenti i konstante pseudo-prvog i pseudo-drugog reda za sorpciju arsena na  $\text{Fe}_2\text{O}_3:\text{MnO}_2=3:1$  sorbentu mlevenog 0.5 h. Početna koncentracija arsena: 1500  $\mu\text{g/L}$ , koncentracija sorbenta 0.5  $\text{g/L}$

Kinetički sorpcioni model	As(III)	As(V)
<b>Pseudo-prvog reda</b> $\log(Q_e - Q_t) = \log Q_e - k_1 t$	$R^2 = 0.9704$ $k_1 = 0.0013 \text{ (min}^{-1}\text{)}$	$R^2 = 0.9436$ $k_1 = 0.0012 \text{ (min}^{-1}\text{)}$
<b>Pseudo-drugog reda</b> $t/Q_t = 1/k_2 Q_e^2 + t/Q_e$	$R^2 = 0.9951$ $k_2 = 0.0111 \text{ (gmg}^{-1}\text{min}^{-1}\text{)}$	$R^2 = 0.9989$ $k_2 = 0.0097 \text{ (gmg}^{-1}\text{min}^{-1}\text{)}$

Lagergren-ova empirijska jednačina, koja opisuje kinetiku sorpcije iz rastvora na granici čvrsto/tečno, je najčešće korišćena kinetička reakcija. Ova jednačina se naziva i jednačina pseudo-prvog reda jer je intuitivno povezana sa modelom kinetike sorpcije pri kojoj se zauzima po jedno aktivno vezivno mesto na površini sorbenta. U poslednje vreme, ovakva generalizacija je usvojena pri čemu je reakcija pseudo-drugog reda ona koja okupira dva aktivna vezivna mesta na površini sorbenta. U većini radova u kojima je proces sorpcije uspešno opisan pseudo-prvim i pseudo-drugim redom reakcije sorpcija je ispitana na sorbentima heterogene površine [293]. Upoređivanjem

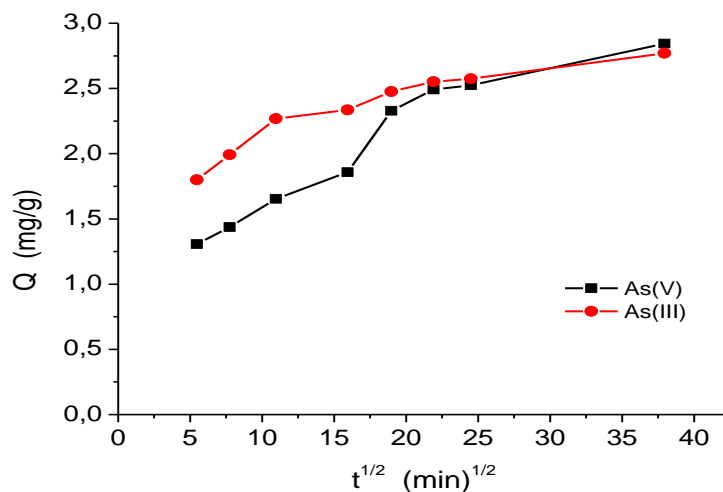
regresionih koeficijenata za pseudo-prvi i pseudo-drugi red reakcije datih u Tabeli 12 vidimo da je sorpcija As(III) i As(V) bolje opisana reakcijom pseudo-drugog reda.

U cilju dokazivanja postojanja intračestične difuzije u sorpcionom procesu, crta se grafik količine sorbovanog arsena u funkciji kvadratnog korena vremena.

Konstanta intračestične difuzije je dobijena upotrebom jednačine:

$$Q = K_p t^{1/2}$$

gde  $K_p$  ( $\text{mg g}^{-1} \text{min}^{-1/2}$ ) predstavlja intračestičnu difuzionu konstantu. Pošto linearni delovi kriva grafika intračestične difuzije za As(III) i As(V) (Grafik 18), ne prolaze kroz koordinatni početak, sorpcija As(III) i As(V) na  $\text{Fe}_2\text{O}_3 : \text{MnO}_2 = 3 : 1$  sorbentu mlevenog 0.5 h je dvojno kontrolisana, površinskom difuzijom kao i procesom intračestične difuzije.



**Grafik 18.** Grafik intračestične difuzije za sorpciju As(III) i As(V) na  $\text{Fe}_2\text{O}_3:\text{MnO}_2=3:1$  sorbentu mlevenog 0.5 h. Početna koncentracija arsena:  $1500 \mu\text{g/L}$ , koncentracija sorbenta  $0.5 \text{ g/L}$

Analitička procedura koja uključuje sekvencijalnu hemijsku ekstrakciju razvijena je za podjelu metala u pet faza: izmenljivu, lako reducibilnu, umereno reducibilnu, vezanu za ogransku materiju i rezidualnu fazu [282]. Kako ove faze čine važne izvore potencijalno dostupnih metala, određivanje arsena vezanog u svakoj fazi

omogućuje procenu bio-dostupnosti arsena kao i mogućnost otpuštanja arsena u životnu sredinu pod uticajem atmosferskih uslova, ako se potrošen sorbent odloži na deponiji. Rezultati sekvencijalne ekstrakcije arsenom zasićenih  $\text{Fe}_2\text{O}_3 : \text{MnO}_2 = 3 : 1$  sorbenata mlevenih 0.5, 3, 5 i 7 h prikazani su u Tabeli 13.

**Tabela 13.** Procenti arsena u sekvencijalnim fazama ekstrakcije sorbenata  $\text{Fe}_2\text{O}_3:\text{MnO}_2=3:1$  mlevenih 0.5, 3, 5 i 7 h

Faza ekstrakcije (%)	$\text{Fe}_2\text{O}_3:\text{MnO}_2=3:1$ mleven 0.5 h	$\text{Fe}_2\text{O}_3:\text{MnO}_2=3:1$ mleven 3h	$\text{Fe}_2\text{O}_3:\text{MnO}_2=3:1$ mleven 5h	$\text{Fe}_2\text{O}_3:\text{MnO}_2=3:1$ mleven 7h
Izmenjiva	11	5.14	3.59	6.81
Lako reducibilna	0.16	0	0	0.22
Umereno reducibilna	82.92	59.38	76.15	81.80
$\text{H}_2\text{O}_2$ u azotnoj kiselini	0.04	0.45	0.15	0.05
Rezidualna	5.88	35.02	20.10	11.12

Iz Tabele 13 se može videti da se arsen, na sorbentu mlevenog 0.5 h, nalazi u najvećoj količini vezan za umereno reducibilnu fazu. Mobilizacija arsena vezanog za ovu fazu se dešava drastičnom promenom redoks potencijala, do koje praktično ne dolazi u životnoj sredini. 11 % sorbovanog arsena za ovaj sorbent je vezano za izmenjivu fazu dok je 6 % vezano za rezidualnu fazu.

Za  $\text{Fe}_2\text{O}_3 : \text{MnO}_2 = 3 : 1$  sorbent mlevenog 3 h, primetno je smanjenje od oko 50 % količine arsena vezanog za izmenjivu fazu u odnosu na sorbent mleven 0.5 h. 59 % arsena vezano je za umereno reducibilnu fazu dok je 35 % vezano za rezidualnu fazu. Kod sorbenta mlevenog 3 h vidi se da je najveći deo arsena vezan za faze iz kojih je otpuštanje arsena u okolinu malo verovatno.

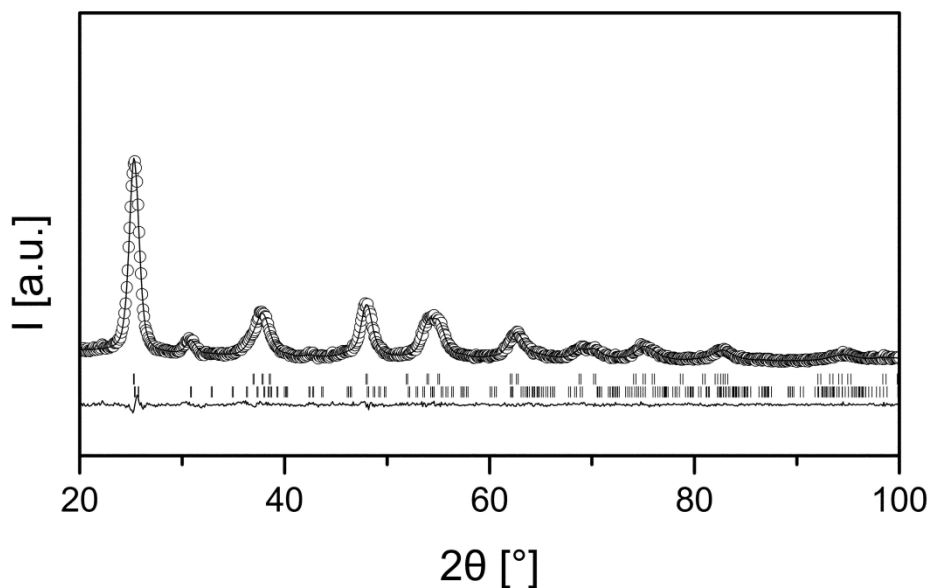
Distribucija arsena sorbovanog za  $\text{Fe}_2\text{O}_3 : \text{MnO}_2 = 3 : 1$  mlevenog 5 h iznosi: 4 % za izmenjivu fazu, 76 % za umereno reducibilnu fazu i 20 % za rezidualnu fazu. U odnosu na sorbent mleven 3 h, kod sorbenta mlevenog 5 h dolazi do povećanja količine arsena vezanog za umereno reducibilnu fazu na račun arsena sorbovanog za rezidualnu fazu.

Sorbent  $\text{Fe}_2\text{O}_3 : \text{MnO}_2 = 3 : 1$  mleven 7 h ima sličan procenat arsena vezanog za umereno reducibilnu fazu, sa povećanjem arsena vezanog za rezidualnu fazu i smanjenje arsena vezanog za izmenljivu fazu, u odnosu na sorbent mleven 0.5 h.

### 4.3 Sorbenti sintetisani mikrotalasno-hidrotermalnom metodom

Sorbent, cirkonijumom modifikovan titan-dioksid ( $10\text{Zr}/\text{TiO}_2$ ) sintetisan je mikrotalasno-hidrotermalnom metodom i ispitan za uklanjanje arsena iz vodenih rastvora. Kristalna struktura određena je XRPD tehnikom i određeni su fizički parametri sintetisanog sorbenta.

Najintenzivniji difrakcioni pikovi XRPD grafika sintetisanog materijala mogu se pripisati kristalnoj strukturi anatasa (JCPDS kartica 78-2486). Prisustvo širokog pika malog intenziteta na  $2\theta \approx 30.8^\circ$  može se dodeliti brukitnoj fazi  $\text{TiO}_2$  (JCPDS kartica 29-1360). Odsustvo pika Zr-oksidne faze ukazuje da su joni cirkonijuma ravnomerno dispergovani u  $\text{TiO}_2$  rešetku. Sadržaj anatasne i brukitne faze je 81 i 19 %, respektivno. Utačnjavanje strukture je urađeno Rietveld-ovom metodom (Slika 18.).



**Slika 18.** XRD slika  $10\text{Zr}/\text{TiO}_2$  sorbenta

Određena PZC  $10\text{Zr}/\text{TiO}_2$  sorbenta iznosi  $6.6 \pm 0.2$ . Ispod ove pH površinsko naelektrisanje sorbenta je dominantno pozitivno i pokazuje težnju za vezivanjem anjona.

Procenat cirkonijuma dopovanog za TiO<sub>2</sub> određen merenjem koncentracije cirkonijuma u rastvoru, dobijenom posle totalne degradacije dopovanog sorbenta mikrotalasnom digestijom, ICP-OES-om iznosio je 8.6 %.

Fizički parametri polaznog TiO<sub>2</sub> i 10Zr/TiO<sub>2</sub>, sintetisanih mikrotalasno-hidrotermalnom metodom, prikazani su u Tabeli 14.

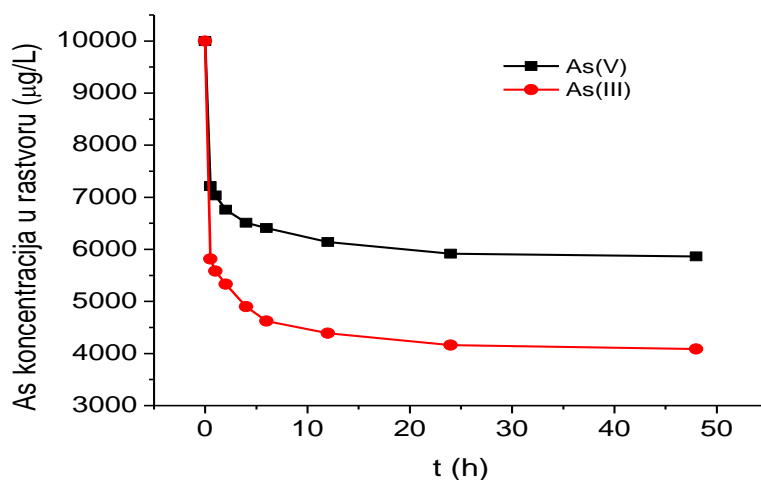
**Tabela 14.** Poređenje fizičkih parametara TiO<sub>2</sub> i 10Zr/TiO<sub>2</sub> sorbenata

Sorbenti	TiO <sub>2</sub>	10Zr/TiO <sub>2</sub>
Zapremina pora na /p <sub>0</sub> , cm <sup>3</sup> g <sup>-1</sup> (Gurvich)	0.236	0.465
Specifična površina, m <sup>2</sup> g <sup>-1</sup> (B.E.T.)	66	231
Ukupna zapremina mezopora, cm <sup>3</sup> g <sup>-1</sup> (Mesopores (B.J.H.) desorption, Stand. Lecloux)	0.306	0.357
Zapremina mikropora, cm <sup>3</sup> g <sup>-1</sup> (Dubinin and Radaskevich)	0.019	0.074

Modifikacija TiO<sub>2</sub> cirkonijumom dovela je do povećanja svih ispitanih fizičkih parametara. Specifična površina sorbenta povećana je 3.5 puta, dok je zapremina mikropora povećana skoro 4 puta.

Ispitivanjem kinetike sorpcije As(III) i As(V) na 10Zr/TiO<sub>2</sub> sorbentu dobijeni rezultati su pokazali brzu početnu sorpciju obe arsenove vrste (Grafik 19). Za As(III) više od 70 %, od količine arsena sorbovanog za 48 h, se sorbovalo u prvih pola sata, dok je za isti vremenski period više od 67 % As(V) sorbovano. Vreme potrebno za postizanje ravnoteže iznosilo je 24 h za obe vrste arsena.





**Grafik 19.** Kinetika sorpcije As(III) i As(V) na 10Zr/TiO<sub>2</sub> sorbentu. Početna koncentracija arsena: 10 000 µg/L, koncentracija sorbenta 0.5 g/L, početna pH = 7

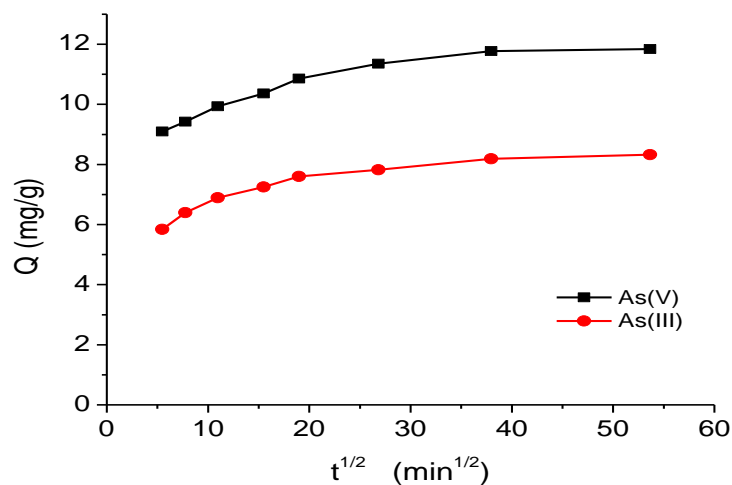
Modeli pseudo-prvog i pseudo-drugog reda reakcije su upotrebljeni pri obradi eksperimentalnih rezultata zavisnosti sorpcije arsena od vremena mućkanja. Dobijene konstante pseudo-prvog, pseudo-drugog reda reakcije kao i regresioni koeficijenti kinetičkih modela prikazani su u Tabeli 15.

**Tabela 15.** Regresioni koeficijenti i konstante pseudo-prvog i pseudo-drugog reda za sorpciju arsena na 10Zr/TiO<sub>2</sub> sorbentu. Početna koncentracija arsena: 10 mg/L, koncentracija sorbenta 0.5 g/L, početna pH = 7

Sorbent	kinetički model pseudo-prvog reda		kinetički model pseudo-drugog reda	
	reda		reda	
	$\log(Q_e - Q_t) = \log Q_e - k_1 t$		$t/Q_t = 1/k_2 Q_e^2 + t/Q_e$	
	R <sup>2</sup>	k <sub>1</sub> (min <sup>-1</sup> )	R <sup>2</sup>	k <sub>2</sub> (g mg <sup>-1</sup> min <sup>-1</sup> )
10Zr/TiO <sub>2</sub> As(III)	0.9642	0.0029	0.9990	0.0041
10Zr/TiO <sub>2</sub> As(V)	0.9706	0.0025	0.9985	0.0055

Bolja linearnost postignuta je sa modelom reakcije pseudo-drugog reda (Tabela 15). Model reakcije pseudo-drugog reda tretira sorpciju kao proces koji se dešava u jednom koraku. Ako se sorpcija odvija u jednom koraku i red reakcije je ograničen intračestičnom difuzijom, linearni deo krive grafika intračestične difuzije (zavisnost Q od t<sup>1/2</sup>) bi trebao da prolazi kroz koordinatni početak. Analizom Grafika 20 može se zaključiti da je sorpcija As(III) i As(V) složen proces koji nije kontrolisan isključivo

intračestičnom difuzijom. Grossl i saradnici [274] su predložili mehanizam sorpcije arsenata iz dva koraka. Prvi, brži korak uključuje početnu reakciju ligand izmene oksianjon vrsta prisutnih u rastvoru ( $\text{H}_2\text{AsO}_4^-$ ) sa OH ligandima na površini sorbenta, formirajući unutrašnje-sferni monodentatni površinski kompleks. Drugi, sporiji korak uključuje drugu reakciju izmene liganda, gradeći unutrašnje-sferni bidentatni površinski kompleks. Arai i Sparks [165] su pokazali da As(III) takođe pretežno gradi unutrašnje-sferne bidentatne komplekse. Iako će svaki tip vezivanja imati svoju kinetiku, model pseudo-drugog reda je dobra aproksimacija ukupne prosečne kinetike reakcije.



**Grafik 20.** Grafik intračestične difuzije za sorpciju As(III) i As(V) na 10Zr/TiO<sub>2</sub> sorbentu. Početna koncentracija arsena: 10 mg/L, koncentracija sorbenta 0.5 g/L, početna pH = 7

Freundlich-ov i Langmuir-ov model izoterma je korišćen za procenu maksimalnog kapaciteta sorpcije arsena na TiO<sub>2</sub> i 10Zr/TiO<sub>2</sub> sorbentima. Regresioni koeficijenti i konstante izoterma dobijeni iz Freundlich-ovog i Langmuir-ovog modela dati su u Tabeli 16.

**Tabela 16.** Freundlich-ovi i Langmuir-ovi parametri izoterma za sorpciju As(III) i As(V) na TiO<sub>2</sub> i 10Zr/TiO<sub>2</sub> sorbentima

Sorbent	Freundlich-ovi parametri		Langmuir-ovi parametri	
	As(III)	As(V)	As(III)	As(V)
10Zr/TiO <sub>2</sub>				
	<b>pH 3</b>	R <sup>2</sup> = 0.9825 K <sub>f</sub> = 5.04 mg/g	R <sup>2</sup> = 0.9539 K <sub>f</sub> = 10.91 mg/g	R <sup>2</sup> = 0.9592 Q <sub>0</sub> = 8.23 mg/g
pH 7	R <sup>2</sup> = 0.9984 K <sub>f</sub> = 5.73 mg/g	R <sup>2</sup> = 0.9818 K <sub>f</sub> = 4.24 mg/g	R <sup>2</sup> = 0.9955 Q <sub>0</sub> = 9.76 mg/g	R <sup>2</sup> = 0.9731 Q <sub>0</sub> = 7.18 mg/g
	<b>TiO<sub>2</sub></b>	R <sup>2</sup> = 0.9888 K <sub>f</sub> = 3.66 mg/g	R <sup>2</sup> = 0.9997 K <sub>f</sub> = 5.34 mg/g	R <sup>2</sup> = 0.9542 Q <sub>0</sub> = 5.52 mg/g
<b>pH 3</b>				

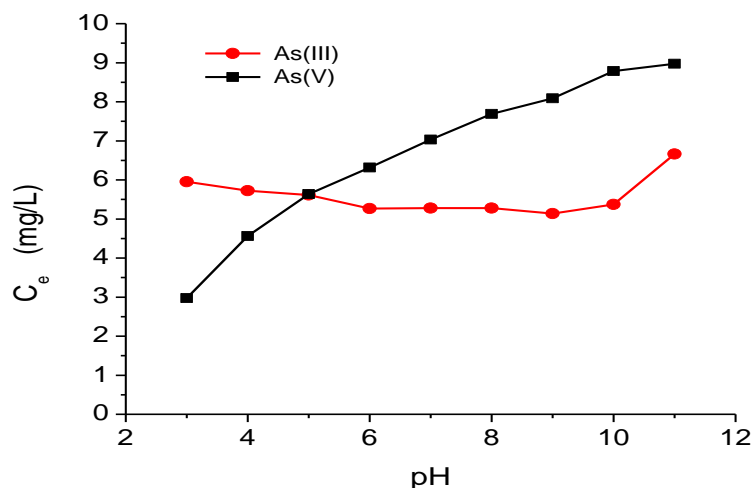
Sorpcija arsena na 10Zr/TiO<sub>2</sub> je ispitana na dve pH vrednosti, 3 i 7. Neznatno bolji korelacioni koeficijenti, za sorpciju As(III) na obe pH vrednosti, dobijeni su primenom Freundlich-ovog modela. Za As(V), na pH 7 sorpcija prati Freundlich-ov model, dok je na pH 3 bolje slaganje sa Langmuir-ovim modelom.

Upoređivanjem maksimalnih kapaciteta sorpcije 10Zr/TiO<sub>2</sub> i TiO<sub>2</sub>, dobijenih Langmuir-ovim modelom, vidimo da modifikacija titan-dioksida cirkonijumom mikrotalasno-hidrotermalnom metodom značajno doprinosi povećanju sorpcione sposobnosti prema As(III) i As(V). Razlog ovog povećanja može biti veća specifična površina i zapremina pora modifikovanog sorbenta.

Efekat pH na sorpciju As(III) i As(V) prikazan je na Grafiku 21. Sa povećanjem pH vrednosti količina sorbovanog As(III) polako raste, postižući maksimum na pH 9. Povećanjem pH vrednosti iznad 9 dolazi do smanjenja sorpcije As(III). Razlog smanjenja sorpcije arsenita na pH vrednostima većim od 9 može biti povećano elektrostatičko odbijanje arsenit anjona, koji su dominantni oblik na pH vrednostima većim od 9, i dominantno negativno naelektrisane površine sorbenta. Maksimum sorpcije As(V) dobjen je na pH 3 da bi postepeno povećanje pH dovelo do skoro linearnog smanjenja sorpcije. Dominantna vrsta As(V) na pH 3 je H<sub>2</sub>AsO<sub>4</sub><sup>-</sup> dok je na istom pH površina sorbenta dominantno pozitivno naelektrisana čime je pospešena sorpcija arsenata. Sa povećanjem pH površina sorbenta postaje negativnija do vrednosti za PZC. Na pH vrednostima većim od PZC površina je dominantno negativno naelektrisana dok su arsenatne vrste u neutralnom i slabo alkalnom rastvoru prisutne u

obliku  $\text{H}_2\text{AsO}_4^-$  i  $\text{HAsO}_4^{2-}$  čime je smanjena sorpcija arsenatnih vrsta usled elektrostatičkog odbijanja sa površinom sorbenta.

Različito ponašanje sorpcije As(III) i As(V) na  $10\text{Zr}/\text{TiO}_2$  sorbentu u zavisnosti od pH rastvora omogućuje optimizaciju procesa sorpcije u zavisnosti od vrste arsenovih jona prisutnih u rastvoru.



**Grafik 21.** Zavisnost sorpcije As(III) i As(V) na  $10\text{Zr}/\text{TiO}_2$  sorbentu od početne pH rastvora. Početna koncentracija arsena: 10 mg/L, koncentracija sorbenta: 0.5 g/L

Iz eksperimenta zavisnosti sorpcije arsena od početne pH vrednosti rastvora, ispitan je i uticaj sorbenta na pH vrednost rastvora, merenjem pH vrednosti posle mućkanja u trajanju od 1 h kao i moguće otpuštanje cirkonijuma u rastvor, posle mućkanja rastvora arsena različitih početnih pH vrednosti sa sorbentom. Proverom pH vrednosti posle mućkanja vode sa sorbentom u trajanju od 1 h utvrđeno je da ne dolazi do promene početne pH vrednosti rastvora za više od 1 pH jedinice. Koncentracija cirkonijuma u rastvorima posle tretmana sa sorbentom na svim ispitanim pH vrednostima nije bila veća od 0.3 mg/L, što predstavlja otpuštanje cirkonijuma sa sorbenta manje od 0.06 %. Upotrebom  $10\text{Zr}/\text{TiO}_2$  sorbenta ne dolazi do velike promene pH vrednosti kao ni do negativnog efekta na hemijski sastav tretirane vode.

Fosfatni i sulfatni anjoni, kao često prisutne vrste u prirodnim vodama, imaju molekulske strukture slične arsenovim vrstama. Njihov uticaj na sorpciju arsena za  $10\text{Zr}/\text{TiO}_2$  sorbent je ispitan i rezultati su prikazani u Tabeli 17.

**Tabela 17.** Efekat kompeticije anjona na sorpciju As(V) i As(III) za sorbent 10Zr/TiO<sub>2</sub>. Početna koncentracija arsena: 1000 µg/L, koncentracija sorbenta 0.5 g/L, početna pH = 3

Koncentracija anjona	koncentracija As(V) (µg/L) u rastvoru posle sorpcije	koncentracija As(III) (µg/L) u rastvoru posle sorpcije
0	< 0.010	< 0.010
1 mM PO <sub>4</sub> <sup>3-</sup>	0.578	0.629
5 mM PO <sub>4</sub> <sup>3-</sup>	0.817	0.682
1 mM SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	0.040	0.281
5 mM SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	0.045	0.295

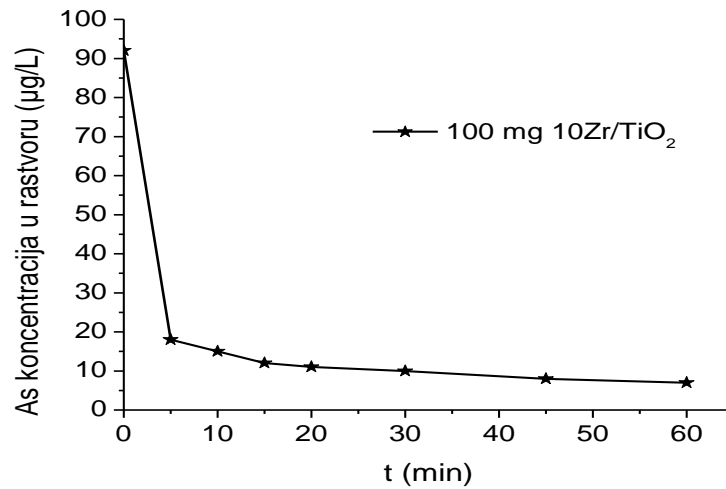
Prisustvo fosfata je značajno smanjilo sorpciju As(V) na 10Zr/TiO<sub>2</sub>. Sa povećanjem koncentracije fosfatnog anjona smanjenje sorpcije je izraženije. Sulfatni anjon nije u značajnoj meri uticao na sorpciju As(V). Kao i za As(V), prisustvo 1mM i 5 mM fosfata u istoj meri je smanjilo sorpciju As(III) na 10Zr/TiO<sub>2</sub> što ukazuje da je zasićenje sorpcionih mesta postignuto i sa manjom koncentracijom fosfata. Smanjenje sorpcije As(III) usled prisustva sulfatnog anjona manjeg je intenziteta od prisustva fosfatnog anjona.

Grad Zrenjanin, koji se nalazi u severoistočnom delu Srbije, ima povećanu koncentraciju arsena u podzemnim vodama. Podzemna voda se ispumpava iz bunara i sa dodatkom hlora, distribuirana do gradskih slavina. Hemijski sastav česemske vode, uzorkovane iz gradske mreže grada Zrenjanina, dat je u Tabeli 18.

**Tabela 18.** Hemijski sastav česmenske vode grada Zrenjanina

parametar	koncentracija (mg/L)
<b>pH</b>	8.0
<b>Cl<sup>-</sup></b>	23.21
<b>SO<sub>4</sub><sup>2-</sup></b>	50.74
<b>HCO<sub>3</sub><sup>-</sup></b>	1705
<b>P</b>	0.67
<b>As</b>	0.092
<b>Ca</b>	14.1
<b>Mg</b>	10.0
<b>K</b>	1.4
<b>Fe</b>	0.61
<b>Mn</b>	0.027
<b>Zn</b>	0.26

Iz Tabele 18 se vidi da je koncentracija arsena u česmenkoj vodi devet puta veća od vrednosti preporučene od strane SZO. Uzorak ove vode je korišćen za ispitivanje efikasnosti 10Zr/TiO<sub>2</sub> sorbenta za uklanjanje arsena na realnom primeru. Koncentracija 10Zr/TiO<sub>2</sub> sorbenta od 1.0 g/L je korišćena u eksperimentu zavisnosti sorpcije arsena od vremena mućkanja. Sa Grafika 22 se vidi da je uklonjeno više od 80 % prisutnog arsena posle 5 minuta mućkanja. Posle 30 minuta mućkanja koncentracija arsena u vodi je dostigla vrednost od 10 µg/L, koja predstavlja maksimalnu koncentraciju za arsen u pijaćoj vodi koju preporučuje SZO.

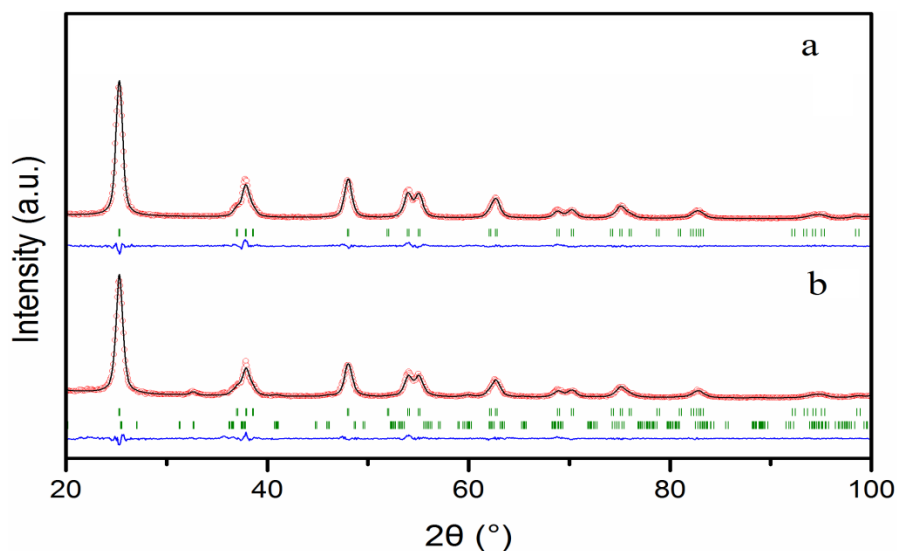


**Grafik 22.** Smanjenje koncentracije arsena u česmenskoj vodi grada Zrenjanina sa povećanjem vremena mućkanja, za koncentraciju 10Zr/TiO<sub>2</sub> sorbenta od 1.0 g/L

Mikrotalasno-hidrotermalnim procesom urađeno je dopovanje gvožđa u titan-dioksidu. Dve koncentracije gvožđa su korišćene pri sintezi, 4 % gvožđa (4Fe/TiO<sub>2</sub>) i 10 % gvožđa (10Fe/TiO<sub>2</sub>). Obe pomenute koncentracije predstavljaju težinske procente. Sintetisani sorbenti su ispitani za uklanjanje As(III) i As(V) iz vodenih rastvora.

Uspešnost postupka dopovanja gvožđa za TiO<sub>2</sub> mikrotalasno-hidrotermalnim procesom ispitan je totalnom degradacijom dopovanih sorbenta mikrotalasnom digestijom i određivanjem koncentracije gvožđa u rastvorima dobijenim posle digestije. Dobijeni procenat gvožđa dopovan za 4Fe/TiO<sub>2</sub> i 10Fe/TiO<sub>2</sub> iznosi 2.5 i 6.4 %, respektivno.

XRPD analiza je pokazala da se najintenzivniji difrakcioni pikovi, oba sorbenta, mogu pripisati strukturi anatasa (JCPDS kartica 78-2486). Kako je identifikovana samo kristalna struktura anatasa XRPD analiza nam ukazuje da gvožđe nije prisutno u materijalu kao posebna kristalna struktura već je inkorporirano u kristalnu strukturu anatasa (Slika 19).



**Slika 19.** XRD spektri: a) 4Fe/TiO<sub>2</sub>; b) 10Fe/TiO<sub>2</sub> sorbenata

Fizički parametri sorbenata, TiO<sub>2</sub>, 4Fe/TiO<sub>2</sub> i 10Fe/TiO<sub>2</sub>, sintetisanih mikrotalasno-hidrotermalnom metodom prikazani su u Tabeli 19.

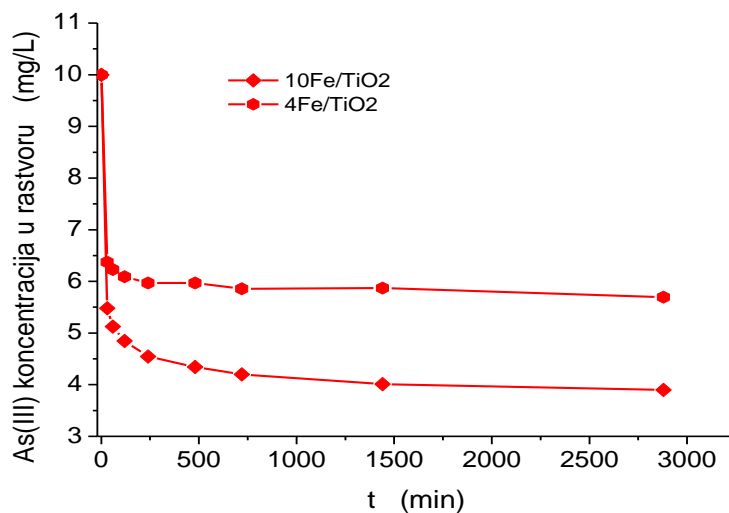
**Tabela 19.** Poređenje fizičkih parametara TiO<sub>2</sub>, 4Fe/TiO<sub>2</sub> i 10Fe/TiO<sub>2</sub> sorbenata

Sorbenti	TiO <sub>2</sub>	4Fe/TiO <sub>2</sub>	10Fe/TiO <sub>2</sub>
Zapremina pora na /p <sub>0</sub> , cm <sup>3</sup> g <sup>-1</sup> (Gurvich)	0.236	0.250	0.257
Specifična površina, m <sup>2</sup> g <sup>-1</sup> (B.E.T.)	66	84	123
Ukupna zapremina mezopora, cm <sup>3</sup> g <sup>-1</sup> (Mesopores (B.J.H.) desorption, Stand. Lecloux)	0.306	0.191	0.189
Zapremina mikropora, cm <sup>3</sup> g <sup>-1</sup> (Dubinin and Raduskevich)	0.019	0.028	0.037

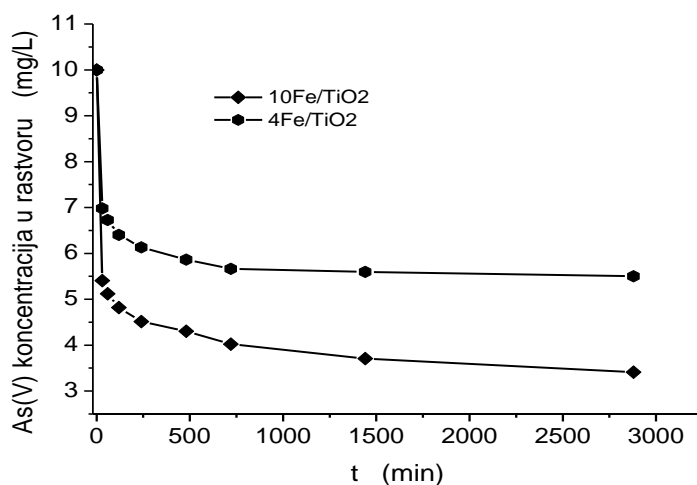
Modifikacijom polaznog TiO<sub>2</sub> sa 4 % gvožđa primetan je rast specifične površine sorbenta. Takođe dolazi i do smanjenja ukupne zapremine mezopora za 48 %, dok se zapremina mikropora povećala za 32 %. Povećanjem procenta gvožđa pri modifikaciji na 10 % specifična površina sorbenta se povećala za 46 % dok se zapremina mikropora povećala za 49 % u odnosu na polazni TiO<sub>2</sub>.



Urađeni su eksperimenti zavisnosti sorpcije arsena od vremena mućkanja i rezultati su prikazani na Grafcima 23 i 24. 10Fe/TiO<sub>2</sub> sorbent je u prvih sat vremena sorbovao 45 i 46 % As(III) i As(V), respektivno. Za isto vreme mućkanja, 4Fe/TiO<sub>2</sub> je sorbovao 30 i 36 % od početne koncentracije As(III) i As(V), respektivno. Veća specifična površina 10Fe/TiO<sub>2</sub> sorbenta u odnosu na 4Fe/TiO<sub>2</sub> može biti odgovorna za bržu inicijalnu sorpciju arsena za sorbent sa većim procentom gvožđa u odnosu na sorbent sa manjim procentom gvožđa. Primetna je sličnost u kinetici sorpcije As(III) i As(V) na oba sorbenta. Posle brze početne sorpcije arsena, brzina sorpcije opada, dostižući ravnotežno stanje posle 12 h mućkanja za As(III) i As(V) na oba sorbenta.



**Grafik 23.** Efekat vremena kontakta na sorpciju As(III) na 4Fe/TiO<sub>2</sub> i 10Fe/TiO<sub>2</sub> sorbentima. Početna koncentracija arsena: 10 mg/L, koncentracija sorbenta 0.5 g/L, početna pH = 7



**Grafik 24.** Efekat vremena kontakta na sorpciju As(V) na 4Fe/TiO<sub>2</sub> i 10Fe/TiO<sub>2</sub> sorbentima. Početna koncentracija arsena: 10 mg/L, koncentracija sorbenta 0.5 g/L, početna pH = 7

Red sorpcije As(III) i As(V) je ispitan upotrebom pseudo-prvog i pseudo-drugog kinetičkog modela. Konstante pseudo-prvog, pseudo-drugog reda i regresioni koeficijenti kinetičkih modela dati su u Tabeli 20.

**Tabela 20.** Regresioni koeficijenti i konstante pseudo-prvog i pseudo-drugog reda za sorpciju As(III) i As(V) na 4Fe/TiO<sub>2</sub> i 10Fe/TiO<sub>2</sub> sorbentima. Početna koncentracija arsena: 10 mg/L, koncentracija sorbenta 0.5 g/L, početna pH = 7

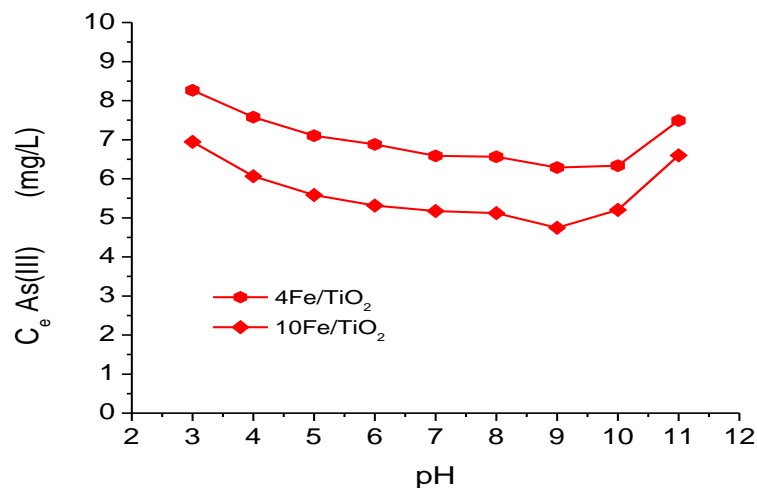
Sorbent	kinetički model pseudo-prvog reda		kinetički model pseudo-drugog reda	
	$\log(Q_e - Q_t) = \log Q_e - k_1 t$		$t/Q_t = 1/k_2 Q_e^2 + t/Q_e$	
	$k_1$ (min <sup>-1</sup> )	$R^2$	$k_2$ (g mg <sup>-1</sup> min <sup>-1</sup> )	$R^2$
As(III) 4Fe/TiO <sub>2</sub>	0.0009	0.7918	0.0031	0.9999
As(III) 10Fe/TiO <sub>2</sub>	0.0012	0.9933	0.0074	0.9993
As(V) 4Fe/TiO <sub>2</sub>	0.0010	0.9883	0.0063	0.9976
As(V) 10Fe/TiO <sub>2</sub>	0.0009	0.9940	0.0073	0.9993

Eksperimentalni podaci ukazuju da sorpcija As(III) i As(V) na sorbentima 4Fe/TiO<sub>2</sub> i 10Fe/TiO<sub>2</sub> prati kinetički model pseudo-drugog reda. Bliske vrednosti konstante sorpcije pseudo-drugog reda za As(III) i As(V) na 10Fe/TiO<sub>2</sub> sorbentu ukazuju na sličnost u brzini sorpcije ove dve vrste.

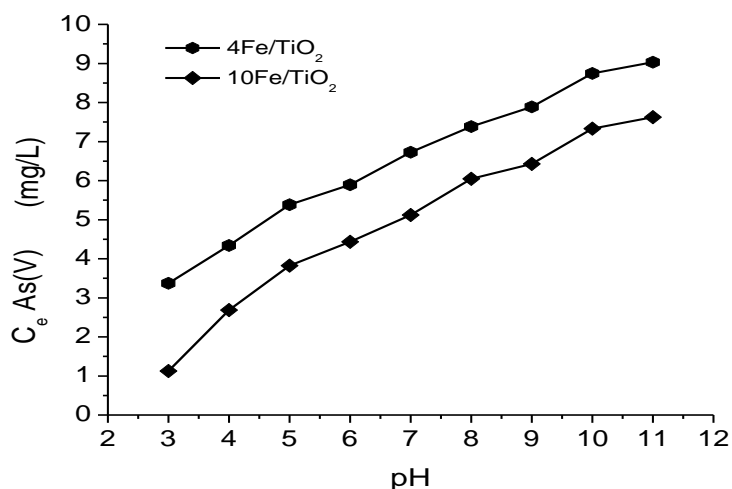
Ispitana je efikasnost sorpcije arsena na  $4\text{Fe}/\text{TiO}_2$  i  $10\text{Fe}/\text{TiO}_2$  sorbentima u pH opsegu od 3 do 11, uticaj ovih sorbenata na pH vrednost rastvora posle tretmana vode ovim materijalima kao i moguće otpuštanje jona gvožđa pri sorpciji na različitim početnim pH vrednostima.

Na  $10\text{Fe}/\text{TiO}_2$  sorbentu sa povećanjem pH sorpcija As(III) polako raste, dostižući maksimum na pH 9 (Grafik 25). Povećanje pH preko ove vrednosti dovodi do pada sorpcije. Isti trend je dobijen za sorpciju As(III) na sorbentu sa manjim procentom gvožđa. Smanjenje kapaciteta sorpcije As(III) sa povećanjem pH iznad 9 može biti usled dejstva dva faktora: odbijanja  $\text{HAsO}_3^-$  anjona i negativno naelektrisane površine sorbenta i kompeticije hidroksilnih anjona za aktivna vezivna mesta sorbenta.

U slučaju sorpcije As(V), konstantan pad kapaciteta sorpcije sa povećanjem pH primetan je za oba sorbenta (Grafik 26). Najveći kapacitet sorpcije As(V) na najnižoj ispitanoj pH vrednosti je očekivan usled elektrostatičkog privlačenja pozitivno naelektrisane površine sorbenta i arsenatnih anjona. Povećanje pH doprinosi smanjenju pozitivnog površinskog naelektrisanja sorbenta do PZC vrednosti. Na pH vrednostima većim od PZC sorbenta naelektrisanje površine je negativno zbog čega je otežan prilaz arsenat anjona površini sorbenta.



**Grafik 25.** Zavisnost sorpcije As(III) na  $4\text{Fe}/\text{TiO}_2$  i  $10\text{Fe}/\text{TiO}_2$  sorbentima od početne pH rastvora. Početna koncentracija arsena: 10 mg/L, koncentracija sorbenta: 0.5 g/L



**Grafik 26.** Zavisnost sorpcije As(V) na 4Fe/TiO<sub>2</sub> i 10Fe/TiO<sub>2</sub> sorbentima od početne pH rastvora. Početna koncentracija arsena: 10 mg/L, koncentracija sorbenta: 0.5 g/L

Merenjem pH vrednosti rastvora posle 1 h mućkanja sa 4Fe/TiO<sub>2</sub> ili 10Fe/TiO<sub>2</sub> sorbentom utvrđeno je da nije došlo do promene početne pH vrednosti rastvora za više od 0.8 pH jedinica.

Izmerene koncentracije gvožđa u rastvorima posle 1 h mućkanja, za 4Fe/TiO<sub>2</sub> ili 10Fe/TiO<sub>2</sub>, ukazuju na neznatno otpuštanje gvožđa dopovanog za TiO<sub>2</sub>. Na svim ispitanim pH vrednostima, koncentracija gvožđa u rastvorima posle 1 h mućkanja sa 4Fe/TiO<sub>2</sub> i 10Fe/TiO<sub>2</sub> sorbentima nisu bile veće od 0.29 i 0.58 mg/L, respektivno.

Tri modela, Freundlich-ov, Langmuir-ov i Dubinin-Radushkevich-ev (DR) su korišćeni za opisivanje sorpcionih izoterma. Linearizovani oblik DR izoterme je dat kao:

$$\ln Q = \ln Q_m - K_{DR} \varepsilon^2$$

gde je  $K_{DR}$  (mol<sup>2</sup>/kJ<sup>2</sup>) konstanta povezana sa energijom sorpcije,  $Q_m$  (mg/g) predstavlja sorpcioni kapacitet,  $\varepsilon$  (Polanyi-jev potencijal) =  $[RT \ln(1+1/C_e)]$  gde je  $R$  gasna konstanta i  $T$  temperatura. Iz nagiba i preseka grafika zavisnosti  $\ln Q$  od  $\varepsilon^2$ , konstante DR izoterme,  $K_{DR}$  i  $Q_m$  se mogu izračunati. Uopšteno, DR model se koristi za razlikovanje između fizisorpcije i hemisorpcije na osnovu vrednosti energije sorpcije,  $E$  (kJ/mol), dobijene iz  $K_{DR}$  vrednosti upotrebom jednačine:

$$E = -(2K_{DR})^{-0.5}$$

Ako je vrednost izračunate E u opsegu od 8 do 16 kJ/mol sorpcija se odvija hemijskim vezama dok za E vrednosti < 8 kJ/mol tip sorpcije je fizisorpcija [294].

Korelacioni koeficijenti,  $K_f$ ,  $K_{DR}$ , n, E i  $Q_0$  vrednosti, izračunatih iz linearnih oblika Freundlich, Langmuir i DR modela, dati su u Tabeli 21.

**Tabela 21.** Freundlich-ovi, Langmuir-ovi i DR parametri izoterme za sorpciju As(III) i As(V) na  $TiO_2$ ,  $4Fe/TiO_2$  i  $10Fe/TiO_2$  sorbentima

Sorbent	Freundlich-ov model			Langmuir-ov model		DR model		
	R <sup>2</sup>	n	K <sub>f</sub> (mg/g)	R <sup>2</sup>	Q <sub>0</sub> (mg/g)	R <sup>2</sup>	K <sub>DR</sub> (mol <sup>2</sup> /kJ <sup>2</sup> )	E(kJ/mol)
As(III) $TiO_2$	0.9888	3.21	3.66	0.9542	5.52	0.8183	0.0382	3.62
As(V) $TiO_2$	0.9997	5.63	5.34	0.9941	7.39	0.8407	0.0065	8.77
As(III) $4Fe/TiO_2$	0.9982	1.70	1.35	0.9636	6.17	0.7538	0.1954	1.60
As(III) $10Fe/TiO_2$	0.9971	1.79	2.28	0.9654	8.61	0.8194	0.1430	1.87
As(V) $4Fe/TiO_2$	0.9264	3.58	10.54	0.9969	13.41	0.9773	0.0147	5.86
As(V) $10Fe/TiO_2$	0.8421	4.46	16.52	0.9958	17.35	0.9555	0.0155	5.68

Sorpcija As(III) na oba sorbenta,  $4Fe/TiO_2$  i  $10Fe/TiO_2$ , je najbolje opisana Freundlich modelom. Vrednosti  $K_f$  dobijene za As(III) sorpciju na  $4Fe/TiO_2$  i  $10Fe/TiO_2$  iznose 1.35 i 2.8 mg/g, respektivno. Eksperimentalni podaci sorpcije As(V) na dopovanim sorbentima prate Langmuir-ov model izoterme. Maksimalni kapaciteti sorpcije, dobijeni Langmuir-ovim modelom, za As(III) i As(V) na  $10Fe/TiO_2$  sorbentu iznose 8.61 i 17.35 mg/g, respektivno. Poredeći ove rezultate sa kapacitetima sorpcije As(III) i As(V) na  $TiO_2$  možemo uočiti poboljšanje sorpcionih kapaciteta pri modifikaciji polaznog titan-dioksida gvožđem. Povećanjem količine gvožđa pri sintezi sorbenta povećavaju se i sorpcioni kapaciteti As(III) i As(V).

Za sorpciju As(III) i As(V) na  $TiO_2$  i As(III) na  $4Fe/TiO_2$  i  $10Fe/TiO_2$  sorbentima eksperimentalni podaci nisu u dobroj korelaciji sa DR modelom izoterme, dajući niske vrednosti korelacionih koeficijenata. Uzrok lošije korelacije DR modela može biti sorpcija na površini sorbenta dok DR model pretpostavlja i sorpciju u porama. Sorpcija As(V) na  $4Fe/TiO_2$  i  $10Fe/TiO_2$  se dobro slaže sa DR modelom sorpcije i izračunate E vrednosti iznose 5.86 i 5.68 kJ/mol, respektivno. Ove vrednosti ukazuju da sorpcija As(V) na sorbentima modifikovanim gvožđem je u osnovi fizisorpcija.

Ispitana je kompeticija sulfatnog anjona i fosfatnog anjona arsenu, za sorpciona mesta na sorbentu, i rezultati su prikazani u Tabeli 22.

**Tabela 22.** Efekat kompeticije anjona na sorpciju As(III) i As(V) za sorbente 10Fe/TiO<sub>2</sub> i 4Fe/TiO<sub>2</sub>. Početna koncentracija arsena: 1000 µg/L, koncentracija sorbenta 0.5 g/L, početna pH = 3

koncentracija anjona	koncentracija As(III) u rastvoru posle sorpcije sa (mg/L)		koncentracija As(V) u rastvoru posle sorpcije sa (mg/L)	
	10Fe/TiO <sub>2</sub>	4Fe/TiO <sub>2</sub>	10Fe/TiO <sub>2</sub>	4Fe/TiO <sub>2</sub>
0	< 0.010	< 0.010	< 0.010	< 0.010
1 mM PO <sub>4</sub> <sup>3-</sup>	0.867	0.901	0.553	0.554
5 mM PO <sub>4</sub> <sup>3-</sup>	0.887	0.926	0.832	0.862
1 mM SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	0.708	0.786	< 0.010	< 0.010
5 mM SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	0.722	0.823	0.036	0.038

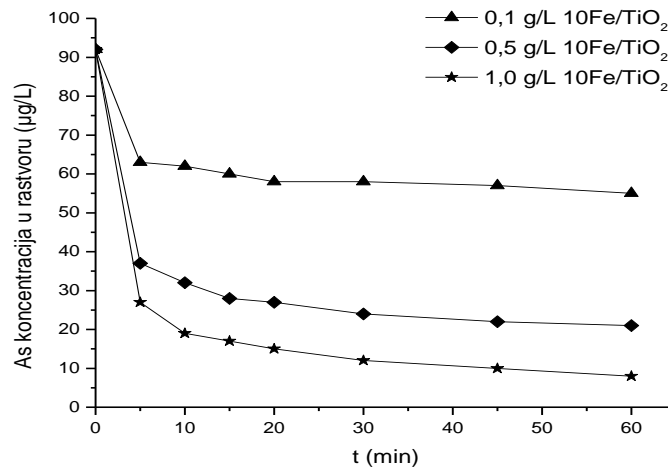
Prisustvo 1 mM SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> je smanjilo sorpciju As(III) na 4Fe/TiO<sub>2</sub> i 10Fe/TiO<sub>2</sub> za više od 70 i 78 %, respektivno. Veća koncentracija sulfatnog anjona dala je slične rezultate što nam ukazuje da je zasićenje aktivnih mesta na sorbentu postignuto i sa 1 mM koncentracijom SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> jona. Uklanjanje As(III) je opalo u prisustvu 1mM PO<sub>4</sub><sup>3-</sup> za 87 i 90 % na 10Fe/TiO<sub>2</sub> i 4Fe/TiO<sub>2</sub>, respektivno.

Do malog smanjenja sorpcije As(V), na oba sorbenta, došlo je pri prisustvu 5 mM SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> anjona dok prisustvo 1 mM SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> anjona nije umanjilo sorpciju As(V) na oba sorbenta. Sa 1 mM PO<sub>4</sub><sup>3-</sup> anjona prisutnim u rastvoru, 55 % smanjenje sorpcije je zabeleženo na oba sorbenta. Sa povećanjem PO<sub>4</sub><sup>3-</sup> koncentracije na 5 mM za više od 83 % se smanjila količina As(V) sorpcije za oba sorbenta.

Veliko smanjenje sorpcije As(III) na 4Fe/TiO<sub>2</sub> i 10Fe/TiO<sub>2</sub> sorbentima u prisustvu PO<sub>4</sub><sup>3-</sup> i SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> anjona ukazuje na jači afinitet ova dva anjona za sorpciona mesta na sorbentima od As(III). As(V) je pokazao jači afinitet za sorpciju u poređenju sa SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> anjonom. Rezultati kompeticije su u skladu sa vrednostima n konstante, izvedene iz Freundlich-ovog modela izoterme, koja predstavlja jačinu sorpcije arsena za sorbent.

Česmenska voda grada Zrenjanina je iskorišćena, kao uzorak vode sa povećanom koncentracijom arsena, za ispitivanje efikasnosti 10Fe/TiO<sub>2</sub> sorbenta za

uklanjanje arsena iz realnog uzorka vode. Tri različite koncentracije  $10\text{Fe}/\text{TiO}_2$  sorbenta, 0.1, 0.5 i 1.0 g/L, su korišćene u eksperimentima zavisnosti sorpcije arsena od vremena mućkanja. Rezultati su prikazani na Grafiku 27.



**Grafik 27.** Smanjenje koncentracije arsena u česmenjskoj vodi grada Zrenjanina sa povećanjem vremena mućkanja, za koncentracije  $10\text{Fe}/\text{TiO}_2$  sorbenta od 0.1, 0.5 i 1.0 g/L

Za sve tri koncentracije sorbenta primetno je brzo uklanjanje arsena (Grafik 27). Već posle 5 minuta kontakta sorbenta i kontaminirane vode, sve tri koncentracije sorbenta su uklonile više od 77 % od količine arsena sorbvanog posle 60 minuta mućkanja. Sa koncentracijom sorbenta od 1 g/L i vremenom mućkanja od 45 minuta, koncentracija arsena u tretiranoj vodi je dostigla nivo koji preporučuje SZO.

## 5. Zaključak

Cilj ove doktorske disertacije bio je ispitivanje materijala koji mogu poslužiti kao sorbenti za uklanjanje arsena iz voda. Ispitani su komercijalno dostupni materijali koji se već koriste u tretmanu voda, BIRM, MGS i MTM, kao i modifikacija ovih sorbenata titanom ili cirkonijumom, elementima koji imaju afinitet prema arsenu. Sintetisani su i novi sorbenti, mehano-hemijskom reakcijom i mikrotalasno-hidrotermalnom metodom, i ispitana njihova efikasnost za uklanjanje arsena. Za najperspektivnije sorbente ispitana je kinetika reakcije, uticaj pH i prisustvo anjona na efikasnost sorpcije.

Modifikacijom titanom i modifikacijom cirkonijumom, nakon aktivacije kiselinom, BIRM je povećao sorpcioni kapacitet prema arsenu. Istim postupkom aktivacije i modifikacije samo je MTM sorbent modifikovan titanom povećao kapacitet sorpcije, dok na MGS aktivacija i modifikacija nije imala uticaj na sorpciju arsena. Sorbenti kojima je posle modifikacije povećan kapacitet sorpcije arsena, podvrgnuti su toplotnom tretmanu. Sa povećanjem temperature dolazi do smanjenja kapaciteta sorpcije usled smanjenja hidrokslnih grupa koje su verovatno odgovorne za sorpciju arsena. Kao najperspektivniji sorbent, MTM-Ti sušen na 200° C ima kapacitete sorpcije As(III) i As(V), dobijenih iz Langmuir-ovog modela izoterme, 0.19 i 0.17 mg/g, respektivno. U pH opsegu od 5 do 8 nije došlo do promene u sorpcionom kapacitetu.

Mehano-hemijskim tretmanom MnO<sub>2</sub>, mlevenjem u planetarnom mlinu u trajanju od 1, 2 i 3 h, povećava se kapacitet sorpcije arsena na materijalu, sa vremenom mlevenja. U odnosu na polazni materijal, kapacitet sorpcije MnO<sub>2</sub> mlevenog 3 h za As(III) i As(V) se povećao više od 5 i 3 puta, respektivno. Sa SEM slika polaznog MnO<sub>2</sub> i MnO<sub>2</sub> mlevenog 3 h se može videti smanjenje veličine čestica sa mlevenjem, što može biti uzrok povećanja kapaciteta sorpcije. Kinetika sorpcije je brza, više od 90 % od ukupno sorbovanog arsena je sorbovano za prvih sat vremena mućkanja. As(III) se može ovim sorbentom efektivno ukloniti bez prethodne oksidacije u As(V). U pH opsegu tipičnom za pijaće vode ne dolazi do značajnog pada u sorpcionoj moći MnO<sub>2</sub> sorbenta mlevenog 3 h.



Među ispitanim sorbentima,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  i smeše  $\text{Fe}_2\text{O}_3 : \text{MnO}_2 = 3 : 1$ , dobijeni mehano-hemijskom reakcijom, smeša  $\text{Fe}_2\text{O}_3 : \text{MnO}_2 = 3 : 1$  mlevena 30 minuta dala je najbolje rezultate za sorpciju arsena iz vodenog rastvora. Sorpcioni kapaciteti, izvedeni iz Langmuir-ovog modela izoterme, iznose 2.89 i 3.84 mg/g za As(III) i As(V), respektivno. Sa povećanjem pH rastvora dolazi do smanjenja sorpcije. Mehanizam sorpcije As(III) i As(V) je kompleksan. Sorpcija na površini kao i intračestična difuzija doprinose najsporijem koraku u procesu. Prisustvo hloridnog i sulfatnog anjona nije imalo većeg uticaja na uklanjanje arsena, dok je koncentracija od 10 mmol/L fosfata smanjila sorpciju As(III) za 15 % i As(V) za 18 %. Sekvencijalnom ekstrakcijom po Tessier-u,  $\text{Fe}_2\text{O}_3 : \text{MnO}_2 = 3 : 1$  mlevenog 30 minuta posle sorpcije arsena, utvrđeno je da je veći deo arsena vezan za fazu iz koje se, izložen atmosferskom uticaju, može teško mobilisati tj. sorbent zasićen arsenom se može odlagati na otvorenom bez opasnosti za životnu sredinu.

Cirkonijumom dopovan titan-dioksid je sintetisan mikrotalasno-hidrotermalnom metodom. XRPD analizom je utvrđeno da je glavna faza anatas sa malim procentom brukitske faze. U poređenju sa polaznim titan-dioksidom,  $10\text{Zr}/\text{TiO}_2$  ima veću specifičnu površinu, zapreminu mezopora i mikropora. U pH opsegu od 3 do 9, sorpcija As(III) se blago povećava, dok u istom pH opsegu opada sorpcija As(V). Izračunati kapaciteti sorpcije arsena na  $10\text{Zr}/\text{TiO}_2$  na pH 3, dobijenih iz Langmuir-ovog modela izoterme, iznose 8.23 mg/g za As(III) i 13.72 mg/g za As(V), dok za polazni  $\text{TiO}_2$  iznose 3.66 i 5.34 mg/g za As(III) i As(V), respektivno. Prisustvo sulfatnog anjona je smanjilo sorpciju As(III) dok je fosfatni anjon negativno uticao na sorpciju obe, arsenitne i arsenatne vrste. Inicijalna brzina sorpcije je velika, kinetika sorpcije As(III) i As(V) prati pseudo-drugi red reakcije. Primenom ovog sorbenta na realan uzorak vode koja sadrži povećanu koncentraciju arsena, česmensku vodu grada Zrenjanina, koncentracija arsena je posle 30 minuta kontakta, sa koncentracijom sorbenta od 1 g/L, imala maksimalno dozvoljenu vrednost koju preporučuje SZO, bez predtretmana i negativnog efekta na hemiju vode.

Mikrotalasno-hidrotermalnom metodom sintetisani su titan-dioksid sorbenti dopovani sa 4 i 10 % (w/w) gvožđa. XRPD analizom sintetisanih materijala najintenzivniji difrakcioni pikovi se mogu pripisati kristalnoj strukturi anatasa.

Dopovanjem polaznog materijala gvoždem, kao i povećanjem procenta gvožđa u materijalu dolazi do povećanja specifične površine i zapremine mikropora materijala, dok zapremina mezopora opada. Povećanje specifične površine istim redom prati i povećanje sorpcionih kapaciteta As(III) i As(V). Najveći sorpcioni kapaciteti dobijeni su primenom 10Fe/TiO<sub>2</sub> sorbenta i to 8.61 mg/g za As(III) i 17.35 mg/g za As(V) izračunatih iz Langmuir-ovog modela izoterme. Sorpcija je pH zavisna, sa maksimalnom sorpcijom As(III) i As(V) na pH 9 i 3, respektivno. Kinetika sorpcije arsenitne i arsenatne vrste na oba sorbenta dopovana gvoždem pokazuju slično ponašanje i najbolje su opisane pseudo-drugim modelom reakcije. Prisustvo sulfatnog anjona smanjilo je samo sorpciju arsenit vrste na dopovanim sorbentima dok je fosfatni anjon značajno smanjio sorpciju arsenata i arsenita. Pri ispitivanju uklanjanja arsena iz realnog uzorka vode, česmenske vode grada Zrenjanina, koncentracija 10Fe/TiO<sub>2</sub> sorbenta od 1 g/L je u roku od 45 minuta smanjila koncentraciju arsena sa 92 µg/L na 10 µg/L.

Iz izloženih rezultata može se zaključiti da se modifikacijom već postojećih materijala, elementima koji imaju afinitet prema arsenu, može povećati efikasnost uklanjanja arsena. Trend povećanja kapaciteta sorpcije prati povećanje aktivnih vrsta odgovornih za sorpciju arsena kao i fizičkih parametara sorbenta: specifične površine, zapremine mezo i mikropora sorbenta. Mehano-hemijskom reakcijom možemo, u zavisnosti od dužine trajanja reakcije, sintetisati sorbent sa fizičko-hemijskim parametarima koji favorizuju sorpciju arsena. Upotrebom mikrotalasno-hidrotermalne metode za dopovanje TiO<sub>2</sub> gvoždem ili cirkonijumom, dopovani elementi se inkorporiraju u strukturu polaznog materijala uz povećanje fizičkih parametara materijala, kao zapremina mezo i mikropora, koje omogućavaju brzu kinetiku sorpcije i povećanje specifične površine, a time i broj aktivnih mesta za sorpciju arsena. Poređenjem sintetisanih sorbenata možemo zaključiti da najbolje rezultate sorpcije arsena daje sorbent na bazi TiO<sub>2</sub> dopovan 10% w/w gvoždem, sintetisan mikrotalasno-hidrotermalnom metodom.

Pri odabiru sorbenta za uklanjanja arsena iz voda glavne smernice predstavljaju fizičko-hemijske karakteristike vode sa povećanom koncentracijom arsena kao i namena i potrebna količine vode. Usled razlika u sastavu arsenom kontaminiranih voda

kao i različitim tehnološkim mogućnostima, uprkos naporima istraživača, arsen i dalje predstavlja jedan od najvećih problema sa kojima je suočeno čovečanstvo. Razumevanje mehanizama sorpcije arsenovih vrsta prisutnih u vodi kao i pronalaženje jeftinog i lako dostupnog materijala koji će što uspešnije ukloniti sve arsenove vrste iz voda još uvek predstavlja izazov. Modifikacijom hemijskim putem ili fizičko-hemijskim postupcima može se povećati kapacitet polaznog materijala za arsen.

---

## 6. **Literatura**

1. B. K. Mandal, K. T. Suzuki (2002). "Arsenic round the world: a review", *Talanta* **58**, 201-235.
2. D. G. Brookins (1988). "Eh-pH Diagrams for Geochemistry", Springer-Verlag, Berlin.
3. X. P. Yan, R. Kerrich, M. J. Hendry (2000). "Distribution of arsenic(III), arsenic(V) and total inorganic arsenic in porewaters from a thick till and clay-rich aquitard sequence, Saskatchewan, Canada", *Geochimica et Cosmochimica Acta* **64**, 2637-2648.
4. D. A. Dzombak, F. M. M. Morel (1990), "Surface Complexation Modelling Hydrous Ferric Oxide", John Wiley, New York.
5. J. Akai, K. Izumi, H. Fukuhara, H. Masuda, S. Nakano, T. Yoshimura, H. Ohfuji, H. M. Anawar, K. Akai (2004). "Mineralogical and geomicrobiological investigations on groundwater arsenic enrichment in Bangladesh", *Applied Geochemistry* **19**, 215-230.
6. P. L. Smedley, D. G. Kinniburgh (2002). "A review of the source, behaviour and distribution of arsenic in natural waters", *Applied Geochemistry* **17**, 517-568.
7. R. T. Nickson, J. M. McArthur, P. Ravenscroft, W. G. Burgess, K. M. Ahmed (2000). "Mechanism of arsenic release to groundwater, Bangladesh and West Bengal", *Applied Geochemistry* **15**, 403-413.
8. J. M. McArthur, P. Ravenscroft, S. Safiulla, M. F. Thirlwall (2001). "Arsenic in groundwater: Testing pollution mechanisms for sedimentary aquifers in Bangladesh", *Water Resources Research* **37**, 109-117.
9. D. E. Cummings, F. Caccavo Jr., S. E. Fendorf, R. F. Rosenweig (1999). "Arsenic mobilization by the dissimilatory Fe(III) reducing bacterium *Shewanella alga* BrY", *Environmental Science and Technology* **33**, 723-729.
10. A. van Geen, J. Rose, S. Thoraj, J. M. Garnier, Y. Zheng, J. Y. Bottero (2004). "Decoupling of As and Fe release to Bangladesh groundwater under reducing conditions. II. Evidence from sediment incubations", *Geochimica et Cosmochimica Acta* **68**, 3475-3486.

11. C. Pomroy, S. M. Charbonneau, R. S. McCullough, G. K. H. Tam (1980). "Human retention studies with <sup>74</sup>As", *Toxicology and Applied Pharmacology* **53**, 550-556.
12. E. Lee (1999). "A physiologically based pharmacokinetic model for the ingestion of arsenic in humans", Dissertation in Environmental Toxicology, University of California at Irvine.
13. H. Yamauchi, Y. Yamamura (1979). "Dynamic change of inorganic arsenic and methylarsenic compounds in human urine after oral intake as arsenic trioxide", *Industrial Health* **31**, 79-83.
14. J. P. Buchet, R. Lauwerys, H. Roels (1981a). "Comparison of the urinary excretion of arsenic metabolites after a single oral dose of sodium arsenite, monomethylarsonate or dimethylarsinate in man", *International Archives of Occupational and Environmental Health* **48**, 71-79.
15. J. P. Buchet, R. Lauwerys, H. Roels (1981a). "Urinary excretion of inorganic arsenic and its metabolites after repeated ingestion of sodium metaarsenite by volunteers", *International Archives of Occupational and Environmental Health* **48**, 111-118.
16. E. M. Kenyon, L. M. Del Razo, M. F. Hughes (2005a). "Tissue distribution and urinary excretion of inorganic arsenic and its methylated metabolites in mice following acute oral administration of arsenate", *Toxicological Science* **85**, 468-475.
17. E. M. Kenyon, L. M. Del Razo, M. F. Hughes, K. T. Kitchin (2005b). "An integrated pharmacokinetic and pharmacodynamic study of arsenite action: 2. Heme oxygenase induction in mice", *Toxicology* **206**, 389-401.
18. E. Marafante, F. Bertolero, J. Edel (1982). "Intracellular interaction and biotransformation of arsenite in rats and rabbits", *Science of the Total Environment* **24**, 27-39.
19. E. Marafante, M. Vahter, J. Envall (1985). "The role of the methylation in the detoxication of arsenate in the rabbit", *Chemico-Biological Interactions* **56**, 225-238.

20. M. J. Ellenhorn (1997). "Arsenic, Ellenhorn's Medical Toxicology: Diagnosis and Treatment of Human Poisoning", 2nd edition, Williams and Wilkins, Baltimor.
21. M. Valther, H. Norin (1980). "Metabolism of <sup>74</sup>As-labeled trivalent and pentavalent inorganic arsenic in mice", *Environmental Research* **21**, 446-457.
22. M. F. Hughes, E. M. Kenyon, B. C. Edwards, C. T. Mitchell, L. M. Del Razo, D. J. Thomas (2003). "Accumulation and metabolism of arsenic in mice after repeated oral administration of arsenate", *Toxicology and Applied Pharmacology* **191**, 202-210.
23. E. M. Kenyon, M. F. Huges, B. Adair, J. H. Highfill, E. A. Crecelius, H. J. Clewell, J. W. Yager (2008). "Tissue distribution and urinary excretion of inorganic arsenic and its methylated metabolites in C57BL6 mice following subchronic exposure to arsenate in drinking water", *Toxicology and Applied Pharmacology* **232**, 448-455.
24. D. Ibrahim, B. Froberg, A. Wolf, D. E. Rusyniak (2006). "Heavy metal poisoning: Clinical presentations and pathophysiology", *Clinics in Laboratory Medicine* **26**, 67-69.
25. R. N. Ratnaike (2003). "Acute and chronic arsenic toxicity", *Postgraduate Medical Journal* **79**, 391-396.
26. C-J. Chen, S-L. Wang, J-M. Chiou, C-H. Tseng, H-Y. Chiou, Y-M. Hsueh, S-Y. Chen, M-M. Wu, M-S. Lai (2007). "Arsenic and diabetes and hypertension in human populations: A review", *Toxicology and Applied Pharmacology* **222**, 298-304.
27. M-S. Lai, Y-M. Hsueh, C-J. Chen, M-P. Shyu, S-Y. Chen, T-L. Kuo, M-M. Wu, T-Y. Tai (1994). "Ingested inorganic arsenic and prevalence of diabetes mellitus", *American Journal of Epidemiology* **139**, 484-492.
28. C-H. Tseng, T-Y. Tai, C-K. Chong, C-P. Tseng, M-S. Lai, B. J. Lin, H-Y. Chiou, Y-M. Hsueh, K-H. Hsu, C-J. Chen (2000). "Long-term arsenic exposure and incidence of non-insulin-dependent diabetes melitus: a cohort study in arseniasis-hyperendemic villages in Taiwan", *Environmental Health Perspectives* **108**, 847-851.

- 
29. T. Yoshida, H. Yamauchi, G. Fan Sun (2004). "Chronic health effects in people exposed to arsenic via the drinking water: Dose-response relationships in review", *Toxicology and Applied Pharmacology* **198**, 243-252.
  30. R. A. Schwartz (1997). "Arsenic in the skin", *International Journal of Dermatology* **36**, 241-250.
  31. National Research Council (1999). "Arsenic in Drinking Water", National Academy Press, Washington.
  32. National Research Academy (2000). "Arsenic in Drinking Water: Update 2001", National Academy Press, Washington.
  33. M. F. Huges (2002). "Arsenic toxicity and potential mechanisms of action", *Toxicology Letters* **133**, 1-16.
  34. C. Huang, Q. Ke, M. Costa, X. Shi (2004). "Molecular mechanisms of arsenic carcinogenesis", *Molecular and Cellular Biochemistry* **255**, 57-66.
  35. K. T. Kitchin (2001). "Recent advances in arsenic carcinogenesis: modes of action, animal model systems, and methylated arsenic metabolites", *Toxicology and Applied Pharmacology* **172**, 249-261.
  36. T. G. Rossman (2003). "Mechanism of arsenic carcenogenesis: an integrated approach", *Mutation Research: Fundamental and Molecular Mechanisms of Mutagenesis* **533**, 37-65.
  37. G. J. Alaerts, N. Khouri (2004). "Arsenic contamination and groundwater:mitigation strategies and policies", *Hydrogeology Journal* **12**, 103-114.
  38. US Environmental Protection Agency (US EPA) (2002b). "Proven Alternatives for Aboveground Treatment of Arsenic in Groundwater", EPA-542-S-02-002, Office of Solid Wastes and Emergency (5102G).
  39. T. Yuan, Q-F. Luo, J-Y. Hu, S-L. Ong, W-J. Ng (2003). "A study on arsenic removal from household drinking water", *Journal of Environmental Science and Health-Part A Toxic/Hazardous Substances and Environmental Engineering* **38**, 1731-1744.
  40. D. Mohan, C. U. Pittman Jr. (2007). "Arsenic removal from water/wastewater using adsorbents-A critical review", *Journal of Hazardous Materials* **142**, 1-53.

- 
41. P. Pal, Z. Ahammad, P. Bhattacharya (2007). "ARSEPPA: a visual basic software tool for arsenic separation plant performance analysis", *Chemical Engineering Journal* **129**, 113-122.
  42. F. R. Spellman (2003). "Handbook of Water and Wastewater Treatment Plant Operations", Lewis Publishers, Boca Raton.
  43. J. V. Bothe Jr., P. W. Brown (1999). "Arsen immobilization by calcium arsenate formation", *Environmental Science and Technology* **33**, 3806-3811.
  44. M. R. Jekel (1994). "Arsenic in the Environment: Part I: Cycling and Characterization", John Wiley & Sons, Inc., New York.
  45. J. V. Bothe Jr., P. W. Brown (). "Arsen immobilization by calcium arsenate formation", *Environmental Science and Technology* **33**, 3806-3811.
  46. G. R. Robins, K. Tozawa (1982). "Arsenic removal from gold processing waste waters: the potential ineffectiveness of lime", *CIM Bulletin* **75**, 171-174.
  47. K. N. Ghimire, K. Inoue, H. Yamaguchi (2003). "Adsorptive separation of arsenate and arsenite anions from aqueous medium by using orange waste", *Water Research* **37**, 4945-4953.
  48. C. Jing, G. P. Korfiatis, X. Meng (2003). "Immobilization mechanisms of arsenate in iron hydroxide sludge stabilized with cement", *Environmental Science and Technology* **37**, 5050-5056.
  49. M. R. Jekel (1994). "Removal of arsenic in drinking water treatment, in Arsenic in the Environment: Part I: Cycling and Characterization", John Wiley & Sons, Inc., New York.
  50. B. Han, J. Zimbron, T. R. Runnells (2003). "New arsenic standard spurs for cost-effective removal techniques", *Journal of American Water Works Association* **95**, 109-118.
  51. J. Floch, M. Hideg (2004). "Application of ZW-1000 membranes for arsenic removal from water sources", *Desalination* **162**, 75-83.
  52. B. Han, J. Zimbron, T. R. Runnells (2003). "New arsenic standard spurs for cost-effective removal techniques", *Journal of American Water Works Association* **15**, 109-118.



- 
53. J. G. Hering, P-Y. Chen, J. A. Wilkie, M. Elimelech (1997). "Arsenic removal from drinking water during coagulation", *Journal of Environmental Engineering*, **123**, 800–807.
54. M. Leist, R. J. Casey, D. Caridi (2000). "The management of arsenic wastes: problems and prospects", *Journal of Hazardous materials* **75**, 125-138.
55. R. Liu, X. Li, S. Xia, Y. Yang, R. Wu, G. Li (2007b). "Calcium-enhanced ferric hydroxide co-precipitation of arsenic in the presence of silicate", *Water Environment Research* **79**, 2260-2264.
56. H. Guo, D. Stuben, Z. Berner (2007b). "Adsorption of arsenic(III) and arsenic(V) from groundwater using natural siderite as the adsorbent", *Journal of Colloid and Interface Science* **315**, 47-53.
57. L. C. Roberts, S. J. Hug, T. Ruettimann, M. Billah, A. Wahab Khan, M. T. Rahman (2004). "Arsenic removal with iron(II) and iron(III) in waters with high silicate and phosphate concentrations", *Environmental Science and Technology* **38**, 307-315.
58. C. A. J. Appelo, W. W. J. M. de Vet (2003). "Arsenic in Ground Water", Kluwer Academic Publishers, Boston.
59. M-J. Kim, J. Nriagu (2000). "Oxidation of arsenite in groundwater using ozone and oxygen", *Science of Total Environment* **247**, 71-79.
60. J. G. Hering, P. E. Kneebone (2002). "Environmental Chemistry of Arsenic", Marcel Dekker, New York.
61. M. Leist, R. J. Casey, D. Caridi (2000). "The management of arsenic wastes: problems and prospects", *Journal of Hazardous Materials* **75**, 125-138.
62. E. A. Deliyanni, D. N. Bakoyannakis, A. I. Zouboulis, E. Peleka (2003b). "Removal of arsenic and cadmium by akaganeite fixed-beds", *Separation Science and Technology* **38**, 3967-3981.
63. R. C. Cheng, S. Liang, H-C. Wang, M. D. Beuhler (1994). "Enhanced coagulation for arsenic removal", *Journal of American Water Works Association* **86**, 79-90.
64. D. L. Boccelli, M. J. Small, D. A. Dzombak (2005). "Enhanced coagulation for satisfying the arsenic maximum contaminant level under variable and uncertain conditions", *Environmental Science and Technology* **39**, 6501-6507.

- 
65. M-C. Shih (2005). "An overview of arsenic removal by pressure-driven membrane processes", *Desalination* **172**, 85-97.
66. P. Brandhuber, G. Amy (1998). "Alternative methods for membrane filtration of arsenic from drinking water", *Desalination* **117**, 1-10.
67. T. Urase, J. I. Oh, K. Yamamoto (1998). "Effect of pH on rejection of different species of arsenic by nanofiltration", *Desalination* **117**, 11-18.
68. E. Ergican, H. Gecol, A. Fuchs (2005). "The effect of co-occurring inorganic solutes on the removal of arsenic(V) from water using cationic surfactant micelles and an ultrafiltration membrane", *Desalination* **181**, 9-26.
69. G. Ghurye, D. Clifford, A. Tripp (2004). "Iron Coagulation and direct microfiltration to remove arsenic from groundwater", *Journal of American Water Works Association* **96**, 143-152.
70. T. Wang, Y. Guan (2005). "Extraction of arsenic-containing anions by supercritical CO<sub>2</sub> with ion-pairing", *Chemical Engineering Journal* **108**, 145-153.
71. H. Gecol, E. Ergican, A. Fuchs (2004). "Molecular level separation of arsenic (V) from water using cationic surfactant micelles and ultrafiltration membrane", *Journal of Membrane Science* **241**, 105-119.
72. P. Pookrod, K. J. Haller, J. F. Scamehorn (2004). "Removal of arsenic anions from water using polyelectrolyte-enhanced ultrafiltration", *Separation Science and Technology* **39**, 811-831.
73. F. Beolchini, F. Pagananelli, I. De Michelis, F. Veglio (2006). "Micellar enhanced ultrafiltration for arsenic(V) removal: effect of main operating conditions and dynamic modeling", *Environmental Science and Technology* **40**, 2446-2452.
74. B. L. Rivas, M. Del Carmen Aguirre, E. Pereira (2007a). "Cationic water-soluble polymers with the ability to remove arsenate through an ultrafiltration technique", *Journal of Applied Polymer Science* **106**, 89-94.
75. B. L. Rivas, M. Del Carmen Aguirre Pereira, J-C. Moutet, E. S. Aman (2007b). "Capability of cationic water-soluble polymers in conjunction with ultrafiltration membranes to remove arsenate ions", *Polymer Engineering and Science* **47**, 1256-1261.

- 
76. H. Gecol, E. Ergican, A. Fuchs (2004). "Molecular level separation of arsenic (V) from water using cationic surfactant micelles and ultrafiltration membrane", *Journal of Membrane Science* **241**, 105-119.
77. S. Xia, B. Dong, Q. Zhang, B. Xu, N. Gao, C. Causseranda (2007). "Study of arsenic removal by nanofiltration and its application in China", *Desalination* **204**, 374-379.
78. J. I. Oh, S. H. Lee, K. Yamamoto (2004). "Relationship between molar volume and rejection of arsenic species in groundwater by low-pressure nanofiltration process", *Journal of Membrane Science* **234**, 167-175.
79. Y. Sato, M. Kang, T. Kamei, Y. Magara (2002). "Performance of nanofiltration for arsenic removal", *Water Research*, **36**, 3371-77.
80. H. Saitua, M. Campderro's, S. Cerutti, A. P. Padilla (2005). "Effect of operating conditions in removal of arsenic from water by nanofiltration membrane", *Desalination* **172**, 173-180.
81. G. N. Eby (2004). "Principles of Environmental Geochemistry", Thomson Brooks/Cole, Pacific Grove.
82. C. W. Fetter (1993). "Contaminant Hydrogeology", Prentice Hall, Upper Saddle River.
83. K. B. Krauskopf, D. K. Bird (1995). "Introduction to Geochemistry", McGraw-Hill, Boston.
84. D. A. Clifford, G. L. Ghurye (2002). "Environmental Chemistry of Arsenic", Marcel Dekker, New York.
85. J. E. Greenleaf, J. C. Lin, A. K. Sengupta (2006). "Two novel applications of ion-exchange fibers: arsenical removal and chemical-free softening of hard water", *Environmental Progress* **25**, 300-311.
86. G. Prasad (1994). "Arsenic in Environment: Part I: Cycling and Characterization", John Wiley & Sons, Inc., New York.
87. Y. Kim, C. Kim, I. Choi, S. Rengaraj, J. Yi (2004). "Arsenic removal using mesoporous alumina prepared via a templating method", *Environmental Science and Technology* **38**, 924-931.

- 
88. E.A. Deliyanni, D. N. Bakoyannakis, A. I. Zouboulis, K. A. Matis (2003a). "Sorption of As(V) ions by akagane'ite-type nanocrystals", *Chemosphere* **50**, 155-163.
89. H. Yokota, K. Tanabe, M. Sezaki, Y. Akiyoshia, T. Miyatab, K. Kawaharab, S. Tsushimab, H. Hironakab, H. Takafujib, M. Rahmanc, Sk.A Ahmadd, M.H.S.U. Sayedd, M.H. Faruqueed (2001). "Arsenic contamination of ground and pond water and water purification system using pond water in Bangladesh", *Engineering Geology* **60**, 322-331.
90. A. K. Singh (2007). "Approaches for removal of arsenic from groundwater on northeastern India", *Current Science* **92**, 1506-1515.
91. US Environmental Protection Agency (US EPA) (2002a). "Arsenic Treatment Technologies for Soil, Waste, and Water", EPA-542-R-02-004, Office of Solid Wastes and Emergency (5102G).
92. D. L. Boccelli, M. J. Small, D. A. Dzombak (2006). "Effect of water quality and model structure on arsenic removal simulation: an optimization study", *Environmental Engineering Science* **23**, 835-850.
93. W. Zhang, P. Singh, E. Paling, S. Delides (2004). "Arsenic removal from contaminated water by natural iron ores", *Mireals Engineering* **17**, 517-524.
94. K. Stollenwerk (2003). "Arsenic in Ground Water", Kluwer Academic Publishers, Boston.
95. C. Su, R. W. Puls (2003). "In situ remediation of arsenic in simulated groundwater using zerovalent iron: laboratory column tests on combined effect of phosphate and silicate", *Environmental Science and Technology* **37**, 2582-2587.
96. A. Violante, M. Ricciardella, S. Del Gaudio, M. Pigna (2006). "Coprecipitation of arsenate with metal oxides: nature, mineralogy and reactivity of aluminum precipitates", *Environmental Science and Technology* **40**, 4961-4967.
97. B. J. Lafferty, R. H. Loeppert (2005). "Methyl arsenic adsorption and desorption behavior on iron oxides", *Environmental Science and Technology* **39**, 2120-2127.
98. T. R. Holm (2002). "Effect of CO<sub>3</sub><sup>2-</sup>/bicarbonate, Si and PO<sub>4</sub><sup>3-</sup> on arsenic sorption to HFO", *Journal of American Water Works Association* **94**, 174-181.

- 
99. S. D. Smith, M. Edwards (2005). "The influence of silica and calcium on arsenate sorption to oxide surfaces", *Journal of Water Supply: Research and Technology - AQUA* **54**, 201-211.
  100. L. S. McNeill, H. Chen, M. Edwards (2002). "Environmental Chemistry of Arsenic", Marcel Dekker, New York.
  101. R. Liu, J. Qu, S. Xia, G. Zhang, G. Li (2007a). "Silicate hindering in situ formed ferric hydroxide precipitation: inhibiting arsenic removal from water", *Environmental Engineering Science* **24**, 707-715.
  102. H. Zeng, B. Fisher, D. E. Giammar (2008). "Individual and competitive adsorption of arsenate and phosphate to a high-surface-area iron oxide-based sorbent", *Environmental Science and Technology* **42**, 147-152.
  103. M. Grafe, M. J. Eick, P. R. Grossl (2001). "Adsorption of arsenate (V) and arsenite (III) on goethite in presence and absence of dissolved organic carbon", *Soil Science Society of America Journal* **65**, 1680-1687.
  104. A. Saada, D. Breeze, C. Crouzet, S. Cornu, P. Baranger (2003). "Adsorption of arsenic (V) on kaolinite and kaolinite-humic acid complexes role of humic acid nitrogen groups", *Chemosphere* **51**, 757-763.
  105. M. Leist, R. J. Casey, D. Caridi (2000). "The management of arsenic wastes: problems and prospects", *Journal of Hazardous Materials* **76**, 125-138.
  106. G. N. Eby (2004). "Principles of Environmental Geochemistry", Thomson Brooks/Cole, Pacific Grove.
  107. C. W. Fetter (1993). "Contaminant Hydrogeology", Prentice Hall, Upper Saddle River.
  108. K. B. Krauskopf, D. K. Bird (1995). "Introduction to Geochemistry", McGraw-Hill, Boston.
  109. G. Faure (1998). "Principles and Applications of Geochemistry", Prentice Hall, Upper Saddle River.
  110. D. Langmuir (1997). "Aqueous Environmental Geochemistry", Prentice Hall, Upper Saddle River.
  111. J. I. Drever (1997). "The Geochemistry of Natural Waters: Surface and Groundwater Environments", Prentice Hall, Upper Saddle River.

- 
112. I. Langmuir (1918). "The Adsorption of Gases on Plane Surfaces of Glass, Mica and Platinum", *Journal of the American Chemical Society* **40**, 1361-1403.
113. M. Grafe, D. L. Sparks (2006). "Managing Arsenic in the Environment: From Soil to Human Health", CSIRO Publishing, Collingwood.
114. S. Aredes, B. Klein, M. Pawlik (2012). "The removal of arsenic from water using natural iron oxide minerals", *Journal of Cleaner Production* **29-30**, 208-213.
115. I. Carabante, M. Grahn, A. Holmgren, J. Kumpiene, J. Hedlund (2006). "Adsorption of As (V) on iron oxide nanoparticle films studied by in situ ATR-FTIR spectroscopy", *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects* **346**, 106-113.
116. B. A. Manning, S. E. Fendorf, S. Goldberg (1998). "Surface structures and stability of arsenic(III) on goethite: spectroscopic evidence for inner-sphere complexes", *Environmental Science and Technology* **32**, 2383-2388.
117. C. Luengo, M. Brigante, M. Avena (2007). "Adsorption kinetics of phosphate and arsenate on goethite. A comparative study", *Journal of Colloid and Interface Science* **311**, 354-360.
118. J. Zhang, R. Stanforth (2005). "Slow adsorption reaction between arsenic species and goethite ( $\alpha$ -FeOOH): diffusion or heterogeneous surface reaction control", *Langmuir* **21**, 2895-2901.
119. S. Fendorf, M. J. Eick, P. Grossl, D. L. Sparks (1997). "Arsenate and chromate retention mechanisms on goethite. 1. Surface structure", *Environmental Science and Technology* **31**, 315-320.
120. P. R. Grossl, M. Eick, D. L. Sparks, S. Goldberg, C. Ainsworth (1997). "Arsenate and chromate retention mechanisms on goethite. 2. Kinetic evaluation using a pressure-jump relaxation technique", *Environmental Science and Technology* **31**, 321-326.
121. C. Jing, X. Meng, S. Liu, S. Baidas, R. Patraju, C. Christodoulatos, G. P. Korfiatis (2005). "Surface complexation of organic arsenic on nanocrystalline titanium oxide", *Journal of Colloid and Interface Science* **290**, 14-21.

- 
122. M. D'Arcy, D. Weiss, M. Bluck, R. Vilar (2011). "Adsorption kinetics, capacity and mechanism of arsenate and phosphate on a bifunctional TiO<sub>2</sub>-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> bi-composite", *Journal of Colloid and Interface Science* **364**, 205-212.
123. H. E. Eguez, E. H. Cho (1987). "Adsorption of arsenic on activated charcoal", *Journal of Metals* **38**, 38-41.
124. J. Pattanayak, K. Mondal, S. Mathew, S. B. Lalvani (2000). "A parametric evaluation of the removal of As(V) and As(III) by carbon based adsorbents", *Carbon* **38**, 589-596.
125. L. Lorenzen, J. S. J. van Deventer, W. M. Landi (1995). "Factors affecting the mechanism of the adsorption of arsenic species on activated carbon", *Minerals Engineering* **8**, 557-569.
126. D. Mohan, C. U. Pittman Jr. (2006). "Activated carbons and low cost adsorbents for remediation of tri- and hexavalent chromium from water", *Journal of Hazardous Materials* **137**, 762-811.
127. S. J. T. Pollard, G. D. Fowler, S. J. Sollars, R. Perry (1992). "Low cost adsorbents for waste and wastewater treatment: a review", *Science of Total Environment* **116**, 31-52.
128. Z. Gu, J. Fang, B. Deng (2005). "Preparation and evaluation of GAC-based iron-containing adsorbents for arsenic removal", *Environmental Science and Technology* **39**, 3833-3843.
129. C. P. Huang, L. M. Vane (1989). "Enhancing As<sup>5+</sup> removal by Fe<sup>2+</sup> treated activated carbon", *Journal of the Water Pollution Control Federation* **61**, 1596-1603.
130. C. P. Huang, P. Fu (1984). "Treatment of As(V)-containing water by activated carbon process", *Journal of the Water Pollution Control Federation* **56**, 233-242.
131. A-V. Vitela-Rodrigues, J-R. "Rangel-Mendez (2013). Arsenic removal by modified activated carbons with iron hydro(oxide) nanoparticles", *Journal of Environmental Management* **114**, 225-231.
132. C. L. Chuang, M. Fan, M. Xu, R. C. Brown, S. Sung, B. Saha, C. P. Huang (2005). "Adsorption of arsenic(V) by activated carbon prepared from oat hulls", *Chemosphere* **61**, 478-483.

- 
133. A. Malek, S. Farooq (1996). "Comparison of isotherm models for hydrocarbon adsorption on activated carbon", *American Institute of Chemical Engineers Journal* **42**, 3191-3201.
134. A. Malek, S. Farooq (1997). "Kinetics of hydrocarbon adsorption on activated carbon and silica gel", *American Institute of Chemical Engineers Journal* **43**, 761-776.
135. J. C. CITTENDEN, W. J. WEBER (1978). "Predictive model for design of fixed-bed adsorbers: single-component model verification", *Journal of the Environmental Engineering Division* **104**, 433-443.
136. B. Daus, R. Wennrich, H. Weiss (2004). "Sorption materials for arsenic removal from water: a comparative study", *Water Research* **38**, 2948-2954.
137. G. N. Manju, C. Raji, T. S. Anihrudhan (1998). "Evaluation of coconut husk carbon for removal of arsenic from water", *Water Research* **32**, 3062-3070.
138. G. Zhimang, D. Baolin (2007). "Use of iron-containing mesoporous carbon (IMC) for arsenic removal from drinking water", *Environmental Engineering Science* **24**, 113-121.
139. K. Nasir, A. Shujaat, T. Aqidat, A. Jamil (1998). "Immobilization of arsenic on rice husk", *Adsorption Science and Technology* **16**, 655-666.
140. S. J. Allen, P. Brown (1995). "Isotherm analysis for single component and multicomponent metal sorption onto lignite", *Journal of Chemical Technology and Biotechnology* **62**, 17-24.
141. S. J. Allen, L. J. Whitten, M. Murray, O. Duggan (1997). "The adsorption of pollutants by peat, lignite and activated chars", *Journal of Chemical Technology and Biotechnology* **68**, 442-452.
142. D. Mohan, S. Chander (2006). "Removal and recovery of metal ions from acid mine drainage using lignite-a low cost sorbent", *Journal of Hazardous Materials* **137**, 1545-1553.
143. R. Sneddon, H. Garelick, E. Valsami-Jones (2005). "An investigation into arsenic(V) removal from aqueous solutions by hydroxylapatite and bone-char", *Mineralogical Magazine* **69**, 769-780.
144. D. Couillard (1992). "Appropriate wastewater management technologies using peat", *Journal of Environmental Systems* **21**, 1-19.



- 
145. P. Couillard (1994). "The use of peat in wastewater treatment", *Water Research* **28**, 1261-1274.
146. P. A. Brown, S. A. Gill, S. J. Allen (2000). "Metal removal from wastewater using peat", *Water Research* **34**, 3904-3916.
147. D. Mohan, C. U. Pittman Jr., M. Bricka, F. Smith, B. Yancey, J. Mohamad, P. H. Steele, M. F. Alexandre-Franco, V. G. Serrano, H. Gong (2007). "Sorption of arsenic, cadmium and lead by chars produced from fast pyrolysis of wood and bark during bio-oil production", *Journal of Colloid and Interface Science* **310**, 57-73.
148. H. S. Altundogan, S. Altundogan, F. Tumen, M. Bildik (2000). "Arsenic removal from aqueous solutions by adsorption on red mud", *Waste Management* **20**, 761-767.
149. H. S. Altundogan, S. Altundogan, F. Tumen, M. Bildik (2002). "Arsenic adsorption from aqueous solutions by activated red mud", *Waste management* **22**, 357-363.
150. H. Genc-Fuhrman, J. C. Tjell, D. McConchie, O. Schuiling (2003). "Adsorption of arsenate from water using neutralized red mud", *Journal of Colloid and Interface Science* **264**, 327-334.
151. H. Genc-Fuhrman, J. C. Tjell, D. McConchie (2004). "Increasing the arsenate adsorption capacity of neutralized red mud (Bauxsol)", *Journal of Colloid and Interface Science* **271**, 313-320.
152. H. Genc-Fuhrman, J. C. Tjell, D. McConchie (2004). "Adsorption of arsenic from water using activated neutralized red mud", *Environmental Science and Technology* **38**, 2428-2434.
153. H. Genc-Fuhrman, J. C. Tjell, D. McConchie (2005). "Arsenate removal from water using sand-red mud columns", *Water Research* **39**, 2944-2954.
154. C. Namasivayam, S. Senthilkumar (1998). "Removal of arsenic(V) from aqueous solution using industrial solid waste: adsorption rates and equilibrium studies", *Industrial and Engineering Chemistry Research* **37**, 4816-4822.
155. H. Zhang, H. M. Selim (2005). "Kinetics of arsenate adsorption-desorption in soils", *Environmental Science and Technology* **39**, 6101-6108.

- 
156. B. A. Manning, S. Goldberg (1997). "Arsenic(III) and arsenic(V) adsorption on three California soils", *Soil Science* **162**, 886-895.
157. S. Bajpai, M. Chaudhuri (1999). "Removal of arsenic from ground water by manganese dioxide-coated sand", *Journal of Environmental Engineering* **125**, 782-784.
158. T. V. Nguyen, S. Vigneswaran, H. H. Ngo, D. Pokhrel, T. Viraraghavan (2006). "Specific treatment technologies for removing arsenic from water", *Engineering in Life Sciences* **6**, 86-90.
159. S-L. Lo, H-T. Jeng, C-H. Lai (1997). "Characteristics and adsorption properties of iron-coated sand", *Water Science and Technology* **35**, 63-70.
160. O. S. Thirunavukkarasu, T. Viraraghavan, K. S. Subramanian, S. Tanjore (2002). "Organic arsenic removal from drinking water", *Urban Water* **4**, 415-421.
161. S. Khaodhiar, M. F. Azizian, K. Osathaphan, P. O. Nelson (2000). "Copper, chromium, and arsenic adsorption and equilibrium modeling in an iron-oxide-coated sand, background electrolyte system", *Water, Air and Soil Pollution* **119**, 105-120.
162. D. B. Singh, G. Prasad, D. C. Rupainwar (1996). "Adsorption technique for the treatment of As(V)-rich effluents", *Colloids and Surfaces. A: Physicochemical and Engineering Aspects* **111**, 49-56.
163. S. Chakravarty, V. Dureja, G. Bhattacharyya, S. Maity, S. Bhattacharjee (2002). "Removal of arsenic from groundwater using low cost ferruginous manganese ore", *Water Research* **36**, 625-632.
164. B. A. Manning, G. Goldberg (1997). "Adsorption and stability of arsenic(III) at the clay mineral-water interface", *Environmental Science and Technology* **31**, 2005-2011.
165. Y. Arai, J. A. Sparks (2005). "Arsenate adsorption mechanisms at allophane-water interface", *Environmental Science and Technology* **39**, 2537-2544.
166. S. Goldberg (1986). "Chemical modeling of arsenate adsorption on aluminum and iron oxide minerals", *Soil Science Society of America Journal* **50**, 1154-1157.

- 
167. S. Goldberg (2002). "Competitive adsorption of arsenate and arsenite on oxides and clay minerals", *Soil Science Society of America Journal* **66**, 413-421.
168. B. A. Manning, S. Goldberg (1996). "Modeling arsenate competitive adsorption on kaolinite, montmorillonite and illite", *Clays and Clay Minerals* **44**, 609-623.
169. S. Kesraoui-Ouki, C. R. Cheeseman, R. Perry (1994). "Natural zeolite utilization in pollution control: a review of application to metal's effluents", *Journal of Chemical Technology and Biotechnology* **59**, 121-126.
170. F. A. Mamptom (1997). "Mineralogy and Geology of Natural Zeolites", Southern Printing Company, Blacksburg.
171. R. P. Townsend (1991). "Ion Exchange in Zeolites, Introduction to Zeolite Science and Practice", Elsevier, Amsterdam.
172. A. Dyer (1988). "An introduction to Zeolite Molecular Sieves", John Wiley & Sons, Chichester.
173. R. M. Barer (1978). "Zeolites and Clay Minerals as Sorbent and Molecular Sieves", Academic Press, New York.
174. K. B. Payne, T. M. Abdel-Fatta (2005). "Adsorption of arsenate and arsenite by iron-treated activated carbon and zeolites: effect of pH, temperature and ionic strength", *Journal of Environmental Science and Health. Part A: Toxic Hazardous Substances and Environmental Engineering* **40**, 723-749.
175. M. P. Elizalde-Gonzalez, J. Mattusch, W. D. Einicke, R. Wennrich (2001). "Sorption on natural solids for arsenic removal", *Chemical Engineering Journal* **81**, 187-195.
176. M. P. Elizalde-Gonzalez, J. Mattusch, W. D. Einicke, R. Wennrich (2001). "Uptake of arsenite and arsenate by clinoptilolite-rich tuffs", *Microporous and Mesoporous Materials* **46**, 277-286.
177. Y. H. Xu, T. Nakajima, A. Ohki (2002). "Adsorption and removal of arsenic(V) from drinking water by aluminum-loaded shirasu-zeolite", *Journal of Hazardous Materials* **92**, 275-287.
178. W. R. Knoche, S. Occiano, R. Hungate (1991). "Removal of Soluble Manganese From Water by Oxide-Coated Filter Media", *American Water Works Association* **83**, 64-69.

- 
179. H. S. Posselt, F. J. Anderson, W. J. Weber (1968). "Cation sorption on colloidal hydrous manganese dioxide", *Environmental Science and Technology* **2**, 1087-1093.
180. J. N. Moore, J. R. Walker, T. H. Hayes (1990). "Reaction scheme for the oxidation of As(III) to arsenic(V) by birnessite", *Clays and Clay Minerals* **38**, 549-555.
181. H. W. Nesbitt, G. W. Canning, G. M. Bancroft (1997). "XPS study of reductive dissolution of 7Å-birnessite by H<sub>3</sub>AsO<sub>3</sub>, with constraints on reaction mechanism", *Geochimica et Cosmochimica Acta* **62**, 2097-2110.
182. B. A. Manning, S. E. Fendorf, B. Bostick, D. L. Suarez (2002). "Arsenic(III) oxidation and arsenic(V) adsorption reactions on synthetic birnessite", *Environmental Science and Technology* **36**, 976-981.
183. A. Manceau, V. A. Drits, E. Silvester, C. Bartoli, B. Lanson (1997). "Structural mechanism of Co<sup>2+</sup> oxidation by phylломanganate buserite", *American Mineralogist* **82**, 1150-1175.
184. S. Ouvrard, M. O. Simonnot, M. Sardin (2002). "Reactive behavior of natural manganese oxides toward the adsorption of phosphate and arsenate", *Industrial and Engineering Chemistry Research* **41**, 2785-2791.
185. S. Ouvrard, M. O. Simonnot, P. Donato, M. Sardin (2002). "Diffusion-controlled adsorption of arsenate on a natural manganese oxide", *Industrial and Engineering Chemistry Research* **41**, 6194-6199.
186. T. S. Singh, K. K. Pant (2004). "Equilibrium, kinetics and thermodynamics studies for adsorption of As(III) on activated alumina", *Separation and Purification Technology* **36**, 139-147.
187. Y. Kim, C. Kim, I. Choi, S. Rengaraj, J. Yi (2004). "Arsenic removal using mesoporous alumina prepared via a templating method", *Environmental Science and Technology* **38**, 924-931.
188. T. F. Lin, J. K. Wu (2001). "Adsorption of arsenite and arsenate within activated alumina grains: equilibrium and kinetics", *Water Research* **35**, 2049-2057.
189. V. K. Saxena, N. C. Mondal, V. S. Singh (2005). "Reducing arsenic concentration in groundwater", *Current Science* **88**, 707-708.

- 
190. S. D. Manjare, M. H. Sadique, A. K. Ghoshal (2005). "Equilibrium and kinetics studies for As(III) adsorption on activated alumina and activated carbon", *Environmental Technology* **26**, 1403-1410.
191. S. W. Hathaway, F. Rubel Jr.(1987). "Removing arsenic from drinking water", *Journal of the American Water Resources Association* **79**, 61-65.
192. T. S. Singh, K. K. Pant (2006). "Kinetics and mass transfer studies on the adsorption of arsenic onto activated alumina and iron oxide impregnated activated alumina", *Water Quality Research Journal of Canada* **41**, 147-156.
193. S. Kuriakose, T. S. Singh, K. K. Pant (2004). "Adsorption of As(III) from aqueous solution onto iron oxide impregnated activated alumina", *Water Quality Research Journal of Canada* **39**, 258-266.
194. T. S. Singh, K. K. Pant (2006). "Experimental and modelling studies on fixed bed adsorption of As(III) ions from aqueous solution", *Separation and Purification Technology* **48**, 288-296.
195. S. Kunzru, M. Chaudhuri (2005). "Manganese amended activated alumina for adsorption/oxidation of arsenic", *Journal of Environmental Engineering* **131**, 1350-1353.
196. M. Hodi, K. Polyak, J. Hlavay (1995). "Removal of pollutants from drinking water by combined ion exchange and adsorption methods", *Environment International* **21**, 325-331.
197. J. Hlavay, K. Foldi-Polyak, J. Indczedy (1988). "Application of new adsorbents for removal of arsenic from drinking water", *Studies in Environmental Science* **34**, 119-130.
198. J. Hlavay, K. Polyak (2005). "Determination of surface properties of iron hydroxide-coated alumina adsorbent prepared for removal of arsenic from drinking water", *Journal of Colloid and Interface Science* **284**, 71-77.
199. M. E. Pena, G. P. Korfiatis, M. Patel, L. Lippincott, X. Meng (2005). "Adsorption of As(V) and A(III) by nanocrystalline titanium dioxide", *Water Research* **39**, 2327-2337.
200. M. Pena, X. Meng, G. P. Korfiatis, C. Jing (2006). " Adsorption mechanism of arsenic on nanocrystalline titanium dioxide", *Environmental Science and Technology* **40**, 1257-1262.

- 
201. C. Jing, X. Meng, E. Calvache, G. Jiang (2009). "Remediation of organic and inorganic arsenic contaminated groundwater using a nanocrystalline TiO<sub>2</sub>-based adsorbent", *Environmental Pollution* **157**, 2514-2519.
202. P. K. Dutta, A. K. Ray, V. K. Sharma, F. J. Millero (2004). "Adsorption of arsenate and arsenite on titanium dioxide suspensions", *Journal of Colloid and Interface Science* **278**, 270-275.
203. S. Bang, M. Patel, L. Lippincott, X. Meng (2005). "Removal of arsenic from groundwater by granular titanium dioxide adsorbent", *Chemosphere* **60**, 389-397.
204. H. S. Altundogan, S. Altundogan, F. Tumen, M. Bildik (2000). "Arsenic removal from aqueous solutions by adsorption on red mud", *Waste Management* **20**, 761-767.
205. B. Saha, R. Bains, F. Greenwood (2005). "Physicochemical characterization of granular ferric hydroxide (GFH) for arsenic(V) sorption from water", *Separation Science and Technology* **40**, 2909-2932.
206. J. A. Wilkie, J. G. Hering (1996). "Adsorption of arsenic onto hydrous ferric oxide: effect of adsorbate/adsorbent ratios and co-occurring solutes", *Colloids and Surfaces. A: Physicochemical and Engineering Aspects* **107**, 97-110.
207. US EPA (1999). "USEPA Technologies and Costs for Removal of Arsenic from Drinking Water", Draft Report, EPA-815-R-00-012, Washington
208. O. S. Thirunavukkarasu, T. Viraghavan, K. S. Suramianian (2003). "Arsenic removal from drinking water using iron-oxide coated sand", *Water, Air and Soil Pollution* **142**, 95-111.
209. P. J. Swedlund, J. G. Webster (1999). "Adsorption and polymerization of silicic acid on ferrihydrite and its effect on arsenic adsorption", *Water Research* **33**, 3413-3422.
210. Y. Lee, I. H. Um, J. Yoon (2003). "Arsenic(III) oxidation by iron(VI)(ferrate) and subsequent removal of arsenic(V) by iron(III) coagulation", *Environmental Science and Technology* **37**, 5750-5756.
211. J. Zhang, S. Robert (2005). "Slow adsorption reaction between arsenic species and goethite (-FeOOH): diffusion or heterogeneous surface reaction control", *Langmuir* **21**, 2895-2901.

- 
212. J. S. Zhang, R. S. Stanforth, S. O. Pehkonen (2007). "Effect of replacing a hydroxyl group with methyl group on arsenic(V) species adsorption on goethite", *Journal of Colloid and Interface Science* **306**, 16-21.
213. M. B. Ranjan, D. Soumen, D. Sushanta, D. U. De Chand (2003). "Removal of arsenic from groundwater using crystalline hydrous ferric oxide(CHFO)", *Water Quality Research Journal of Canada* **38**, 193-210.
214. E. Deschamps, V. S. T. Ciminelli, W. H. Holl (2005). "Removal of As(III) and As(V) from water using a natural Fe and Mn enriched sample", *Water research* **39**, 5212-5220.
215. J. T. Mayo, C. Yavuz, S. Yean, L. Cong, H. Shipley, W. Yu, J. Falkner, A. Kan, M. Tomson, V. L. Colvin (2007). "The effect of nanocrystalline magnetite size on arsenic removal", *Science and Technology of Advanced Materials* **8**, 71-75.
216. O. M. Vatutsina, V. S. Soldatov, V. I. Sokolova, J. Johann, M. Bissen, A. Weissenbacher (2007). "A new hybrid (polymer/inorganic) fibrous sorbent for arsenic removal from drinking water", *Reactive and Functional Polymers* **67**, 184-201.
217. H. Cui, Q. Li, S. Gao, J. K. Shang (2012). "Strong adsorption of arsenic species by amorphous zirconium oxide nanoparticles", *Journal of Industrial and Engineering Chemistry* **18**, 1418-1427.
218. Y. Ma, Y-M. Zheng, J. P. Chen (2011). "A zirconium based nanoparticle for significantly enhanced adsorption of arsenate:Synthesis, characterization and performance", *Journal of Colloid and Interface Science* **354**, 785-792.
219. R. Li, Q. Li, S. Gao, J. K. Shang (2012). "Exceptional arsenic adsorption performance of hydrous cerium oxide nanoparticles:Part A. Adsorption capacity and mechanism", *Chemical Engineering Journal* **185-186**, 127-135.
220. W. Sun, Q. Li, S. Gao, J. K. Shang (2012). "Exceptional arsenic adsorption performance of hydrous cerium oxide nanoparticles: Part B. Integration with silica monoliths and dynamic treatment", *Chemical Engineering Journal* **185-186**, 136-143.

- 
221. C. A. Martison, K. J. Reddy (2009). "Adsorption of arsenic(III) and arsenic(V) by cupric oxide nanoparticles", *Journal of Colloid and Interface Science* **336**, 406-411.
222. A. Goswami, P. K. Raul, M. K. Purkait (2012). "Arsenic adsorption using copper (II) oxide nanoparticles", *Chemical Engineering Research and Design* **90**, 1387-1396.
223. K. J. Reddy, T. R. Roth (2013). "Arsenic Removal from Natural Groundwater Using Cupric Oxide", *Ground Water* **51**, 83-91.
224. S. Kundu, S. S. Kavalakatt, A. Pal, S. K. Gosh, M. Mandal, T. Pal (2004). "Removal of arsenic using hardened paste of Portland cement: batch adsorption and column study", *Water Research* **38**, 3780-3790.
225. S. Kundu, A. K. Gupta (2006). "Investigations on the adsorption efficiency of iron oxide coated cement (IOCC) towards As(V)-kinetics, equilibrium and thermodynamic studies", *Colloids and Surfaces. A: Physicochemical and Engineering Aspects* **273**, 121-128.
226. S. Kundu, K. A. Gupta (2005). "Analysis and modeling of fixed bed column operations on As(V) removal by adsorption onto iron oxide-coated cement (IOCC)", *Journal of Colloid and Interface Science* **290**, 52-60.
227. S. Maity, S. Chakravarty, S. Bhattacharjee, B. C. Roy (2005). "A study on arsenic adsorption on polymetallic sea nodule in aqueous medium", *Water Research* **39**, 2579-2590.
228. Y. Masue, R. H. Loeppert, T. A. Kramer (2007). "Arsenate and arsenite adsorption and desorption behavior on coprecipitated aluminum:iron hydroxides", *Environmental Science and Technology* **41**, 837-842.
229. M. V. Balarama Krishna, K. Chandrasekaran, D. Karunasagar, J. Arunachalam (2001). "A combined treatment approach using Fenton's reagent and zero valent iron for the removal of arsenic from drinking water", *Journal of Hazardous Materials* **84**, 229-240.
230. S. R. Kanel, B. Manning, L. Charlet, H. Choi (2005). "Removal of arsenic(III) from groundwater by nanoscale zero-valent iron", *Environmental Science and Technology* **39**, 1291-1298.



- 
231. J. Farrell, J. Wang, P. O`Day, M. Conklin (2001). "Electrochemical and spectroscopic study of arsenat removal from water using zero-valent iron media", *Environmental Science and Technology* **35**, 2026-2032.
232. C. Su, R. W. Puls (2004). "Significance of iron(II,III) hydroxycarbonate green rust in arsenic remediation using zerovalent iron in laboratory column tests", *Environmental Science and Technology* **38**, 5224-5231.
233. N. P. Nikolaidis, G. M. Dobbs, J. A. Lackovic (2003). "Aresnic removal by zerovalent iron: field laboratory and modeling studies", *Water Research* **37**, 1417-1422.
234. H. Lien, R. T. Wilkin (2005). "High-level arsenate removal from groundwater by zero-valent iron", *Chemosphere* **59**, 61-67.
235. S. Bang, M. D. Johnson, G. P. Korfiatis, X. Meng (2005). "Chemical reactions between arsenic and zero-valent iron in water", *Water Research* **39**, 763-770.
236. Z. Cheng, A. van Green, R. Louis, N. Nikolaidis, R. Bailey (2005). "Removal of methylated arsenic from groundwater with iron filings", *Environmental Science and Technology* **39**, 7662-7666.
237. S. Bang, G. P. Korfiatis, X. Meng (2005). "Removal of arsenic from water by zero-valent iron", *Journal of Hazardous Materials* **121**, 61-67.
238. Y. Zhang, M. Yang, X.-M. Dou, H. He, D.-S.Wang (2005). "Arsenate adsorption on an Fe–Ce bimetal oxide adsorbent: role of surface properties", *Environmental Science and Technology* **39**, 7246–7253.
239. G. Zhang, A. Khorshed, J. P. Chen (2013). "Simultaneous removal of arsenate and arsenite by a nanostructured zirconium-manganese binary hydrous oxide: behavior and mechanism", *Journal of Colloid and Interface Science* **397**, 137-143.
240. G. Zhang, J. Qu, H. Liu, R. Liu, R. Wu (2007). "Preparation and evaluation of a novel Fe–Mn binary oxide adsorbent for effective arsenite removal", *Water Research* **41**, 1921-1928.
241. K. Gupta, U. C. Ghosh (2009). "Arsenic removal using hydrous nanostructure iron(III)–titanium(IV) binary", *Journal of Hazardous Materials* **161**, 884-892.

- 
242. G. E. Fryxell, J. Liu, T. A. Hauser, Z. Nie, K. F. Ferris, S. Mattigod, M. Gong, R. T. Hallen (1999). "Design and synthesis of selective mesoporous anion traps", *Chemistry of Materials* **11**, 2148-2154.
243. M. Jang, E. W. Shin, J. K. Park, S. I. Choi (2003). "Mechanisms of arsenate adsorption by highly-ordered nano-structured silicate media impregnated with metal oxides", *Environmental Science and Technology* **37**, 5062-5070.
244. D. F. Martin, L. O'Donnell, B. B. Martin, R. Alldredge (2007). "Removal of aqueous arsenic using iron attached to immobilized ligands (IMLIGs)", *Journal of Environmental Science and Health. Part A: Toxic Hazardous Substances and Environmental Engineering* **42**, 97-102.
245. H. Yoshitake, T. Yokoi, T. Tatsumi (2003). "Adsorption behavior of arsenate at transition metal cations captured by amino-functionalized mesoporous silicas", *Chemistry of Materials* **15**, 1713-1721.
246. A. U. Baes, T. Okuda, W. Nishijima, E. Shoto, M. Okada (1997). "Adsorption and ion exchange of some groundwater anion contaminants in an amine modified coconut coir", *Water Science and Technology* **35**, 89-95.
247. H. Matsunaga, T. Yokoyama, R. J. Eldridge, B. A. Bolto (1996). "Adsorption characteristics of arsenic(III) and arsenic(V) on iron(III)-loaded chelating resin having lysine-N,N-diacetic acid moiety", *Reactive and Functional Polymers* **29**, 167-174.
248. I. Peleanu, M. Zaharescu, I. Rau, M. Crisan, A. Jitianu, A. Meghea (2002). "Nanocomposite materials for As(V) removal by magnetically intensified adsorption", *Separation Science and Technology* **37**, 3693-3701.
249. J. H. Min, J. G. Hering (1998). "Arsenate sorption by Fe(III)-doped alginate gels", *Water Research* **32**, 1544-1552.
250. M. J. DeMarco, A. K. SenGupta, J. E. Greenleaf (2003). "Arsenic removal using a polymeric/inorganic hybrid sorbent", *Water Research* **37**, 164-176.
251. I. A. Katsoyiannis, A. I. Zouboulis (2002). "Removal of arsenic from contaminated water sources by sorption onto iron-oxide coated polymeric materials", *Water Research* **36**, 5141-5155.
252. T. M. Suzuki, J. O. Bomani, H. Matsunaga, T. Yokoyama (2000). "Preparation of porous resin loaded with crystalline hydrous zirconium oxide and its

- application to the removal of arsenic", *Reactive and Functional Polymers* **43**, 165-172.
253. T. Balaji, T. Yokoyama, H. Matsunaga (2005). "Adsorption and removal of As(V) and As(III) using Zr-loaded lysine diacetic acid chelating resin", *Chemosphere* **59**, 1169-1174.
254. T. Yokoyama, M. Kanosato, T. Kimura, T. M. Suzuki (1990). "Preparation and complexation properties of chelating resin containing lysine-N,N diacetic acid", *Chemistry Letters* **19**, 693-696.
255. B. Tatineni, M. Hideyuki (2002). "Adsorption characteristics of As(III) and As(V) with titanium dioxide loaded Amberlite XAD-7 resin", *Analytical Sciences* **18**, 1345-1349.
256. T. S. Anirudhan, M. R. Unnithan (2007). "Arsenic(V) removal from aqueous solutions using an anion exchanger derived from coconut coir pith and its recovery", *Chemosphere* **66**, 60-66.
257. J. Kadukova, E. Vircikova (2005). "Comparison of differences between copper bioaccumulation and biosorption", *Environment International* **31**, 227-232.
258. F. Veglio, F. Beolchini (1997). "Removal of metals by biosorption: a review", *Hydrometallurgy* **44**, 301-316.
259. A. G. Raraz (1995). "Biological and biotechnological waste management in materials processing", *Journal of Metals* **47**, 56-63.
260. Y. Sag (2001). "Biosorption of heavy metals by fungal biomass and modeling of fungal biosorption: a review", *Separation and Purification Reviews* **30**, 1-48.
261. X. Guo, F. Chen (2005). "Removal of arsenic by bead cellulose loaded with iron oxyhydroxide from groundwater", *Environmental Science and Technology* **39**, 6808-6818.
262. U. Shafique, A. Ijaz, M. Salman, W. uz Zaman, N. Jamil, R. Rehman, A. Javaid (2012). "Removal of arsenic from water using pine leaves", *Journal of Taiwan Institute of Chemical Engineers* **43**, 256-263.
263. K. N. Ghimire, K. Inoue, K. Makino, T. Miyajima (2002). "Adsorption removal of arsenic using orange juice residue", *Separation and Purification Technology* **37**, 2785-2799.

264. K. N. Ghimire, K. Inoue, H. Yamaguchi, K. Makino, T. Miyajima (2003). "Adsorptive separation of arsenate and arsenite anions from aqueous medium by using orange waste", *Water Research* **37**, 4945-4953.
265. J. Kim, J. D. Mann, J. G. Spencer (2006). "Arsenic removal from water using lignocellulose adsorption medium (LAM)", *Journal of Environmental Science and Health. Part A: Toxic Hazardous Substances and Environmental Engineering* **41**, 1529-1542.
266. R. I. Chowdhury, C. N. Mulligan (2011). "Biosorption of arsenic from contaminated water by anaerobic biomass", *Journal of Hazardous Materials* **190**, 486-492.
267. B. J. Mcafee, W. D. Gould, J. C. Nedeau, A. C. A. da Costa (2001). "Biosorption of metal ions using chitosan chitin and biomass of *Rhizopus oryzae*", *Separation and Purification Technology* **36**, 3207-3222.
268. C. M. Elson, D. H. Davies, E. R. Hayes (1980). "Removal of arsenic from contaminated drinking water by a chitosan/chitin mixture", *Water Research* **14**, 1307-1311.
269. L. Dambies, A. Roze, E. Guibal (2000). "Arsenic(V) sorption on molybdate-impregnated chitosan gel beads (MICB)", *Colloids and Surfaces. A: Physicochemical and Engineering Aspects* **170**, 19-31.
270. J. S. Yamani, S. M. Miller, M. L. Spaulding, J. B. Zimmerman (2012). "Enhanced arsenic removal using mixed metal oxide impregnated chitosan beads", *Water Research* **46**, 4427-4434.
271. D. Mohan, C. U. Pittman Jr., P. H. Steele (2006). "Pyrolysis of wood/biomass for bio.oil: a critical review", *Energy and Fuels* **20**, 848-889.
272. D. Pokhrel, T. Viraraghavan (2006). "Arsenic removal from an aqueous solution by modified fungal biomass", *Water Research* **40**, 549-552.
273. C. T. Kamala, K. H. Chu, N. S. Chary, P. K. Pandey, S. L. Ramesh, A. R. K. Sastry, K. C. Sekhar (2005). "Removal of arsenic(III) from aqueous solutions using fresh and immobilized plant biomass", *Water Research* **39**, 2815-2826.
274. S. Ridvan, Y. Nalan, D. Adil (2003). "Biosorption of cadmium, lead, mercury and arsenic ions by the fungus *Penicillium purpurogenum*", *Separation Science and Technology* **38**, 2039-2053.

- 
275. G. S. Murugesan, M. Sathishkumar, K. Swaminathan (2006). "Arsenic removal from groundwater by pretreated waste tea fungal biomass", *Bioresource Technology* **97**, 483-487.
276. H. K. Hansen, A. Ribeiro, E. Mateus (2006). "Biosorption of arsenic(V) with *Lessonia nigrescens*", *Minerals Engineering* **19**, 486-490.
277. J. Rodriguez-Carvajal (2006). FullProf Suite: Crystallographic tools for Rietveld, profile matching & integrated intensity refinements of X-ray and/or neutron data, [www.ill.eu/sites/fullprof](http://www.ill.eu/sites/fullprof)
278. F. Rouquerol, J. Rouquerol, K. Sing (1999). "Adsorption by Powders and Porous Solids, Principles, Methodology and Applications", Academic Press, London
279. S. J. Gregg, K. S. Sing (1982). "Adsorption, Surface Area and Porosity", Academic Press, London.
280. M. M. Dubinin (1975). "Progress in Surface and Membrane Science", Academic Press, New York.
281. E. P. Barrett, L. G. Joyner, P. P. Halenda (1951). "The Determination of Pore Volume and Area Distributions in Porous Substances. I. Computations from Nitrogen Isotherms", *Journal of American Chemical Society* **73**, 373-380.
282. A. Tessier, P. G. C. Campbell, M. Bisson (1979). "Sequential extraction procedure for the speciation of particulate trace metal", *Analytical Chemistry* **51**, 844-851.
283. I. D. Smiciklas, S. K. Milonjic, P. Pfenndt, S. Raicevic (2000). "The point of zero charge and sorption of cadmium(II) and strontium(II) ions on synthetic hydroxyapatite", *Separation and Purification Technology* **18**, 185-194.
284. H. Jezequel, K. H. Chu (2006). "Removal of arsenate from aqueous solution by adsorption onto titanium dioxide nanoparticles", *Journal of Environmental Science and Health, part A* **41**, 1519-1528.
285. T. L. Xu, Y. Cai, K. E. O'Shea (2007). "Adsorption and photocatalyzed oxidation of methylated arsenic species in TiO<sub>2</sub> suspensions", *Separation and Purification Technology* **41**, 5471-5477.
286. H. Lee, W. Choi (2002). "Photocatalytic oxidation of arsenite in TiO<sub>2</sub> suspension: kinetics and mechanisms", *Environmental Science and Technology* **36**, 3872-3878.

- 
287. S. S. Tripathy, M. A. Raichur (2008). "Enhanced adsorption capacity of activated alumina by impregnation with alum for removal of As(V) from water", *Chemical Engineering Journal* **138**, 179-186.
288. G. McKay, Y. S. Ho (1999). "Pseudo-second-order model for sorption processes", *Process Biochemistry* **34**, 541-456.
289. J. Antonela, M. Avena, S. Fiol, R. Lopez, F. Arce (2005). "Effects of pH and ionic strength on the adsorption of phosphate and arsenate at the goethite-water interface", *Journal of Colloid and Interface Science* **285**, 476-486.
290. B. Manna, U. C. Ghosh (2007). "Adsorption of arsenic from aqueous solution on synthetic hydrous stannic oxide", *Journal of Hazardous Materials* **144**, 522-531.
291. B. K. Biswas, J. Inoue, K. Inoue, K. N. Ghimire, H. Harada, K. Ohto, H. Kawakita (2008). "Adsorptive removal of As(V) and As(III) from water by a Zr(IV)-loaded orange waste gel", *Journal of Hazardous Materials* **154**, 1066-1074.
292. G. Zhanga, J. Qua, H. Liua, R. Liua, R. Wua (2007). "Preparation and evaluation of a novel Fe-Mn binary oxide adsorbent for effective arsenite removal", *Water Research* **41**, 1921-1928.
293. W. Rudzinski, W. Plazinski (2006). "Kinetics of Solute Adsorption at Solid/Solution Interfaces: A Theoretical Development of the Empirical Pseudo-First and Pseudo-Second Order Kinetic Rate Equations, Based on Applying the Statistical Rate Theory of Interfacial Transport", *Journal of Physical Chemistry. Part B* **110**, 16514-16525.
294. A. Maiti, S. Dasgupta, J. K. Basu, S. De (2007). "Adsorption of arsenite using natural laterite as adsorbent", *Separation and Purification Technology* **55**, 350-359.

## Biografija

Ivan Anđelković je rođen 06. oktobra 1981. godine u Leskovcu (Srbija) gde je završio osnovnu školu i gimnaziju. Školske 2000/01. upisao je Hemijski fakultet Univerziteta u Beogradu, smer Diplomirani hemičar. Diplomirao je septembra 2006. godine sa prosečnom ocenom 8.10, a diplomski rad pod nazivom: *"Ispitivanje efikasnosti sorpcije arsena na komercijalno dostupnim sorbentima"* odbranio je sa ocenom 10. Iste godine, na Katedri za primenjenu hemiju Hemijskog fakulteta Univerziteta u Beogradu upisao je master studije i novembra 2007. odbranio master rad pod nazivom: *"Uklanjanje arsena iz vodenih rastvora sorpcijom na sorbentima modifikovanim Zr i Ti"*. Decembra 2007. godine upisao je doktorske studije na Katedri za primenjenu hemiju Hemijskog fakulteta u Beogradu.

2008 do 2009. godine zaposlen je na Hemijskom fakultetu u Beogradu kao istraživač-pripravnik.

Od 2009 do 2010. godine zaposlen je na Inovacionom centru Hemijskog fakulteta u Beogradu kao istraživač-pripravnik.

Od 2011. izabran je za istraživača-saradnika na Inovacionom centru Hemijskog fakulteta u Beogradu gde je i trenutno zapošljen.

Na bazi istraživanja i rezultata prezentovanih u ovoj doktorskoj disertaciji objavljena su tri naučna rada:

I. Anđelković, D. Manojlović, S. Skrivanj, M. B. Pavlović, A. N. Ramdan, G. Roglić. *"As(III) and As(V) sorption on MnO<sub>2</sub> synthesized by mechano-chemical reaction from aqueous phase"*, International Journal of Environmental Research 7 (2013) 395-402

I. Anđelković, J. Nesic, D. Stanković, D. Manojlović, M. B. Pavlović, C. Jovalekić, G. Roglić. *"Investigation of sorbents synthesised by mechanical-chemical reaction for sorption of As(III) and As(V) from aqueous medium"*, Clean technologies and Environmental Policy, DOI 10.1007/s10098-013-0635-1

I. Anđelković, D. Manojlović, D. Đorđević, B. Dojčinović, G. Roglić, Lj. Ignjatović. *"Arsenic removal from aqueous solutions by sorption onto zirconium- and titanium-modified sorbents"*, Journal Of Serbian Chemical Society 76 (2011) 1427-1436

Прилог 1.

## Изјава о ауторству

Потписани: Иван Анђелковић

број уписа: 15/2007

Изјављујем

да је докторска дисертација под насловом :

**“Синтеза и оптимизација нових сорбената на бази оксидних материјала за  
уклањање арсена”**

- резултат сопственог истраживачког рада,
- да предложена дисертација у целини ни у деловима није била предложена за добијање било које дипломе према студијским програмима других високошколских установа,
- да су резултати коректно наведени и
- да нисам кршио ауторска права и користио интелектуалну својину других лица.

Потпис докторанда

У Београду, 30. 09. 2013.





Прилог 2.

## Изјава о истоветности штампане и електронске верзије докторског рада

Име и презиме аутора : Иван Анђелковић

Број уписа : 15/2007

Студијски програм : Доктор хемијских наука

Наслов рада : "Синтеза и оптимизација нових сорбената на бази оксидних материјала за уклањање арсена"

Ментор : проф. др. Горан Роглић

Потписани : Иван Анђелковић

изјављујем да је штампана верзија мог докторског рада истоветна електронској верзији коју сам предао за објављивање на порталу **Дигиталног репозиторијума Универзитета у Београду**.

Дозвољавам да се објаве моји лични подаци везани за добијање академског звања доктора наука, као што су име и презиме, година и место рођења и датум одбране рада.

Ови лични подаци могу се објавити на мрежним страницама дигиталне библиотеке, у електронском каталогу и у публикацијама Универзитета у Београду.

Потпис докторанда

У Београду, 30. 09. 2013.



Прилог 3.

## Изјава о коришћењу

Овлашћујем Универзитетску библиотеку „Светозар Марковић“ да у Дигитални репозиторијум Универзитета у Београду унесе моју докторску дисертацију под насловом:

**“Синтеза и оптимизација нових сорбената на бази оксидних материјала за уклањање арсена”**

која је моје ауторско дело.

Дисертацију са свим прилозима предао/ла сам у електронском формату погодном за трајно архивирање.

Моју докторску дисертацију похрањену у Дигитални репозиторијум Универзитета у Београду могу да користе сви који поштују одредбе садржане у одабраном типу лиценце Креативне заједнице (Creative Commons) за коју сам се одлучио.

1. Ауторство
2. Ауторство - некомерцијално
3. Ауторство – некомерцијално – без прераде
4. Ауторство – некомерцијално – делити под истим условима
5. Ауторство – без прераде
6. Ауторство – делити под истим условима

(Молимо да заокружите само једну од шест понуђених лиценци, кратак опис лиценци дат је на полеђини листа).

Потпис докторанда

У Београду, 30. 09. 2013.



1. Ауторство - Дозвољавате умножавање, дистрибуцију и јавно саопштавање дела, и прераде, ако се наведе име аутора на начин одређен од стране аутора или даваоца лиценце, чак и у комерцијалне сврхе. Ово је најслободнија од свих лиценци.

2. Ауторство – некомерцијално. Дозвољавате умножавање, дистрибуцију и јавно саопштавање дела, и прераде, ако се наведе име аутора на начин одређен од стране аутора или даваоца лиценце. Ова лиценца не дозвољава комерцијалну употребу дела.

3. Ауторство - некомерцијално – без прераде. Дозвољавате умножавање, дистрибуцију и јавно саопштавање дела, без промена, преобликовања или употребе дела у свом делу, ако се наведе име аутора на начин одређен од стране аутора или даваоца лиценце. Ова лиценца не дозвољава комерцијалну употребу дела. У односу на све остале лиценце, овом лиценцом се ограничава највећи обим права коришћења дела.

4. Ауторство - некомерцијално – делити под истим условима. Дозвољавате умножавање, дистрибуцију и јавно саопштавање дела, и прераде, ако се наведе име аутора на начин одређен од стране аутора или даваоца лиценце и ако се прерада дистрибуира под истом или сличном лиценцом. Ова лиценца не дозвољава комерцијалну употребу дела и прерада.

5. Ауторство – без прераде. Дозвољавате умножавање, дистрибуцију и јавно саопштавање дела, без промена, преобликовања или употребе дела у свом делу, ако се наведе име аутора на начин одређен од стране аутора или даваоца лиценце. Ова лиценца дозвољава комерцијалну употребу дела.

6. Ауторство - делити под истим условима. Дозвољавате умножавање, дистрибуцију и јавно саопштавање дела, и прераде, ако се наведе име аутора на начин одређен од стране аутора или даваоца лиценце и ако се прерада дистрибуира под истом или сличном лиценцом. Ова лиценца дозвољава комерцијалну употребу дела и прерада. Слична је софтверским лиценцама, односно лиценцама отвореног кода.