

UNIVERZITET U BEOGRADU

Tehnološko-metalurški fakultet

Jasmina S. Markovski

**Uklanjanje arsena primenom prirodnog
i solvotermalno sintetisanog kalcita
modifikovanog oksidima metala**

doktorska disertacija

Beograd, 2014.

UNIVERSITY OF BELGRADE

Faculty of Technology and Metallurgy

Jasmina S. Markovski

**Separation of arsenic from water using natural
and solvothermally synthesized calcite
modified by metal oxides**

Doctoral Dissertation

Belgrade, 2014.



**Tehnološko-metalurški fakultet
Univerziteta u Beogradu**

PODACI O MENTORU I ČLANOVIMA KOMISIJE

- Mentor:** Dr Aleksandar Marinković, docent
Tehnološko-metalurški fakultet Univerziteta u Beogradu
- Član:** Dr Ljubinka Rajaković, redovni profesor
Tehnološko-metalurški fakultet Univerziteta u Beogradu
- Član:** Dr Aleksandra Perić-Grujić, redovni profesor
Tehnološko-metalurški fakultet Univerziteta u Beogradu
- Član:** Dr Dušan Antonović, redovni profesor
Tehnološko-metalurški fakultet Univerziteta u Beogradu
- Član:** Dr Antonije Onjia, naučni savetnik
Institut za nuklearne nauke Vinča Univerziteta u Beogradu
- Član:** Dr Miodrag Mitrić, naučni savetnik
Institut za nuklearne nauke Vinča Univerziteta u Beogradu

Datum odbrane:

ZAHVALNICA

Ova doktorska disertacija predstavlja deo istraživanja izveden u okviru projekta Ministarstva prosvete, nauke i tehnološkog razvoja „Nove tehnologije za monitoring i zaštitu životnog okruženja od štetnih hemijskih supstanci i radijacionog opterećenja” (projekat III43009). Eksperimenti u okviru ove disertacije su izvođeni u laboratorijama Katedre za organsku hemiju Tehnološko-metalurškog fakulteta (TMF) i na Institutu za nuklearne nauke Vinča, Univerziteta u Beogradu.

Posebnu zahvalnost za izradu ove doktorske disertacije dugujem mentoru i dugogodišnjem prijatelju, dr Aleksandru Marinkoviću, docentu TMF-a, na vođenju i pomoći u svim segmentima rada.

Zahvaljujem se Dr Antoniju Onjii, naučnom savetniku Instituta za nuklearne nauke Vinča i rukovodiocu projekta „Nove tehnologije za monitoring i zaštitu životnog okruženja od štetnih hemijskih supstanci i radijacionog opterećenja”, na mnogobrojnim savetima i pružanju slobode tokom izrade ove disertacije.

Sa velikim poštovanjem se zahvaljujem profesorima TMF-a, dr Ljubinki Rajaković, dr Aleksandri Perić-Grujić i dr Dušanu Antonoviću, na saradnji, stručnoj pomoći, savetima pri tumačenju rezultata, kao i na sadržajnim sugestijama pri konačnom formulisanju ove teze. Posebno se zahvaljujem dr Miodragu Mitriću, naučnom savetniku Instituta za nuklearne nauke Vinča, na temeljnosti u analizi i tumačenju dobijenih rezultata. Profesorki TMF-a, dr Mirjani Ristić, dugujem zahvalnost za vršenje mnogobrojnih analiza na ICP-MS instrumentu.

Najveću zahvalnost za postignute rezultate dugujem strpljenju, razumevanju, a pre svega ljubavi supruge Miloša i naših ćerki Margite i Ekatarine. Zahvaljujem se svojoj porodici, mojim roditeljima, Mileni i Slobodanu, kao i sestri Vesni, na bezrezervnoj podršci koju su mi pružali tokom celokupnog školovanja. Svekru Voji se posebno zahvaljujem na svakodnevnoj pomoći koja mi je u mnogome olakšala završetak doktorske disertacije.



Tehnološko-metalurški fakultet
Univerziteta u Beogradu

INFORMACIJE O DOKTORSKOJ DISERTCIJI

Naslov doktorske disertacije: Uklanjanje arsena primenom prirodnog i solvotermalno sintetisanog kalcita modifikovanog oksidima metala

Rezime: Predmet istraživanja ove doktorske teze bio je pronalazak novih materijala, optimalnih adsorpcionih svojstava, sa mogućnošću praktične primene za efikasno uklanjanje As(V)-jona iz vodenog rastvora. U okviru rada razmatran je uticaj sinteze i metoda modifikacije na svojstva krajnjeg proizvoda, tj. adsorbenta, u zavisnosti od njegovih adsorptivnih svojstava i primene. Postupak sinteze adsorpcionih materijala bio je dvostepen. U prvom stupnju sinteze izvršena je priprema visokoporoznih osnova, tj. solvotermalno sintetisanog kalcita i kalcinisane ljuske kokošnjeg jajeta, koje su dalje, u drugom stupnju, modifikovane gvožđe(III)-oksihidroksidom u obliku goetita, mangan(IV)-oksidom u formi α -MnO₂ i hibridnim sistemom goetit/ α -MnO₂. Dobijeni materijali su skraćeno nazvani: solvotermalno sintetisan kalcit–materijal **A**, kalcinisana ljuska jajeta–materijal **B**, solvotermalno sintetisan kalcit/goetit–materijal **C**, kalcinisana ljuska jajeta/goetit–materijal **D**, solvotermalno sintetisan kalcit/ α -MnO₂–materijal **E**, kalcinisana ljuska jajeta/ α -MnO₂–materijal **F**, solvotermalno sintetisan kalcit/goetit/ α -MnO₂–materijal **G**, kalcinisana ljuska jajeta/goetit/ α -MnO₂–materijal **H**. Karakterizacija dobijenih materijala je izvršena primenom rendgenske difrakcione analize, skenirajuće elektronske mikroskopije, infracrvene spektrometrije sa Furijevom transformacijom i metodom adsorpciono-desorpcione izoterme. Ispitivan je uticaj ultrazvučnog procesa i magnetnog mešanja na adsorpcionu efikasnost procesa. Rezultati su pokazali značajno unapređenje adsorpcionog procesa u slučaju primene ultrazvuka u odnosu na konvencionalno magnetno mešanje. Adsorpciona efikasnost ovako dobijenih materijala je ispitivana u zavisnosti od metoda funkcionalizacije, pH vrednosti rastvora, vremenskog intervala procesa, temperature, koncentracije adsorbata i uticaja

konkurentnih jona u rastvoru. Maksimalni adsorpcioni kapacitet ispitivanih materijala, određen prema modelu Lengmirove adsorpcione izoterme, bio je u opsegu od 1,63 mg g⁻¹ za nemodifikovani materijal **A**, do 47,04 mg g⁻¹ za materijal **H**. Na osnovu dobijenih rezultata ispitivanja zaključeno je da se pored materijala **H**, materijali **G**, **D** i **C** sa kapacitetom adsorpcije redom 41,84; 33,38 i 20,92 mg g⁻¹, mogu uspešno koristiti za uklanjanje As(V)-jona iz vodenih rastvora, kako pri niskim, tako i pri visokim koncentracijama. Korišćenjem metode linearne, nelinearne i ortogonalne regresije, primenom odgovarajućih statističkih kriterijuma, adsorpcioni modeli po Kanu, Jovanoviću, Lengmiru i Sipsu su izabrani za opisivanje adsorpcione ravnoteže redom za materijale **C**, **G**, **D** i **H**. Jednačinom pseudo-drugog reda opisano je kinetičko ponašanje adsorpcionih materijala, a unutar-čestična difuzija se pokazala kao limitirajući korak reakcije. Rezultati termodinamičke studije su ukazali na spontanost i egzotermnu prirodu procesa adsorpcije kod svih ispitivanih materijala. Upotrebom računarskog programa Visual MINTEQ ostvarena su dobra slaganja između eksperimentalnih rezultata i vrednosti dobijenih modelom pri ispitivanju uticaja konkurentnih jona, pH vrednosti i jonske jačine rastvora.

Ključne reči: Arsen, adsorpcija, ultrazvuk, kalcit, solvotermalna sinteza, kalcinacija, modifikacija, goetit, α -MnO₂

Naučna oblast: Tehničko-tehnološke nauke

Uža naučna oblast: Inženjerstvo zaštite životne sredine

UDK:



Information regarding Ph.D Thesis

Title: Separation of arsenic from water using natural and solvothermally synthesized calcite modified by metal oxides

Abstract: The research topic of the doctoral thesis was focused on synthesis of new materials with optimal adsorption properties and possible practical application for effective removal of As(V)-ions from aqueous solution. The interpretation of the synthesis and modification method influences on the properties of final products, *i.e.* adsorbents, in relation to their adsorptive properties and possibility of their practical application was discussed. Processes for the adsorbents synthesis comprised two steps. Preparation of highly porous materials, *i.e.* solvothermally obtained calcite and calcined eggshell, was performed in first step followed by modification of both materials with iron(III)-oxyhydroxide in goethite form, manganese(IV)-oxide in α -MnO₂ phase and hybrid system goethite/ α -MnO₂. Adsorption materials were short termed as following: solvothermally synthesized calcite–material **A**, calcined eggshell–material **B**, solvothermally synthesized calcite/goethite–material **C**, calcined eggshell/goethite–material **D**, solvothermally synthesized calcite/ α -MnO₂–material **E**, calcined eggshell/ α -MnO₂–material **F**, solvothermally synthesized calcite/goethite/ α -MnO₂–material **G**, calcined eggshell/goethite/ α -MnO₂–material **H**. Obtained materials were characterized by X-ray diffraction, scanning electron microscopy, Fourier transform infrared spectrometry and Brunauer-Emmett-Teller isotherm analysis. The effects of ultrasound treatment and magnetic stirring on adsorption efficiency were examined. Results indicated significant improvement of the adsorption processes performed under ultrasonic treatment comparing to conventional magnetic stirring. Efficiency of adsorption was studied with respect to functionalization methods, solution pH, contact time, temperature, initial arsenate concentration and interfering ions influence. The maximum adsorbent capacity of the tested adsorbents, according to Langmuir model, was in the range of 1.63 mg g⁻¹ for

unmodified material **A** to 47.04 mg g⁻¹ for material **H**. Based on the obtained results it was concluded that not only material **H**, but also materials **G**, **D** and **C**, which showed adsorption capacity of 41.84; 33.38 and 20.92 mg g⁻¹, respectively, can be successfully used for the removal of As(V)-ions from aqueous solutions, both at low and high adsorbate concentrations. According to the results of linear, nonlinear and orthogonal distance regression methods as well as appropriate statistical criteria it were chosen the Khan, Jovanovic, Langmuir and Sips adsorption models for the description of the adsorption equilibria of arsenic removal with materials **C**, **G**, **D** and **H**, respectively. A pseudo-second order equation fitted well the kinetic data for materials **C**, **G**, **D** and **H**, while intra-particle diffusion proved to be a limiting step of the reactions. Thermodynamic parameters indicated exothermic and spontaneous nature of adsorption processes for examined materials. Results of theoretical calculation of the influences of competitive ions, pH and ionic strength of the solution on adsorption process, obtained by Visual MINTEQ equilibrium speciation modeling program, was in good agreement with experimental results.

Key words: Arsenic, adsorption, ultrasound, calcit, solvothermal synthesis, calcination, modification, goethite, α -MnO₂

Scientific field: Applied sciences

Scientific discipline: Environmental Engineering

UDK:

SADRŽAJ

| | |
|---|----|
| 1 UVOD..... | 1 |
| 2 TEORIJSKI DEO..... | 5 |
| 2.1 Arsen kao ekološki i zdravstveni problem..... | 5 |
| 2.2 Prirodni i antropogeni izvori zagađenja arsenom..... | 8 |
| 2.3 Posledice zagađenja arsenom..... | 10 |
| 2.4 Specijacije arsena u vodama | 11 |
| 2.5 Metode i materijali za uklanjanje arsena iz vode | 14 |
| 2.5.1 Adsorpcija..... | 14 |
| 2.5.2 Adsorpcija arsena na kalcitu | 16 |
| 2.5.3 Adsorpcija arsena na ljusci kokošjeg jajeta | 20 |
| 2.5.4 Adsorpcija arsena na nanostrukturnim oksidima metala..... | 20 |
| 2.5.5 Ostale metode..... | 28 |
| 2.6 Analitičke metode za dokazivanje i određivanje arsenovih jedinjenja | 32 |
| 2.6.1 Princip rada i primena ICP-MS metode za određivanje arsena | 33 |
| 2.7 Ultrazvučni talasi u procesu adsorpcije | 38 |
| 2.8 Metode karakterizacije adsorpcionog materijala | 40 |
| 2.8.1 Difrakcija rendgenskih zraka na prahu (XRD) | 40 |
| 2.8.2 Infracrvena spektrometrija sa Furijeovom transformacijom (FTIR)..... | 41 |
| 2.8.3 Skenirajuća elektronska mikroskopija (SEM) | 42 |
| 2.8.4 Metoda adsorpciono desorpcione izoterme po Brunauer, Emet i Teleru (BET)..... | 44 |
| 2.9 Teorija adsorpcije..... | 45 |
| 2.9.1 Adsorpcione izoterme | 45 |
| 2.9.2 Adsorpciona kinetika | 52 |
| 2.10 Funkcije grešaka | 57 |
| 2.11 Modelovanje adsorpcionog procesa..... | 59 |
| 3 EKSPERIMENTALNI DEO | 64 |
| 3.1 Korišćeni materijali..... | 64 |
| 3.2 Sinteza adsorpcionih materijala | 66 |
| 3.2.1 Dobijanje visokoporoznog materijala solvotermalnim postupkom | 66 |
| 3.2.2 Dobijanje visokoporoznog materijala primenom kalcinacije..... | 66 |

Doktorska disertacija

| | |
|---|-------------------------------------|
| 3.2.3 Postupak modifikacije visokoporoznih materijala gvožđe(III)-oksidom..... | 67 |
| 3.2.4 Postupak modifikacije visokoporoznih materijala mangan(IV)-oksidom..... | 67 |
| 3.2.5 Postupak modifikacije visokoporoznih materijala gvožđe(III)-oksidom i mangan(IV)-oksidom..... | 67 |
| 3.3 Karakterizacija adsorpcionih materijala..... | 70 |
| 3.4 Eksperimenti adsorpcije..... | 71 |
| 3.5 Eksperimenti desorpcije..... | 73 |
| 3.6 Statistička obrada podataka..... | 74 |
| 3.7 Modelovanje adsorpcionog procesa..... | 75 |
| 4 REZULTATI I DISKUSIJA..... | 76 |
| 4.1 Optimizacija u postupku sinteze adsorpcionih materijala..... | 76 |
| 4.2 Karakterizacija adsorpcionih materijala..... | 77 |
| 4.2.1 Teksturalna svojstva materijala..... | 77 |
| 4.2.4 FTIR analiza..... | 84 |
| 4.3 Adsorpcioni kapacitet..... | 88 |
| 4.4 Uticaj pH vrednosti rastvora na adsorpciju As(V)-jona..... | 90 |
| 4.5 Adsorpcione izoterme..... | 107 |
| 4.6 Adsorpciona kinetika..... | 119 |
| 4.7 Termodinamička studija..... | 130 |
| 4.8 Studija desorpcije i ponovnog iskorišćenja..... | 132 |
| 4.9 Kratak uporedni pregled odgovarajućih adsorbenata i diskusija o adsorpcionom mehanizmu..... | 134 |
| 5 ZAKLJUČAK..... | 139 |
| 6 LITERATURA..... | 143 |
| BIOGRAFIJA..... | i |
| Изјава о ауторству..... | Error! Bookmark not defined. |
| Изјава о истоветности штампане и електронске верзије докторског рада..... | Error! Bookmark not defined. |
| Изјава о коришћењу..... | Error! Bookmark not defined. |

SPISAK OZNAKA

| | |
|----------------------------------|--|
| <i>A</i> | Konstanta za Kobl-Koriganov adsorpcioni model ($((\text{dm}^3)^n \text{mg}^{1-n} \text{g}^{-1})$) |
| <i>a</i> | Desorpciona konstanta |
| AAS | Atomska adsorpciona spektrometrija |
| AES | Atomska emisijska spektrometrija |
| <i>a_K</i> | EkspONENT za Kanov adsorpcioni model |
| <i>a_R</i> | Konstanta za Redlih-Petersonov adsorpcioni model (mg^{-1}) |
| ARE | Prosečna relativna greška |
| <i>a_{RP}</i> | Konstanta za Radke-Prausnitcov adsorpcioni model |
| ARS | Prosečna relativna standardna greška (<i>Average relative standard error</i>) |
| <i>a_S</i> | Konstanta za Sipsov adsorpcioni model ($\text{dm}^3 \text{mg}^{-1}$) |
| As(III) | Arsenitna kiselina |
| As(V) | Arsenatna kiselina |
| AsB | Arsenobetain |
| AsC | Arsenoholin |
| ASV | Anodna striping voltametrija |
| <i>a_T</i> | Konstanta za Totov adsorpcioni model ($\text{dm}^3 \text{mg}^{-1}$) |
| <i>A_T</i> | Ravnotežna konstanta za Tempkinov adsorpcioni model ($\text{dm}^3 \text{g}^{-1}$) |
| <i>b</i> | Konstanta za Lengmirov adsorpcioni model ($\text{dm}^3 \text{mg}^{-1}$) |
| <i>B</i> | Konstanta za Kobl-Koriganov adsorpcioni model ($\text{dm}^3 \text{mg}^{-1})^n$) |
| <i>B_{DR}</i> | Konstanta za Dubinin-Raduškevičev adsorpcioni model |
| BE | Povratno rasuti elektroni |
| BET | Adsorpciono-desorpciona metoda (<i>Brunauer-Emmett-Teller</i>) |
| <i>b_K</i> | Konstanta za Kanov adsorpcioni model |
| BSM | Osnovni Sternov model (<i>Basic Stern Model</i>) |
| <i>b_T</i> | Konstanta za Tempkinov adsorpcioni model |
| <i>C_{BET}</i> | BET adsorpciona izoterma koja se odnosi na energiju površinske interakcije ($\text{dm}^3 \text{mg}^{-1}$) |
| CCM | Model konstantne kapacitivnosti (<i>Constant Capacitance Model</i>) |
| <i>C_e</i> | Ravnotežna koncentracija (mg dm^{-3}) |
| <i>C_o</i> | Početa koncentracija adsorbata (mg dm^{-3}) |
| <i>C_s</i> | Koncentracija zasićenja adsorbata pri stvaranju monosloja (mg dm^{-3}) |
| CSV | Katodna striping voltametrija |
| <i>d</i> | Rastojanje između slojeva |
| <i>D₁</i> | Adsorpcioni parametar brzog dela (mmol dm^{-3}) |
| <i>D₂</i> | Adsorpcioni parametar sporog dela (mmol dm^{-3}) |
| <i>D_e^l</i> | Efektivni koeficijent tečne difuzije ($\text{cm}^2 \text{min}^{-1}$) |
| DEM | Dupli eksponecijalni model |
| DLM | Model difuznog sloja (<i>Diffuse-Layer Model</i>) |
| DMA(III) | Dimetilarsenitna kiselina |
| DMA(V) | Dimetilarsenatna kiselina |
| DR | Dubinin-Raduškevičev adsorpcioni model |
| <i>E</i> | Srednja slobodna energija (kJ mol^{-1}) |
| EABS | Suma apsolutnih grešaka (<i>Sum of absolute error</i>) |
| <i>E_h</i> | Elektrodni potencijal |
| e-MWCNT/Fe ²⁺ | Etilen diamino funkcionalizovane višeslojne ugljenične nanocevi modifikovane gvoždem iz FeCl ₃ •6H ₂ O |

Doktorska disertacija

| | |
|---|--|
| e-MWCNT/Fe ³⁺ | Etilen diamino funkcionalizovane višeslojne ugljenične nanocevi modifikovane gvoždem iz FeSO ₄ •7H ₂ O |
| <i>ERRSQ/SSE</i> | Zbir kvadrata grešaka (<i>Sum squares errors</i>) |
| EUF | Elektroultra filtracija |
| EXAFS | Metoda proširene rendgenske spektroskopije za detaljne strukture (<i>Extended X-Ray Absorption Fine Structure</i>) |
| Fe ₃ O ₄ | Magnetit |
| Fe ₅ HO ₈ •H ₂ O | Ferihidrit |
| FEG-SEM | Skenirajuća elektronska mikroskopija emisijom elektrona/primenom polja |
| FH | Flori-Haginsov adsorpcioni model |
| FHH | Frankel-Halsi-Hilov adsorpcioni model |
| FTIR | Infracrvena spektroskopija sa Furijeovom transformacijom (<i>Fourier transform infrared spectroscopy</i>) |
| <i>g</i> | Eksponent za Redlih-Petersonov adsorpcioni model |
| GF-AAS | Grafitno plamena atomsko adsorpciona spektrometrija |
| HFO | Hidratisani gvožđe oksid (<i>Hydrous Ferric Oxide</i>) |
| HFO model | Model za hidratisani gvožđe oksid po Džombaku i Morelu |
| HG-AAS | Hibridna atomsko adsorpciona spektrometrija |
| HG-AFS | Hibridna atomsko fluorescentna spektrometrija |
| HMO | Hidratisani mangan-oksidi |
| HPLC | Tečna hromatografija pod visokim pritiskom |
| HSDM | Difuzioni model na homogenoj čvrstoj podlozi |
| HWIR | Pravilo identifikacije opasnog otpada (<i>Hazardous Waste Identification Rule</i>) |
| <i>HYBRID</i> | Hibridna frakciona greška (<i>Hybrid fractional error function</i>) |
| IARC | Internacionalna agencija za istraživanje raka (<i>International Agency for Research on Cancer</i>) |
| ICP-AES | Atomska emisiona spektrometrija |
| ICP-AFS | Atomska fluorescentna spektrometrija |
| ICP-MS | Indukovano spregnuta plazma u kombinaciji sa masenom spektrometrijom |
| JF | Jovanović-Frojndlihov adsorpcioni model |
| <i>k</i> | Konstanta za MekMilan-Telerov adsorpcioni model |
| <i>K</i> | Konstanta adsorpcije (min ⁻¹) |
| <i>k'</i> | Ravnotežna konstanta adsorpcije |
| <i>K₁</i> | Difuzioni parametar brzog dela (min ⁻¹) |
| <i>k₂</i> | Konstanta (dm ³ mg ⁻¹ min ⁻¹) |
| <i>K₂</i> | Difuzioni parametar sporog dela (min ⁻¹) |
| <i>K_{ad}</i> | Konstanta za Dubinin-Raduškevičev adsorpcioni model (mol ² kJ ⁻²) |
| KC | Kobl-Koriganov adsorpcioni model |
| <i>K_D</i> | Konstanta za Hilov adsorpcioni model |
| <i>K_F</i> | Konstanta za Frojndlihov adsorpcioni model koja se odnosi na kapacitet (mg g ⁻¹) (dm ³ g ⁻¹) ⁿ |
| <i>K_{FH}</i> | Ravnotežna konstanta za Flori-Haginsov model |
| <i>k_{int}</i> | Konstanta unutar-čestične difuzije |
| <i>K_J</i> | Konstanta za Jovanovićev adsorpcioni model |
| <i>K_{JF}</i> | Konstanta za Jovanović-Frojndlihov adsorpcioni model |
| <i>K_L</i> | Konstanta za Lengmirov adsorpcioni model (L mg ⁻¹) |
| <i>k_{p1}</i> | Konstanta kinetičkog modela pseudo-prvog reda (min ⁻¹) |
| <i>k_{p2}</i> | Konstanta kinetičkog modela pseudo-drugog reda (g mg ⁻¹ min ⁻¹) |
| <i>K_R</i> | Konstanta za Redlih-Petersonov adsorpcioni model (dm ³ g ⁻¹) |
| <i>K_S</i> | Konstanta za Sipsov adsorpcioni model (dm ³ g ⁻¹) |

Doktorska disertacija

| | |
|--------------------------|--|
| K_T | Konstanta za Totov adsorpcioni model (mg g^{-1}) |
| MARE | Srednja apsolutna relativna greška (<i>Mean of absolute relative error</i>) |
| Me_4As^+ | Tetrametilarsenijum jon |
| MET | MakMilan-Telerov adsorpcioni model |
| Materijal A | Solvotermalno sintetisan kalcit |
| Materijal B | Kalcinisana ljska jajeta |
| Materijal C | Solvotermalno sintetisan kalcit modifikovan gvožđe(III)-oksidom u formi goetita |
| Materijal D | Kalcinisana ljska jajeta modifikovana gvožđe(III)-oksidom u formi goetita |
| Materijal E | Solvotermalno sintetisan kalcit modifikovan mangan(IV)-oksidom u formi $\alpha\text{-MnO}_2$ |
| Materijal F | Kalcinisana ljska jajeta modifikovana mangan(IV)-oksidom u formi $\alpha\text{-MnO}_2$ |
| Materijal G | Solvotermalno sintetisan kalcit modifikovan gvožđe(III)-oksidom u formi goetita i mangan(IV)-oksidom u formi $\alpha\text{-MnO}_2$ |
| Materijal H | Kalcinisana ljska jajeta modifikovana gvožđe(III)-oksidom u formi goetita i mangan(IV)-oksidom u formi $\alpha\text{-MnO}_2$ |
| MF | Mikrofiltracija |
| MMA(III) | Monometilarsenitna kiselina |
| MMA(V) | Monometilarsenatna kiselina |
| MPSD | Marguardtova procentna standardna devijacija |
| MWCNT | Višeslojne ugljenične nanocevi (<i>Multi-walled nanotubes</i>) |
| n | Intenzitet adsorpcije |
| NAA | Neutron aktivaciona analiza |
| NEM | Neelektrostatički model (<i>Non-Electrostatic Model</i>) |
| NF | Nanofiltracija |
| n_{FH} | Eksponent za Flori-Haginsov adsorpcioni model |
| n_H | Koeficijent vezujućih interakcija za Hilov adsorpcioni model |
| ODR | Ortogonalna regresiona razdaljina (<i>Orthogonal distance regression</i>) |
| ORC | Oktopol (<i>Octopole Reaction Cell</i>) |
| p | Broj parametara |
| $(P)_0$ i $(HP)_0$ | Količine dostupnih aktivnih mesta na tresetu |
| $(P)_t$ i $(HP)_t$ | Količine adsorpcionih mesta zaostalih na tresetu u trenutku t |
| pH_k | Krajnja pH vrednost |
| pH_p | Početna pH vrednost |
| pH_{PZC} | pH vrednost tačke nultog naelektrisanja |
| PTFE | Poli(tetrafluoroetilen) |
| PVP | Poli(<i>N</i> -vinil-pirolidon) |
| q_e | Ravnotežna količina adsorbata na adsorbentu (mg g^{-1}) |
| $q_{e,\text{calc}}$ | Izračunata ravnotežna koncentracija adsorbata (mg g^{-1}) |
| $q_{e,\text{meas}}$ | Izmerena ravnotežna koncentracija adsorbata (mg g^{-1}) |
| q_m | Maksimalni adsorpcioni kapacitet (mg g^{-1}) |
| Q_0 | Maksimalni kapacitet za jedan sloj (mg g^{-1}) |
| q_s | Teorijski kapacitet zasićenja (mg g^{-1}) |
| q_{SH} | Maksimalno zasićenje za Hilov adsorpcioni model (mg dm^{-3}) |
| q_t | Adsorpcioni kapacitet u trenutku t (mg g^{-1}) |
| r | Inverzna sila rastojanja od površine |
| R | Univerzalna gasna konstanta ($8,314 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$) |
| R^2 | Korelacioni koeficijent |
| R_L | Faktor razdvojenosti |
| R^l | Konstanta tečne faze difuzije (min^{-1}) |
| RMSRE | Srednja kvadratna relativna greška (<i>Root mean squared relative error</i>) |
| RO | Reverzna osmoza |
| r_o | Prečnik adsorpcionih kugli (cm) |

Doktorska disertacija

| | |
|--------------------------------|---|
| r_R | Konstanta za Redlich-Petersonov adsorpcioni model |
| r_s | Spirmanov koeficijent korelacije |
| RSD | Relativna standardna devijacija |
| SCMs | Modeli površinskog kompleksiranja |
| SDDC | Srebro-dietilditiokarbamatni postupak u spektrofotometriji |
| SE | Sekundarni elektroni |
| S_{RE} | Standardna devijacija relativnih grešaka (<i>Standard deviation of relative errors</i>) |
| t | Konstanta za Totov adsorpcioni model |
| T | Temperatura (K) |
| TLM | Troslojni model (<i>Triple Layer Model</i>) |
| TMA | Trimetilarsin |
| TMAO | Trimetilarsin-oksidi |
| TPM | Troplanarni model (<i>Three Plane Model</i>) |
| UF | Ultrafiltracija |
| USEPA | Agencija za zaštitu životne sredine Sjedinjenih Američkih Država (<i>United States Environmental Protection Agency</i>) |
| V_o | Početni stepen adsorpcije($\text{mg g}^{-1}\text{min}^{-1}$) |
| WHO | Svetska zdravstvena organizacija (<i>World Health Organization</i>) |
| XRD | Rendgenska difrakcija X zracima (<i>X-ray diffraction</i>) |
| α | Konstanta za Frenkel-Helsej-Hilov adsorpcioni model ($\text{Jm}^r \text{mol}^{-1}$) |
| α | Početni stepen adsorpcije |
| $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ | Hematit |
| $\alpha\text{-FOOH}$ | Goetit |
| $\beta\text{-FOOH}$ | Akagenit |
| β_R | Eksponent za Radke-Prausnitcov adsorpcioni model |
| β_s | Eksponent za Sipsov adsorpcioni model |
| $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ | Maghemit |
| $\gamma\text{-FOOH}$ | Lepidokrit |
| $\delta\text{-FOOH}$ | Feroksihit |
| ΔG° | Promena standardne Gibsove energije |
| ΔH° | Promena standardne entalpije |
| $\delta\text{-MnO}_2$ | Birnesit |
| Δr_0 | Debljina tečnog filma (cm) |
| ΔS° | Promena standardne entropije |
| ε | Konstanta za Dubinin-Raduškevičev adsorpcioni model |
| θ | Stepen površinke pokrivenosti |
| χ^2 | Hi-kvadrat test |

SPISAK SLIKA

- Slika 1** Globalni geografski prikaz kontaminacije arsenom
- Slika 2** Eh-pH dijagram za arsen na 25 °C i 101,3 kPa
- Slika 3** Kristalna struktura kalcita
- Slika 4** Kristalna struktura goetita (a) heksagonalno zatvoreno pakovanje anjona i raspodela katjona u oktaedarskim porama, projekcija na (010) (b) projekcija na (001) (c) projekcija na [001] (d) uređenje duplih lanaca oktaedra (e) model sa kuglicama i štapićima (f) projekcija atomske strukture na (001)
- Slika 5** Acikularni kristali goetita
- Slika 6** Opšta strukturna šema α -MnO₂ (a) i δ -MnO₂ (b)
- Slika 7** Šematski prikaz ICP-MS instrumenta
- Slika 8** Šema metoda i procesa primenjenih u postupku sinteze adsorpcionih materijala **A**, **C**, **E** i **G**
- Slika 9** Disperzije adsorpcionih materijala **A**, **C**, **E** i **G** u rastvoru As(V)-jona
- Slika 10** Disperzije adsorpcionih materijala **B**, **D**, **F** i **H** u rastvoru As(V)-jona
- Slika 11** XRD spektri adsorpcionih materijala **A** (a), **C** (b), **E** (c) i **G** (d)
- Slika 12** XRD spektri osušene ljuske jajeta (a), adsorpcionih materijala **D** (b), **F** (c), **H** (d) i **B** (e)
- Slika 13** FEG-SEM slike solvotermalno sintetisanog kalcita (a,b), modifikovanih materijala **C** (c,d), **E** (e,f) i **G** (g,h)
- Slika 14** FEG-SEM slike kalcinisanе ljuske jajeta (a,b), modifikovanih materijala **D** (c,d), **F** (e,f) i **H** (g,h)
- Slika 15** FTIR spektri snimljeni pre adsorpcije As(V)-jona na materijalima **A**(a), **C** (b), **E** (c) i **G** (d)
- Slika 16** FTIR spektri snimljeni nakon adsorpcije As(V)-jona na materijalima **A** (a), **C** (b), **E** (c) i **G** (d)
- Slika 17** FTIR spektri snimljeni pre adsorpcije As(V)-jona na osušenoj ljusci jajeta (a), materijalima **B** (b), **D** (c), **F** (d) i **H** (e)
- Slika 18** FTIR spektri snimljeni nakon adsorpcije As(V)-jona na materijalima **D** (a), **F** (b) i **H** (c)
- Slika 19** DLM model adsorpcije As(V)-jona u prisustvu adsorpcionog materijala **C**
- Slika 20** Uticaj promene pH vrednosti rastvora i primenjenog tretmana na stepen adsorpcije As(V)-jona ($t=25$ °C, $m/V=100$ mg dm⁻³, $C_{As(V)}=0,190$ mg dm⁻³)
- Slika 21** Modelovanje uticaja pH vrednosti rastvora na stepen adsorpcije As(V)-jona u prisustvu materijala **C**
- Slika 22** Modelovanje uticaja pH vrednosti rastvora na stepen adsorpcije As(V)-jona u prisustvu materijala **D**
- Slika 23** Eksperimentalni rezultati uticaja pH vrednosti rastvora na stepen adsorpcije As(V)-jona u prisustvu materijala **F** i **H**
- Slika 24** Uticaj fosfata na stepen adsorpcije As(V)-jona u prisustvu materijala **C** ($C(PO_4^{3-})=0$ mg dm⁻³ (crno), 0,5 mg dm⁻³ (crveno), 5 mg dm⁻³ (plavo), 10 mg dm⁻³ (zeleno))
- Slika 25** Uticaj sulfata na stepen adsorpcije As(V)-jona u prisustvu materijala **C** ($C(SO_4^{2-})=0$ mg dm⁻³ (crno), 10 mg dm⁻³ (crveno), 50 mg dm⁻³ (plavo), 100 mg dm⁻³ (zeleno))
- Slika 26** Uticaj silicijuma na stepen adsorpcije As(V)-jona u prisustvu materijala **C** ($C(Si^{4+})=0$ mg dm⁻³ (crno), 5 mg dm⁻³ (crveno), 10 mg dm⁻³ (plavo), 25 mg dm⁻³ (zeleno))
- Slika 27** Uticaj jonske jačine rastvora na stepen adsorpcije As(V)-jona u prisustvu materijala **C** ($C(KNO_3)=0$ mg dm⁻³ (crno), 0,01 mg dm⁻³ (crveno), 0,05 mg dm⁻³ (plavo), 0,1 mg dm⁻³ (zeleno))
- Slika 28** Uticaj kalcijuma na stepen adsorpcije As(V)-jona u prisustvu materijala **C** ($C(Ca^{2+})=0$ mg dm⁻³)

Doktorska disertacija

- (crno), 0,2 mg dm⁻³ (crveno), 0,5 mg dm⁻³ (plavo), 1 mg dm⁻³ (zeleno))
- Slika 29** Uticaj magnezijuma na stepen adsorpcije As(V)-jona u prisustvu materijala **C** ($C(\text{Mg}^{2+})=0$ mg dm⁻³ (crno), 0,2 mg dm⁻³ (crveno), 0,5 mg dm⁻³ (plavo), 1 mg dm⁻³ (zeleno))
- Slika 30** Uticaj fosfata na stepen adsorpcije As(V)-jona u prisustvu materijala **D** ($C(\text{PO}_4^{3-})=0$ mg dm⁻³ (crno), 0,5 mg dm⁻³ (crveno), 5 mg dm⁻³ (plavo), 10 mg dm⁻³ (zeleno))
- Slika 31** Uticaj sulfata na stepen adsorpcije As(V)-jona u prisustvu materijala **D** ($C(\text{SO}_4^{2-})=0$ mg dm⁻³ (crno), 10 mg dm⁻³ (crveno), 50 mg dm⁻³ (plavo), 100 mg dm⁻³ (zeleno))
- Slika 32** Uticaj silicijuma na stepen adsorpcije As(V)-jona u prisustvu materijala **D** ($C(\text{Si}^{4+})=0$ mg dm⁻³ (crno), 5 mg dm⁻³ (crveno), 10 mg dm⁻³ (plavo), 25 mg dm⁻³ (zeleno))
- Slika 33** Uticaj jonske jačine rastvora na stepen adsorpcije As(V)-jona u prisustvu materijala **D** ($C(\text{KNO}_3)=0$ mg dm⁻³ (crno), 0,01 mg dm⁻³ (crveno), 0,05 mg dm⁻³ (plavo), 0,1 mg dm⁻³ (zeleno))
- Slika 34** Uticaj kalcijuma na stepen adsorpcije As(V)-jona u prisustvu materijala **D** ($C(\text{Ca}^{2+})=0$ mg dm⁻³ (crno), 0,2 mg dm⁻³ (crveno), 0,5 mg dm⁻³ (plavo), 1 mg dm⁻³ (zeleno))
- Slika 35** Uticaj magnezijuma na stepen adsorpcije As(V)-jona u prisustvu materijala **D** ($C(\text{Mg}^{2+})=0$ mg dm⁻³ (crno), 0,2 mg dm⁻³ (crveno), 0,5 mg dm⁻³ (plavo), 1 mg dm⁻³ (zeleno))
- Slika 36** Eksperimentalni podaci uticaja fosfata na stepen adsorpcije As(V)-jona u prisustvu materijala **H** ($C(\text{PO}_4^{3-})=0$ mg dm⁻³ (crno), 0,5 mg dm⁻³ (crveno), 5 mg dm⁻³ (plavo), 10 mg dm⁻³ (zeleno))
- Slika 37** Eksperimentalni podaci uticaja silicijuma na stepen adsorpcije As(V)-jona u prisustvu materijala **H** ($C(\text{Si}^{4+})=0$ mg dm⁻³ (crno), 5 mg dm⁻³ (crveno), 10 mg dm⁻³ (plavo), 25 mg dm⁻³ (zeleno))
- Slika 38** Eksperimentalni podaci uticaja kalcijuma na stepen adsorpcije As(V)-jona u prisustvu materijala **H** ($C(\text{Ca}^{2+})=0$ mg dm⁻³ (crno), 0,2 mg dm⁻³ (crveno), 0,5 mg dm⁻³ (plavo), 1 mg dm⁻³ (zeleno))
- Slika 39** Eksperimentalni podaci uticaja magnezijuma na stepen adsorpcije As(V)-jona u prisustvu materijala **H** ($C(\text{Mg}^{2+})=0$ mg dm⁻³ (crno), 0,2 mg dm⁻³ (crveno), 0,5 mg dm⁻³ (plavo), 1 mg dm⁻³ (zeleno))
- Slika 40** Zavisnost pH_k od pH_p pri uklanjanju As(V)-jona u prisustvu materijala **C** i **G**
- Slika 41** Zavisnost pH_k od pH_p pri uklanjanju As(V)-jona u prisustvu materijala **D** i **H**
- Slika 42** Kanov model za materijal **C** na 25 °C (crno), 35 °C (crveno) i 45 °C (plavo) ($m/V=100$ mg dm⁻³, $C_{\text{As(V)}}=0,190; 0,810; 1,35; 1,90; 2,45; 3,21$ i $4,10$ mg dm⁻³, pH=3,8±0,1)
- Slika 43** Jovanovićev model za materijal **G** na 25 °C (crno), 35 °C (crveno) i 45 °C (plavo) ($m/V=100$ mg dm⁻³, $C_{\text{As(V)}}=0,190; 1,63; 2,53; 3,75; 4,97; 5,74$ i $6,30$ mg dm⁻³, pH=3,8±0,1)
- Slika 44** Lengmirov (crveno) i Sipsov (plavo) model za materijal **D** na 25 °C ($m/V=100$ mg dm⁻³, $C_{\text{As(V)}}=0,100; 0,360; 1,36; 3,02; 4,31; 5,08; 6,25$ i $7,40$ mg dm⁻³, pH=5,0±0,10)
- Slika 45** Lengmirov (crveno) i Sipsov (plavo) model za materijal **D** na 45 °C ($m/V=100$ mg dm⁻³, $C_{\text{As(V)}}=0,100; 0,360; 1,36; 3,02; 4,31; 5,08; 6,25$ i $7,40$ mg dm⁻³, pH=5,0±0,1)
- Slika 46** Lengmirov (crveno) i Sipsov (plavo) model za materijal **H** na 25 °C ($m/V=100$ mg dm⁻³, $C_{\text{As(V)}}=0,100; 0,360; 1,36; 3,02; 4,31; 5,08; 6,25$ i $7,40$ mg dm⁻³, pH=5,0±0,1)
- Slika 47** Lengmirov (crveno) i Sipsov (plavo) model za materijal **H** na 45 °C ($m/V=100$ mg dm⁻³, $C_{\text{As(V)}}=0,100; 0,360; 1,36; 3,02; 4,31; 5,08; 6,25$ i $7,40$ mg dm⁻³, pH=5,0±0,1)
- Slika 48** Model pseudo-drugog reda za adsorpciju As(V)-jona na materijalima **C** i **G** ($t=25$ °C, $m/V=100$ mg dm⁻³, $C_{\text{As(V)}}=0,190$ mg dm⁻³, pH=3,8±0,1)
- Slika 49** Model pseudo-drugog reda za adsorpciju As(V)-jona na materijalima **D** i **H** ($t=25$ °C, $m/V=100$ mg dm⁻³, $C_{\text{As(V)}}=0,100$ mg dm⁻³, pH=5,0±0,1)
- Slika 50** Model unutar-čestične difuzije za adsorpciju As(V)-jona na materijalima **C** i **G** ($t=25$ °C, $m/V=100$ mg dm⁻³, $C_{\text{As(V)}}=0,190$ mg dm⁻³, pH=3,8±0,1)
- Slika 51** Model unutar-čestične difuzije za adsorpciju As(V)-jona na materijalima **D** i **H** ($t=25$ °C, $m/V=100$ mg dm⁻³, $C_{\text{As(V)}}=0,100$ mg dm⁻³, pH=5,0±0,1)

SPISAK TABELA

| | |
|------------------|--|
| Tabela 1 | Značajni minerali arsena |
| Tabela 2 | Dijagnostički kriterijum hronične arsenoze |
| Tabela 3 | Najčešći oblici arsena |
| Tabela 4 | Najvažniji oksihidroksidi i oksidi gvožđa |
| Tabela 5 | Najvažnije tehnike koje se koriste u laboratorijskoj analizi arsena |
| Tabela 6 | Jednačine adsorpcionih izotermi |
| Tabela 7 | Jednačine kinetičkih modela adsorpcije |
| Tabela 8 | Funkcije grešaka |
| Tabela 9 | Unutrašnje konstante površinskih kompleksa goetita i parametri modelovanja |
| Tabela 10 | Teksturalni parametri i pH_{PZC} vrednosti adsorpcionih materijala A, C, E i G |
| Tabela 11 | Teksturalni parametri i pH_{PZC} vrednosti osušene ljuske jajeta i adsorpcionih materijala B, D, F, H, D', F' i H' |
| Tabela 12 | Elementarni sadržaj materijala A, C, E i G |
| Tabela 13 | Elementarni sadržaj suve ljuske jajeta i materijala B, D, F i H |
| Tabela 14 | Parametri adsorpcionih izotermi za materijal C |
| Tabela 15 | Parametri adsorpcionih izotermi za materijal G |
| Tabela 16 | Devijacije grešaka adsorpcionih izotermi |
| Tabela 17 | Parametri adsorpcionih izotermi za materijale D i H |
| Tabela 18 | Kinetički parametri adsorpcije dobijeni upotrebom jednačine pseudo-drugog reda za materijale C i G |
| Tabela 19 | Kinetički parametri adsorpcije dobijeni upotrebom jednačine pseudo-drugog reda za materijale D, F i H |
| Tabela 20 | Kinetički parametri adsorpcije dobijeni upotrebom unutar-čestičnog Veber-Morisovog modela za materijale C i G |
| Tabela 21 | Kinetički parametri adsorpcije dobijeni upotrebom unutar-čestičnog Veber-Morisovog modela za materijale D, F i H |
| Tabela 22 | Literaturni podaci za konstantu brzine u jednačini pseudo-drugog reda pri uklanjanju As(V)-jona različitim adsorbentima |
| Tabela 23 | Literaturni podaci za adsorpcioni kapacitet pri uklanjanju As(V)-jona različitim adsorbentima |
| Tabela 24 | Izračunate vrednosti promene standardne Gibsove energije, entalpije i entropije za materijale C i G |
| Tabela 25 | Izračunate vrednosti promene standardne Gibsove energije, entalpije i entropije za materijale D i H |
| Tabela 26 | Rezultati desorpcije As(V)-jona na materijalima C i G |
| Tabela 27 | Rezultati desorpcije As(V)-jona na materijalima D i H |
| Tabela 28 | Reakcije jonizacije i kompleksiranja na površini oksida metala u zavisnosti od pH vrednosti rastvora i stepena pokrivenosti adsorbenta |

Doktorska disertacija

*„Ima više stvari u nebu i na zemlji, Horacije,
nego što si ih ti u svojoj filozofiji sanjao.”*

Vilijem Šekspir

1 UVOD

Predmet i cilj istraživanja

Prisustvo arsena u vodi predstavlja problem svetskih razmera čije je rešenje postalo izazov za inženjere i naučnike. Štetnost arsena po zdravlje ljudi i životinja je realan problem sa kojim se, između ostalih, suočava i Srbija. Na osnovu izvršenih istraživanja o štetnom uticaju arsena na ljudsko zdravlje, maksimalno dozvoljena koncentracija arsena u vodi za piće svedena je na $10 \mu\text{g dm}^{-3}$ (10 ppb) od strane regulatnormih tela, uključujući Američku agenciju za zaštitu životne sredine, Svetsku zdravstvenu organizaciju, kao i važeći Pravilnik o higijenskoj ispravnosti vode za piće u Srbiji.

Uklanjanje arsena iz vode u mnogome zavisi od oblika pojave arsena u životnoj sredini, njegove mobilnosti, a naročito od hemijske forme u kojoj se nalazi. Postoji više metoda i tehnika za uklanjanja arsena iz vode. Neke od njih su tradicionalne metode koje se koriste u tehnologiji voda a kojima se uklanja arsen zajedno sa drugim zagađujućim materijama. Druge su u eksperimentalnoj fazi ili se još uvek ne koriste u punom obimu. U slučajevima izuzetno visokih koncentracija arsena potrebno je primeniti nekoliko metoda uklanjanja. Izbor metode prečišćavanja je pored naučnih, predmet i ekonomskih analiza.

Adsorpcija je jedna od separacionih tehnika koja se koristi u uklanjanju arsena a čije se prednosti ogledaju u kapacitivnosti, reverzibilnosti i selektivnosti procesa. U novijoj praksi se adsorpcija najčešće vezuje za upotrebu prirodno dostupnih materijala i nanočestica koje zahvaljujući razvijenoj specifičnoj površini a samim tim i velikom broju reaktivnih funkcionalnih grupa ostvaruju veliki kapacitet adsorpcije u obradi vode namenjene ljudskoj upotrebi.

Na osnovu tehno-ekonomskih kriterijuma pri odabiru adsorpcionog materijala, sve više pažnje se posvećuje prirodno dostupnim, po mogućnosti otpadnim materijalima, i mogućnostima njihove modifikacije u cilju unapređenja adsorpcionih svojstava. Najstabilnija polimorfna modifikacija kalcijum-karbonata, kalcit, može se uvrstiti u materijale sa navedenim svojstvima. Adsorpcioni afinitet kalcita za vezivanje arsena u literaturi je prikazan na primeru rude kalcita i ljuske kokošnjeg jajeta. Sa druge strane, primena nanostrukturnih metalnih oksida, jedne ili više vrsta, samih ili u kombinaciji sa drugim vrstama materijala, u procesu adsorpcionog uklanjanja arsena

iz vode je vrlo prisutna u svetu, o čemu svedoči veliki broj objavljenih naučnih radova. Ovakav trend je posledica sve strožijih zahteva i sve viših kriterijuma vode za piće koji se ne mogu zadovoljiti primenom konvencionalnih tehnika prečišćavanja.

U skladu sa navedenim težnjama i zahtevima adsorpcionih materijala, cilj ove doktorske teze je pronalazak novih materijala optimalnih adsorpcionih i tehno-ekonomskih svojstava za uklanjanje As(V)-jona iz vodenog rastvora kao i tumačenje uticaja sinteze i modifikacije na krajnja svojstva i mogućnost primene dobijenih materijala.

Adsorpcioni materijali su u ovom radu dobijeni solvotermalnom sintezom visokoporoznog kalcita i kalcinacijom ljuske kokošnjeg jajeta, koji su dalje modifikovani gvožđe(III)-oksidom, mangan(IV)-oksidom i hibridnim sistemom gvožđe(III)-oksid/mangan(IV)-oksid. Adsorpcija je vršena u šaržnom sistemu uporednim izvođenjem eksperimenata sa magnetnim mešanjem i u prisustvu ultrazvuka. Spregnuti ICP-MS (indukovano spregnuta plazma sa masenom spektroskopijom) sistem je korišćen za određivanje koncentracije arsena u tretiranom uzorku. Ispitivan je uticaj konkurentnih jona, temperature i vremena reakcije, koncentracije adsorbata i pH vrednosti rastvora na proces adsorpcije. Karakterizacija adsorpcionih materijala je izvršena metodama elementarne analize, rendgenske difrakcione analize (XRD), skenirajuće elektronske mikroskopije (SEM), infracrvene spektrometrije sa Furijeovom transformacijom (FTIR) i primenom Brunauer-Emet-Teler adsorpciono-desorpcione izoterme (BET). Pri modelovanju procesa adsorpcije korišćene su metode linearne, nelinearne i ortogonalne regresione analize. Eksperimentalno dobijene vrednosti su upoređivane sa ravnotežnim, kinetičkim i modelima adsorpcione difuzije. Dodatni uvid u mehanizam adsorpcije omogućen je teorijskim modelovanjem, odnosno primenom programskog paketa Visual MINTEQ koji je korišćen za analizu uticaja pH vrednosti rastvora i prisutnih jona u vodi za piće, kao i poređenje sa eksperimentalnim rezultatima adsorpcije. U radu je ispitana mogućnost desorpcije i ponovnog iskorišćenja adsorpcionog materijala. Sa aspekta kapaciteta i kinetike urađeno je poređenje ostvarenih rezultata sa literaturno dostupnim podacima sličnih adsorpcionih materijala.

Struktura rada

Ova doktorska disertacija sadrži 169 strana u okviru kojih se nalazi 6 poglavlja, sa ukupno 51-nom slikom, 28 tabela i 326 literaturnih navoda. Doktorska disertacija sadrži: Uvod, Teorijski deo, Eksperimentalni deo, Rezultate i diskusiju, Zaključak i Literaturu. Na početku disertacije dati su izvodi na srpskom i engleskom jeziku. U Uvodu (poglavljje 1) su obrazloženi predmet i ciljevi istraživanja, kao i naučni doprinos doktorske teze. U Teorijskom delu disertacije (poglavljje 2) dat je literaturni pregled predmetne oblasti, izložen kroz jedanaest poglavlja. U poglavljju 3 (3.1-3.7) su opisani materijali i metode dobijanja adsorpcionih materijala, karakterizacija adsorpcionih materijala, eksperimentalni postupci adsorpcionog i desorpcionog procesa. Rezultati i diskusija su prikazani u poglavljju 4 gde su analizirani eksperimentalni i rezultati teorijskog modelovanja. U okviru ovog dela, na osnovu ostvarenih rezultata, obrazložen je mehanizam adsorpcije arsena. U zaključku (poglavljje 5) su sumirani ostvareni rezultati i predstavljeni pravci daljeg istraživanja.

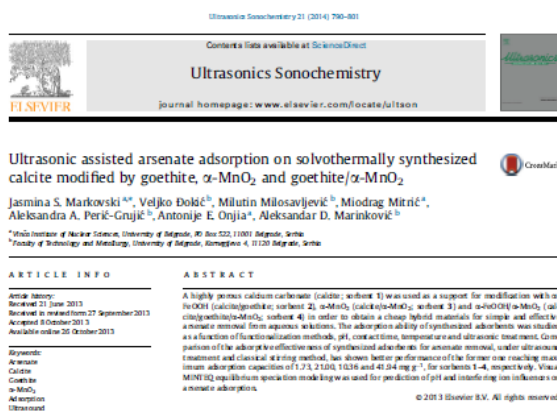
Rad obuhvata:

- opis problematike vezane za prisustvo arsena u vodi za piće, posledice po ljudsko zdravlje i aktuelne zakonske regulative;
- prikaz postojećih tehnika i materijala koji se koriste u uklanjanju arsena iz vode za piće, sa naglaskom na metodi adsorpcije i najčeće korišćenim adsorbentima;
- detaljan opis kalcita i nanočestica metala koji se koriste kao adsorbenti za uklanjanje arsena i predstavljanje dosadašnjih rezultata ostvarenih primenom prirodno dostupnog kalcita, gvožđe(III)-oksidoksid i mangan(IV)-oksida;
- pregled postojećih načina sinteze kalcita, gvožđe(III)-oksidoksid i mangan(IV)-oksida, opis primenjenih procesa sinteze, njihovu optimizaciju i karakterizaciju dobijenih adsorpcionih materijala;
- određivanje adsorpcionih izoterma, kinetičkih i termodinamičkih parametara, uticaj pH vrednosti sredine, kao i tumačenje reakcionog mehanizma;
- uporednu analizu adsorpcije primenom magnetnog mešanja i ultrazvučnog procesa;
- statističku obradu eksperimentalnih podataka;
- modelovanja procesa adsorpcije.

Naučni dorinos doktorske teze

Naučni doprinos rezultata istraživanja u okviru ove doktorske disertacije u aspektu adsorpcije As(V)-jona prikazan je fotokopijom prve strane proisteklih naučnih radova i oglada se u:

- pružanju informacija o sintezi novih visokoporoznih materijala prirodnog i sintetskog porekla sa poboljšanim adsorpcionim svojstvima;
- potpunom prikazu karakterizacije novih vrsta modifikovanih prirodnih i sintetskih adsorpcionih materijala;
- ostvarivanju primene dobijenih materijala u procesima adsorpcije;
- doprinosu saznanjima o međusobnom uticaju svojstava materijala i parametara procesa na efikasnost procesa adsorpcije primenjenog za uklanjanje arsena;
- intenziviranju procesa adsorpcije primenom ultrazvučnog postupka;
- potpunijem pristupu u sagledavanju procesa adsorpcije i sinteze novih materijala na osnovu eksperimentalnih i rezultata modelovanja;
- doprinosu razvijene metodologije ka proaktivnom i efikasnom vođenju politike zaštite i održivog razvoja životne sredine.



Ultrasonic assisted arsenate adsorption on solvothermally synthesized calcite modified by goethite, α -MnO₂ and goethite/ α -MnO₂

Jasmina S. Markovski^{a,*}, Veljko Đokić^b, Milutin Milošević^b, Miodrag Mitrić^a, Aleksandra A. Perić-Grujić^b, Antonije E. Onjića^a, Aleksandar D. Marinković^b

^aUsta Institute of Nuclear Science, University of Belgrade, PO Box 522, 11001 Belgrade, Serbia
^bFaculty of Technology and Metallurgy, University of Belgrade, Kragujevac 4, 11220 Belgrade, Serbia

ARTICLE INFO

Article history:
 Received 21 June 2013
 Received in revised form 27 September 2013
 Accepted 8 October 2013
 Available online 20 October 2013

Keywords:
 Arsenate
 Calcite
 Goethite
 α -MnO₂
 Adsorption
 Ultrasonic

ABSTRACT

A highly porous calcium carbonate (calcite; sorbent 1) was used as a support for modification with α -FeOOH (goethite; sorbent 2), α -MnO₂ (calcite/ α -MnO₂; sorbent 3) and α -FeOOH/ α -MnO₂ (calcite/goethite/ α -MnO₂; sorbent 4) in order to obtain a cheap ligand materials for simple and effective arsenate removal from aqueous solutions. The adsorption ability of synthesized adsorbents was studied as a function of functionalization methods, pH, contact time, temperature and ultrasonic treatment. Comparison of the above modification series of synthesized adsorbents for arsenate removal, under ultrasonic treatment and classical stirring method, has shown better performance of the former one reaching maximum adsorption capacities of 17.12, 21.02, 11.25 and 41.24 mg g⁻¹, for sorbents 1–4, respectively. Visual MINTIQ equilibrium speciation modeling was used for prediction of pH and interfering ion influences on a arsenate adsorption.

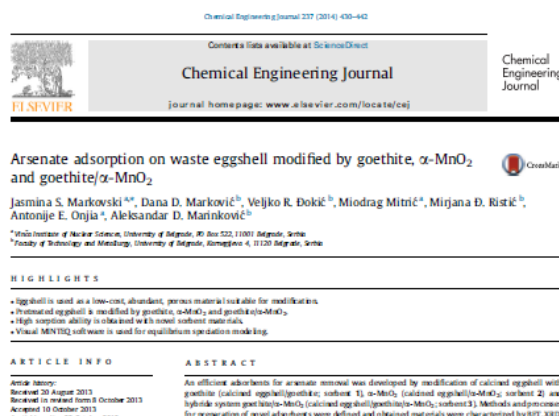
© 2013 Elsevier B.V. All rights reserved.

1. Introduction

Arsenic, a highly toxic metalloid, is recognized to be one of the world's greatest environmental hazards affecting to several hundred million people in more than 70 countries on six continents with the greatest influence on Bangladesh and India [1,2]. Arsenic occurs naturally in geological formations and as a result of both natural and volcanic activity [3]. Generally, coal burning is considered to be major anthropogenic source of arsenic contamination among mining, fossil energy production, waste disposal and indiscriminate use of certain pesticides and wood preservatives [3,4].

In terms of arsenic toxicity based on epidemiological data from Taiwan, in 1993 the World Health Organization (WHO) reduced its guideline value from 50 to 10 µg/L, as maximum concentration level of arsenic in drinking water [15]. Since arsenic toxicity to organisms depends on its chemical structure it is important to define from which could be inorganic (arsenite, arsenate, methylated arsenicals) and organic (arsenocholine, arsenobetaine, arsenosugars, thioarsenates) [3,4]. Inorganic arsenicals are the most toxic forms and the effects of chronic exposure include skin lesions, disease of liver and kidney, cardio-vascular and peripheral vascular disease, neurological effect, diabetes and lung disease, while prolonged exposure leads to skin, bladder, liver and lung cancer and thereby to death [13,6,7]. These data was the basis for the

* Corresponding author. Tel.: +381 11 3300750.
 E-mail address: jasmina.markovski@ustn.edu.rs (J.S. Markovski).



Arsenate adsorption on waste eggshell modified by goethite, α -MnO₂ and goethite/ α -MnO₂

Jasmina S. Markovski^{a,*}, Dana D. Marković^b, Veljko R. Đokić^b, Miodrag Mitrić^a, Mirjana D. Ristić^b, Antonije E. Onjića^a, Aleksandar D. Marinković^b

^aUsta Institute of Nuclear Science, University of Belgrade, PO Box 522, 11001 Belgrade, Serbia
^bFaculty of Technology and Metallurgy, University of Belgrade, Kragujevac 4, 11220 Belgrade, Serbia

HIGHLIGHTS

- Eggshell is used as a low-cost, abundant, porous material suitable for modification.
- Functionalized eggshell is modified by goethite, α -MnO₂ and goethite/ α -MnO₂.
- High sorption ability is obtained with novel sorbent materials.
- Visual MINTIQ software is used for equilibrium speciation modeling.

ARTICLE INFO

Article history:
 Received 20 August 2013
 Received in revised form 8 October 2013
 Accepted 10 October 2013
 Available online 23 October 2013

Keywords:
 Arsenate
 Eggshell
 Goethite
 α -MnO₂
 Adsorption
 MINTIQ

ABSTRACT

An efficient adsorbents for arsenate removal was developed by modification of calcined eggshell with goethite (calcined eggshell/goethite; sorbent 1), α -MnO₂ (calcined eggshell/ α -MnO₂; sorbent 2) and hybridic system goethite/ α -MnO₂ (calcined eggshell/goethite/ α -MnO₂; sorbent 3). Methods and program for preparation of novel adsorbents were defined and obtained materials were characterized by BET, XRD, SEM and FTIR analysis. The influence of functionalization methods, solution pH, contact time, temperature, interfering ions and initial arsenate concentration on efficiency of arsenate adsorption were studied in a batch system. Based on the orthogonal distance regression (ODR) fitting, using F, RMSE and RMSE statistical criteria, Lagrange and Sign equal one were chosen for description of adsorption equilibrium on sorbents 1 and 3, respectively. The maximum adsorption capacities of 33.30 mg g⁻¹, 13.34 mg g⁻¹ and 41.24 mg g⁻¹ for sorbents 1–3, respectively, were obtained. Thermodynamic study revealed that pseudo-second-order equation fit well the kinetic data, while the Weber-Morris model predicted intra-particle diffusion as main adsorption rate controlling step. Thermodynamic parameters indicated exothermic, feasible and spontaneous nature of adsorption process on sorbents 1 and 3. Results of Visual MINTIQ equilibrium speciation modeling program was used for studying pH, ionic strength and interfering ions influences on arsenate adsorption.

© 2013 Elsevier B.V. All rights reserved.

1. Introduction

The rapid development through urbanization, industrialization and introduced technology changing has resulted in a generation of large quantities of environment pollutants. Heavy metals are reported as priority pollutants considered to be one of the most hazardous, so widespread contamination of surface and groundwater by arsenic as a toxic human metalloid present global public health problem of primary concern. Arsenic is 20th abundant element in earth's crust and can be naturally found in water due to geologic processes, and, in spite of numerous prohibitions which restricted arsenic production, as a result of pesticides, herbicides and fertilizers uses, smelting and mining operations, fossil-fuel combustion, waste disposal, etc. [1,2]. Arsenic occurs in natural waters in inorganic and organic forms. Inorganic species predominate and depending on the oxidation-reduction condition and water pH, different form of arsenite, As(III), exists mainly in groundwater and arsenate, As(V), in surface water [3]. On the basis of arsenic toxicity and cancer-related effect to human body, World Health Organization recommended the maximum concentration level (MCL) (maximum permitted concentration – MPC) for arsenic in drinking water should not exceed 10 µg dm⁻³ [4].

In order to accomplish arsenic below recommended MCL value, numerous technologies were developed for natural water treatment: oxidation/precipitation, coagulation/precipitation, nanofiltration, reverse osmosis, electrocoagulation, adsorption, ion exchange, foam flotation, solvent extraction and bioremediation

* Corresponding author. Tel.: +381 11 3300750.
 E-mail address: jasmina.markovski@ustn.edu.rs (J.S. Markovski).

2 TEORIJSKI DEO

2.1 Arsen kao ekološki i zdravstveni problem

Arsen je jedan od najvećih zagađivača životne sredine koji utiče na živote nekoliko stotina miliona ljudi u više od 70 zemalja širom sveta [1]. Izvori zagađenja arsenom se mogu podeliti na prirodne i antropogene, a posledice su najzastupljenije u izvorima sirove vode, kako površinske, tako i podzemne. Arsen je element pete grupe periodnog sistema elemenata i klasifikovan je kao teški metaloid molekulske mase $74,9216 \text{ g mol}^{-1}$. Poznat je ljudima hiljadama godina unazad o čemu svedoči Hipokrat koji je savetovao uzimanje arsena kod lečenja čira u petom veku pre nove ere, dok su ga Rimljani u prvom i drugom veku nove ere koristili za nehumane svrhe. Prisustvo arsena u prirodnim vodama poznato je tek nešto više od sto godina. Prva merenja arsena u prirodnoj vodi (*Wiesbaden Spa*) izveo je nemački hemičar Frezenius (*Fresenius*) 1885. godine. Voda koja je tada ispitivana nije konzumirana u dovoljnoj količini da bi dovela do bolesti, tako da su prvi podaci o raku kože, kao posledici trovanja arsenom putem pijaće vode, zabeleženi u Poljskoj 1898. godine [2], dok je 1920. godine u Argentini ustanovljen slučaj endemske bolesti prouzrokovane prisustvom arsena u vodi [3]. Do kraja dvadesetog veka prirodna kontaminacija arsenom zabeležena je u Kanadi, Novom Zelandu, Tajvanu, Sjedinjenim Američkim Državama, Indiji, Mađarskoj i Kini. Iako zagađenje arsenom predstavlja problem svetskih razmera, dve trećine ljudi koji piju vodu sa više od 50 ppb-a arsena živi u Bangladešu i Indiji. Na slici 1 je dat geografski prikaz kontaminacije arsenom na globalnom nivou.



Slika 1 Globalni geografski prikaz kontaminacije arsenom [4]

Od sredine dvadesetog veka većina zemalja je kao dozvoljeni standard za prisustvo arsena u pijaćoj vodi, kao glavnom putu izloženosti, postavila granicu od 50 ppb. Dodatna eksperimentalna istraživanja na životinjama i epidemiološke studije na humanoj populaciji dokazala su toksična i kancerogena svojstva arsena. Prema klasifikaciji Međunarodne agencije za istraživanje raka (*International Agency for Research on Cancer, IARC*) neorganski trovalentni arsen je svrstan u grupu I, što znači da je dokazano kancerogen za čoveka, dok su petovalentni neorganski arsen i organski arsen, kao i njihova jedinjenja, svrstani u toksične supstancije [5]. Osim toga, u ograničenom broju *in vivo* i *in vitro* testova utvrđeno je i mutageno dejstvo arsena (hromozomalne aberacije). Na osnovu dobijenih rezultata, maksimalno dozvoljena koncentracija arsena u vodi za piće regulisana je na 10 ppb-a od strane svih regulatnornih tela, uključujući i Američku agenciju za zaštitu životne sredine (*United States Environmental Protection Agency, USEPA*) [6], preporuke Svetske zdravstvene organizacije (*World Health Organization, WHO*) [7], kao i važeći Pravilnik o higijenskoj ispravnosti vode za piće u Srbiji [8]. Nemačka je prva prihvatila novi standard od 10 ppb a za njom i mnoge druge zemlje, dok najstrožiji standard za dozvoljenu koncentraciju arsena u vodi za piće od 7 ppb ima Australija [9]. Ipak, uzimajući u obzir da je zagađenje arsenom u velikoj meri povezano sa ekonomskim standardom, zemlje u kojima je ovaj problem najzastupljeniji, a pre svega siromašne zemlje Azije, zbog teškoća da ispune novu normu, zadržale su standard od 50 ppb.

2.2 Prirodni i antropogeni izvori zagađenja arsenom

Arsen je prisutan u Zemljinoj kori u prosečnoj koncentraciji od 1,8 ppm [10], ulazi u sastav više od 200 minerala, ne spada u retke elemente, i po zastupljenosti se nalazi na pedeset osmom mestu, između kalaja i molibdena [11]. Ipak, prisustvo visoke koncentracije arsena u prirodnim vodama nije uobičajeno. Prirodnim putem, arsen može dospeti u podzemne vode spiranjem sa stena, biološkom aktivnošću, vulkanskom aktivnošću i dr. Arsen je veoma pokretan u prirodi i nakon oslobađanja iz stena i zemljišta dolazi do njegove razmene između zemljišta, vazduha i vode [12]. Arsen se nalazi u nekim mineralima silikata kao što je biotit, ali najvažnije akumulacije su u sulfidnim i oksidnim mineralima [10]. Učestvuje u formiranju sulfidnih minerala kao što su orpiment, realgar, arsenopirit, substituiše sumpor ulazeći u sastav pirita (gvožđe-sulfid), čalkopirita (bakar-sulfid), galene (olovo-sulfid) i sfalerita (zink-sulfid). Velike koncentracije arsena su česte u sulfidnim mineralima usled velike sličnosti u hemijskom ponašanju arsena i sumpora. Navedeni sulfidni minerali su stabilni u anaerobnim uslovima ali se lako raspadaju reakcijom oksidacije. Oksidi minerala ne ugrađuju arsen u svoju strukturu ali imaju veliki stepen adsorpcije arsena. Najznačajniji predstavnik ove grupe su oksidi gvožđa, mangana i aluminijuma. Za razliku od sulfida, oksidi se formiraju u sredini bogatoj kiseonikom a rastvaraju i razgrađuju u anaerobnim uslovima. Hemijsko ponašanje arsena je slično fosforu, pa se arsen često sreće kao supstituent u apatitu, ali je rasprostranjenost fosfornih minerala mala u poređenju sa sulfidima i oksidima [10]. U tabeli 1 su prikazani najčešći minerali arsena, njihove osnovne karakteristike i geološka nalazišta.

Tabela 1 Značajni minerali arsena [13]

| Mineral | Formula | Karakteristike | Geološka rasprostranjenost |
|-------------|---------------------------------------|---|---|
| Arsen | As | Svetlo do tamno siv, metalik, čvorast. | Hidrotermalni tokovi u kristalnim stenama. |
| Orpiment | As ₂ S ₃ | Žute do žuto braon, biserne ili smolaste, providne prizme. | Niskotemperaturni hidrotermalni i vrela izvori. |
| Realgar | AsS | Crvene do narandžaste smolaste prizme. Providan u sirovom stanju. | U malim količinama u hidrotermalnim sulfidnim tokovima. Povremeno se može naći sa krečnjakom i glinom na vulkanskom terenu. |
| Arsenopirit | FeAsS | Srebrno bele do čelično sive, metalik prizme sa rombičnim presekom. | Najšire rasprostranjen mineral arsena, formira se na umerenim do visokim temperaturama. |
| Skorodit | FeAsO ₄ •2H ₂ O | Žučkasto zelen do zeleno braon, plavkasto zelen ili tamno zelen, može biti vlaknast, granularan ili zemljast. | Primarni mineral u hidrotermalnim depozitima i sekundarni mineral u intenzivno oksidovanim mineralnim stenama. |

Pored prirodnih izvora, arsen dospeva do podzemne vode i antropogenom aktivnošću, kao što je rudarstvo, proizvodnja i primena pesticida, herbicida i drvnih konzervanasa koji sadrže arsen, upotrebom u stočnim aditivima, isušivanjem useva, sagorevanjem goriva, depozicijom iz atmosfere, ispuštanjem otpadnih voda iz industrije i dr [10,14]. Rudarstvo, pre svega iskopavanje rude zlata i baznih metala, grana je privrede koja najviše doprinosi zagađenju podzemnih voda arsenom, dok se sagorevanje uglja smatra najvažnijim antropogenim izvorom zagađenja površinskih voda [15].

2.3 Posledice zagađenja arsenom

Identifikovan je veliki broj štetnih efekata arsena na zdravlje ljudi, uključujući promene na koži, uticaj na kardiovaskularni, respiratorni i nervni sistem, pojavu kancera kože i drugih organa [16]. Jedan od simptoma hronične oralne izloženosti arsenu su lezije kože. Karakteriše ih hiperpigmentacija, hiperkeratoza i hipopigmentacija. Vaskularna bolest crnog stopala, koja izaziva gangrenu donjih ekstremiteta, takođe je otkrivena kod ljudi pri hroničnoj ekspoziciji arsenu putem konzumiranja vode za piće [17]. Simptomi jake akutne izloženosti arsenu uključuju gastrointestinalne tegobe, povraćanje, dijareju, anuriju, konvulzije, komu i smrt [18-20]. Kod odraslih ljudi letalna doza arsena procenjena je na vrednost od 1-3 mg As po kilogramu telesne mase [21].

Klinička manifestacija hronične izloženosti arsenu, arsenoza, nema standardnu definiciju, a jedna od predloženih predstavlja zajednički rezultat dokaza o izvoru arsena, njegovom unošenju u granici većoj od dozvoljene i karakterističnim kliničkim simptomima. Hiperpigmentacija i hiperkeratoza se smatraju karakterističnim kliničkim efektima koji se javljaju pri izlaganju arsenu, za razliku od sistemskih efekata koji nisu specifični. Među kancerogenim efektima, rak kože (Bovenova bolest, skvamozne i bazalne ćelije karcinoma) se smatra dominantnim, a unutrašnji oblici raka (pluća, jetra i krv) sporednim faktorima. Dijagnostički kriterijum hronične arsenoze, zasnovan na osnovu iskustva iz Zapadnog Bengala i Bangladeša, prikazan je u tabeli 2.

Tabela 2 Dijagnostički kriterijum hronične arsenoze [22]

| | |
|---|---|
| 1 | Produženo (>6 meseci) unošenje vode, hrane ili vazduha sa >50 ppb As. |
| 2 | Karakteristične dermatološke odlike: (a) Tačkasta pigmentacija tela; (b) Difuzna ili nodularna keratoza na dlanovima ili stopalima. |
| 3 | Nekancerogene sistemske pojave: (a) Dominantne: hronična plućna bolest, hepatomelagija, periferna neuropatija, periferna vaskularna bolest; (b) Sporedne: slabost, dijabetes, hipertenzija, srčana ishemija, znojenje šaka i stopala, oštećenje sluha, konjuktivitis, anemija i drugi simptomi. |
| 4 | Rak: (a) Dominantni oblici: Bovenova bolest, skvamozne i bazalne ćelije karcinoma; (b) Sporedni oblici: rak pluća, jetre i krvi. |
| 5 | Biomarkeri izloženosti: urin >50 ppb, kosa >0,8 ppm i nokti >1,3 ppm arsena. |

2.4 Specijacije arsena u vodama

Pri uklanjanju arsena iz kontaminiranog izvora i obezbeđivanju zdravstveno bezbedne vode za piće neophodno je ne samo poznavati sadržaj, već i identifikovati oblike arsena prisutne u datoj vodi, kao i njihove interakcije sa drugim konstituentima [23]. Obzirom da je arsen redoks senzitivni element, na njegovu sudbinu kao i na oblike nalaženja u prirodi utiču: pH vrednost sredine, redoks reakcije, distribucija drugih jonskih vrsta, hemija vodene sredine i prisutne mikrobiološke aktivnosti [24].

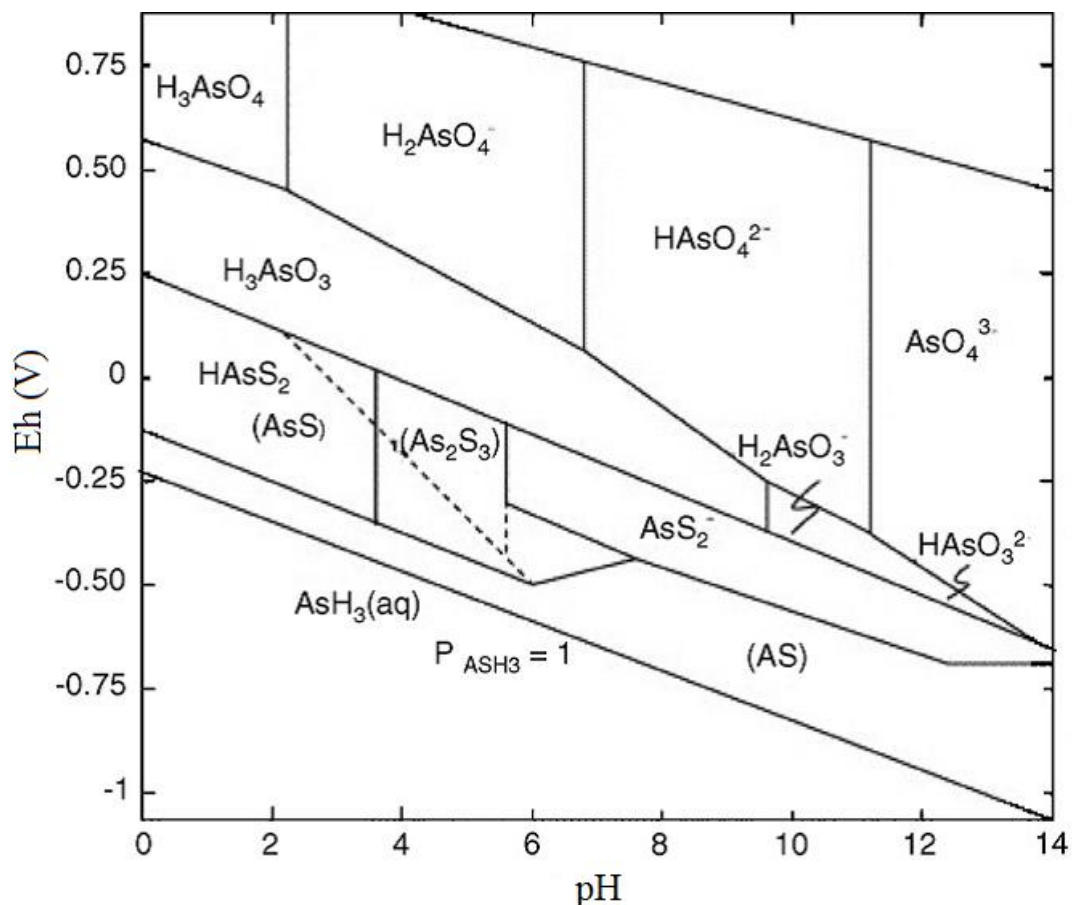
Molekulska forma arsena utiče na njegovu toksičnost, mobilnost kao i izbor metode uklanjanja. Neorganski redukovani oblik arsena, arsenit, As(III), i oksidovani oblik, arsenat, As(V), su osnovni oblici arsena prisutni u prirodnim vodama, i praćeni su njihovim metilovanim formama [25]. Arsen takođe postoji u As^0 i As^{-3} oblicima koji nisu od velikog značaja za prirodne vode [26]. U oksidnim uslovima prirodnih voda, As(V)-joni su prisutni u koncentraciji od 90 % u odnosu na ukupni arsen [27]. As(III)- i As(V)-joni su takođe osnovne vrste arsena prisutne i u podzemnoj vodi. Kao generalno pravilo, može se reći da se petovalentni arsen (arsenat) češće nalazi u površinskim vodama, a arsen u trovalentnom obliku (arsenit), u podzemnim vodama [26]. Međutim, kada je reč o podzemnim vodama može doći do odstupanja od ovog pravila, i nekada se u istom izvoru vode može naći arsen u oba oblika. Ranije studije o specijaciji arsena u podzemnoj vodi uglavnom ukazuju na prisustvo As(V)-jona kao osnovnog oblika arsena. U kasnijim istraživanjima koja su vršena neposredno posle sakupljanja uzoraka podzemnih voda zagađenih arsenom rezultati su pokazali značajne koncentracije i prisustvo As(III)-jona [28]. Kim (*Kim*) i saradnici [29] su proučavali uzorke podzemne vode iz južno-istočnog Mičigena i pokazali su da je 53-98 % arsena prisutno u obliku As(III)-jona za koji je poznato da je znatno toksičniji od As(V)-jona. Organski oblici arsena javljaju se u prirodnim vodama kao posledica biometilacije od strane mikroorganizama, kao i usled primene arseno organskih pesticida [30]. Od organskih oblika arsena najčešće se susreću monometilovana kiselina (MMA) i dimetilovana kiselina (DMA). Utvrđeno je da je organski arsen više prisutan u površinskim, nego u podzemnim vodama [31]. Ipak, iako se organski oblici arsena samo u tragovima javljaju u prirodnim vodama, značajni su u proučavanju metabolizma kod biljaka i životinja [32]. U tabeli 3 predstavljeni su najčešći oblici u kojima se javlja arsen.

Tabela 3 Najčešći oblici arsena [33]

| Naziv | Skraćeni naziv | Hemijska formula |
|-----------------------------|----------------|---------------------------------|
| Arsenitna kiselina | As(III) | H_3AsO_3 |
| Arsenatna kiselina | As(V) | H_3AsO_4 |
| Oksitioarsenatna kiselina | - ^a | H_3AsO_3S |
| Monometilarsenatna kiselina | MMA(V) | $CH_3AsO(OH)_2$ |
| Monometilarsenitna kiselina | MMA(III) | $CH_3As(OH)_2[CH_3AsO]_n$ |
| Dimetilarsenatna kiselina | DMA(V) | $(CH_3)_2AsO(OH)$ |
| Dimetilarsenitna kiselina | DMA(III) | $(CH_3)_2AsOH[((CH_3)_2As)_2O]$ |
| Trimetilarsin | TMA | $(CH_3)_3As$ |
| Trimetilarsin-oksidi | TMAO | $(CH_3)_3AsO$ |
| Tetrametilarsonijum-jon | Me_4As^+ | $(CH_3)_4As^+$ |
| Arsenoholin | AsC | $(CH_3)_3As^+CH_2CH_2OH$ |
| Arsenobetain | AsB | $(CH_3)_3As^+CH_2COO^-$ |

^a Ne postoji skraćeni naziv za oksitioarsenatnu kiselinu

Pod oksidacionim uslovima arsen se u zavisnosti od Eh (elektrodni potencijal) i pH vrednosti najčešće javlja kao jedan iz serije petovalentnih arsenatnih oblika (H_3AsO_4 , $H_2AsO_4^-$, $HAsO_4^{2-}$, AsO_4^{3-}) [34]. Na slici 2 je prikazana zavisnost arsenatnih vrsta od Eh-pH vrednosti, ali se kvantifikacija na ovakav način ne preporučuje jer zavisi od preciznosti Eh merenja i koncentracije drugih elemenata prisutnih u vodi [35,36]. Naelektrisanje jona arsena je bitan faktor koji kontroliše njegovo ponašanje u sistemima za tretman vode utičući na stepen i jačinu adsorpcije. Nenelektrisani $H_3AsO_4^0$ joni su značajni jedino u veoma kiselim vodama koje su u prirodi jako retke ali se susreću pri kiselim rudnim drenažama. U pH opsegu koji je tipičan za većinu prirodnih voda (pH 6,5-8,5) dominantni joni arsena su $H_2AsO_4^-$ i $HAsO_4^{2-}$. U redukcionoj vodenoj sredini, arsen je prisutan u trovalentnom obliku koji reakcijama disocijacije daje pet formi: $H_4AsO_3^+$, H_3AsO_3 , $H_2AsO_3^-$, $HAsO_3^{2-}$ i AsO_3^{3-} . Pod neoksidujućim uslovima As(III) je stabilan u obliku nejonizovane arsenitne kiseline (H_3AsO_3) i arsenitnog anjona ($H_2AsO_3^-$).



Slika 2 Eh-pH dijagram za arsen na 25 °C i 101,3 kPa [37]

U zavisnosti od oblika u kom se arsen nalazi u vodi, zavisi i koliki će biti njegov stepen toksičnosti. Tako, arsenit je 4-10 puta toksičniji od arsenata i predstavlja najtoksičniju formu arsena u vodi za piće. Metilovane forme trovalentnog arsena, monometilarsenitna kiselina i dimetilarsenitna kiselina, kao i metilovane forme petovalentnog arsena, monometilarsenatna kiselina (MMA(V)) i dimetilarsenatna kiselina (DMA(V)), su znatno manje toksične, dok su kompleksne forme kao što su arsenobetain (AsB) i arsenoholin (AsC) gotovo netoksične [33]. Dakle, toksičnost različitih oblika arsena koji se mogu naći u vodi za piće se može se uporediti na sledeći način:

arsin > neorganski As(III) > organski As(III) > neorganski As(V) > organski As(V) >
> arsonijum jedinjenja > elementarni arsen

2.5 Metode i materijali za uklanjanje arsena iz vode

Metode uklanjanja arsena iz vode se mogu podeliti na konvencionalne (adsorpcija i jonska izmena, koagulacija i flokulacija, precipitacija, membranska filtracija) i alternativne (oksidacija ozonom, bioremedijacija i elektrohemijski tretman) [38].

2.5.1 Adsorpcija

Adsorpcija je proces koji se zasniva na upotrebi čvrste faze (adsorbenta) za uklanjanje supstanci iz gasova ili tečnosti (adsorbata) pri čemu dolazi do formiranja molekuskog ili atomskog filma i povećanja koncentracije supstance u međufaznoj oblasti u odnosu na količinu u ostalom delu sistema. Adsorpcija je primenljiva u većini fizičkih, bioloških i hemijskih sistema. U adsorpciji se sa ciljem prečišćavanja otpadnih voda kao adsorbenti najčešće koriste aktivni ugalj, metalni hidridi i sintetske smole. Adsorpcija uključuje separaciju supstance iz jedne faze zajedno sa njenom akumulacijom ili koncentrisanjem na površini druge, i u skladu sa tim najvažnija svojstva adsorbenta su specifična površina i polarnost. Do pojave adsorpcije dolazi spontano, što znači da se u međufaznoj oblasti adsorbuju one komponente sistema čijim prisustvom se smanjuje specifična površinska energija sistema. U zavisnosti od karaktera veza koje se uspostavljaju između adsorbenta i adsorbata, adsorpcija može biti fizička, hemijska ili elektrostatička. Fizička adsorpcija je najčešće uzrokovana slabim međumolekulskim Van der Valsovim (*Van der Waals*) silama između molekula adsorbata i atoma na površini adsorbenta. Hemisorpcija je tip adsorpcije gde se molekul vezuje za površinu adsorbata formiranjem hemijskih veza kovalentnog, jonskog ili koordinacionog tipa. Jonska izmena se bazira na elektrostatičkim interakcijama između naelektrisane površine adsorbenta i jona iz rastvora [36,38].

Kao selektivni adsorbenti za uklanjanje arsena iz vodenih rastvora najčešće se koriste biološki materijali, oksidi minerala, aktivni ugalj ili polimene smole [39,40]. Primena uglja seže daleko u prošlost. Drevni Indusi su ga koristili za filtraciju pijaće vode a ugljenisano drvo je korišćeno kao medicinski adsorbent i sredstvo za prečišćavanje 1500 godina pre nove ere [41]. Iako su komercijalno dostupne razne vrste aktivnog uglja, on predstavlja skup adsorbent koji se troši u velikoj količini, stoga se zahteva njegova adekvatna, dostupna, jeftina i lako regenerativna zamena.

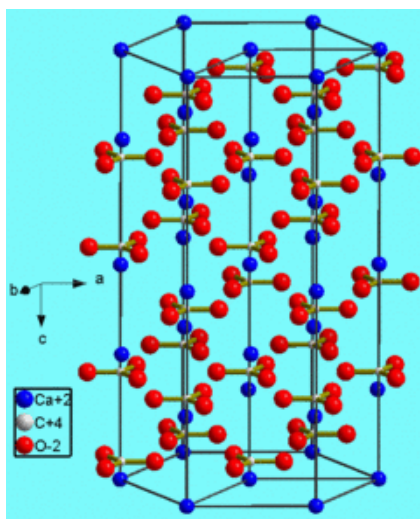
Pri izboru odgovarajućeg adsorbenta pored efikasnosti sve više se teži zadovoljenju kriterijuma ekomičnosti i biodegradabilnosti materijala. Veliki broj istraživanja izvršen je primenom jeftinih, prirodno rasprostranjenih i lako dostupnih materijala. Industrijski nus proizvodi/otpad kao što je lignit, treset [42-45], ostatak od sagorevanja kostiju [46] i bio proizvoda [47,48] se primenjuju u tretmanu otpadne vode jer su jeftini, ima ih u izobilju i lako su dostupni. Crveni mulj je otpadni materijal koji nastaje tokom proizvodnje glinice kada se ruda boksita podvrgne kaustičnom curenju, i ima upotrebu kao adsorbent arsena [49,50]. Pored njega primenjuju se i bauksol (crveni mulj neutralisan morskom vodom) [51], kiselinski aktiviran bauksol, bauksol sa dodatim gvožđe-sulfatom i aluminijum-sulfatom [52], hemijski modifikovan i aktiviran bauksol nanešen na pesak [53,54]. Postrojenja za proizvodnju čelika generišu velike količine šljake koja se primenjuje kao punilo i u proizvodnji cementa, a od nedavno za uklanjanje arsena iz vode [55,56]. Jedinjenja Cr(VI)-jona se koriste kao inhibitori u sistemima za rashlađivanje vode u industriji. Fe(II)-joni, generisani elektrolitički, redukuju Cr(VI) do Cr(III)-jona u otpadnoj vodi u kiselim uslovima. Fe(III)/Cr(III)-joni dobijeni u rastvoru se upotrebom kreča talože kao Fe(III)/Cr(III)-hidroksid a dobijeni mulj se odbacuje kao otpad. Namasivajam i Senthilkumar (*Namasivayam i Senthilkumar*) [57] su adsorbovali As(V)-jone na Fe(III)/Cr(III)-hidroksidu dobijenom elektrolitički u tretmanu Cr(VI)-jona koji su nastali kao posledica proizvodnje đubriva. Sagorevanje uglja stvara velike količine otpadnog letećeg pepela čije odlaganje zahteva velike količine zemljišta i vode. Njegova primena je trenutno ograničena na proizvodnju cementa i opeke, ali zahvaljujući hemijskom sastavu letećeg pepela čija je glavna komponenta aluminosilikat, ispitivan je kao adsorbent za uklanjanje arsena [58].

Zemljište i njegovi sastojci se takođe primenjuju kao adsorbenti za uklanjanje arsena. U upotrebi je smeša zemljišta i bentonita [59], modifikovani pesak [60-64], pesak sa gvožđe oksidom [65,66], zeleni pesak sa manganom [67-69]. Minerali gline kao hidratizani aluminijum silikati sa značajnim udelima gvožđa, magnezijuma i drugih jona takođe se primenjuju kao adsorbenti. U istu svrhu koriste se glina bogata krečnjakom [70] i kaolin [71]. Kao adsorpcioni materijali proučavani su i zeoliti, trodimenzionalni kristalni, hidratizani aluminosilikati alkalnih i zemnoalkalnih katjona koji poseduju jonoizmenjivačka i adsorpciona svojstva [72-74].

Poljoprivredni otpad predstavlja nus produkt koji se trenutno nedovoljno koristi u ishrani životinja. Pirinčane ljuske, ljuska kokosa i ostaci pomorandžinog soka su neki primeri poljoprivrednog otpada koji se primenjuju za uklanjanje arsena iz vode [75].

2.5.2 Adsorpcija arsena na kalcitu

Osnovni sastojci većine sedimentnih stena su kvarc, karbonati i minerali gline [76]. Kalcijum-karbonat se javlja u obliku različitih hidrata (monohidrat, heksahidrat i amorfni kalcijum-karbonat) i tri anhidrovane polimorfne modifikacije (kalcit, aragonit, vaterit). Kalcit je najzastupljeniji oblik i široko rasprostranjen u Zemljinoj kori, a zatim su to aragonit, vaterit i relativno redak dolomit. Kalcit je pretežno čist, a uobičajene nečistoće uključuju magnezijum, jone gvožđa i mangana [77]. Termodinamički je stabilna modifikacija pod standardnim uslovima i pojavljuje se u različitim morfologijama, obično kao romboedarski kristali koji su omeđeni najstabilnijim kalcitnim površinama, $\{10\bar{1}4\}$ [78]. Kada je u kontaktu sa vodenim rastvorima, kalcit predstavlja kompleksan heterogeni sistem zbog velikog broja rastvorenih jonskih vrsta ili površinskih kompleksa, koji su u dinamičkoj ravnoteži sa površinom kristala. Pored toga, poznato je da površina kalcita hemisorbuje sloj disosovanog molekula vode kao i jonske rešetke [79-81]. Zbog biokompatibilnost, netoksičnosti i niske cene, kalcijum-karbonata je potencijalni kandidat za upotrebu kao mineralni nosilac farmaceutskih supstanci, a zbog svoje sposobnost da rastvori na kontrolisan način, ima veliki potencijal kao sledeća generacija sistema za distribuciju lekova [82-85].



Slika 3 Kristalna struktura kalcita [86]

U svom radu Aleksandratos (*Alexandratos*) i saradnici [87], navode da je dostupnost i reaktivnost površinskih mesta na kalcitu delom kontrolisana kristalnom strukturom. Struktura kalcita je zasnovana na uglastom deljenju trouglastih CO₃ grupa sa CaO₆ oktaedrom. Topologija uglastog deljenja pruža kalcitu fleksibilnost koja omogućava smeštaj različitih supstituenata. Površina kalcita koja se najčešće javlja tokom rasta jednog kristala je {10 $\bar{1}$ 4}, obično raste spiralnom mehanizmom i pokazuje nehomogenost na podeljenim ravnima. Izrasle spirale podeljenih ravni na površini kalcita {10 $\bar{1}$ 4} obično imaju četiri krila (susedne ravni), koja se razlikuju po orijentaciji njihovih koraka rasta i pravcu tokom rasta. Prisustvo neekvivalentnih koraka rasta („+” i „-”) na nehomogenoj površini kalcita {10 $\bar{1}$ 4} dovodi do diferencijalne ugradnje katjona i anjona kao nečistoća i preferencijalne inkorporacije u „+” ili „-” susedne ravni. Ova selektivnost za različite korake rasta pokazuje da strukturni aspekti koraka rasta utiču na proces inkorporacije.

Literaturno dostupni načini sinteze opisuju dobijanje:

- kalcita različitih morfoloških svojstava, postupkom hidrotermalne ili solvotermalne sinteze sa CaO kao izvorom kalcijuma i različitim površinski aktivnim materijama (cetiltrimetilamonijum-bromid, natrijum-dodecil sulfat, poli(*N*-vinil-2-pirolidon), polietilenglikol) [88]. Sinteze se izvode na različitim temperaturama u vodi, oleinskoj kiselini, oleinskoj kiselini/etanolu ili oleinskoj kiselini/etilenglikolu kao rastvaraču. Porast temperature uslovljava porast specifične površine kalcita, koja je u opsegu 5,15-132,86 m² g⁻¹.
- kalcita velike specifične površine i porozne strukture u jonskoj tečnosti imidazolium piruvat [89]. Postupak se sastoji u reakciji jonske tečnosti zasićene CO₂ sa CaCl₂ i NaOH, u trajanju od 10 h na 100 °C. Dobijeni kalcit ima specifičnu površinu 43 m² g⁻¹ sa česticama u obliku slamki.
- kalcita u obliku sfera, prečnika 5-6 μm, reakcijom u prisustvu kopolimera polistirena i poliakrilne kiseline, Na₂CO₃ i CaCl₂ [90]. Nakon intenzivnog polučasovnog mešanja na 30 °C, vrši se kalcinacija i dobija proizvod specifične površine 42,88 m² g⁻¹ i prečnika pora 20,10 nm.
- mezokristala kalcijum-karbonata u prisustvu polielektrolita kao aditiva sporom difuzijom ugljen-dioksida [91]. Da bi se uporedili efekti polimera i kalcijuma na karakteristike

dobijenog proizvoda, kristalizacija se vrši u prisustvu različitih koncentracija polistirensulfonata i CaCl_2 u staklenim bočicama smeštenim u eksikator na sobnoj temperaturi. Kao izvor ugljen-dioksida služi amonijum-karbonat. Rezultati sinteze ukazuju da dodatak minimalne količine polistirensulfonata daje homogeniju morfologiju i veličinu kristala zahvaljujući boljoj kontroli nukleacije. Povećanje koncentracije polistirensulfonata kao polielektrolita vezuje slobodne jone kalcijuma što dovodi do smanjenja brzine rasta kristala usled dodatka pojedinačnih jona i stvaranja većeg broja manjih kristala kalcijum-karbonata zaobljenih njihovih ivica sa povećanom hrapavošću. Na ovaj način se dobijaju mezokristali visoke poroznosti sa specifičnom površinom većom od $260 \text{ m}^2/\text{g}$ i prečnikom mezopora 3-10 nm u zavisnosti od sistema.

- koloidnog kalcita čija sinteza se vrši na povišenoj temperaturi termalnom dekompozicijom uree u različitim rastvorima poliola koji sadrže hidratisanu so kalcijuma [92]. Postupkom precipitacije dobija se kalcit maksimalne specifične površine $5 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$.
- šupljih sfera kalcita prečnika oko 100 nm i specifične površine $17,03 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ [93]. Sinteza se vrši iz CO_2 zasićene jonske tečnosti 1,1,3,3-tetrametilguanidinium laktata, CaCl_2 i NaOH, na $140 \text{ }^\circ\text{C}$ u trajanju od 10 h.
- kristala kalcita visoke čistoće reakcijom precipitacije u vodenoj fazi uz dodatak limunske kiseline koja se koristi kao aditiv za kontrolu nukleacije i rasta kristala [94].
- nanokalcita specifične površine $14\text{-}17 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ koji se dobija karbonizacijom taloga $\text{Ca}(\text{OH})_2$ [95]. Ovaj metod ostvaruje veliki stepen konverzije bez zahtevanja dodatne opreme, a dobijeni kalcit se karakteriše visokim stepenom čistoće.

Zbog široke rasprostranjenosti u zemljinoj kori, kalcit je čest mineral u području sa podzemnim vodama. Kalcit ima ulogu pufera u podzemnim vodama i utiče na njihov sastav procesima precipitacije/rastvaranja. Obzirom da su karbonatni materijali u velikoj meri prisutni u područjima bogatim arsenom, a adsorpcija na površini minerala je jedan od procesa koji kontroliše biodostupnost i mobilnost arsena u prirodnoj sredini, uloga karbonatnih minerala kao izvora arsena proćavana je od strane više autora. Formiranje arseno-karbonatnih kompleksa je proućavano u radovima Kima (*Kim*) i saradnika [96], kompleksiranje arsena sa karbonatom potvrdili su Nojberger i Helc (*Neuberger i Helz*) [97], a vodeno arsenatni kompleksi sa

kalcijumom su predloženi i od strane Lengmira (*Langmuir*) i saradnika [98]. Takođe, na kalcitu je proučavana i adsorpcija dvovalentnih metala [99] i fosfata [100].

Rezultati prethodno izvedenih studija ukazuju da se As(V)-joni mogu ukloniti kalcitom putem adsorpcije i koprecipitacije [87,101-104]. Aleksandratos i saradnici [87] su 2007. godine izvodeći šaržni eksperiment na pH=8 prvi ukazali da As(V)-joni mogu zameniti karbonat u kalcitu bez menjanja tetrahedralne geometrije ili oksidacionog stanja arsena. Jokojama (*Yokoyama*) i saradnici [105] su ovo potvrdili 2012. godine u širokom opsegu pH vrednosti (7-12). Aleksandratos takođe u svom radu navodi da dostupnost i reaktivnost površinskih mesta na kalcitu zavisi od kristalne strukture koja kalcitu omogućava fleksibilnost i prilagodljivost različitim supstancama. Rezultati dobijeni u njihovom radu su slični rezultatima dobijenim pri adsorpciji fosfata na kalcitu, a dobijena izoterma se najbolje može objasniti Lengmirovim modelom ukazujući da je adsorpcija ograničena dostupnošću mesta na površini kalcita.

So (*Sø*) je sa saradnicima [103] 2008. godine ispitivao adsorpciju i desorpciju As(III)- i As(V)-jona na kalcitu. Arsenat se adsorbivao dobro i brzo za razliku od arsenita za koga su ostvareni loši rezultati. Adsorpcija je rasla sa opadanjem alkalnosti ukazujući na kompeticiju za sorpciona mesta između arsenata i (bi)karbonata, i bila je jako uslovljena promenom jonske jačine.

Obzirom da prirodni karbonatni minerali u svom sastavu osim kalcita sadrže i gvožđe oksihidroksid, za koji je više puta dokazana adsorpciona sposobnost vezivanja arsena, postoje oprečna mišljenja o uzroku velikog kapaciteta kalcitnih minerala za adsorpciju arsena. Le Gveru (*Le Gueru*) i saradnici [106], kao i Bardeli (*Bardelli*) i saradnici [107], su veliku adsorpcionu moć prirodnog karbonatnog minerala pripisali gvožđe-oksihidroksidu dok Vinkl (*Winkel*) sa saradnicima [108] tvrdi suprotno bazirajući svoj rad na travertinu sa malim udelom gvožđe-oksihidroksida koji postiže kapacitet za arsen od 913 mg kg^{-1} .

2.5.3 Adsorpcija arsena na ljusci kokošnjeg jajeta

Ljuska kokošnjeg jajeta se takođe može svrstati u poljoprivredni otpad. Pored toga, ona predstavlja lako dostupan porozni materijal pogodan je za dalju modifikaciju kojom je moguće unaprediti fizička svojstva i pojačati afinitet ka arsenu. Procenjeno je da ljuska jajeta poseduje između 7000 i 17000 pora [109] i da se sastoji pre svega od kalcijum-karbonata (kalcita) (85-95 %), magnezijum-karbonata (1,4 %), fosfata (0,76 %), organskih materija (4 %) i u tragovima sadrži natrijum, kalijum, cink, mangan, gvožđe i bakar [110]. Zanimljivo mala količina ljuske jajeta se koristi kao đubrivo i dodatak ishrani ljudi i životinja, dok se najveća količina odlaže na deponije. Ljuska jajeta se smatra jeftinim, otpadnim materijalom životinjskog porekla koji je primenjivan u prethodnim studijama kao adsorbent pri uklanjanju jona Cu(II), Pb(II), Cd(II), Cr(III), Cr(VI) [110-112], reaktivne crvene i malahit zelene boje [113,114], ugljen(IV)-oksida i fosfata [115,116]. Uklanjanje arsena adsorpcijom na ljusci kokošnjeg jajeta vršili su Zang (*Zhang*) [117] i Oke (*Oke*) [118] koristeći membranu jajeta ili suhu ljusku jajeta u nemodifikovanom obliku.

2.5.4 Adsorpcija arsena na nanostrukturnim oksidima metala

Nanostrukturni metalni oksidi su predmet brojnih istraživanja primene adsorpcije u uklanjanju teških metala iz vodenih rastvora. Visok stepen kapacitivnosti i selektivnosti metalnih oksida ka teškim metalima delimično potiče od velike specifične površine nanostrukturnih materijala i nanoveličine čestica [119-121]. Međutim, ovako mala veličina povećava površinsku energiju čestica što dovodi do njihove destabilizacije i usled Van der Valsovih sila ili drugih interakcija dolazi do aglomeracije a zatim i smanjenja kapaciteta i selektivnosti. Da bi se unapredila primena nanostrukturnih metalnih oksida i poboljšala njihova mehanička svojstva vrši se impregnacija ovih materijala na poroznu podlogu velike površine (aktivni ugalj, prirodni materijali, sintetički polimeri, itd...) stvarajući na taj način kompozitne adsorbente [122].

Veličina i oblik nanočestica metalnih oksida su važni faktori za njihovu adsorpcionu sposobnost. U skladu sa tim, pronalazak metode za dobijanje nanomaterijala stabilnog, monodisperznog i kontrolisanog oblika je predmet skorašnjih istraživanja.

Metode sinteze nanostrukturnih materijala koje su u upotrebi se mogu podeliti u dve grupe [123]:

- fizičke: kondenzacija inertnog gasa, plastična deformacija, visoko energetski mlin sa kuglama, ultrazvučni udari;
- hemijske: povratna mikroemulzija kontrolisana hemijskom koprecipitacijom, hemijska kondenzacija pare, elektrodno taloženje, tečni plameni sprej, tečna redukcija, gasna redukcija, itd.

Među navedenim metodama sinteze, najčešće korišćene metode sa najboljim prinosima su koprecipitacija [124,125], termalna dekompozicija i/ili redukcija [126] i hidrotermalna sinteza [127].









Oksidi gvožđa se često upotrebljavaju u uklanjanju arsena iz vodenih rastvora. Adsorpciona svojstva arsena ispitivana su na goetitu [128-137], akagenitu [138,139], ferihidritu [140], hematitu [128-130], magnetitu [129,141], hidratisanom gvožđe-oksidu (HFO) [142,143], nula valentnom gvožđu [144], gvožđe-hidroksidu [145-147], amorfnom gvožđe-hidroksidu [148], granulisanom gvožđe-hidroksidu [149]. U literaturi je detaljno opisan mehanizam adsorpcije [133,134] i uticaj drugih jona u rastvoru pri adsorpciji arsena na goetitu [135-137]. Adsorpcija arsena ispitivana je i na različitim kompozitnim materijalima u čiji sastav ulazi gvožđe: silika sa gvožđe(III)-oksidom [150,151], aktivni ugalj impregniran gvožđe-oksidom [152], gvožđe-oksid nanešen na pesak [153], cement [154], piljevinu [155] i ugljenične nanocevi [156], kompleks gvožđe(III)-poli(hidroksiaminska kiselina) [157], gvožđe-oksid na polimernom materijalu [158], kao i prirodno dostupan diatomit [142] i granulisani aktivni ugalj [143] prekriveni hidratisanim gvožđe-oksidom.

Adsorpciona svojstva i mogućnost oksidacije As(III) u As(V)-jone su ispitivani na različitim prirodnim i sintetskim oblicima mangan-dioksida [159-162], α -MnO₂ na lateritu [163] i MnO₂ na polistirenu [164]. U radovima Meninga (*Manning*) [165] i Fostera (*Foster*) [166] opisan je mehanizam adsorpcije arsena na mangan-dioksidu.

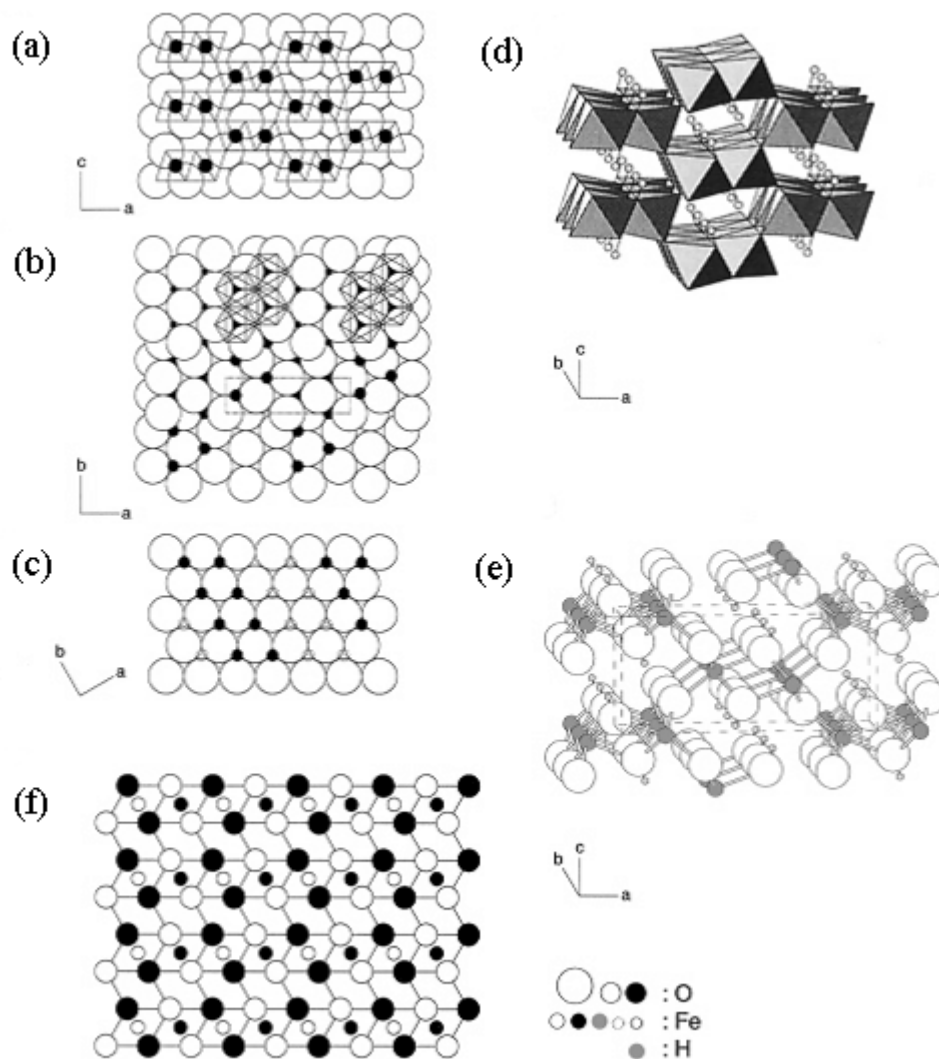
2.5.4.1 Goetit

Do danas je poznato petnaest vrsta gvožđe-oksida, -oksidihidroksida i -hidroksida. Najvažniji oblici su navedeni u tabeli 4.

Tabela 4 Najvažniji oksidihidroksidi i oksidi gvožđa [167]

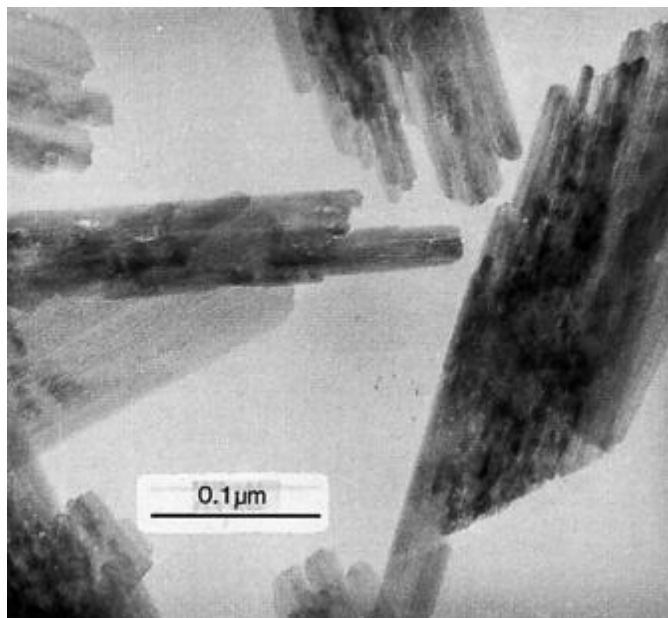
| Oksidihidroksidi gvožđa | | | Oksidi gvožđa | | |
|-------------------------|------------|---|---|------------|---|
| Formula | Mineral | Boja | Formula | Mineral | Boja |
| α -FOOH | Goetit |  | $\text{Fe}_5\text{HO}_8 \cdot \text{H}_2\text{O}$ | Ferihidrit |  |
| β -FOOH | Akagenit |  | α - Fe_2O_3 | Hematit |  |
| γ -FOOH | Lepidokrit |  | γ - Fe_2O_3 | Maghemit |  |
| δ -FOOH | Feroksihit |  | Fe_3O_4 | Magnetit |  |

Goetit, α -FOOH, se javlja u stenama i raznim delovima globalnog ekosistema. Goetit je jedan od termodinamički najstabilnijih oksida gvožđa na sobnoj temperaturi i stoga je početni ili krajnji član mnogih transformacija. U masivnim kristalima agregati goetita su tamno braon ili crne boje, a prah je žut i odgovoran za boju mnogih stena, tla i oker depozita. Goetit je važan industrijski pigment. Nazvan je po poznatom nemačkom pesniku i naučniku (*J. W. von Goethe*). Ima ortorombičnu jedinicu sa indeksima: $a=0,9956$ nm, $b=0,30215$ nm i $c=0,4608$ nm. Struktura goetita se sastoji od hcp (*hexagonally close-packed*) poredka anjona, O^{2-} i OH^- , koji su smešteni duž (010) pravca sa Fe^{3+} jonima čineći oktaedar. Svaki Fe^{3+} jon je okružen sa tri jona O^{2-} i tri OH^- gradeći $\text{FeO}_3(\text{OH})_3$. Fe^{3+} joni su uređeni u duplim redovima oktaedra koje razdvajaju dupli redovi praznih mesta koja se na površini kristala manifestuju kao žlebovi. Kristalna struktura goetita sa različitim projekcijama prikazana je na slici 4 [168].



Slika 4 Kristalna struktura goetita (a) heksagonalno zatvoreno pakovanje anjona i raspodela katjona u oktaedarskim porama, projekcija na (010) (b) projekcija na (001) (c) projekcija na [001] (d) uređenje duplih lanaca oktaedra (e) model sa kuglicama i štapićima (f) projekcija atomske strukture na (001) [168]

Iako se goetit pojavljuje u velikom opsegu različitih oblika i veličina, osnovna morfologija je acikularna, odnosno nalik igli. Acikularni kristali goetita su dugački od nekoliko desetina nanometara do nekoliko mikrona. Markoskopski kristali prirodnog porekla mogu dostići i do nekoliko milimetara. Goetit se odlikuje širokom raspodelom veličina te tako monodisperzne suspenzije zahtevaju posebne metode pripreme [168].



Slika 5 Acikularni kristali goetita [168]

Specifična površina prirodnih i sintetskih goetita je u opsegu $8\text{-}200\text{ m}^2\text{ g}^{-1}$. Njegova narandžasto braon boja je posledica adsorpcije svetlosti u plavo-zelenom delu vidljivog spektra. Goetit adsorbuje zračenje na talasnoj dužini 850 nm sa indeksima refleksije $N_x=2,185$; $N_y=2,292$; $N_z=2,304$; $N_{ave}=2,360$ [168].

Goetit se može okarakterisati metoda spektroskopije (infracrvena spektroskopija, Raman spektroskopija, ultraljubičasta spektroskopija, Mesbauer (*Mössbauer*) spektroskopija, fotoelektronska spektroskopija, adsorpcija X zraka), difrakcije (difrakcija X zraka), mikroskopije (SEM i TEM), termoanalize i rastvaranja [168].

Najčešći postupci sinteze goetita koji se sreću u literaturi se sastoje od [167,168]:

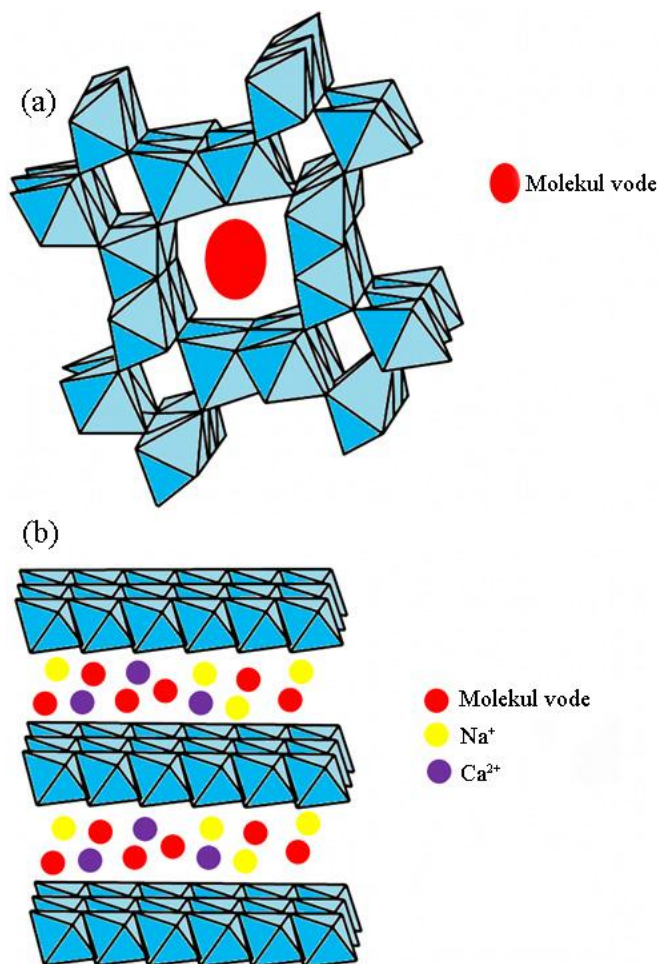
- produvanja vodenih rastvora $\text{FeCl}_2\cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ili $\text{FeSO}_4\cdot 7\text{H}_2\text{O}$ soli sa N_2 u cilju uklanjanja kiseonika. Reakcija se nastavlja uz konstantno mešanje, dodavanje puferskog rastora NaHCO_3 koji održava pH vrednost rastvora oko 7 i zamenu N_2 sa vazduhom. Oksidacija se završava nakon 48 sati kada se boja suspenzije promeni iz zeleno-plave u oker. Ovim postupkom se odbija goetit male kristaliničnosti i specifične površine oko $80\text{ m}^2\text{ g}^{-1}$. Odnos dužine i širine acikularnih kristala se može kontrolisati temperaturom jer kako se temperatura smanjuje, specifična površina goetita raste.

- precipitacije feroksidhidrita dodavanjem KOH u rastvor $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ i razblaživanjem suspenzije dva puta destilovanom vodom a zatim držanjem u polipropilenskoj boci na $70\text{ }^\circ\text{C}$ tokom 60 h. U ovom periodu voluminozna suspenzija ferihidrita crveno braon boje prelazi u kompaktni žuti precipitat goetita.
- oksidacije vrelog rastvora FeSO_4 smešom $\text{NaOCl}/\text{Na}_2\text{CO}_3$. Na ovaj način se takođe dobija slabo kristalan proizvod.
- šestomesečne dijalize rastvora $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ u dva puta destilovanoj vodi na sobnoj temperaturi. Na ovaj način se dobija smeša polimernih čestica i uniformnih kristala goetita nalik na štapiće. Goetit se može odvojiti od polimera gel hromatografijom.
- reakcije između rastvora Fe(III)-sulfata i hidroksilaminske soli na $85\text{ }^\circ\text{C}$. Reakcija se izvodi 2 sata u atmosferi azota i na ovaj način se formiraju grupe igličastog goetita.
- aeracije rastvora Fe(II)-oksalata u prisustvu NaOH ($\text{OH}/\text{Fe} = 2$) tokom 1-2 nedelje na sobnoj temperaturi.
- konverzije lepidokrokita u rastvoru KOH na $70\text{ }^\circ\text{C}$ tokom 24 h.
- zagrevanja rastvora $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ na $70\text{ }^\circ\text{C}$ tokom 48 h. Ovaj postupak daje prinos od 20 %.
- konverzije precipitata ferihidrita u prisustvu puferskog rastvora NaHCO_3 i cisteina. (cistein : Fe = 1,1) na $70\text{ }^\circ\text{C}$, 60 h. Dodatak cisteina dovodi do intenzivnog zatamljenja ferihidrita i formiranja kristalnog intermedijera. Intermedijer se transformiše u žuti precipitat monodisperznih kristala (prečnika $<100\text{ nm}$) goetita.
- skladištenja rastvora $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ na sobnoj temperaturi. Na ovaj način se dobija mali prinos acikularnih kristala dimenzije $24 \times 12 \times 4\text{ nm}$.
- starenja delimično neutralizovanog $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ rastvora na sobnoj temperaturi i transformacije produkata hidrolize na pH 12 i $62\text{ }^\circ\text{C}$.

2.5.4.2 Mangan

Mangan je na desetom mestu po rasprostranjenosti u zemljinoj kori, i odmah nakon gvožđa kada se govori o najčešćim teškim metalima [169]. Oksidi mangana su vrlo aktivne komponente prirodnog okruženja i takođe su sveprisutni u zemljištu i sedimentima. U velikoj meri utiču i kontrolišu otpuštanje, transfer, dostupnost i toksičnost mnogih hranljivih elemenata, teških metala i organskih zagađivača u zemljištu i sedimentima [170]. Minerali mangan(IV)-oksida se javljaju u tri oblika u prirodi (α -, β - i δ - MnO_2). Najčešće su velike specifične površine i imaju dosta aktivnih i pasivnih mesta koja im omogućavaju adsorpciju, oksidaciju i katalitičku aktivnost [171,172]. U literaturi se mogu pronaći različiti oblici i veličine oksida mangana, ipak α - MnO_2 nanoštapičasta struktura, 2x2 kanalisana, pruža najveće mogućnosti zahvaljujući fenomenu „umetanja” [173,174].

Birnesit, δ - MnO_2 , je slabo kristalan 2D šestougaoni slojevito strukturiran oksid koji se javlja u prirodi. Konstruisan je deljenjem ivice (MnO_6) oktaedra koji je odvojen slojem molekula vode i stranih jona (Na^+ , K^+ i Ca^{2+}). Za razliku od birnesita, α - MnO_2 je jednofazno oktaedarsko molekulsko sito koje se bazira na 2x2 tunelskoj strukturi sastavljenoj od deljenja ivice oktaedra (MnO_6) sa duplim lancima.



Slika 6 Opšta strukturalna šema α -MnO₂ (a) i δ -MnO₂ (b) [160]

U procesu adsorpcije arsena na površini mangan(IV)-oksida, bitni faktori su elektrostatička sila i izmena liganada sa –OH grupama. Fizička svojstva MnO₂ oksida takođe imaju značajniju ulogu u procesu adsorpcije. Naime, uočeno je da tunelski strukturiran, α -MnO₂, ima veću specifičnu površinu, veću zapreminu pora i efikasniji je adsorbent od slojevitog δ -MnO₂ [160].

Sing (*Singh*) je sa saradnicima sintetisao α -MnO₂ [160]. U vodeni rastvor KMnO₄ koji je zagrevan 30 min na 60 °C, brzo je dodat rastvor MnSO₄•H₂O i sirćetne kiseline koji je pripremljen mešanjem na sobnoj temperaturi. Uz jako mešanje smeša je zagrevana 2 h na 80 °C. Dobijen je proizvod specifične površine 187,3 m² g⁻¹, prečnika pora 99 nm i zapremina pora 0,486 cm³ g⁻¹.

Osim adsorpcije As(V)-jona, upotrebom mangana(IV)-oksida moguće je izvršiti oksidaciju As(III) u As(V)-jone i tako olakšati adsorpciju. Pored toga, oksidaciona i adsorpciona svojstva mangana se mogu sinergetski udružiti sa adsorpcionim svojstvima gvožđa, što su u svojim radovima sa saradnicima opisali Zang (*Zhang*) [175], Vu (*Wu*) [176] i Šan (*Shan*) [177].

2.5.4.3 Binarni oksidi metala

Otišlo se i korak dalje pa su oksidi različitih metala, koji su pokazali afinitet ka arsenu, kombinovani sa ciljem udruživanja adsorpcionih svojstava. Od binarnih adsorbenata proučavane su kombinacije sledećih metala: Fe-Mn [175-184], Fe-Cu [185,186], Fe-Ce [187], Ce-Mn [188], Fe-Zr [189], Zr-Mn [190].

Zang je sa saradnicima [175] predstavio dobijanje binarnog oksida Fe-Mn, sa Fe:Mn molarnim udelom 3:1. Postupak se sastojao u sporom dodavanju rastvora $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ u rastvor KMnO_4 . Rastvorom NaOH, pH vrednost rastvora je održavana u opsegu 7-8. Formirana suspenzija je konstantno mešana 1 h, i nakon dvanaestočasovnog stajanja na sobnoj temperaturi proizvod je izolovan.

2.5.5 Ostale metode

Jonska izmena

Jonoizmenjivačke smole aktivirane hlorid jonima se najčešće koriste za uklanjanje arsena. Obzirom da je jonska kompeticija jako važan faktor pri uklanjanju arsena, na kraju procesa, smola je zasićena i svi joni hlora su zamenjeni arsenom ili drugim anjonima. Pri primeni jonoizmenjivačke metode u uklanjanju arsena, prisustvo sulfata je od velikog značaja. Poznato je da sulfati ne utiču na adsorpciju As(V)-jona na ferihidritu ali dovode do značajnog smanjenja adsorpcije As(III)-jona u kiseljoj sredini [191].

Koagulacija i flokulacija

Koagulacija i flokulacija su najčešće korišćene metode za uklanjanje arsena. Koagulacija predstavlja destabilizaciju koloida neutralizacijom sile koja ih drži u razdvojenom obliku. Tako, katjonska koagulacija pozitivnim naelektrisanjem redukuje negativno naelektrisanje koloida (zeta potencijal), udružuje ih i stvara veće čestice. U ovom procesu se preporučuje mehanička

operacija intenzivnog mešanja sa ciljem dispergovanja koagulanata u tečnosti. Flokulacija je odvojen proces od koagulacije i vezuje se za polimere koji formiraju mostove između čestica ili flokula gradeći na taj način veće aglomerate ili grupe. Anjonski flokulanti deluju nasuprot pozitivno naelektrisanjoj suspenziji adsorbujući se na česticama i prouzrokujući destabilizaciju putem stvaranja mostova ili neutralizacijom naelektrisanja.

Koagulacija na bazi aluminijuma zajedno sa dezinfekcijom hlorovanjem je jedna od najčešće primenjivanih metoda u smanjenju zagađenja prouzrokovanog arsenom. Radovi mnogih autora [192,193] ukazuju da hlorinacija ima štetne efekte na neke druge parametre vode (formiranje dezinfekcionih nusprodukata i otpuštanje ukusa i mirisa jedinjenja ćelijskih algi). Soli gvožđa su često primenjivane kao koagulant. Za uklanjanje arsena proučavan je kombinovani sistem koagulacije sa gvožđe-sulfatom uz filtraciju peskom [194]. Metod se pokazao kao ekonomičan i efektivan. Kao koagulant su primenjivani i gvožđe-hlorid i krečnjak sa poligvožđe-sulfatom [195,196].

Membranska filtracija

Membranska filtracija je proces koji se zasniva na pritisku kao pogonskoj sili. Može se podeliti u 4 kategorije po rastućoj selektivnosti: mikrofiltracija (MF), ultrafiltracija (UF), nanofiltracija (NF) i hiperfiltracija ili reverzna osmoza (RO). MF ima pore u opsegu od 0,1-1 μm i koristi se za uklanjanje bakterija i suspendovanih čestica, UF sa porama veličine 0,0003-0,1 μm uklanjaju se koloidi, virusi i protein, pore su kod NF veličine 0,001-0,003 μm a kod RO oko 0,0005 μm tako da se može primeniti u desalinaciji. Srazmerno selektivnosti raste i pogonska sila neophodna za funkcionisanje procesa. Kod MF i UF razdvajanje se postiže mehaničkim putem, a kod NF i RO kapilarnim tokom i difuzijom [197].

Pri uklanjanju arsena, NF i RO se ubrajaju u metode koje zadovoljavaju regulative pijaće vode [198-201]. Međutim, brojni nedostaci se vezuju za primenu membranskih procesa pri uklanjanju arsena. To se pre svega odnosi na veće troškove koje ova metoda zahteva u odnosu na druge, probleme pražnjenja i opadanje fluksa kao posledice koncentrisanja na membrani. Usled toga, membranska filtracija se jako retko koristi kada je cilj ukloniti samo arsen iz vode, tj. kada je on jedini zagađivač. U praksi se sve češće primenjuje koagulacija pre membranske filtracije. Koagulant u ovom procesu predstavlja adsorbent a membrana ima ulogu fizičkog separatora

[202,203]. Najnovija istraživanja u membranskoj tehnologiji kod uklanjanja arsena se odnose na elektroultra filtraciju (EUF) [204] i elektrodejonizaciju (EDI).

Procesi precipitacije

U procesu precipitacije pri uklanjanju arsena primenjuje se: koagulacija stipsom, koagulacija gvožđem, omekšavanje krečom i kombinacija gvožđa i mangana. Precipitacija stipsom je u mogućnosti da ukloni čestice i rastvorene metale. Za uklanjanje arsena stipsa je najefikasnija ako se oksidujući agent kao što je hlor doda pre flokulacije i razdvajanja a pH se redukuje na 7 ili manju vrednost. Uklonjeni arsen se sakuplja u mulju stipse [198].

Precipitacija gvožđem se može okarakterisati kao jednostavna, prilagodljiva i selektivna metoda niske cene. U ovom procesu se jedinjenje gvožđa, npr. gvožđe-hlorid ili gvožđe-sulfat, dodaje u netretiranu vodu a arsen sa gvožđem formira precipitat (gvožđe-oksihidroksid u formi mulja). U praksi se gvožđe-hlorid koristi dosta češće od gvožđe-sulfata. Poznato je da omekšavanje krečom osim jona kalcijuma i magnezijuma uklanja i druge supstance iz vode. Na ovaj način se uklanja i arsen kada je omekšavanje vode preporučljivo, a efikasnost ove metode u mnogome zavisi od pH vrednosti rastvora i prisutnih jona hlora.

Oksidacija ozonom

Ozonizacija je tipičan proces hemijske oksidacije koja se vrši pri dezinfekciji pijaće vode. Često se primenjuje u industriji jer se nakon upotrebe ozon redukuje do kiseonika i na taj način ne stvara nusprodukte. Kada se ozon doda u rastvor koji sadrži arsen i rastvoreno gvožđe, na gvožđe-hidroksidu dolazi do oksidacije i formiranja mesta za adsorpciju arsena. Adsorbovani arsen se sa gvožđe-hidroksida uklanja tečno čvstom separacijom [205-208].

Biološka remedijacija i ostali biološki tretmani

Biološki tretman se koristi kao alternativa konvencionalnim metodama za uklanjanje teških metala iz razblaženih vodenih rastvora. Prednosti biološkog tretmana se ogledaju u malim investicijama, malom unosu energije, visokom stepenu bezbednosti i neregnerisanju otpada u većini slučajeva. U dosadašnjem istraživanju u biloškom tretmanu su najčešće primenjivane sulfat redukujuće bakterije [209-211] a očekuje se da će u budućnosti biološke metode imati ključnu ulogu.

Elektrohemijski tretman

Elektroredukcija neorganskih oblika arsena, As(III) i As(V)-jona, je do sada malo pročavana. Twardovski (*Twardowski*) [212] je redukciju As(III)-jona do arsina vršio nagomilavanjem na ugljeničnoj katodi. Redukcija As(V)-jona se pokazala kao neefikasna metoda koja se može unaprediti dodatkom Pd kao katalizatora.

Tehnika solarne oksidacije

Solarna oksidacija je kao alternativna metoda za uklanjanje arsena ispitivana od strane Garsia (*García*) i saradnika [213]. Proces je baziran na fotohemijskoj oksidaciji As(III)-jona praćenoj precipitacijom ili filtracijom As(V)-jona adsorbovanih na Fe(III)-oksidima. Metoda se pokazala kao kompleksna a njena efikasnost je zavisila od hemijske sredine i operativnih uslova.

2.6 Analitičke metode za dokazivanje i određivanje arsenovih jedinjenja

Hang (*Hung*) i saradnici [214] su 2004. godine analitičke metode za određivanje neorganskog arsena, kao dominantne vrste u vodi, podelili u 4 grupe prikazane u tabeli 5.

Tabela 5 Najvažnije tehnike koje se koriste u laboratorijskoj analizi arsena [214]

| | |
|---|---|
| Spektrometrijske tehnike | Hidridna atomsko apsorpciona spektrometrija (HG-AAS) Hidridna atomsko fluorescentna spektrometrija (HG-AFS) Grafitno-plamena atomsko apsorpciona spektrometrija (GF-AAS) Srebro-dietilditiokarbamatni postupak u spektrofotometriji (SDDC) |
| Tehnike induktivno spregnute plazme (ICP) | ICP atomska emisiona spektrometrija (ICP-AES) ICP atomska fluorescentna spektrometrija (ICP-AFS) ICP masena spektrometrija (ICP-MS) Tečna hromatografija pod visokim pritiskom (HPLC) i ICP-MS |
| Neutron aktivaciona analiza | (NAA) |
| Elektrohemijske metode | Polarografske tehnike Katodna striping voltametrija (CSV) Anodna striping voltametrija (ASV) Mikrolitografski nizovi |

Hidridna tehnika je najpopularnija metoda koja pre analize prevodi arsenit i arsenat u isparljivi, jako toksični, gas arsin upotrebom natrijum- i kalijum-borhidrida. U kombinaciji sa AAS ili AFS, određivanje arsena je omogućeno do nivoa detekcije od $1 \mu\text{g dm}^{-3}$. Kod grafitno plamene tehnike nema stvaranja hidrida ali dolazi do isparavanja arsena sa grafitne cevi na jako visokoj temperaturi. GF-AAS dostiže slične ili bolje nivoe detekcije od HG-AAS.

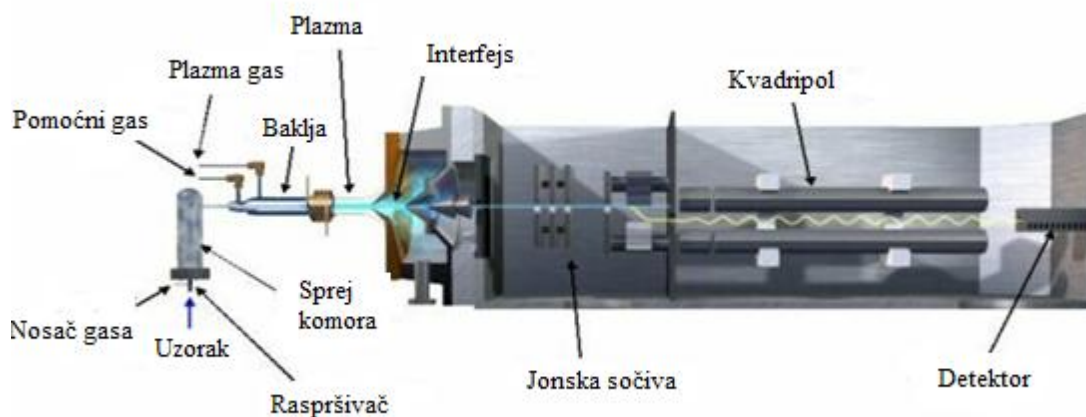
Tehnika induktivno spregnute plazme uključuje raspršivanje zakišljenog uzorka na visokoj temperaturi plazme što dovodi do prevođenja prisutnog arsena u atome i jone svih oblika i ne zahteva digestiju kao HG-AAS. Kao velika prednost ICP-a smatra se njegova sposobnost simultane analize širokog spektra elemenata. Derivativne tehnike kao što su HPLC sa ICP-MS imaju posebnu primenu u analizi arseničnih vrsta, a ICP-MS sve više dobija na popularnosti.

Analiza neutronskom aktivacijom je veoma osetljiva tehnika za analizu arsena ali se uglavnom koristi kao referenca za nove metode. Širok spektar elektrohemijjskih metoda skrenuo je pažnju u USA i Bangladešu. Među elektrohemijjskim metodama anodna striping voltametrija (ASV), najčešće nalazi primenu u malim laboratorijama zahvaljujući nižoj ceni. Karakterišu je jednaka osetljivost ka As(III) i As(V)-jonima, i mogućnost alternative za AAS i ICP tehnike.

Spektrometrijska metoda sa srebro-dietilditiokarbamatom i bor-hloridom redukuje As(III)-jone pomoću bor-hlorida u arsin koji reaguje sa srebro-dietilditiokarbamatom dajući jedinjenje crvene boje. Na osnovu inteziteta obojenja na 520 nm i na osnovu kalibracione krive određuje se koncentracija u uzorku ispitivanog materijala. Granica detekcije metode je 1 g dm^{-3} . Modifikacija ove metode podrazumeva upotrebu cinka umesto bor-hlorida, s tim da se granica detekcije pomera na vrednosti od $1-100 \text{ g dm}^{-3}$ što je pogodno za analizu uzorka u kojima se zna da postoji veća koncentracija arsena. Za uzorke sa još većim koncentracijama od ovih vrše se odgovarajuća razblaženja kako bi se sveli na opseg detekcije. Atomska apsorpciona spektrometrijska metoda sa bor-hidridom se sastoji od prevođenja svih jedinjenja arsena u As(V)-jone, redukcije do As(III)-jona, a zatim do arsina koji se potom apsorpcijski određuje. Ova metoda je pogodna za određivanje arsena u opsegu $0,1 - 20 \text{ g dm}^{-3}$.

2.6.1 Princip rada i primena ICP-MS metode za određivanje arsena

Indukovano spregnuta plazma u kombinaciji sa masenom spektrometrijom (ICP-MS) predstavlja tehniku koja je našla svoju primenu u naučnim istraživanjima i pri rutinskim analizama. Prednosti ove tehnike su u brznoj multielementarnoj analizi sa mnogo nižim nivoima detekcije u odnosu na već poznate tradicionalne tehnike, kao što su atomska emisiona spektrometrija (AES) ili atomska apsorpciona spektrometrija (AAS). Pomoću ICP-MS instrumenta moguće je merenje preko 90 elemenata periodnog sistema, kako metala, tako i nemetala, određivanje njihovih izotopa kao i izotopskih odnosa pojedinih elemenata. Granica detekcije ovog uređaja je reda veličine ppt (*part per trillion*). Ova tehnika zasniva se na zajedničkom delovanju indukovano spregnute plazme (za jonizaciju) i masenog detektora (za razdvajanje i detekciju). Osnovni delovi ICP-MS instrumenta su prikazani na slici 7, i detaljnije objašnjeni u tekstu ispod.



Slika 7 Šematski prikaz ICP-MS instrumenta [215]

Sistem za unošenje uzorka se sastoji od peristatičke pumpe, raspršivača i komore za raspršivanje (sprej jedinica). Da bi uzorak bio u obliku koji je prihvatljiv za plazmu instrumenta, uvodi se u raspršivač sa unakrsnim raspršivanjem koji služi da se od tečnosti formira aerosol. Dobijene kapljice se razdvajaju u komori za raspršivanje, pri čemu se krupnije kapi (kapi dimenzija većih od 10 μm) izdvajaju i napuštaju komoru preko drenažnog sistema, a fine kapi (dimenzija 5-10 μm) se unose u injektor.

Raspršivač produvava gas pod pravim uglom u odnosu na cev za unos tečnosti i razbija tečnost u veoma male kapi formirajući aerosol. Aerosol prolazi kroz komoru za raspršivanje koja propušta samo one kapi koje imaju odgovarajuću veličinu i brzinu za uvođenje u plazmu. Pumpa omogućava konstantan protok uzorka, bez obzira na viskozitet tečnosti.

ICP baklja proizvodi plazmu, odnosno predstavlja izvor jona, prelaskom atoma u jone.

Plazma koju generiše ICP baklja je gas sa dovoljnom količinom jona i elektrona koji ga čine provodljivim. Plazme koje se koriste u spektrohemijskim analizama su zbirno elektroneutralne, tj. svako pozitivno naelektrisanje jona u ravnoteži je sa slobodnim elektronima. Većina pozitivnih jona je jediničnog naelektrisanja i sa nekoliko negativnih jona i elektrona daje elektroneutralnu plazmu u svakoj jedinici njene zapremine. ICP baklja se sastoji od niza koncentričnih kvarcnih cevi koje su na jednom kraju obavijene radiofrekventnim kalemom kroz koji prolazi čist argon (inertan gas). Temperatura koja se stvara u ICP baklji je približna temperaturi na površini Sunca (oko 6 000 °C), i to je temperatura dovoljna da se aerosol prevede

u jone. Stvaranje jona iz aerosola odigrava se postupno tako što se kapljice tečnosti koje sadrže matricu uzorka i ispitivane elemente suše do čvrstog stanje a zatim se zagrevaju do isparavanja, atomi putuju kroz plazmu apsorbujući energiju, pri čemu dolazi do cepanja atoma na jedan elektron i jedinično pozitivan jon. Tako nastali pozitivni joni napuštaju plazmu i ulaze u interfejs.

Interfejs predstavlja sponu između atmosferskog pritiska ICP jonskog izvora i visokog vakuuma masenog spektrometra. Sastoji se od dva levkasta dela koji se zovu konusi. Konus sakupljač je smešten do plazme, a šupljikavi konus (uzorkivač) je nekoliko milimetara iza konusa sakupljača. Oba konusa na vrhu imaju otvore prečnika oko 1 mm kroz koje prolaze joni. Napravljeni su od Ni ili Pt. U području između konusa vlada vakuum od nekoliko mm Hg stuba, koji se postiže primenom pumpe. Otvori na konusima moraju biti dovoljno veliki da bi se sprečilo njihovo začepljenje neisparenim materijalima iz uzorka, a istovremeno i dovoljno mali za održavanje vakuuma sa druge strane interfejsa. Vremenom se materijal iz uzorka nataloži na konuse, pa je potrebno demontiranje i povremeno čišćenje.

Vakuum sistem obezbeđuje visoki vakum za optički jon, kvadropol i detektor. Rastojanje između interfejsa i detektora ICP–MS uređaja je obično manje od 1 m i da bi joni prešli ovaj put ne smeju se sudarati međusobno, a ni sa bilo kojim molekulima gasa. U ovome se ogleda neophodnost vakuuma u ovom delu uređaja i potreba uklanjanja skoro svih molekula gasova, što se postiže kombinacijom turbomolekularne i proste mehaničke pumpe, koje zajedno čine vakuum sistem. Turbomolekularne pumpe imaju sposobnost brzog postizanja pritiska od 1×10^{-5} mm Hg stuba. Mehanička pumpa povezana sa interfejsom uklanja većinu suvišnih gasova i jona matrica. Održavanje vakuuma sistema je jednostavno i sastoji se u menjanju ulja mehaničke pumpe na svaka 2-3 meseca.

Jonska optika grupiše, tj. fokusira, jone u snop za transport u kvadropol. Smeštena je odmah iznad interfejsa. Pošto su joni nastali u plazmi pretežno pozitivnog naelektrisanja, sa tendencijom međusobnog odbijanja, neophodno je sprečiti širenje snopa jona. Ovo se postiže provođenjem jona kroz naelektrisani jonski cilindar koji se ponaša kao fokusirajuće sočivo. Cilindar je istoimenog naelektrisanja kao i joni, koji se zbog odbojnih elektrostatičkih sila odbijaju od metalnih zidova i formiraju snop, odnosno, maseni spektrometar fokusira jonski zrak pomoću električnog snopa. Između konusa sakupljača i cilindričnog sočiva nalazi se mali disk, koji

zaustavlja putanju fotona i nejonizovanog materijala, što bi imalo štetan uticaj na rad instrumenta.

Kvadropol ima ulogu masenog filtra koji razdvaja jone na osnovu različitih odnosa mase i naelektrisanja (m/z). Kvadropol je sastavljen od 4 šipke, dužine oko 20 cm i prečnika oko 1 cm. Kroz ovaj deo uređaja prolaze samo joni određene mase u određeno vreme, odnosno vrši se sortiranje jona na osnovu različitih odnosa mase i naelektrisanja. Odgovarajućom kombinacijom napona i radifrekvencije joni sa odgovarajućim odnosom m/z prolaze između šipki kvadropola i bivaju izbačeni iz njih. Specifičnost masenog spektrometra je u tome što se pomoću njega može podesiti bilo koji odnos m/z radi merenja traženog elementa iz analiziranog uzorka. Iako kvadropol omogućava prolazak samo jedne vrste jona, promena napona na šipkama može da se izvrši jako brzo (od $m/z = 1$ do $m/z = 240$ za manje od 0,1 sekunde). Iz tog razloga se kaže za ICP–MS da je uređaj koji za vrlo kratko vreme može da odredi čitav spektar elemenata uzorka.

Oktopol (Octopole Reaction Cell - ORC) predstavlja dodatak kvadropolu (nije neophodan deo uređaja) i ima ulogu u povećanju transmisije jona i sniženju granice detekcije. Pri analizi uzorka mogu se javiti poliatomske interferencije, koje rezultuju prigušenjem ili pojačanjem rezultata, odnosno pika (signala). Npr. Cl^- jon iz matrice može da stupi u kombinaciju sa argonom – $\text{Ar}^{40}\text{Cl}^{35}$ i tako ometa detekciju As^{75} . Sa ciljem uklanjanja interferencija ORC može da bude pod pritiskom vodonika (reakcioni način) ili pod pritiskom helijuma (način sudara). Oktopol omogućava uklanjanje interferencija koje potiču od matrice ili od argona, pa čak i one najproblematičnije, bazirane na fosforu i sumporu (u H_3PO_4 , H_2SO_4 , SO_2).

Detektor broji pojedinačne jone koji prođu kroz kvadropol. Joni napuštaju maseni spektrometar i udaraju o površinu detektora, uzrokujući merljivi električni signal. Aktivna površina detektora, dinoda, otpušta elektron pri svakom udaru jona, a zatim se vrši pojačavanje procesa. Elektroni otpušteni sa prve dinode pogađaju drugu, koja otpušta još više elektrona a potom se proces nastavlja po kaskadnom principu umnožavajući broj otpuštenih elektrona i na taj način pojačava signal. Ovo pojačavanje se vrši sve dok se ne dobije merljiv puls. Brojanje ovih pulseva detektora u stvari predstavlja brojanje jona koji su udarili o površinu prve dinode.

Softverski sistem obezbeđuje kontrolu svih aspekata instrumenata koje je potrebno kontrolisati tokom rada i dobijanja finalnih rezultata. Upotreba računara omogućava lako rukovanje

instrumentom jer se rutinska optimizacija procedure kontroliše od strane računara. Na osnovu izvršenih merenja, softver obrađuje podatke i nudi 4 načina njihovog prikazivanja: semikvantitativna analiza daje „otisak prsta” elementa iz uzorka i njihove približne koncentracije kao i informacije o mogućim interferencijama ili uticajima na rezultat od strane nekih drugih elemenata iz uzorka; kvantitativna analiza precizno određuje količine nekog elementa u uzorku; odnosi izotopa imaju primenu u utvrđivanju geološke starosti stena, prepoznavanju izvora zagađenja, biološkim istraživanjima i dr.; razblaživanje izotopa je najpouzdaniji tip analize koji se često koristi kao potvrda za standardni odnos materijala.

2.7 Ultrazvučni talasi u procesu adsorpcije

Ultrazvuk je periodični zvučni talas nelinearne prirode i frekvencije od 20 kHz do 2 MHz [216,217]. Hemijski efekti ultrazvuka prvi put su primećeni još 1927. godine [218] ali se začetnikom primene i osnivačem sonohemije smatra Saslik (*Kenneth S. Suslick*) [219]. Sonohemija podrazumeva iskorišćenje ekstremnih hemijskih i fizičkih efekata koji nastaju u interakciji ultrazvuka sa materijom.

Pri ultrazvučnom tretmanu tečnosti dolazi do kontinualnog propuštanja ultrazvučnih talasa male amplitude čije povećanje uslovljava pojavu negativnog pritiska u oblastima širenja. Kada vakuum postane dovoljno veliki u tečnosti se javljaju lokalni poremećaji, tj. kavitacija. Proces rasta kavitacionih mehurića je značajno intenzivniji od njihove kompresije i ovaj proces se završava dostizanjem rezonantne veličine kavitacionih mehurića i njihovom eksplozijom koju karakteriše nastajanje vrućih tačaka koje odlikuju ekstremni parametri kao što su intenzivno lokalno zagrevanje do 5000 °C i pritisak do 1000 atm [220]. Kavitacioni mehurići koji nastaju u tečno-čvrstim sistemima u blizini čvrste površine deformišu se do kolapsa što dovodi do stvaranja mikromlazeva tečnosti čiji talasi udaraju u čvrstu površinu materijala. Obzirom na veliku količinu energije koja se prenosi na ovaj talas, u momentu eksplozije mehurića on stiče ogromne brzine što može dovesti do oštećenja čvrste površine materijala. Ako je veličina čvrstih čestica dispergovanih u tečnosti ~0,200 μm, tada kavitacija i talasi koje stvara ultrazvuk ubrzavaju sitne čvrste čestice do velikih brzina i ne izazivaju eroziju površine [221]. Ovako ubrzane čestice se međusobno sudaraju i prenose ogromnu energiju u toku sudara dovodeći do promena u morfologiji materijala.

Ultrazvuk indukuje niz fizičkih i hemijskih efekata koji se mogu podeliti na homogenu sonohemiju tečnosti, heterogenu sonohemiju i sonokatalizu [222]. Hemijski efekti ultrazvuka u vodenim rastvorima su vezani za primarne produkte sonolize vode, molekule vodonika (H₂) i vodonik peroksida (H₂O₂). Ostali visoko energetski intermedijeri mogu uključivati superoksid (HO₂), radikal atoma vodonika (H•), hidroksi radikal (OH•) i solvatisane elektrone. Fizički efekti ultrazvuka uključuju pre svega transport mase, emulzifikaciju, homogenizaciju, dispergovanje i zagrevanje. Za razliku od hemijskih, fizički efekti su dominantni u oblasti oko kavitacionih mehurića. Kada je reč o fizičkim efektima u heterogenim, tečno-čvrstim sistemima, oni se mogu podeliti na: transport mase usled vrtložnog kretanja tečnosti i strujanja u akustičnom polju;

površinska oštećenja čvrstih površina usled udara talasa i mikro mlazeva; međučestične sudare visoko ubrzanih čestica; fragmentaciju lomljivih čvrstih čestica u cilju povećanja kontaktne površine i reaktivnosti; disperziju i deaglomeraciju prahova u rastvoru [223-225].

Obzirom da se ultrazvuk pokazao kao veoma korisno sredstvo u intenziviranju procesa prenosa mase, više istraživača je proučavalo uticaj ultrazvuka na adsorpcionu kinetiku organskih jedinjenja korišćenjem različitih adsorbenata [226-230]. Brajtbah i Baten (*Breitbach i BATHEN*) [227] su proučavanjem adsorpcione kinetike fruktoze na Amberlite CR1320 uz primenu ultrazvuka sa frekvencijama 337 i 1158 kHz došli do zaključka da povećanje snage ultrazvuka nezavisno od frekvencije dovodi do porasta koeficijenta difuzije kroz pore. Hamdui (*Hamdaoui*) i saradnici [228] su ispitivali efekat ultrazvuka frekvencije 21 kHz na adsorpciju/desorpciju *p*-hlorofenola na granulisanom aktivnom uglju. Dobijeni rezultati su pokazali da ultrazvuk male frekvencije povećava stepen adsorpcije i dovodi do unapređenja difuzije kroz pore. Istraživači koji su koristili ultrazvuk frekvencije 18 kHz su potvrdili da ultrazvuk može pojačati unutarčestičnu difuziju a pre svega difuziju preko tečnog filma [229]. Rezultati ispitivanja uticaja ultrazvuka na adsorpciju fenola iz vodenog rastvora na granulisanom aktivnom uglju dobijenom iz ljuske kokosa su takođe ukazali na povećanje adsorpcionog stepena [230].

2.8 Metode karakterizacije adsorpcionog materijala

Karakterizacijom materijala utvrđuju se njegova kvalitativna i kvantitativna svojstva a samim tim i potencijalna primena koja zahteva potvrdu svojstava i prisustvo funkcionalnih grupa. Za ispitivanje morfoloških i strukturnih karakteristika materijala može se koristiti veliki broj tehnika. Međutim, da bi se materijal u potpunosti okarakterisao, mora se koristiti više tehnika na individualnom nivou. Specifična površina, zapremina pora i raspodela veličine čestica može se odrediti primenom adsorpciono-desorpcione BET metode (*Brunauer-Emmett-Teller*). Strukturna i fazna analiza adsorpcionih materijala se vrši merenjem difrakcije X zraka (*X-ray diffraction*, XRD). Primenom infracrvene spektroskopije sa Furierovom transformacijom (*Fourier transform infrared spectroscopy*, FTIR) određuju se kvalitativno-kvantitativna svojstva adsorpcionih materijala. Morfološka svojstva materijala se ispituju primenom skenirajuće elektronske mikroskopije (*scanning electron microscopy*, SEM).

2.8.1 Difrakcija rendgenskih zraka na prahu (XRD)

XRD na prahu se zasniva na interakciji ispitivanog materijala i rendgenskog zračenja. XRD metodu karakteriše: pouzdanost i brza identifikacija materijala, jednostavna priprema uzorka, dostupnost uređaja i relativno neposredna interpretacija podataka [231].

Prilikom prolaska rendgenskog zraka kroz uzorak dolazi do njegovog sudara sa atomima ili jonima koji postaju izvor novog rendgenskog zračenja. Novo rendgensko zračenje koje potiče od pobuđenih atoma ili jona rasprostire se od strukturnih jedinki radijalno u svim pravcima. Obzirom da mnoštvo strukturnih jedinki postaje izvor rendgenskog zračenja, dolazi do interferencije pojedinih talasa, pri čemu se neki talasi poništavaju dok se neki pojačavaju u zavisnosti od međusobnog položaja samih izvora zračenja [232].

Doprinos u razvoju rendgenske difrakcione analize dali su otac i sin Breg (*Bragg*). Oni su razvili novu metodu za merenje „ugla refleksije ili sjaja” (θ) i postavili formula koja omogućava određivanje rastojanja među ravnima u kojima leže strukturne jedinice kristalne rešetke ukoliko je poznata talasna dužina rendgenskog zračenja. Po Bregovom zakonu, X zraci određene talasne dužine λ biće upotrebljivo reflektovani sa paralelnih ravni kristala kada na ravni padnu pod određenim uglom θ . Pri datoj talasnoj dužini X zraka doćiće do pojave maksimalne refleksije samo pri određenim uglovima sjaja upadnih zraka. Merenje intenziteta difraktovanog zračenja,

određenim korakom i ekspozicijom u različitom opsegu ugla 2θ daje različite vrednosti refleksije zračenja sa kristalne rešetke usled stohastičke orijentacije kristala u sprašenom uzorku. Svako kristalno jedinjenje ima karakteristične položaje refleksija na osnovu kojih može da se identifikuje iz podataka dobijenih merenjem i upoređivanjem sa bazom podataka [232].

Uzorak supstance čije se kristalografske karakteristike određuju primenom difrakcije rendgenskih zraka može se snimati u obliku praha a ne samo monokristala. Metoda difrakcije rendgenskog zračenja na prahu uspešno se koristi za [231]:

- identifikaciju monofaznih i višefaznih kristalnih jedinjenja;
- identifikaciju smeša jednog ili više kristalnih jedinjenja;
- određivanje kristalne strukture prethodno identifikovanih materijala;
- određivanje stepena kristalnosti u nepotpuno amorfnim materijalima;
- kvantitativno određivanje prisutnih faza na osnovu odnosa intenziteta pikova;
- određivanje veličine kristala na osnovu širenja pikova;
- određivanje oblika kristalita proučavanjem simetrije pikova.

Dok rendgenogram monokristala sadrži samo pravilno raspoređene tačke na osnovu kojih se određuju karakteristični parametri kristala, rendgenogram polikristala sačinjavaju određene karakteristične difrakcione linije. Što su kristali koji se ispituju sitniji, tako su i difrakcione linije difuznije, tj. manje oštre [232].

2.8.2 Infracrvena spektrometrija sa Furijeovom transformacijom (FTIR)

Infracrvena (IR) oblast se nalazi između vidljivog (800 nm) i mikrotalasnog (1 mm) dela elektromagnetnog spektra. Infracrveni spektar nastaje kao posledica promene intenziteta IR svetla propuštenog kroz prostor ispunjen nekom supstancom, meri se pomoću infracrvenog spektrofotometra i daje zavisnost transmitancije (T) od talasnog broja (ν) i/ili talasne dužine (λ). Svaki maksimum u IR spektru okarakterisan je svojim položajem (ν_{max}), intenzitetom i oblikom. Relativan intenzitet i oblik spektralne trake omogućavaju razlikovanje pikova funkcionalnih grupa koje apsorbuju u istoj spektralnoj oblasti. Na frekvencijama na kojima dolazi do apsorpcije zračenja javljaju se apsorpcioni maksimumi (minimumi propustljivosti), koji se nazivaju i apsorpcionim trakama. Izgled IR spektra je u direktnoj vezi sa strukturom molekula i karakterističan je za svako jedinjenje. Zahvaljujući tome, IR spektroskopija ima primenu u identifikaciji organskih i

neorganskih jedinjenja i predstavlja jednu od najpouzdanijih i najjednostavnijih metoda za identifikaciju funkcionalnih grupa. Pored ovoga, IR spektroskopiju odlikuje: jednostavno rukovanje, brzo snimanje spektara, velika osetljivost detekcije, mogućnost snimanja spektara bez obzira na agregatno stanje uzorka i relativno niska cena instrumenta [233].

FTIR spektrometar je instrument u kome su sjedinjene metode interferometrije i Furijeove (*Fourier*) transformacije. Prednosti FTIR, nad klasičnim instrumentom, odnose se na znatno brže snimanje spektara, veću osetljivost, veću preciznost frekvencije i znatno bolje razlaganje, naknadnu popravku spektara, mogućnost poređenja snimljenih spektara sa spektrima iz baze, zahvatanje znatno šireg spektralnog opsega i mogućnost snimanja spektara čvrstih uzoraka. Priprema čvrstog uzorka za snimanje se izvodi presovanjem supstance zajedno sa kristalnim KBr-om u pločicu, pravljenjem suspenzije i nanošenjem čvrste supstance u obliku rastvora ili u stopljenom stanju na IR propustljivu pločicu na kojoj se zatim obrazuje tanak providan film. U praksi se najčešće primenjuje pravljenje KBr pilule tako što se čvrsto jedinjenje izmrvli sa prethodno izarenim KBr tako da je koncentracija uzorka (u odnosu na KBr) u opsegu od 0,1 do 2 %. Ova smeša se zatim presuje u specijalnom kalupu pomoću hidraulične prese visokog pritiska. Za vreme presovanja kalup je povezan sa vakuum pumpom kojom se uklanja vazduh i na taj način se dobija okrugla pločica u kojoj je čvrsto jedinjenje ravnomerno raspoređeno po IR propustljivom KBr-u [233].

2.8.3 Skenirajuća elektronska mikroskopija (SEM)

Za razliku od optičkog, elektronski mikroskop koristi elektronske zrake i ima elektromagnetska sočiva. Izvor elektrona je spirala od volframa, a zahvaljujući naponu anode koji je za 40-100 kV veći od napona volframove spirale, elektroni bivaju ubrzani prema anodi jakom silom. Deo elektrona prolazi velikom brzinom kroz otvor na anodi i nastavlja put ka objektu snimanja i elektromagnetskim sočivima gde se fokusira po potrebi. Objekat snimanja se postavlja u fokusnu ravan objektiva a njegova slika se dalje uveličava u još nekoliko stupnjeva. Da se kretanje elektrona ne bi ograničilo, u koloni mikroskopa je neophodno obezbediti visok vakuum. Žična daljina elektromagnetskog sočiva je promenljiva i smanjuje se povećanjem napona magnetnog polja. Objekat koji se snima mora biti potpuno suv a živi objekti se ne mogu snimati [234].

Kod skenirajućeg elektronskog mikroskopa slika objekta se dobija registrovanjem elektrona koji se rasipaju od uzorka i na taj način daju informacije o materijalu. Rasuti elektroni se prema načinu emisije mogu podeliti na sekundarne (SE) i povratno rasute elektrone (BE). Primarni elektroni prodiru u uzorak i podležu elastičnom i neelastičnom rasipanju. Sekundarni elektroni se uglavnom emituju od strane tankog površinskog sloja debljine 1-10 nm dok povratno rasuti elektroni potiču pre svega od refleksije u dubljim slojevima uzorka. Sekundarni elektroni, koji su malih energija (0-30 eV), se koriste za prikazivanje morfologije i topografije uzorka. Rasejani elektroni daju kontrast između faza u višefaznim uzorcima, a ukoliko uređaj ima odgovarajući detektor, može se dobiti i njihova difrakciona slika [234].

SEM metoda pruža značajne prednosti u odnosu na konvencionalne tehnike i karakteriše se relativno lakom pripremom uzorka i mogućnošću neposrednog posmatranja strukture uzorka u tri dimenzije. Savremeni elektronski mikroskopi dostižu uvećanje od oko 300 000 puta. Fokusirani elektronski snop usmeren visokim naponom (50 do 300 kV) od mernog uzorka ka filmu biva ubrzan i kao zračenje određene talasne dužine sa površine čvrstog uzorka generiše različite signale. Signali pružaju informacije o morfologiji, teksturi uzorka, identitetu prisutnih faza, njihovoj orijentaciji, homogenosti i defektima strukture materijala, poroznosti, adheziji, veličini, obliku i raspodeli dispergovane faze u višekomponentnim sistemima i veličini i raspodeli čestica [234].

Priprema uzorka za SEM nije zahtevna obzirom da se ovom metodom prevashodno dobijaju informacije o strukturi površine. Tako, ukoliko materijal ima dovoljno veliku električnu provodljivost da spreči naelektrisanje prouzrokovano bombardovanjem elektrona, uzorci debljine do nekoliko milimetara se mogu direktno ispitivati. Ukoliko ovo nije slučaj, uzorak se prevlači tankim slojem elektroprovodnog materijala tako što se u visokovakuumske komori vertikalno ili pod uglom od 60° naporava ugljenikom ili metalima zlata, srebra, platine i dr. Špricanje se sve više koristi kao metoda metalizacije jer se smatra relativno jeftinom, brzom i efikasnom. SEM analiza je nedestruktivna metoda jer prilikom emitovanja rendgenskog zračenja ne dolazi do gubljenja mase uzorka, tako da je moguće ponoviti analizu istog materijala više puta [234].

2.8.4 Metoda adsorpciono desorpcione izoterme po Brunauer, Emet i Teleru (BET)

Na osnovu kapaciteta adsorpcije gasova moguće je odrediti specifičnu površinu, zapreminu i prečnik pora praškastih materijala. Razvojem teorije multi-molekularne adsorpcije, jednačina koju su izveli Brunauer, Emet i Teler (*Brunauer, Emmett i Teller*), i koja se prema inicijalima njihovih imena i naziva BET jednačinom, prihvaćena je kao standardna i pouzdana metoda za praktično određivanje teksturalnih svojstava praškastih materijala.

Vrednosti specifične površine dobijene ovom metodom predstavljaju ukupnu površinu grubo disperznog sastava (uključuju i površinu pora unutar materijala). Princip rada uređaja kojim se određuje specifična površina, odnosno adsorpciono-desorpciona izoterma, zasniva se na utvrđivanju količine gasa koji se kondenzuje na površini uzorka kod ravnotežnog pritiska pare. Specifična površina, volumen pora i raspodela veličina pora određuju se na temelju odgovarajuće teorije za opisivanje podataka adsorpcije, odnosno desorpcije. Kod određivanja ukupne specifične površine i raspodele veličina pora uzoraka BET metodom potrebno je pre same analize ukloniti vlagu i eventualne nečistoće koje mogu začepiti ili ispuniti pore.

2.9 Teorija adsorpcije

2.9.1 Adsorpcione izoterme

U preglednom radu Fu i Hamid (*Foo i Hameed*) [235-253] opisuju adsorpcione izoterme, tj. ravnotežnu zavisnost, kao reakciju zagađivača i adsorpcionog materijala koja je od ključne važnosti za optimizaciju mehanizma, izražavanje površinskih svojstava, kapaciteta adsorbenta kao i efikasnog projektovanja adsorpcionog sistema. Adsorpciona izoterma se može predstaviti kao kriva koja opisuje zadržavanje, otpuštanje ili mobilnost supstance iz vodene sredine na čvrstoj fazi pri konstantnoj temperaturi i pH vrednosti rastvora. Fizičko hemijski parametri zajedno sa osnovnim termodinamičkim pretpostavkama pružaju uvid u adsorpcioni mehanizam, površinska svojstva i stepen afiniteta adsorbenta.

Dvoparametarske izoterme

Lengmirov (*Langmuir*) model izoterme [236]

Lengmirova adsorpciona izoterma je prvobitno razvijena za opisivanje adsorpcije gasa na aktivnom uglju i tradicionalno se primenjuje za kvantifikovanje svojstava različitih biosorbenata. Po svojoj formulaciji ovaj empirijski model predstavlja adsorpciju u jednom sloju do koje dolazi na ograničenom (fiksnoj) broju definisanih adsorpcionih mesta koja su identična i ekvivalentna, bez lateralnih interakcija i sternih prepreka između adsorbovanih molekula. Lengmirova izoterma se odnosi na homogenu adsorpciju gde svaki molekul poseduje konstantnu entalpiju i adsorpcionu aktivacionu energiju (sva mesta poseduju jednak afinitet ka adsorbentu), bez transmigracije adsorbata u ravni površine. Grafički gledano, karakteriše je plato, tj. ravnotežno zasićenje gde jedan molekul zauzima jedno mesto nakon čega ne dolazi do dalje adsorpcije.

Bezdimenziona konstanta R_L definisana je od strane Vebera i Čakravortia (*Webber i Chakkravorti*) [237] i predstavljena jednačinom (1). U odnosu na izračunatu vrednost konstante R_L može se zaključiti da li je adsorpcioni proces: $R_L > 1$ nepovoljan, $R_L = 1$ linearan, $0 < R_L < 1$ povoljan ili $R_L = 0$ nepovratan.

$$R_L = \frac{1}{1 + K_L C_0} \quad (1)$$

Frojndlihov (*Freundlich*) model izoterme [238]

Frojndlihova izoterma je odnos koji opisuje neidealnu i reverzibilnu adsorpciju koja se ne ograničava na formiranje monosloja. Ovaj empirijski model se može primeniti na višeslojnu adsorpciju sa neuniformnom raspodelom adsorpcione toplote i afiniteta heterogene površine. Frojndlihova izoterma se široko primenjuje u heterogenim sistemima i to pre svega za adsorpciju organskih jedinjenja ili jako reaktivnih vrsta na aktivnom uglju. Nagib izoterme koji može imati vrednosti između 0 i 1 je mera adsorpcionog intenziteta ili površinske heterogenosti. Ako vrednost nagiba teži 0 to ukazuje na sve veću heterogenost sistema dok vrednost nagiba blizu 1 podrazumeva proces hemisorpcije. Vrednost za $1/n$ iznad 1 je pokazatelj kooperativne adsorpcije.

Dubinin-Raduškevičev (*Dubinin-Radushkevich, DR*) model izoterme [239]

Dubinin-Raduškevičeva izoterma je empirijski model prvobitno razvijen za adsorpciju subkritične pare na čvrstom mikroporozom materijalu. Primenjuje se za izražavanje adsorpcionog mehanizama sa Gausovom energetsom raspodelom na heterogenoj površini i ima mogućnost razlikovanja fizičke i hemijske adsorpcije na metalnim jonima.

Tempkinov (*Tempkin*) model izoterme [240]

Temkinova izoterma je jedan od prvih modela koji su primenjeni za opisivanje adsorpcije vodonika na elektrodama platine u kiselom rastvoru. Ova izoterma sadrži faktor koji se eksplicitno uzima u proračun adsorbent-adsorbat interakcije. Ignorišući ekstremno niske i visoke vrednosti koncentracije, Tempkinov model pretpostavlja da se toplota adsorpcije (funkcija temperature) svih molekula u sloju sa povećanjem stepena pokrivenosti smanjuje linearno pre nego logaritamski. Jednačina izoterme podrazumeva ravnomernu distribuciju energije vezivanja. Temkinova jednačina se smatra odgovarajućom za predviđanje gasne ravnoteže nasuprot kompleksnim sistemima koji se ne mogu uspešno opisati na ovaj način.

Flori-Haginsov (*Flory-Huggins, FH*) model izoterme [241]

Flori-Haginsova izoterma može izraziti izvodljivost i spontanost adsorpcionog procesa. U njenom izrazu figuriše θ koje predstavlja stepen površinske pokrivenosti, K_{FH} je ravnotežna konstanta a

n_{FH} je eksponent modela. Ravnotežna konstanta K_{FH} se koristi za određivanje spontanosti procesa računanjem slobodne Gibsove energije iz jednačine (2):

$$\Delta G^o = -RT \ln(K_{FH}) \quad (2)$$

Hilov (*Hill*) model izoteme [242]

Hilova jednačina je razvijena sa ciljem da se opiše vezivanje različitih vrsta na homogenu podlogu. Model pretpostavlja kooperativnu adsorpciju sa sposobnošću vezivanja liganda na jedno mesto makromolekula i mogućnošću da utiče na različita vezivajuća mesta na istom makromolekulu.

Jovanovićev (*Jovanovic*) model izoterme [243]

Jovanovićev model izoterme predstavlja aproksimaciju za lokalizovanu adsorpciju u jednom sloju bez bočnih interakcija. Pretpostavke o površinskoj adsorpciji ovog modela su slične Lengmirovoj adsorpcionoj izotermi, a dopuna Jovanovićevog modela se zasniva na površinskim vezujućim vibracijama adsorbovane vrste. Matematički izraz koji opisuje Jovanovićevu izotermu uzima u obzir mehaničke interakcije između adsorbovane i rasute faze.

Troparametarske izoterme

Redlih-Petersonov (*Redlich-Peterson*) model izoterme [244]

Redlih-Petersonova izoterma je hibridni model koji uključuje tri parametra u empirijsku jednačinu u kojoj figurišu Lengmirov i Frojndlihov model. Redlih-Petersonov model ima linearnu zavisnost od koncentracije u brojiocu i eksponencijalnu funkciju u imeniocu, opisuje adsorpcionu ravnotežu u širokom opsegu koncentracije, i zbog svoje svestranosti može biti primenjen u homogenim i heterogenim sistemima. Na visokim koncentracijama (kada eksponent β teži 0) ova izoterma se svodi na Frojndlihov, a na niskim koncentracijama (β blizu 1) na Lengmirov model.

Sipsov (*Sips*) model izoterme [245]

Sipsova izoterma je kombinovani oblik Lengmirovog i Frojndlihovog modela koji je razvijen za heterogene adsorpcione sisteme i ne poseduje ograničenja rasta koncentracije adsorbata povezana sa Frojndlihovim adsorpcionim modelom. Na niskim koncentracijama Sipsova izoterma se svodi na jednoslojnu adsorpciju karakterističnu za Lengmira. Parametri Sipsove jednačine zavise od operativnih uslova kao što su promena pH vrednosti, temperature i koncentracije.

Totov (*Toth*) model izoterme [246]

Totova izoterma je empirijska jednačina razvijena sa ciljem da unapredi Lengmirov model. Korisna je u opisivanju heterogenog sistema adsorpcije i zadovoljava niske i visoke koncentracije. Korelacija Totove jednačine predstavlja asimetričnu kvazi Gausovu raspodelu energije sa većinom adsorpcionih mesta koja imaju energiju nižu od maksimalne ili srednje vrednosti.

Kobl-Koriganov (*Koble-Corrigan, KC*) model izoterme [247]

Slično Sipsu, Kobl-Koriganov adsorpcioni model je trokomponentna jednačina koja uključuje Lengmirovu i Frojndlihovu izotermu. Kobl-Koriganov model izoterme se generalno primenjuje za opisivanje heterogene površine adsorbenta. Konstante A , B i n se dobijaju linearizacijom koristeći optimizaciju probe i greške.

Kanov (*Khan*) model izoterme [248]

Kanova izoterma je uopšteni model izoterme za čiste ili razblažene vodene rastvore. Kanova jednačina ima jedinstvene karakteristike jer pokriva granične vrednosti Lengmirovog i Frojndlihovog modela. Kada je a_k jednako jedinici, jednačina se svodi na Lengmirov, a pri većim vrednostima C_e na Frojndlihov model. Pri relativno visokim korelacionim koeficijentima i minimumu $ERRSQ$ može se odrediti maksimalna vrednost Kanovog modela.

Radke-Prausnicov (*Radke-Prausnitz*) model izoterme [249]

Za korelaciju Radke-Prausnicove izoterme bitne su visoke vrednosti srednje kvadratne greške i nelinearnog hi-kvadratnog testa. EkspONENT modela je predstavljen sa β_R , a a_R i r_R su konstante modela.

Jovanović-Frojndlihov (*Jovanovic-Freundlich*, JF) model izoterme [250]

Izotermni model po Jovanović-Frojndlihu je razvijen sa ciljem opisivanja adsorpcione ravnoteže jedne komponente na heterogenoj površini. Jednačinom je uključena pretpostavka da je stepen opadanja slobodnih mesta na površini adsorbenta proporcionalan odgovarajućem parcijalnom pritisku adsorbata. U slučaju homogene površine adsorbenta, jednačina se redukuje do Jovanovićevog, a pri niskom pritisku do Frojndlihovog modela.

Izoterme višeslojne adsorpcije

U višeslojne adsorpcione izoterme ubrajaju se Brunauer-Emet-Teler (*Brunauer-Emmett-Teller*, BET) [251], Frankel-Halsi-Hil (*Frankel-Halsey-Hill*, FHH) [252] i MekMilan-Teler (*MacMillan-Teller*, MET) [253] modeli. BET adsorpcioni model predstavlja teorijsku jednačinu koja se najčešće primenjuje u gas-čvrstim ravnotežnim sistemima. Razvijena je za višeslojne i jednoslojne adsorpcione sisteme u različitom opsegu relativnog pritiska. FHH model izoterme se koristi za višeslojnu adsorpciju gde je inverzna sila rastojanja od površine oko 3, a MET adsorpciona izoterma je nastala uvođenjem efekata površinskog napona u BET jednačinu.

Tabela 6 Jednačine adsorpcionih izoterma

| Modeli | Linearni oblik jednačina ^a | Nelinearni oblik jednačina ^a |
|------------------------|--|---|
| Lengmir [236] | $\frac{C_e}{q_e} = \frac{1}{bQ_0} + \frac{C_e}{Q_0}$ | $q_e = \frac{Q_0 b C_e}{1 + b C_e}$ |
| Frojndlih [238] | $\log q_e = \log K_F + \frac{1}{n} \log C_e$ | $q_e = K_F C_e^{1/n}$ |
| DR [239] | $\ln(q_e) = \ln(q_s) - k_{ad} \varepsilon^2$ | $q_e = (q_s) \exp(-k_{ad} \varepsilon^2)$ |
| Tempkin [240] | $q_e = \frac{RT}{b_T} \ln A_T + \left(\frac{RT}{b_T}\right) \ln C_e$ | $q_e = \frac{RT}{b_T} \ln A_T C_e$ |
| FH [241] | $\log \frac{\theta}{C_o} = \log(K_{FH}) + n_{FH} \log(1 - \theta)$ | $\frac{\theta}{C_o} = K_{FH} (1 - \theta)^{n_{FH}}$ |
| Hil [242] | $\log\left(\frac{q_e}{q_{sh} - q_e}\right) = n_h \log(C_e) - \log(K_D)$ | $q_e = \frac{q_{SH} C_e^{n_H}}{K_D + C_e^{n_H}}$ |
| Jovanović [243] | $\ln\left(-\ln\left(1 - \frac{q_e}{q_m}\right)\right) = \ln K_J + \ln C_e$ | $q_e = q_m \left(1 - \exp(-K_J C_e)\right)$ |
| Redlich-Peterson [244] | $\ln\left(K_R \frac{C_e}{q_e} - 1\right) = g \ln(C_e) + \ln(a_R)$ | $q_e = \frac{K_R C_e}{1 + a_R C_e^g}$ |
| Sips [245] | $\beta_S \ln(C_e) = -\ln\left(\frac{K_S}{q_e}\right) + \ln(a_S)$ | $q_e = \frac{K_S C_e^{\beta_S}}{1 + a_S C_e^{\beta_S}}$ |
| Tot [246] | $\ln\left(\frac{q_e}{K_T}\right) = \ln(C_e) - \frac{1}{t} \ln(a_T + C_e)$ | $q_e = \frac{K_T C_e}{(a_T + C_e)^{1/t}}$ |
| KC [247] | $\frac{1}{q_e} = \frac{1}{A C_e^n} + \frac{B}{A}$ | $q_e = \frac{A C_e^n}{1 + B C_e^n}$ |
| Kan [248] | - ^b | $q_e = \frac{q_s b_K C_e}{(1 + b_K C_e)^{\alpha_K}}$ |
| Radke-Prausnic [249] | - ^b | $q_e = \frac{a_{RP} r_R C_e^{\beta R}}{a_{RP} + r_R C_e^{\beta R - 1}}$ |
| JF [250] | $\ln\left(-\ln\left(1 - \frac{q_e}{q_m}\right)\right) = n \ln K_{JF} + n \ln C_e$ | $q_e = q_m (1 - \exp(-(K_{JF} C_e)^n))$ |
| BET [251] | $\frac{C_e}{q_e(C_s - C_e)} = \frac{1}{q_s C_{BET}} + \frac{[C_{BET} - 1] C_e}{q_s C_{BET} C_s}$ | $q_e = \frac{q_s C_{BET} C_{ce}}{(C_s - C_e)[1 + (C_{BET} - 1)(C_e/C_s)]}$ |
| FHH [252] | - ^b | $\ln\left(\frac{C_e}{C_s}\right) = -\frac{\alpha}{RT} \left(\frac{q_s}{q_e^d}\right)^r$ |
| MET [253] | - ^b | $q_e = q_s \left(\frac{k}{\ln(C_s/C_e)}\right)^{1/3}$ |

^a Značenje oznaka korišćenih u jednačinama navedeno je u prilogu

^b Ne može se izvesti linearni oblik jednačine

2.9.1.1 Modelovanje adsorpcionih izotermi primenom ODR metode

Primena metode ortogonalne regresije (*orthogonal distance regression*, ODR) je statistički opravdana u slučaju kada vrednosti promenljivih na obe ose sadrže greške merenja koje se ne mogu zanemariti [254,255]. Pri određivanju parametara adsorpcionih izotermi, na x osi su predstavljene vrednosti ravnotežne koncentracije adsorbata u tečnoj fazi, C_f , dok su na y osi predstavljene ravnotežne koncentracije adsorbata na čvstoj fazi. Koncentracija C_f se određuje nekom od metoda instrumentalne analize, i time neminovno sadrži izvesnu grešku merenja. Kako se vrednosti na y osi izračunavaju na osnovu vrednosti na x osi, može se zaključiti da su eksperimentalne greške istog reda veličine na obe ose.

Primena ODR procedure u postupku fitovanja predstavlja minimiziranje najkraćih rastojanja između krive i tačaka koje predstavljaju eksperimentalne podatke za razliku od standardne metode najmanjih kvadrata gde se minimiziraju vertikalna rastojanja. ODR metoda predstavlja najprecizniju metodu za određivanje parametara izotermi koja je testirana na velikom broju generisanih podataka sa pretpostavkama različitih tipova šuma za opisivanje grešaka merenja u određivanju koncentracije rastvora. Kao postupak realizacije minimiziranja funkcije grešaka koji je pogodan za fitovanje adsorpcionih izotermi kada su merenja početne i krajnje koncentracije adsorbata obavljena na uređaju kod koga je veličina eksperimentalne greške zavisna od koncentracije i kada merenja nisu ponavljana, ODR se može predstaviti jednačinom (3) [256]:

$$ODR = \sum_{i=1}^n \left[\left(\frac{q_i - \hat{q}_i}{q_i} \right)^2 + \left(\frac{C_{fi} - \hat{C}_{fi}}{C_{fi}} \right)^2 \right] \quad (3)$$

Gde n , q_i , \hat{q}_i , C_{fi} i \hat{C}_{fi} redom predstavljaju broj tačaka, eksperimentalne i procenjene vrednosti adsorpcionog kapaciteta i ravnotežne koncentracije adsorbata.

2.9.2 Adsorpciona kinetika

Adsorpciona kinetika je od velike važnosti za procenu učinka i sticanje uvida u mehanizam adsorpcije. Iz kinetičke analize može se odrediti vreme potrebno za završetak adsorpcione reakcije i uopšteno govoreći, adsorpciona kinetika je osnova za određivanje svojstava protočnih sistema. Tokom godina, razvijen je veliki broj matematičkih modela za opisivanje procesa adsorpcije, međutim, da bi se izabrala odgovarajuća jednačina neophodno je uzeti u obzir granične uslove kojima je više pažnje posvećeno u preglednom radu Giu (*Qiu*) i saradnika [257].

Matematički modeli koji se koriste za opisivanje adsorpcione kinetike se mogu podeliti na reakcione i difuzione. Obe vrste modela imaju istu svrhu, ali su različite prirode. Reakcioni modeli su zasnovani na sagledavanju celokupnog procesa adsorpcije bez razmatranja koraka kao kod difuzionih modela. Difuzioni modeli se sastoje od tri uzastopna koraka: prvi korak je difuzija preko tečnog filma koji okružuje čestice adsorbenta (spoljašnja ili film difuzija); drugi predstavlja difuziju u tečnosti pora i/ili duž zidova pora (unutrašnja ili unutar-čestična difuzija); i treći korak je adsorpcija i desorpcija između adsorbata i aktivnih mesta. Za razliku od reakcionih modela adsorpcije, difuzioni modeli adsorpcije predstavljaju realnu adsorpciju, daju korisne informacije o mehanizmu, a koeficijent unutarčestične difuzije je koristan u projektovanju sistema.

Reakcioni modeli adsorpcije

Jednačinu pseudo-prvog reda 1898. godine predstavio je Lagergrin (*Lagergreen*) za opisivanje adsorpcije u tečno-čvrstoj fazi oksalne i malonske kiseline na uglju [258]. Poslednjih godina, jednačina pseudo-prvog reda se često koristi za opisivanje adsorpcije zagađujućih materija u otpadnim vodama. Jednačina se može predstaviti izrazom **a** (tabela 7). Integracijom jednačine **a** sa graničnim uslovima $q_t=0$ u trenutku $t=0$ i $q_t=q_t$ u trenutku $t=t$, jednačina dobija oblik predstavljen izrazom **b** (tabela 7).

Koristeći jednačinu pseudo-drugog reda, 1995. godine, Ho (*Ho*) je opisao kinetički proces adsorpcije dvovalentnih jona metala na tresetu, gde su stvorene hemijske veze među dvovalentnim jonima i polarnim funkcionalnim grupama treseta (aldehidnim, fenolnim, kiselinskim i fenolnim) [259]. Glavne pretpostavke treset-metal reakcije se odnose na adsorpciju drugog reda i hemijsku adsorpciju kao mogući limitirajući korak. Stepen adsorpcije jona opisan

treset-metal jednačinom zavisi od količine dvovalentnih metalnih jona na površini treseta u vremenskom trenutku t i u trenutku adsorpcione ravnoteže. Stoga, stepen adsorpcije se može prikazati izrazom **c** (tabela 7). Kako je pokretačka sila, $(q_e - q_t)$, proporcionalna broju dostupnih aktivnih mesta, tada se jednačina **c** svodi na jednačinu **d** (tabela 7). Integracijom sa graničnim uslovima $q_t=0$ u trenutku $t=0$ i $q_t=q_t$ u trenutku $t=t$, jednačina se može predstaviti izrazom **e** (tabela 7). Jednačina pseudo-drugog-reda se uspešno koristi za opisivanje adsorpcije metalnih jona, boja, herbicida, ulja i organskih supstanci iz vodenih rastvora.

Kinetičku jednačinu hemisorpcije, Elovič (*Elovich*) jednačinu [260], objavio je Zedovic (*Zedowitsch*) 1934. godine sa ciljem opisivanja adsorpcije ugljen-monoksida koja opada eksponencijalno sa povećanjem količine adsorbovanog gasa na mangan(IV)-oksidu. Razvijena jednačina predstavljena je izrazom **f**, a linearni oblik izrazom **g** (tabela 7). Elovič jednačina se primenjuje za određivanje kinetike procesa hemisorpcije gasova na heterogenoj čvrstoj podlozi. Nedavno je takođe primenjivana za opisivanje adsorpcije zagađivača iz vodenih rastvora. Sa pretpostavkom $aat > 1$ i integraljenjem jednačine sa graničnim uslovima $q_t=0$ u trenutku $t=0$ i $q_t=q_t$ u trenutku $t=t$ jednačina dobija oblik predstavljen izrazom **h** (tabela 7).

Jednačina drugog reda [261] je korišćena za opisivanje adsorpcije na zemljištu i mineralima. Matematički izraz jednačine drugog reda je predstavljen izrazom **i** (tabela 7). Integracijom sa graničnim uslovima $C_t=0$ u trenutku $t=0$ i $C_t=C_t$ u trenutku $t=t$, jednačina dobija oblik predstavljen izrazom **j** (tabela 7).

Difuzioni modeli adsorpcije

Kao što je napred navedeno, adsorpcija na granici faza tečno/čvrstvo uključuje film difuziju, unutrašnju čestičnu difuziju i interakciju adsorbata i površine adsorbenta. Uzimajući u obzir da je fizička adsorpcija pri interakciji adsorbata i površine adsorbenta veoma brz proces i može se zamenariti, kinetički proces adsorpcije je uvek kontrolisan tečnom film ili unutrašnjom čestičnom difuzijom.

Difuzioni model tečnog filma

Zakon linearne pokretačke sile

U tečno čvrstim adsorpcionim sistemima stepen akumulacije rastvorene supstance u čvrstoj fazi jednak je transferu rastvorene supstance preko tečnog filma u skladu sa zakonom bilansa mase, i može se izraziti kao $V_p \left(\frac{\partial \bar{q}}{\partial t} \right)$ gde je \bar{q} srednja koncentracija rastvora a V_p zapremina čestica. Step transfera rastvorene supstance preko tečnog filma je proporcionalan površini čestice A_s i koncentraciji pokretačke sile $(C-C_i)$ gde k_f predstavlja koeficijent masenog transfera filma (jednačina **k**, tabela 7) gde su C_i i C koncentracije rastvorene supstance na dodiru faza čestica/tečnost i u tečnoj fazi daleko od površine. Uvođenjem da je površina čestice po jedinici zapremine čestice jednaka $S_0=A_s/V_p$, jednačina se može predstaviti izrazom **l** (tabela 7). Ova jednačina se naziva „zakon linearne pokretačke sile” i najčešće se primenjuje za opisivanje prenosa mase kroz tečni film [262].

Jednačina film difuzije masenog protoka

Film difuzija masenog protoka se može predstaviti jednačinama **m** i **n** (tabela 7) [263]. U slučaju da je difuzija limitirajući korak, zavisnost $\ln(1-q_t/q_e)$ od t je prava linija na nagibom $-R^1$. Maseni transfer film difuzijom se uspešno primenjuje za modelovanje tečno/čvrste adsorpcije (npr. adsorpcije fenola na polimenom adsorbentu NDA-100).

Unutarčestična difuzija

Difuzioni model na homogenoj čvrstoj podlozi (HSDM)

HSDM model je predstavljen jednačinom **o** (tabela 7) [264]. Primenom HSDM modela može se opisati transfer mase na amorfnoj i homogenoj sferi. Krank (*Crank*) je 1956. godine slučaj sfere koja je slobodna u rastvoru i koncentracije rastvorene supstance koja ostaje ista na površini, uz zanemarivanje otpornosti spoljašnjeg filma, predstavio jednačinom **p** (tabela 7). Za drugo vreme jednačina dobija oblik dat izrazom **q** čiji je linearni oblik jednačina **r** (tabela 7). U poslednjih nekoliko godina HSDM se primenjuje na različite adsorpcione sisteme kao što su uklanjanje salicilne kiseline iz vodenog rastvora sa umreženim polimernim adsorbentima ili pentahlorfenola na aktivnom uglju.

Veber-Morisov (*Weber-Morris*) model

Veber i Moris su utvrdili da u mnogim slučajevima adsorpcije količina rastvorene supstance varira skoro proporcionalno vrednosti $t^{1/2}$. Jednačina se može predstaviti izrazom s (tabela 7) [265]. Prema datoj jednačini zavisnost q_t od $t^{1/2}$ je prava linija sa nagibom k_{int} i prolazi kroz koordinatni početak kada je unutarčestična difuzija limitirajući korak reakcije. Ukoliko to nije slučaj, adsorpciona kinetika može biti istovremeno kontrolisana difuzijom filma i unutarčestičnom difuzijom.

Dimvald-Vagnerov (*Dumwald-Wagner*) model

Dimvald i Vagner su predložili drugi unutar-čestični model difuzije prikazan jednačinom t (tabela 7) [266]. Jednačina se može pojednostavljeno predstaviti izrazom u (tabela 7). Dobijena zavisnost $(1-F^2)$ od t ima linearan oblik iz čijeg se nagiba dobija konstanta K . Dimvald-Vagnerov model se pokazao kao pogodan za različite adsorpcione sisteme, npr. adsorpciju p -toluidina iz vodenog rastvora na umreženom polimernom adsorbentu.

Dupli eksponencijalni model (*DEM*)

Opisujući adsorpciju olova i bakra na aktivnom uglju, Vilezak (*Wilezak*) i Kinat (*Keinath*) su 1993. godine predložili duplu eksponencijalnu funkciju [267]. U ovom slučaju, uzimanje u obzir oba metala, brzina reakcije se može podeliti u dva koraka gde brza faza uključuje spoljašnju i unutrašnju difuziju koja je praćena sporom fazom koju kontroliše unutar-čestična difuzija. Pokazano je da dvostepeni mehanizam može biti dobro opisan sa ovim modelom koji je predstavljen jednačinom x (tabela 7). Ako je $K_1 \gg K_2$ to znači da se brz proces može zanemariti u celokupnoj kinetici. Ipak, vrednosti K_1 i K_2 nisu dovoljne za opisivanje i tumačenje uticaja spoljašnje i unutrašnje difuzije. Kako brzi korak obuhvata oba difuziona procesa, ovi parametri mogu jedino omogućiti poređenje adsorpcionih stepena oba metala. DEM model takođe može opisati proces na adsorbentu sa dva različita tipa adsorpcionih mesta. Na prvom tipu mesta adsorpciona ravnoteža se javlja za par minuta dok je na drugom tipu adsorpcija dosta sporija. DEM je posebno pogodan za modelovanje adsorpcije teških metala, npr. adsorpcije bakra i olova iz vodenog rastvora na aktivnom uglju.

Tabela 7 Jednačine kinetičkih modela adsorpcije [257-267]

| Jed. | Matematička formula ^a | Jed. | Matematička formula ^a |
|----------|---|----------|---|
| a | $\frac{dq_t}{dt} = k_{p1}(q_e - q_t)$ | l | $\frac{\partial \bar{q}}{\partial t} = k_f S_0(C - C_i)$ |
| b | $\ln\left(\frac{q_e}{q_e - q_t}\right) = k_{p1}t$ | m | $\ln\left(1 - \frac{q_t}{q_e}\right) = R^1 t$ |
| c | $\frac{d(P)_t}{dt} = k_{p2}[(P)_0 - (P)_t]^2$ | n | $R^1 = \frac{3D_e^1}{r_0 \Delta r_0 k}$ |
| d | $\frac{dq_t}{(q_e - q_t)^2} = k_{p2}dt$ | o | $\frac{\partial q}{\partial t} = \frac{D_s}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left(r^2 \frac{\partial q}{\partial r} \right)$ |
| e | $\frac{1}{(q_e - q_t)} = \frac{1}{q_e} + k_{p2}t$ | p | $\frac{q}{q_s} = 1 + \frac{2R}{\pi r} \sum_{n=1}^{\infty} \frac{(-1)^n}{n} \sin \frac{n\pi r}{R} \exp\left(\frac{-D_s n^2 \pi^2 t}{R^2}\right)$ |
| f | $\frac{dq}{qt} = ae^{-\alpha q}$ | q | $\frac{\bar{q}}{q_{\infty}} = 1 - \frac{6}{\pi^2} \exp\left(\frac{-D_s \pi^2 t}{R^2}\right)$ |
| g | $q = \frac{(2.3)}{\alpha} \log(t + t_0) - \left(\frac{2.3}{\alpha}\right) \log t_0$ | r | $\ln\left(1 - \frac{\bar{q}}{q_{\infty}}\right) = \frac{-D_s \pi^2}{R^2} t + \ln \frac{6}{\pi^2}$ |
| h | $q = \alpha \ln(\alpha q) + \alpha \ln t$ | s | $q_t = k_{int} t^{1/2}$ |
| i | $\frac{dC_t}{dt} = -k_2 C_t^2$ | t | $F = \frac{q_t}{q_e} = 1 - \frac{6}{\pi^2} \sum_{n=1}^{\infty} \frac{1}{n^2} \exp(-n^2 Kt)$ |
| j | $\frac{1}{C_t} = k_2 t + \frac{1}{C_0}$ | u | $\log(1 - F^2) = -\frac{K}{2.303} t$ |
| k | $V_p \left(\frac{\partial \bar{q}}{\partial t}\right) = k_f A_s (C - C_i)$ | x | $q_t = q_e - \frac{D_1}{m_a} \exp(-K_1 t) - \frac{D_2}{m_a} \exp(-K_2 t)$ |

^a Značenje oznaka korišćenih u matematičkim formulama navedeno je u prilogu

2.10 Funkcije grešaka

Linearni metod najmanjih kvadrata, kao tradicionalno široko primenjivan pristup za određivanje parametara i najboljeg modela adsorpcionih izoterma, opisan je u preglednom radu Fu i Hamida [235,268-275]. U toku nekoliko decenija linearna regresija je bila jedna od najboljih sredstava za izbor odgovarajućeg modela adsorpcione izoterme, kvantitativnu raspodelu adsorbata, matematičku analizu adsorpcionog sistema i proveru doslednosti i teoretskih pretpostavki izotermnog modela. Sa razvojem računara, intenzivno se razvijao i nelinearni način modelovanja. Nasuprot linearnim modelima, nelinearna regresija uključuje minimiziranje ili maksimiziranje grešaka distribucije na osnovu odgovarajućih kriterijuma konvergencije. Nedavno su primenom nelinearnih modela u kombinaciji sa analizom grešaka istaknuti značajni gubitci pri linearnom izražavanju izoterma. Ipak, grupa istraživača ukazuje na sličnost i doslednost u raspodeli grešaka linearnog i nelinearnog oblika izoterma. U skladu sa tim, racionalno je protumačiti adsorpcione podatke primenom oba metoda. U najčešće korišćene matematičke funkcije koje opisuju greške regresione analize spadaju: korelacioni koeficijent (*coefficient of determination, R^2*), nelinearni hi-kvadrat test (*nonlinear chi-square test, χ^2*); Marguardtova procentna standardna devijacija (*Marquardt's percent standard deviation, MPSD*); funkcija hibridne frakcione greške (*hybrid fractional error function, HYBRID*); prosečna relativna greška (*average relative error, ARE*); prosečna relativna standardna greška (*average relative standard error, ARS*); zbir kvadrata grešaka (*sum squares errors, ERRSQ/SSE*); standardna devijacija relativnih grešaka (*standard deviation of relative errors, S_{RE}*); Spirmanov koeficijent korelacije (*Spearman's correlation coefficient, r_s*); suma apsolutnih grešaka (*sum of absolute error, EABS*); srednja apsolutna relativna greška (*mean of absolute relative error, MARE*); srednja kvadratna relativna greška (*root mean squared relative error, RMRSE*). Matematički izrazi navedenih funkcija su predstavljeni u tabeli 8.

Tabela 8 Funkcije grešaka [235,268-275]

| Greške | Matematička formula ^a |
|-------------------|--|
| R^2 [268] | $\frac{(q_{e,meas} - \overline{q_{e,calc}})^2}{\sum (q_{e,meas} - \overline{q_{e,calc}})^2 + (q_{e,meas} - q_{e,calc})^2}$ |
| χ^2 [268] | $\sum_{i=1}^n \frac{(q_{e,calc} - q_{e,meas})^2}{q_{e,meas}}$ |
| $MPSD$ [269] | $\sqrt{100 \frac{1}{n-p} \sum_{i=1}^n \left(\frac{q_{e,meas} - q_{e,calc}}{q_{e,meas}} \right)^2}$ |
| $HYBRID$ [270] | $\frac{100}{n-p} \sum_{i=1}^n \left[\frac{q_{e,meas} - q_{e,calc}}{q_{e,meas}} \right]$ |
| ARE [271] | $\frac{100}{n} \sum_{i=1}^n \left \frac{q_{e,meas} - q_{e,calc}}{q_{e,meas}} \right $ |
| ARS | $\sqrt{\sum_{i=1}^n \frac{\left(\frac{q_{e,i}^{exp} - q_{e,i}^{calc}}{q_{e,i}^{exp}} \right)^2}{n-1}}$ |
| $ERRSQ/SSE$ [272] | $\sum_{i=1}^n (q_{e,calc} - q_{e,meas})_i^2$ |
| s_{RE} [268] | $\sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n [(q_{e,meas} - q_{e,calc})_i - ARE]_i^2}{n-1}}$ |
| $EABS$ [273] | $\sum_{i=1}^n q_{e,meas} - q_{e,calc} $ |
| r_s [268] | $1 - \frac{6 \sum_{i=1}^n (q_{e,meas} - q_{e,calc})_i^2}{n(n-1)^2}$ |
| $MARE$ [274] | $\frac{1}{n} \sum_{i=1}^n \left \frac{q_i - \hat{q}_i}{q_i} \right $ |
| $RMRSE$ [275] | $\sqrt{\frac{1}{n} \sum_{i=1}^n \left(\frac{q_i - \hat{q}_i}{q_i} \right)^2}$ |

^a Značenje oznaka korišćenih u matematičkim formulama navedeno je u prilogu

2.11 Modelovanje adsorpcionog procesa

Adsorpcioni proces, tj. uklanjanje jona iz rastvora akumulacijom na granici čvrsto-tečne faze uz formiranje dvodimenzionalne strukture, može biti specifičan ili nespecifičan. Specifična adsorpcija se javlja kada joni ispoljavaju visok afinitet ka površini adsorbenta i formiraju površinske komplekse unutrašnje sfere koji ne sadrže molekule vode između adsorbovanih jona i površinskih funkcionalnih grupa. Površinske funkcionalne grupe prolaze disocijaciju i/ili protonaciju kao rezultat promena pH vrednosti rastvora i izvor su površinskog naelektrisanja. Specifična anjon adsorpcija se odvija preko ligand razmene gde adsorbovani jon zamenjuje reaktivni vodonik sa površine funkcionalne grupe. Nespecifična adsorpcija dominira elektrostatičkim interakcijama i rezultira formiranjem spoljašnje sfere kompleksa ili adsorpcijom u difuzno jonskom roju. Adsorpcija u difuzno jonskom roju je najslabija vrsta adsorpcije jer se joni ne kače za određenu površinsku funkcionalnu grupu već ostaju slobodni u vodenom rastvoru neutrališući površinsko naelektrisanje. Spoljašnje sfere kompleksa se takođe formiraju putem nespecifične adsorpcije i sadrže najmanje jedan molekul vode između adsorbovanog jona i površinske funkcionalne grupe [276].

Šezdesetih godina prošlog veka, na početku razvoja modela površinskog kompleksiranja, razvijeni su različiti modeli sa određenim fizičkim opisom čvrsto-vodene granice faza a samim tim i različitom formulacijom submodela elektrostatičkih interakcija. Varijacije u opisu čvrsto-vodene granice faza daju različite parametre modela i vrste reakcija površinskog kompleksiranja koje se koriste za fitovanje sorpcionih podataka. Kao rezultat, reakcije površinskog kompleksiranja i konstante ravnoteže sorpcionih podataka za različite modele ne mogu se kolektivno koristiti kao baze podataka za modelovanje sorpcionih reakcija [277].

Modeli površinskog kompleksiranja (*surface complexion models*, SCMs) su hemijski modeli koji daju molekularni opis adsorpcionih fenomena pomoću ravnotežnog pristupa. Razvijeni su sa ciljem da predvide adsorpciono ponašanje jona na površinama oksida kao funkciju parametara životne sredine (pH vrednosti rastvora, jonske jačine rastvora i površinske pokrivenosti adsorbenta). Analogno formiranju kompleksa u rastvoru, modeli površinskog kompleksiranja definišu površinske vrste, hemijske reakcije, ravnotežne konstante, bilans mase i naelektrisanja a njihove molekulske karakteristike mogu imati termodinamički značaj. Jedan od glavnih

dostignuća modela površinskog kompleksiranja je razmatranje naelektrisanja adsorbenta i adsorbata. Modeli površinskog kompleksiranja predstavljaju skup modela sa mnogo zajedničkih karakteristika i podesivih parametara. Modeli se razlikuju u strukturnoj zastupljenosti čvrsto-tečne granice faza, odnosno, lokaciji i površinskoj konfiguraciji adsorbovanog jona [276].

U SCMs se ubrajaju dvo-pK modeli konstantne kapacitivnosti difuznog i trostrukog sloja. Dvo-pK modeli su zasnovani na reaktivnoj površinskoj funkcionalnoj grupi koja može biti protonovana ili disosovana. U modelu konstantne kapacitivnosti i modelu difuznog sloja svi površinski kompleksi su tipa unutrašnje sfere i nalaze se u jednoj ravni površine. Model difuznog sloja sadrži difuzni sloj koji počinje na *d*-ravni i prostire se u rastvoru. U troslojnom modelu joni koji formiraju površinske unutrašnje sfere kompleksa adsorbuju se na površini *o*-ravni a joni koji formiraju spoljašnje sfere kompleksa adsorbuju se na *b*-ravni koja se nalazi između *o*- i *d*-ravni [276].

Najčešće i najranije proučavane oksidne površine sa modelima površinskog kompleksiranja se odnose na gvožđe, tj. goetit i ferihidrit. Nešto kasnije, modeli su prošireni na adsorpciju na mineralima gline, organskim materijalima i uzorcima zemljišta. Prirodni materijali kao što je zemljište su složene smeše koje sadrže različite reaktivne površinske funkcionalne grupe. Tako, konstante površinskih kompleksa određene za zemljište predstavljaju prosečne kompozitne vrednosti za sve ove vrste reaktivnih površinskih funkcionalnih grupa i u primeni modela na prirodnim uzorcima bilo je neophodno uvesti određene aproksimacije i modifikacije [278,279]:

- površine oksida se predstavljaju kao idealizovane i opružene ravni sa površinski aktivnim hidroksilnim mestima i jednačinama se opisuju reakcije na svakoj od ovih specifičnih površinskih lokacija;
- reakcije na površini su u lokalnoj ravnoteži i opisane su pomoću termodinamičkih zakona i jednačina mase;
- varijacija naelektrisanja na površini minerala je direktna posledica hemijskih reakcija na površini;
- uticaj površinskog naelektrisanja na izmerene ravnotežne konstante se izračunava, a karakteristične konstante ravnoteže se dobijaju iz eksperimentalnih merenja.

Model difuznog sloja (*Diffuse-Layer Model, DLM*)

Model difuzionog sloja je primenjivan za opisivanje adsorpcije na oksidima gvožđa, aluminijuma, mangana, titanijuma i silikona, mineralima kaolina, biotita, prirodnih organskih materija, ćelijskih zidova bakterija i sedimenata. Pomoću DLM modela je ispitivana adsorpcija katjona: kalcijuma, stroncijuma, barijuma, bakra, nikla, cinka, kadmijuma, olova, kobalta, aluminijuma, hroma, srebra, žive, uranijuma i anjona: fosfata, sulfata, selenita, selenata, arsenata, arsenita, borata, hromata, fluorida, vanadata, tiosulfata, oksalata, ftalata, salicilata, benzoata i fulvata [276].

DLM model na granici oksida-tečne faze predložen je od strane Štuma (*Stumm*) i saradnika 1970. godine a razvijen kao uopšetni dvoslojni model u radu Džombaka i Morela (*Dzombak i Morel*) 1990. godine. Pretpostavke DLM modela se odnose na [280]:

- svi površinski kompleksi su tipa unutrašnje sfere;
- površinski kompleksi se ne formiraju sa jonima u pozadini elektrolita;
- površinu predstavljaju dve ravni naelektrisanja;
- veza između površinskog naelektrisanja i potencijala je predstavljena odgovarajućim jednačinama.

DLM modelom su opisane reakcije koje se odigravaju tokom procesa adsorpcije u difuznom sloju za hidratizirani gvožđe oksid (*hydrous ferric oxide, HFO*), a koje bi se koristile pri opisivanju (modelovanju) ponašanja opasnog otpada, u skladu sa pravilom identifikacije opasnog otpada (*Hazardous Waste Identification Rule, HWIR*). U prvim modelima po HWIR proceduri korišćena je baza podataka koja uključuje različite reakcije koje se odigravaju tokom adsorpcije katjona (H_3O^+ , Ba^{2+} , Cd^{2+} , Cu^{2+} , Pb^{2+} , Ni^{2+} , Zn^{2+}) i anjona As(III) i As(V) i predstavljena je u disertaciji Dejvida Džombaka [281]. Džombak i Morel su razvili termodinamičku bazu podataka na HFO za sorpciju neorganskih jona u prirodnim sistemima koristeći model površinskog kompleksiranja sa jednostavnim modelom čvrsto-vodene granice faza. Iako jednostavni dvoslojni model (jedan površinski sloj i difuzni sloj konkurentnih jona u rastvoru) ima svoja ograničenja, njegove prednosti se ogledaju u fitovanju ravnotežnih podataka sorpcije jona na oksidnim površinama pri različitim uslovima u rastvoru kao što to čine složeniji modeli. Osnovu za izbor dvoslojnog HFO modela čine njegova uporediva svojstva i relativna jednostavnost.

Dodatni cilj razvoja HFO baze podataka bio je omogućavanje formiranja veće baze podataka koja obuhvata važne oksidne sorbente koji su od interesa u nauci i inženjerstvu zaštite životne sredine. Nakon objavljivanja HFO baze podataka 1990. godine, dvoslojni model i metodologija su korišćeni za razvoj baze goetita. Baze podataka se neprekidno dopunjuju za reakcije koje nisu uvrštene, a ujedno se tokom naučnoistraživačkog rada proverava tačnost uvrštenih reakcija. Primarni izvor za ažuriranje baze podataka adsorpcije difuznog sloja HFO, su reakcije predstavljene po Džombaku i Morelu 1990. godine [278]. U ovoj bazi nalaze se brojne reakcije koje su već date u prvoj bazi podataka koju je predstavio Džombak 1986. godine [281], sa nekim revidiranim konstantama.

Visual MINTEQ

Ravnotežni modeli koji sadrže modele površinskog kompleksiranja su MINTEQ, SOILCHEM i HYDRAQL, dok se u transportne ubrajaju TRANQL, HYDROGEOCHEM i model Dženingsa (*Jennings*) i saradnika [280]. Modelima površinskog kompleksiranja sadržanim u softverskom paketu Visual MINTEQ može se simulirati raspodela jona između adsorbovane i rastvorene faze u koloidnoj suspenziji. Akumulacija konkrentnih jona (čista elektrostatička interakcija) na naelektrisanjoj površini razmatra se korišćenjem jonske izmene po Žene-Tomazu (*Gaines-Thomas*). MINTEQ paket uključuje dva modela: matematičku strukturu iz MINEQL programa [282] i termodinamičku bazu podataka, temperaturnu korekciju ravnotežnih konstanti korišćenjem Vant Hofove (*Van't Hoff*) zavisnosti i korekciju jonske jednačine Debi-Hakelovom (Debye-Hückel) jednačinom ili Dejvisovom (*Davies*) jednačinom iz WATEQ3 programa [283].

Visual MINTEQ obuhvata šest različitih modela površinskog kompleksiranja [282]:

- model konstantne kapacitivnosti (*Constant Capacitance Model, CCM*);
- model difuznog sloja (*Diffuse Layer Model, DLM*);
- troslojni model (*Triple Layer Model, TLM*);
- osnovni Sternov model (*Basic Stern Model, BSM*);
- troplanarni model (*Three Plane Model, TPM*);
- neelektrostatički model (*Non-Electrostatic Model, NEM*).

Navedenih šest modela su povezani na više načina, svaki posmatra sorpciju kao reakciju površinskog kompleksiranja i svaki računa elektrostatički potencijal na naelektrisanjoj površini. Razlikuju se pre svega u prikazu uticaja elektrostatičkog privlačenja na adsorpciju.

Softverskim paketom Visual MINTEQ definisane su baze podataka [282]:

- HFO (Džombak i Morel, površinske reakcije kompleksiranja na ferihidritu sa modelom 2-pK DLM);
- HMO (Tonkin (*Tonkin*) i saradnici, površinske reakcije kompleksiranja na hidratisanom oksidu mangana sa modelom 2-pK DLM);
- Goetit (Veng (*Weng*) i saradnici, površinske reakcije kompleksiranja na goetitu sa modelom 1-pK TPM (CD-MUSIC));
- Gibsite-DLM (Karamalidis i Džombak (*Karamalidis i Dzombak*), površinske reakcije kompleksiranja na gibsiteu sa modelom 2-pK DLM);
- Fh 2-mesta (Gustafson (*Gustafsson*) i saradnici, površinske reakcije kompleksiranja na ferihidritu sa modelom 1-pK TPM (CD-MUSIC));
- Fh 3-mesta (Gustafson (*Gustafsson*) i saradnici, površinske reakcije kompleksiranja na ferihidritu sa modelom 1-pK TPM (CD-MUSIC)). Ova baza se od prethodne razlikuje po tome što definiše jednu više lokaciju različitog afiniteta.

3 EKSPERIMENTALNI DEO

3.1 Korišćeni materijali

Tokom izrade eksperimentalnog dela ove doktorske disertacije korišćene su hemikalije visoke čistoće poreklom od dva dobavljača, Sigma-Aldrich Chemie GmbH i Fluka Chemie GmbH. Ispriranje uzoraka i pravljenje rastvora vršeno je isključivo dejonizovanom vodom otpornosti 18 MΩ cm.

U postupku sinteze adsorpcionih materijala korišćeni su:

- kalcijum-oksidi CaO;
- poli(*N*-vinil-pirolidon) PVP (K90);
- oleinska kiselina;
- etanol;
- gvožđe(II)-sulfat heptahidrat $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$;
- kalijum-permanganat KMnO_4 ;
- natrijum-hidrogen karbonat NaHCO_3 ;
- mangan(II)-sulfat monohidrat $\text{MnSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$;
- sirćetna kiselina CH_3COOH .

Rastvor arsenata željene koncentracije dobijen je razblaživanjem:

- natrijum-arsenata $\text{Na}_2\text{HAsO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, početne koncentracije $1,0 \text{ g dm}^{-3}$, neposredno pre izvođenja eksperimenta;

Rastvor arsenatnih jona je konzerviran primenom:

- azotne kiseline HNO_3 .

Za podešavanje pH vrednosti rastvora korišćeni su rastvori:

- hlorovodonične kiseline HCl;
- natrijum-hidroksida NaOH.

Procena uticaja jona na adsorpcionu efikasnost vršena je u prisustvu sledećih jedinjenja:

- natrijum-dihidrogen fosfata NaH_2PO_4 ;
- natrijum-sulfata Na_2SO_4 ;
- silicijumove kiseline H_4SiO_4 ;

- kalijum-nitrata KNO_3 ;
- kalcijum(II)-nitrat tetrahidrata $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$;
- magnezijum(II)-nitrat heksahidrata $\text{MgNO}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$.

Ekperimenti desorpcije su izvršeni primenom:

- hlorovodonične kiseline HCl ;
- natrijum-hidroksida NaOH ;
- natrijum-hlorida NaCl ;
- natrijum-oksalata $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$.

3.2 Sinteza adsorpcionih materijala

Procesi i metode koji su primenjeni u postupku sinteze adsorpcionih materijala **A**, **C**, **E** i **G** su predstavljeni na slici 8. Sinteza visokoporoznih osnovnih materijala **A** i **B**, kao i modifikovanih materijala **C**, **D**, **E**, **F**, **G** i **H** detaljno je opisana u nastavku teksta.

3.2.1 Dobijanje visokoporoznog materijala solvotermalnim postupkom

Visokoporozni kalcijum-karbonat, u polimorfnom obliku kalcita, dobijen je solvotermalnom sintezom iz kalcijum-oksida (CaO) neregularne morfologije na način koji je opisan u literaturi [88]. Kontrolisana morfologija pripremljenog materijala (poroznost, nukleacija kristalita, rast i način pakovanja čestica) postignuta je odgovarajućim odabirom površinski aktivne materije, sredstva za kontrolu poroznosti, rastvarača i temperature koji su primenjeni u postupku sinteze. U 400 cm³ rastvarača (oleinske kiseline i etanola u zapreminskom odnosu 1:1), uz konstantno mešanje, dodato je 14,8 g poli(*N*-vinil-pirolidona) (PVP) koji je korišćen kao sredstvo za kontrolu poroznosti, a zatim 7,5 g kalcijum-oksida. Dobijena disperzija je prebačena u reaktor pod pritiskom (Paar Instrument Company, Moline, USA), zapremine 500 cm³, gde je izvršena solvotermalna sinteza u trajanju od 6 h na temperaturi 200 °C. Dobijeni proizvod je filtriran, ispran dejonizovanom vodom (100 cm³) i sušen u eksikatoru 48 h. Kalcinacija proizvoda je vršena 3 h na temperaturi 550 °C tako što je počev od sobne, temperatura peći povećavana 1 °C/min sa ciljem očuvanja poroznosti i kompaktnosti zrna. Dobijeni proizvod je u daljem radu nazvan materijal **A**.

3.2.2 Dobijanje visokoporoznog materijala primenom kalcinacije

Visokoporozni materijal prirodnog porekla dobijen je postupkom kalcinacije osušene ljuske kokošnjeg jajeta. Sakupljena ljuska kokošnjeg jajeta oprana je više puta u vodi za piće, prokuvana 1 h u dejonizovanoj vodi i sušena 3 h u sušnici na 100 °C. Nakon sušenja, membrana je sa ljuske odstranjena ručno, i korišćenjem mlina i sita izdvojene su čestice veličine 200 µm. Da bi se povećala poroznost dobijenog materijala, primenjena je metoda koju je u svom radu opisao Viton (*Witoon*) [115] i koja predviđa kalcinaciju oprane i usitnjene ljuske jajeta na 900 °C u trajanju od 1 h u atmosferi azota (N₂). Proizvod dobijen navedenim postupkom je u daljem radu nazvan materijal **B**.

Pre dalje modifikacije, sa ciljem odstranjivanja potencijalno adsorbovanih čestica, materijali **A** i **B** su tretirani 1 h u ultrazvučnom kupatilu na 25 °C, filtrirani, i kao takvi korišćeni u postupku dalje sinteze.

3.2.3 Postupak modifikacije visokoporoznih materijala gvožđe(III)-oksidom

Modifikacija visokoporoznih materijala **A** i **B** gvožđe(III)-oksidom u formi goetita izvršena je analogno. U 100 cm³ rastvora FeSO₄·7H₂O, produvanog sa N₂ u trajanju od 30 minuta, dodato je 1 g materijala **A** ili **B** i 11 cm³ puferskog rastvora natrijum-hidrogen karbonata (NaHCO₃) koncentracije 1 mol dm⁻³. Da bi se dobili proizvodi optimalnih svojstava, u postupku sinteze kompozitnih materijala korišćene su različite koncentracije gvožđe(II)-jona i to 0,5; 1,0; 1,5; 2,0; i 2,5 %. Uz konstantno mešanje, umesto azota, sa ciljem oksidacije, nastavljeno je uvođenje vazduha narednih 48 h sve dok suspenzija nije promenila boju iz zeleno-plave u oker što je bila potvrda o završenom procesu oksidacije [167]. Proizvod je filtriran, ispran dejonizovanom vodom i sušen u vakuumskoj sušnici 8 h na 40 °C. Proizvodi dobijeni modifikacijom materijala **A** i **B** sa goetitom su u daljem radu redom nazvani materijali **C** i **D**.

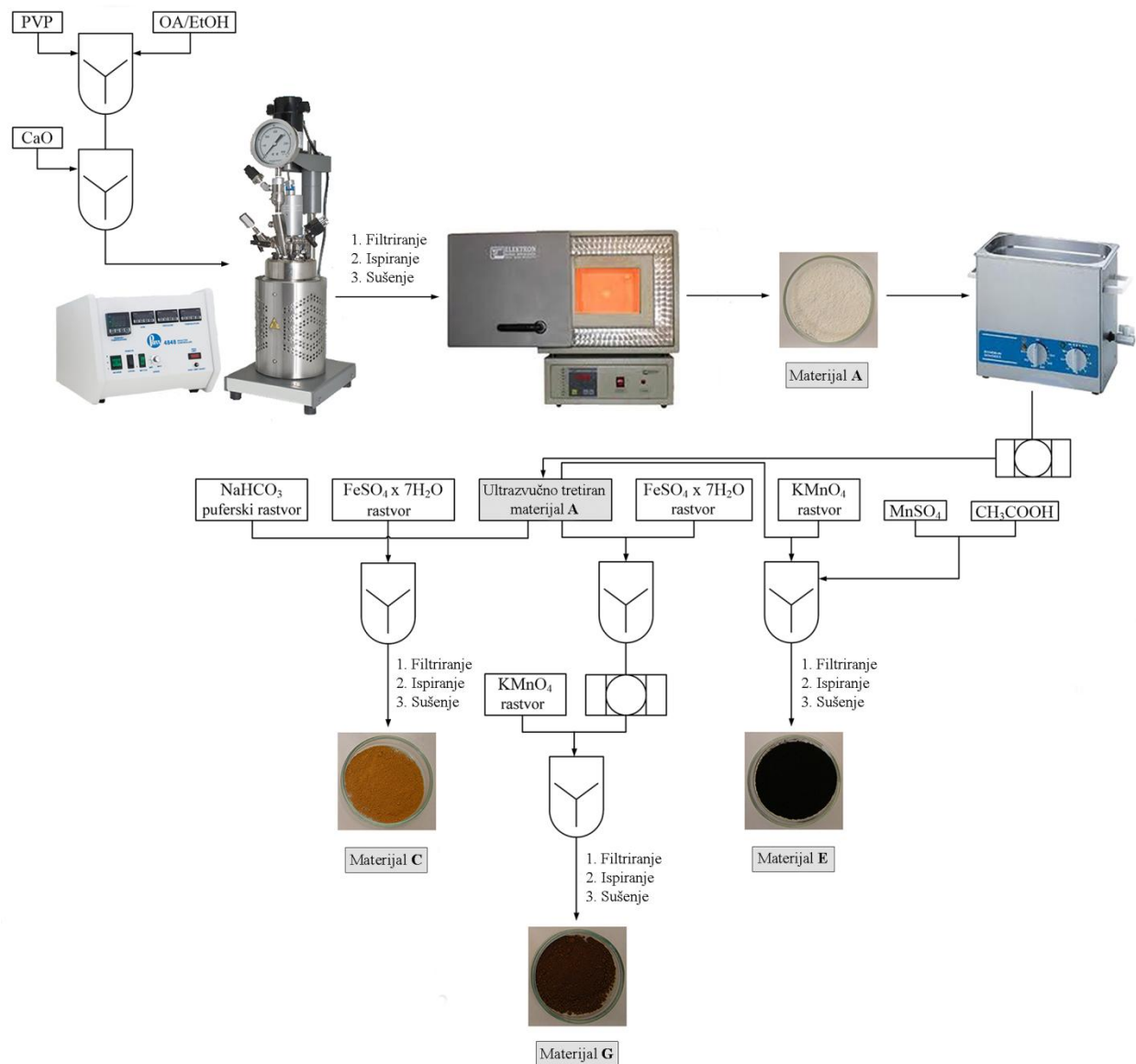
3.2.4 Postupak modifikacije visokoporoznih materijala mangan(IV)-oksidom

Materijali **A** i **B** modifikovani su mangan(IV)-oksidom, u obliku α-MnO₂, *in situ* metodom koji su opisali Tan (*Than*) i saradnici [163] na primeru laterita. U 30 cm³ dejonizovane vode dispergovano je 1,3 g materijala **A** ili **B** i 0,22; 0,44 ili 0,66 g KMnO₄. Dobijena disperzija mešana je 20 minuta uz zagrevanje na 60 °C a zatim je u nju dodat rastvor sačinjen od 0,858 g MnSO₄·H₂O i 20 cm³ CH₃COOH (1 mol dm⁻³), prethodno dobijen mešanjem na sobnoj temperaturi u trajanju od 30 minuta. Ovako dobijena smeša mešana je naredna 2 h na temperaturi od 80 °C. Proizvod je ohlađen do sobne temperature, filtriran, ispran tri puta dejonizovanom vodom i sušen u vakuum sušnici 12 časova na 80 °C. Materijali **A** i **B** modifikovani sa mangan(IV)-oksidom nazvani su redom materijali **E** i **F**.

3.2.5 Postupak modifikacije visokoporoznih materijala gvožđe(III)-oksidom i mangan(IV)-oksidom

Modifikacija materijala **A** i **B** hibridnim sistemom goetit/α-MnO₂ izvršena je postupkom prikazanim u literaturi [132]. U rastvor FeSO₄·7H₂O koncentracije 0,05; 0,1; 0,5 ili 1,0 mol dm⁻³ dispergovano je 1,3 g materijala **A** ili **B**. Dobijena disperzija je mešana 2 h, filtrirana a zatim u

ultrazvučnom kupatilu ponovo dispergovana u vodi. Oksidacija Fe(II)-jona je izvršena dodatkom ekvimolarne količine KMnO_4 u neutralnoj sredini sa ciljem precipitacije $\alpha\text{-MnO}_2$ i dobijanja binarne strukture goetit/ $\alpha\text{-MnO}_2$ metalnih oksida. Nakon dvočasovnog mešanja, disperzija je filtrirana, isprana vodom, a izolovani materijal je sušen u vakuum sušnici 8 h na $40\text{ }^\circ\text{C}$. Modifikacijom materijala **A** i **B** sa hibridnim sistemom goetit/ $\alpha\text{-MnO}_2$ dobijeni su materijali koji su u daljem tekstu redom nazvani **G** i **H**.



Slika 8 Šema metoda i procesa primenjenih u postupku sinteze adsorpcionih materijala **A**, **C**, **E** i **G**

Analogno materijalima **D**, **F** i **H**, pripremljeni su materijali **D'** (osušena ljuska jajeta/goetit), **F'** (osušena ljuska jajeta/ α -MnO₂) i **H'** (osušena ljuska jajeta/goetit/ α -MnO₂). Adsorpciona svojstva materijala dobijenih modifikacijom osušene ljuske jajeta su poređena sa svojstvima istog materijala kod koga je izvršena kalcinacija.

3.3 Karakterizacija adsorpcionih materijala

Specifična površina, zapremina pora i raspodela veličine čestica određena je primenom BET metode na Micromeritics ASAP 2020MP uređaju korišćenjem adsorpciono-desorpcione izoterme. Strukturna i fazna analiza adsorpcionih materijala izvršena je merenjem difrakcije X zraka (XRD) na BRUKER D8 ADVANCE instrumentu sa Vario 1 monohromatorom ($\text{Cu}_{\text{K}\alpha 1}$ radiation, $\lambda=1.54059 \text{ \AA}$). Podaci su prikupljeni u rasponu 2θ ugla od 10° do 80° , sa korakom od $0,05^\circ$ i vremenom od 8 s. Kvalitativno kvantitativna karakterizacija adsorpcionih materijala izvršena je primenom infracrvene spektroskopije sa Furijeovom transformacijom (FTIR) na BOMEM (Hartmann & Braun) spektrometru, na sobnoj temperaturi i u opsegu $500\text{-}4000 \text{ cm}^{-1}$ sa rezolucijom 4 cm^{-1} . Snimanje FTIR spektara je vršeno pripremom KBr pločica koje su sadržale 1,5 mg uzorka i 200 mg KBr-a spektralne čistoće. FTIR spektri su snimani pre i posle adsorpcije, iz različitih početnih koncentracija As(V) rastvora. Sva FTIR snimanja su vršena na sobnoj temperaturi. Morfološka svojstva materijala ispitivana su primenom skenirajuće elektronske mikroskopije emisijom elektrona/primenom polja (FEG-SEM) na TESCAN MIRA3 elektronskom mikroskopu. Prečnik nanokompozita je određen primenom MIRA TESCAN *in-situ* softvera. Tačka nultog naelektrisanja (pH_{PZC}), odnosno pH vrednost iznad koje je površina ispitivanog materijala negativno naelektrisana, određena je metodom opisanom u literaturi [284], tako što je krajnja pH vrednost (pH_{k}) koja je izmerena nakon uravnoteženja (48 h), predstavljena u zavisnosti od početne, inicijalne pH vrednosti (pH_{p}), a pH_{PZC} je dobijena kao presečna tačka $\text{pH}_{\text{k}}\text{-pH}_{\text{p}}$ zavisnosti i linije $\text{pH}_{\text{k}} = \text{pH}_{\text{p}}$ [285].

Agilent 7500ce ICP-MS uređaj (Waldbronn, Germany) je korišćen za merenje koncentracije jonskih vrsta arsena u filtratu nakon eksperimenata adsorpcije, desorpcije, kao i kod određivanja elementarnog sastava materijala **A**, **B**, **C**, **D**, **E**, **F**, **G** i **H** (tabele 12 i 13). Korišćeni ICP-MS analizator je opremljen sa oktopol CRC (*collision/reaction cell*), Agilent 7500 ICP-MS softverom, MicroMist raspršivačem i Skot duplom prolaznom (*Scott-type double pass*) sprej komorom sa Peltie (*Peltier*) hlađenjem. Korišćeni instrument karakteriše granica detekcije arsena od $0,03 \mu\text{g dm}^{-3}$, limit kvantifikacije $0,09 \mu\text{g dm}^{-3}$ i relativna standardna devijacija (RSD) u opsegu od 1,3 do 5,1 %.

3.4 Eksperimenti adsorpcije

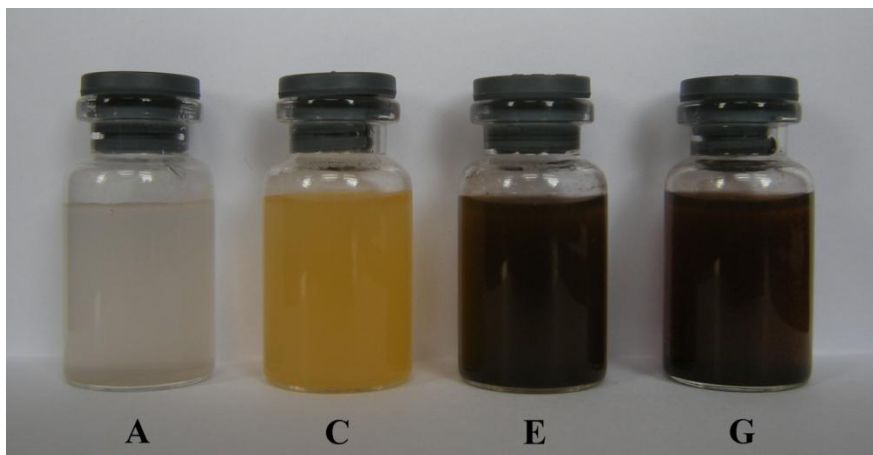
Adsorpcioni eksperimenti su izvođeni u šaržnom sistemu uporednom primenom ultrazvučnog procesa (ultrazvučno kupatilo marke Bandelin electronic, Berlin, Germany, sa snagom 120 W i frekvencijom 35 kHz) i konvencionalnim metodom mešanja na magnetnoj mešalici. Uzorci su pripremani u staklenim bočicama zapremine 10 cm³ u koje je odmereno po 1 mg adsorpcionog materijala, a zatim je dodato 10 cm³ rastvora arsenata odgovarajuće koncentracije.

Adsorpciona ispitivanja su vršena variranjem vremena kontakta, temperature i početne pH vrednosti rastvora. Preliminarnim ispitivanjima u širokom opsegu pH vrednosti određena je optimalna pH vrednost za adsorpciju As(V)-jona. Eksperimenti adsorpcije pri kojima je vršena procena uticaja vremena adsorpcije, pH vrednosti rastvora i koncentracije As(V)-jona izvođeni su na temperaturi 25±1 °C. Vremenska zavisnost adsorpcije praćena je u suspenziji koncentracije 100 mg dm⁻³ na temperaturi 25, 35 i 45 °C pri pH vrednosti rastvora 3,8±0,1 (materijali **A**, **C**, **E**, **G**) i 5,0±0,1 (materijali **D**, **F**, **H**), nakon 2, 3, 5, 10, 15, 20, 25, 30, 45, 60, 90 minuta i 2 h. Kvantitativno uklanjanje As(V)-jona primenom materijala **A**, **C**, **E**, **G** postignuto je nakon 45 minuta, dok je 60 minuta bilo potrebno za adsorpciju u prisustvu materijala **D**, **F** i **H**. Navedeno vreme je dalje korišćeno pri ispitivanju temperaturne zavisnosti i za određivanje adsorpcionog kapaciteta. Ispitivanje uticaja pH vrednosti rastvora na adsorpciju vršeno je u suspenziji koncentracije 100 mg dm⁻³, pri koncentraciji As(V)-jona 0,190 mg dm⁻³ (materijali **A**, **C**, **E**, **G**) i 0,360 mg dm⁻³ (materijali **D**, **F**, **H**) u pH opsegu 1-12. Sa ciljem procene uticaja staklenog zida boca u kojima su vršeni eksperimenti adsorpcije, u isto vreme izvršeni su uporedni eksperimenti bez prisustva adsorbenta. Rezultati su ukazali da nije došlo do adsorpcije arsena na zidovima posude u opsegu pH vrednosti 3-11 koji je od interesa u ovoj studiji. Mettler Toledo FE20/FG2 pH metar je korišćen za merenje a rastvori NaOH (0,01 mol dm⁻³) i HNO₃ (0,1 mol dm⁻³) za podešavanje pH vrednosti rastvora. Temperaturna zavisnost adsorpcije (25, 35 i 45 °C) praćena je pri pH 3,8±0,1 (materijali **A**, **C**, **E**, **G**) i pH 5,0±0,1 (materijali **D**, **F**, **H**). Adsorpcioni kapacitet materijala je izračunat primenom jednačine (4) pri koncentraciji As(V)-jona: 0,190; 0,810; 1,35; 1,90; 2,45; 3,21; 4,1 mg dm⁻³ (materijali **A**, **C**, **E**); 0,190; 1,63; 2,53; 3,75; 4,97; 5,74; 6,30 mg dm⁻³ (materijal **G**); 0,100; 0,360; 1,36; 3,02; 4,31; 5,08; 6,25; 7,40 mg dm⁻³ (materijali **D**, **F**, **H**).

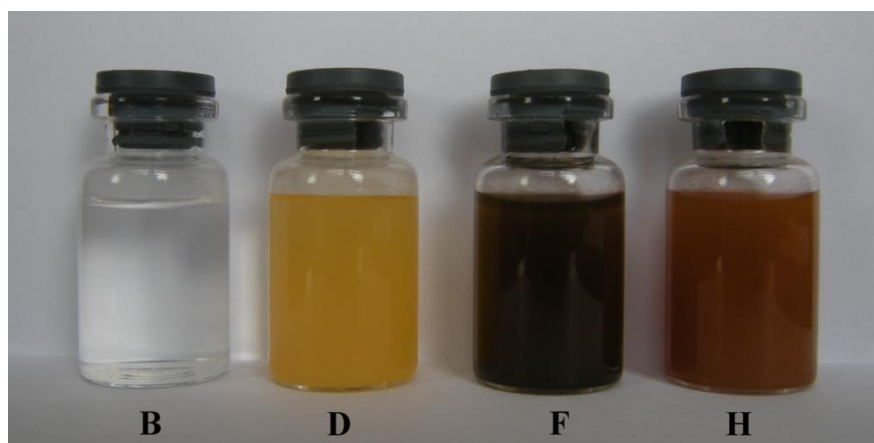
$$q = \frac{C_i - C_f}{m} V \quad (4)$$

U jednačini (4), q predstavlja adsorpcioni kapacitet (mg g^{-1}), C_i i C_f su redom početna i krajnja koncentracija As(V)-jona (mg dm^{-3}), V je zapremina rastvora (dm^3) i m je masa adsorbenta (g).

Izgled bočica neposredno nakon izvršenog procesa adsorpcije As(V)-jona u ultrazvučnom kupatilu u prisustvu sorbenata **A**, **B**, **C**, **D**, **E**, **F**, **G** i **H** prikazan je na slikama 9 i 10.



Slika 9 Disperzije adsorpcionih materijala **A**, **C**, **E** i **G** u rastvoru As(V)-jona



Slika 10 Disperzije adsorpcionih materijala **B**, **D**, **F** i **H** u rastvoru As(V)-jona

Nakon opisanog procesa, a pre analize, vodeni rastvori su filtrirani kroz poli(tetrafluoroetilenske) (PTFE) membranske filtere sa veličinom pora $0,2 \mu\text{m}$, zakišeljani koncentrovanom azotnom kiselinom, smešteni u polietilenske boce i analizirani sledećeg dana na ICP-MS uređaju.

3.5 Eksperimenti desorpcije

Za procenu regenerativne sposobnosti ispitivanih adsorbenata, nakon eksperimenata adsorpcije u kojima su vrednosti početnih koncentracija As(V)-jona iznosile $C_0 = 0,190 \text{ mg dm}^{-3}$ (materijali **C** i **G**) i $C_0 = 0,360 \text{ mg dm}^{-3}$ (materijali **D** i **H**), adsorpcioni materijal je ispran sa dejonizovanom vodom a zatim vlažan redispergovan u rastvoru za regeneraciju. Desorpcija As(V)-jona sa adsorpcionih materijala je vršena u šaržnom sistemu uz ultrazvučni tretman. Korišćena su tri rastvora za regeneraciju različitih koncentracija: NaOH (0,2 i 0,5 mol dm⁻³); NaOH/NaCl (1/1) (0,2/0,2 i 0,5/0,5 mol dm⁻³); ili NaOH/NaCl/Na₂C₂O₄ (0,5/0,2/0,01 mol dm⁻³). Ispitivani adsorbent, prethodno korišćen za adsorpciju arsena, stavljen je u staklenu bočice od 10 cm³, sa odgovarajućom zapreminom rastvora za desorpciju (disperzija koncentracije 100 mg dm⁻³). Količina desorbovanog arsena merena je nakon tridesetominutnog ultrazvučnog tretmana koji je vršen na temperaturi 25 °C. Adsorbent je odvojen od rastvora filtriranjem na vakuumu, kroz PTFE filter sa veličinom pora od 0,2 μm, a zatim je u eluentu određivana koncentracija arsena. Na osnovu poznate količine arsena koji je bio vezan za adsorbent i izmerene koncentracije arsena u eluentu, proračunom je određen stepen desorpcije (%) arsena sa adsorbenta. Pre svakog sledećeg kruga, sakupljeni adsorbent je ispran sa dejonizovanom vodom. Pet uzastopnih adsorpciono/desorpcionih krugova izvedeno je u tri ponavljanja sa ciljem procene mogućnosti ponovne upotrebe adsorbenata.

3.6 Statistička obrada podataka

Na osnovu vrednosti matematičkih funkcija grešaka (poglavlje 2.10) [235], za materijale dobijene modifikacijom solvotermalno sintetisanog kalcijum-karbonata (**A**, **C**, **E**, **G**), odabrani su najbolji modeli adsorpcionih izoterma čiji su parametri određeni metodama linearne i nelinearne regresije u programskom paketu OriginPro 8.5[®]. Izračunavanje kinetičkih i termodinamičkih parametara za sve sorpcione materijale koji su ispitivani u okviru ovog rada (materijali **A**, **C**, **D**, **E**, **F**, **G** i **H**) takođe je izvršeno u program OriginPro 8.5[®]. Najbolje slaganje eksperimentalnih podataka sa pretpostavljenim kinetičkim modelima je procenjeno na osnovu najveće vrednosti korelacionog koeficijenta R^2 .

Za određivanje kapaciteta i parametara adsorpcije materijala **D**, **F**, **H** korišćena je metoda ortogonalne regresije (ODR). Numerički proračuni izvršeni su u okruženju programskog paketa Matlab R2007b. Za pronalaženje minimuma funkcije greške korišćena je osnovna MATLAB funkcija *fminsearch*, bazirana na Nelder-Mead (*Nelder-Mead*) simpleks algoritmu direktnog pretraživanja [286]. Takođe, osnovna funkcija MATLAB-a, *dsearchn*, implementirana je za pronalaženje tačke na model krivoj (\hat{C}_{fi} , \hat{q}_i) koja je na najkraćem rastojanju od uočene eksperimentalne tačke. Karakterizacija eksperimentalne greške za merenja koncentracije koja su obavljena na ICP-MS uređaju izvršena je primenom Bertleovog (*Bertlet*) testa [287]. Pokazalo se da varijanse nisu jednake pri različitim koncentracijama, pa je zaključeno da pomenutu, specifičnu ODR formu, treba primeniti u adsorpcionoj studiji prikazanoj u radu. Analiza rezultata ostvarenih primenom ODR metode vršena je korišćenjem korelacionih funkcija R^2 , *MARE* i *RMSRE*.

3.7 Modelovanje adsorpcionog procesa

Modelovanje adsorpcionih procesa za sorbente **C** i **D** je vršeno upotrebom softverskog paketa MINTEQ. Konstante protonovanja/deprotonovanja ($\log K$), unutrašnje konstante kompleksiranja As(V)-jona i parametri modela su dati u tabeli 9.

Tabela 9 Unutrašnje konstante površinskih kompleksa goetita i parametri modelovanja

| Reakcije na površini adsorbenta | $\log K$ [288] |
|---|--------------------------------|
| $=\text{FeOH} + \text{H}^+ \rightleftharpoons =\text{FeOH}_2^+$ | 7,29 |
| $=\text{FeOH} \rightleftharpoons =\text{FeO}^- + \text{H}^+$ | -8,93 |
| $=\text{FeOH} + \text{AsO}_4^{3-} + 3\text{H}^+ \rightleftharpoons =\text{FeH}_2\text{AsO}_4 + \text{H}_2\text{O}$ | 30,98 |
| $=\text{FeOH} + \text{AsO}_4^{3-} + 2\text{H}^+ \rightleftharpoons =\text{FeHAsO}_4^- + \text{H}_2\text{O}$ | 25,84 |
| $=\text{FeOH} + \text{AsO}_4^{3-} + \text{H}^+ \rightleftharpoons =\text{FeAsO}_4^{2-} + \text{H}_2\text{O}$ | 19,50 |
| $=\text{FeOH} + \text{AsO}_4^{3-} \rightleftharpoons =\text{FeOHAsO}_4^{3-}$ | 11,92 |
| $=\text{FeOH} + \text{Ca}(\text{OH})_2 \rightleftharpoons =\text{FeOHCa}^{2+} + 2\text{OH}^-$ | 4,97 |
| $=\text{FeOH} + \text{Ca}(\text{OH})_2 \rightleftharpoons =\text{FeOCa}^+ + \text{H}_2\text{O} + \text{OH}^-$ | -5,85 |
| $=\text{FeOH} + \text{Mg}(\text{OH})_2 \rightleftharpoons =\text{FeOMg}^+ + \text{H}_2\text{O} + \text{OH}^-$ | -4,6 |
| $=\text{FeOH} + 3\text{H}^+ + \text{PO}_4^{3-} \rightleftharpoons =\text{FeH}_2\text{PO}_4 + \text{H}_2\text{O}$ | 32,08 |
| $=\text{FeOH} + 2\text{H}^+ + \text{PO}_4^{3-} \rightleftharpoons =\text{FeHPO}_4^- + \text{H}_2\text{O}$ | 26,39 |
| $=\text{FeOH} + \text{H}^+ + \text{PO}_4^{3-} \rightleftharpoons =\text{FePO}_4^{2-} + \text{H}_2\text{O}$ | 20,73 |
| $=\text{FeOH} + 2\text{H}^+ + \text{SO}_4^{3-} \rightleftharpoons =\text{FeSO}_4^- + \text{H}_2\text{O} + \text{H}^+$ | 7,78 |
| $=\text{FeOH} + \text{SO}_4^{3-} \rightleftharpoons =\text{FeOHSO}_4^{2-}$ | 0,79 |
| $=\text{FeOH} + \text{SiO}_4^{4-} + 2\text{H}^+ \rightleftharpoons =\text{FeOSiO}_2\text{OH}^{2-} + \text{H}_2\text{O}$ | -11,69 |
| $=\text{FeOH} + \text{SiO}_4^{4-} + 3\text{H}^+ \rightleftharpoons =\text{FeOSiO}(\text{OH})_2^- + \text{H}_2\text{O}$ | -3,22 |
| $=\text{FeOH} + \text{SiO}_4^{4-} + 4\text{H}^+ \rightleftharpoons =\text{FeOSi}(\text{OH})_3 + \text{H}_2\text{O}$ | 4,28 |
| Parametri modelovanja | |
| Gustina adsorpcionih mesta na površini materijala | 2,3 mesta nm^{-2} |
| Specifična površina materijala C | 255 $\text{m}^2 \text{g}^{-1}$ |
| Specifična površina materijala D | 183 $\text{m}^2 \text{g}^{-1}$ |
| Koncentracija goetita za materijal C | 0,0058 g dm^{-3} |
| Koncentracija goetita za materijal D | 0,0081 g dm^{-3} |
| Koncentracija adsorbata | 100 $\mu\text{g dm}^{-3}$ |
| Ispitivani pH opseg | 0-14 |

4 REZULTATI I DISKUSIJA

4.1 Optimizacija u postupku sinteze adsorpcionih materijala

U cilju dobijanja materijala unapređenih mehaničkih svojstava sa uniformnom raspodelom i optimalnim sadržajem nanostrukturnih depozita kao i visokim stepenom efikasnosti pri uklanjanju As(V)-jona iz rastvora, u eksperimentalnom delu ovog rada je bilo neophodno optimizovati proces sinteze (3.2.3-3.2.5). Najbolji rezultati optimizacije, maksimalni adsorpcioni kapacitet i minimalni unos metalnih oksida, postignuti su primenom: 1 % rastvora $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ (materijali **C** i **D**); 0,44 g KMnO_4 (materijali **E** i **F**); 65 cm³ 1 % rastvora $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ i 1 g KMnO_4 (materijali **G** i **H**). Osim eksperimentalnim putem, adsorpciona efikasnost u zavisnosti od procentualnog udela goetita u/na materijalu **C** je ispitana primenom DLM modela (softverski paket MINTEQ). Rezultati modelovanja su pokazali veliki stepen saglasnosti sa eksperimentalnim rezultatima.

4.2 Karakterizacija adsorpcionih materijala

4.2.1 Teksturalna svojstva materijala

Nakon sinteze, u okviru ovog radu izvršeno je ispitivanje elementarnog sastava i teksturalnih parametara dobijenih adsorpcionih materijala (specifične površine, zapremine pora i njihovog prečnika). U ovu svrhu korišćeni su ICP-MS i BET instrumenti a dobijeni rezultati su predstavljeni u tabelama 10 i 12 za solvotermalno sintetisan kalcit i njegove modifikacije, i tabelama 11 i 13 za osušenu i kalcinisanu ljusku kokošjeg jajeta u osnovnom i modifikovanim oblicima.

Tabela 10 Teksturalni parametri i pH_{PZC} vrednosti adsorpcionih materijala **A, C, E i G**

| Materijal | Specifična površina ($m^2 g^{-1}$) | Zapremina mezopora ($cm^3 g^{-1}$) | Prečnik mezopora (nm) | pH_{PZC}^a | pH_{PZC}^b |
|-----------|---|---|--------------------------|--------------|--------------|
| A | 45,89 | 0,0114 | 37,6 | 4,2 | 3,1 |
| C | 255,2 | 0,146 | 2,90 | 7,7 | 5,3 |
| E | 132,1 | 0,305 | 8,92 | 3,9 | 3,0 |
| G | 264,3 | 0,532 | 21,4 | 6,3 | 4,7 |

^a Pre adsorpcije

^b Nakon adsorpcije

Tabela 11 Teksturalni parametri i pH_{PZC} vrednosti osušene ljuske jajeta i adsorpcionih materijala **B, D, F, H, D', F' i H'**

| Materijal | Specifična površina ($m^2 g^{-1}$) | Zapremina mezopora ($cm^3 g^{-1}$) | Prečnik mezopora (nm) | pH_{PZC}^a | pH_{PZC}^b |
|----------------|---|---|--------------------------|--------------|----------------|
| Osušena ljuska | 0,8031 ^c | 0,00315 ^c | 0,821 | 4,8 | 3,7 |
| B | 10,51 ^c | 0,0135 ^c | 21,6 | - | - ^d |
| D | 183,2 | 0,0933 | 16,3 | 9,5 | 7,1 |
| F | 121,6 | 0,0620 | 8,09 | 5,3 | 4,2 |
| H | 249,7 | 0,710 | 10,2 | 8,5 | 6,7 |
| D' | 38,43 | 0,0332 | 13,2 | 9,3 | 6,9 |
| F' | 19,70 | 0,0180 | 7,66 | 5,0 | 4,1 |
| H' | 87,51 | 0,323 | 9,88 | 8,2 | 6,4 |

^a Pre adsorpcije

^b Nakon adsorpcije

^c Rezultati slični onima do kojih je u svom radu došao Viton [115]

^d Rastvaranje materijala dovodi do greške u merenju

Tabela 12 Elementarni sadržaj materijala **A, C, E i G**

| Materijal | Elementarni sadržaj (%) | | | | | | | Σ | Ostali |
|-----------|-------------------------|------------------|------------------|----------------|-------------------------------|-------------------------------|------|------|--------|
| | Ca ²⁺ | Fe ³⁺ | Mn ²⁺ | K ⁺ | CO ₃ ²⁻ | SO ₄ ²⁻ | | | |
| A | 38,9 | - | - | - | 61,1 | - | 100 | - | |
| C | 36,8 | 5,07 | - | - | 55,2 | - | 97,1 | 2,90 | |
| E | 21,4 | - | 13,3 | 6,12 | - | 59,18 | 100 | - | |
| G | 18,3 | 12,3 | 8,98 | 4,03 | - | 49,19 | 92,8 | 7,20 | |

Tabela 13 Elementarni sadržaj suve ljuske jajeta i materijala **B, D, F i H**

| Materijal | Elementarni sadržaj (%) | | | | | | | | Ostali ^a |
|--------------------|-------------------------|------------------|------------------|------------------|----------------|-------------------------------|-------------------------------|------|---------------------|
| | Ca ²⁺ | Mg ²⁺ | Fe ³⁺ | Mn ²⁺ | K ⁺ | CO ₃ ²⁻ | SO ₄ ²⁻ | Σ | |
| Suva ljuska jajeta | 32,2 | 1,31 | 1,53 | 0,537 | 0,0813 | 52,8 | - | 88,5 | 11,5 |
| B | 31,7 | 1,22 | 1,35 | 0,314 | 0,0635 | - | - | 34,6 | 65,4 |
| D | 30,8 | 0,903 | 8,90 | 0,425 | 0,0964 | 45,5 | - | 86,6 | 13,4 |
| F | 20,4 | 1,11 | 1,48 | 14,4 | 2,98 | - | 57,3 | 97,7 | 2,30 |
| H | 17,5 | 0,810 | 13,1 | 9,23 | 3,99 | - | 47,8 | 92,4 | 7,60 |

^a Kiseonik u oksidima metala (uglavnom CaO, MgO, Fe_xO_y, itd.), jedinjenja fosfora, itd.

Parametri optimizacije u procesu sinteze adsorpcionih materijala u velikoj meri su uticali na njihove performanse i morfološke osobine. Kao što se može zaključiti iz tabela 10 i 11, precipitacija goetita, α -MnO₂ i goetit/ α -MnO₂ binarnog sistema dovela je do značajnog povećanja specifične površine, zapremine i prečnika mezopora kod svih modifikovanih u odnosu na nemodifikovane materijale **A i B**.

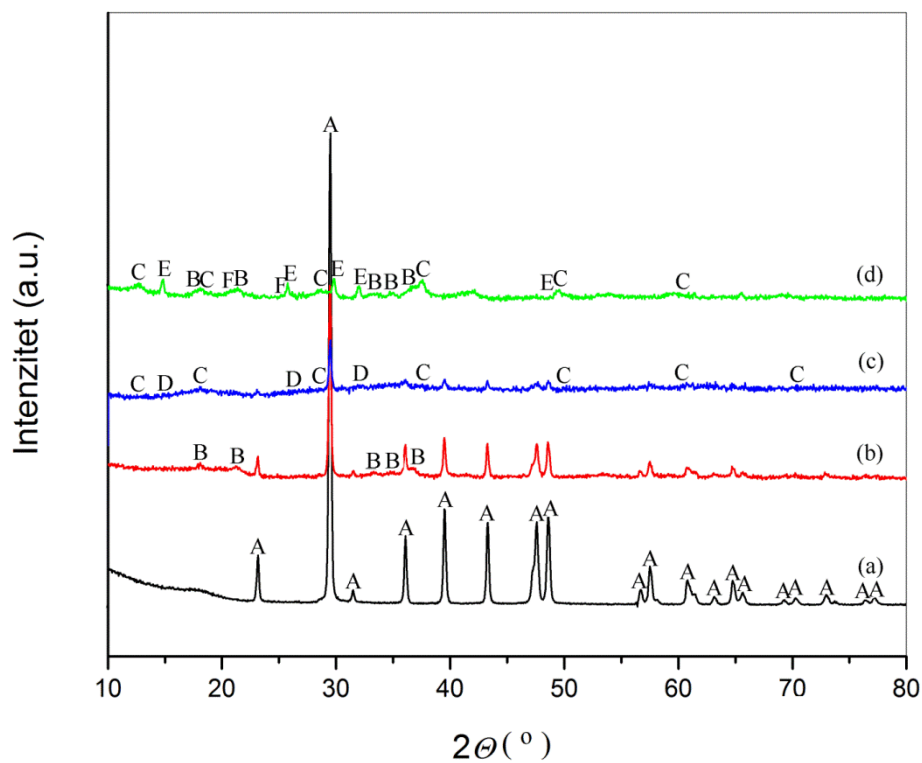
U mnogim radovima se govori o međuzavisnosti teksturalnih parametara i adsorpcionog kapaciteta materijala kroz povećanje njihove specifične površine i veličine pora [289]. Rezultati tri različite modifikacije primenjene u ovom radu na solvotermalno sintetisan kalcit i kalcinisanu ljusku jajeta, pokazuju da materijali **G i H** uz najveći adsorpcioni kapacitet poseduju i najveću specifičnu površinu (264 i 250 m² g⁻¹), zapreminu mezopora (0,532 i 0,710 cm³ g⁻¹) i prečnik mezopora (21,4 i 10,2 nm) (tabele 10 i 11). Ovako dobijeni rezultati i opadanje vrednosti izoelektrične tačke nakon adsorpcije, pokazatelj su da je veliki broj aktivnih mesta na površini materijala dostupan za adsorpciju arsena, kao i da je specifična adsorpcija, pre nego jednostavna elektrostatička interakcija, mehanizam sa najvećim doprinosom procesu adsorpcije [290].

Činjenica da su teksturalni parametri, iako poroznih, solvotermalno sintetisanog kalcita i kalcinisane ljuske jajeta, znatno lošiji od parametara modifikovanih materijala **C, D, E, F, G i H**,

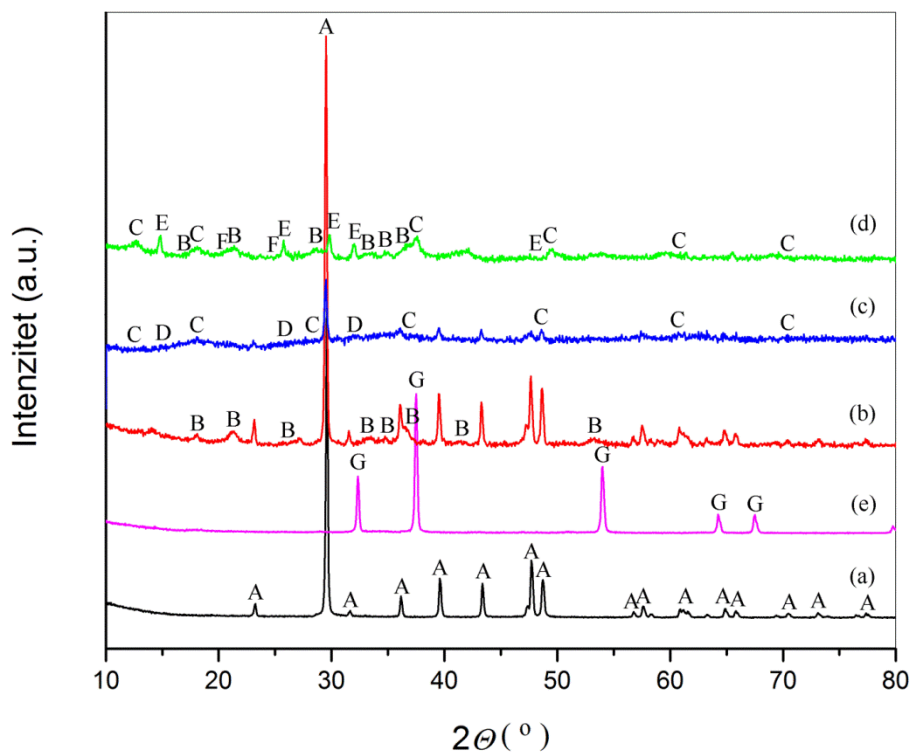
dokaz je da precipitacija goetita, α -MnO₂ i goetit/ α -MnO₂ sistema stvara visoko porozni nanodimenzioni film koji pokriva i površinu unutrašnjih pora doprinoseći povećanju vrednosti teksturalnih parametara (tabele 10 i 11). Dodatno poboljšanje teksturalnih parametara kalcinisanog materijala **B** u odnosu na osušenu ljusku jajeta rezultat je primenjenog termičkog tretmana u procesu dobijanja. Viton u svom radu [115] navodi da usled termičkog razlaganja kalcita, oslobađanje CO₂ tokom kalcinacije dovodi do stvaranja malih pora, dok je formiranje većih pora rezultat agregacije, odnosno sinterovanja ili procesa spajanja nanozrna kalcita. Iz tabele 11 se uočava da modifikovani oblici osušene ljuske jajeta, materijali **D'**, **F'** i **H'**, nakon modifikacije pokazuju trend povećanja teksturalnih parametara ostvarujući maksimalni kapacitet adsorpcije do 16,9 mg g⁻¹. Na osnovu navedenih zapažanja, materijal **B** je uzet kao potencijalno bolja osnova (veće čistoće i poroznosti od nekalcinisanе ljuske jajeta) za dalju modifikaciju.

4.2.2 XRD analiza

Fazna i strukturna karakterizacija solvotermalno dobijenog kalcita (materijal **A**) i njegovih modifikacija (materijala **C**, **E** i **G**); suve ljuske jajeta, kalcinisanе ljuske jajeta (materijal **B**) i njenih modifikacija (materijala **D**, **F** i **H**) izvršena je difrakcijom X zraka, a dobijeni spektri su prikazani na slikama 11 i 12.



Slika 11 XRD spektri adsorpcionih materijala **A** (a), **C** (b), **E** (c) i **G** (d)



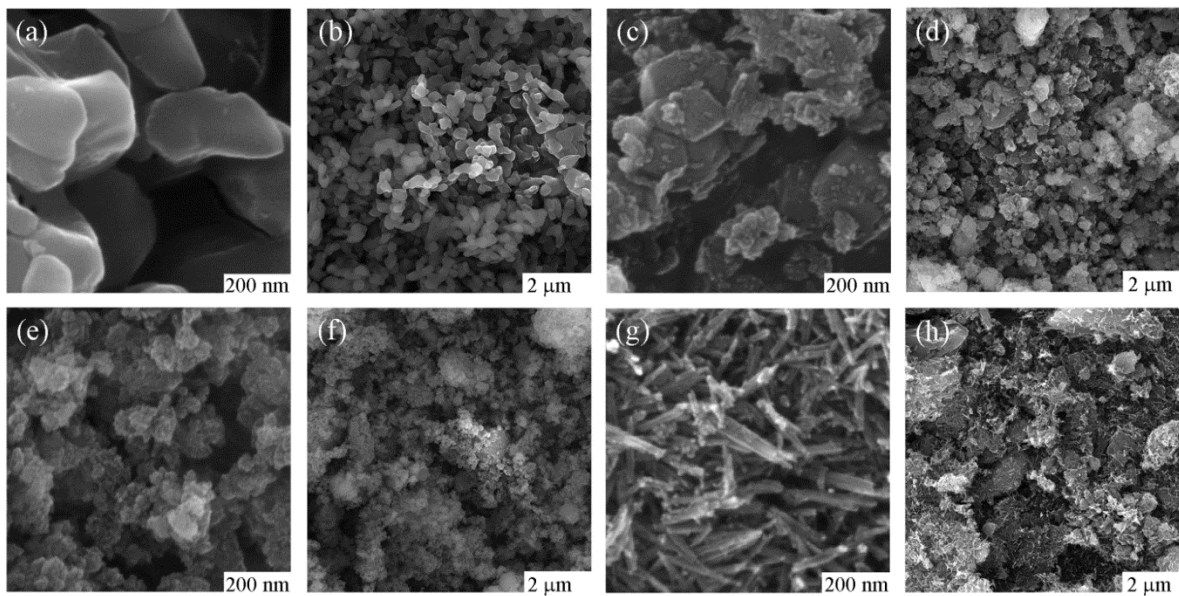
Slika 12 XRD spektri osušene ljuske jajeta (a), adsorpcionih materijala **D** (b), **F** (c), **H** (d) i **B** (e)

XRD spektar solvotermalno sintetisanog kalcita i osušene ljuske jajeta (slike 11 i 12, spektri a) pokazuje kristalnu fazu čistog kalcita (ICDD PDF2 No. 85-1108). Nakon kalcinacije ljuske jajeta koja je vršena 1 h na 900 °C, na slici 12 u spektru e, koji se odnosi na materijal **B**, mogu se uočiti pikovi sa 2θ vrednostima 32.3°, 37.4°, 53.9°, 64.2° i 67.4° koji potiču od prelaska CaCO_3 u CaO (ICDD PDF2 No. 86-0402). U spektru materijala **C** i **D** (slike 11 i 12, spektri b), hibridna struktura je predstavljena novim pikovima sa 2θ vrednostima uglova 17,8°, 21,2°, 33,2°, 34,7° i 36,6° karakterističnim za goetit (ICDD PDF2 No. 81-0464). Pored pikova goetita u spektrima ovih jedinjenja javljaju se pikovi kalcita koji je u slučaju kalcinisanje ljuske jajeta nastao reakcijom CaO sa CO_2 u procesu precipitacije goetita. Difrakcioni pikovi sorbenta **E** i **F** (slike 11 i 12, spektri c), ukazuju na dominantno prisustvo amornog MnO_2 , za koji se može konstatovati $\alpha\text{-MnO}_2$ fazni oblik (ICDD PDF2 No. 44-0141). Takođe, na spektru materijala **E** i **F** se mogu uočiti pikovi koji potvrđuju prisustvo CaSO_4 (ICDD PDF2 No. 89-1458), za koga se pretpostavlja da nastaje kao posledica hemijske transformacije CaCO_3 u prisustvu $\text{MnSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ u toku modifikacije. U XRD spektrima hibridnih materijala **G** i **H** (slike 11 i 12, spektri d), prisustvo goetita (ICDD PDF2 No. 81-0464) i $\alpha\text{-MnO}_2$ (ICDD PDF2 No. 44-0141) je evidentno. Pored ovih glavnih pikova, u spektrima se mogu uočiti mali pikovi koji potiču od $\text{Ca}(\text{SO}_4)(\text{H}_2\text{O})_{0.5}$ (ICDD PDF2 No. 83-0439) i $\text{FeSO}_4(\text{H}_2\text{O})_7$ (ICDD PDF2 No. 76-0657). Pojava $\text{Ca}(\text{SO}_4)(\text{H}_2\text{O})_{0.5}$ pikova se može povezati sa nastankom CaSO_4 koji je rezultat transformacije CaCO_3 koja se javlja i kod materijala **E** i **F**, dok se za pikove $\text{FeSO}_4(\text{H}_2\text{O})_7$ pretpostavlja da potiču od neproreagovalog jedinjenja koje je inkorporirano u masu hibridnog materijala.

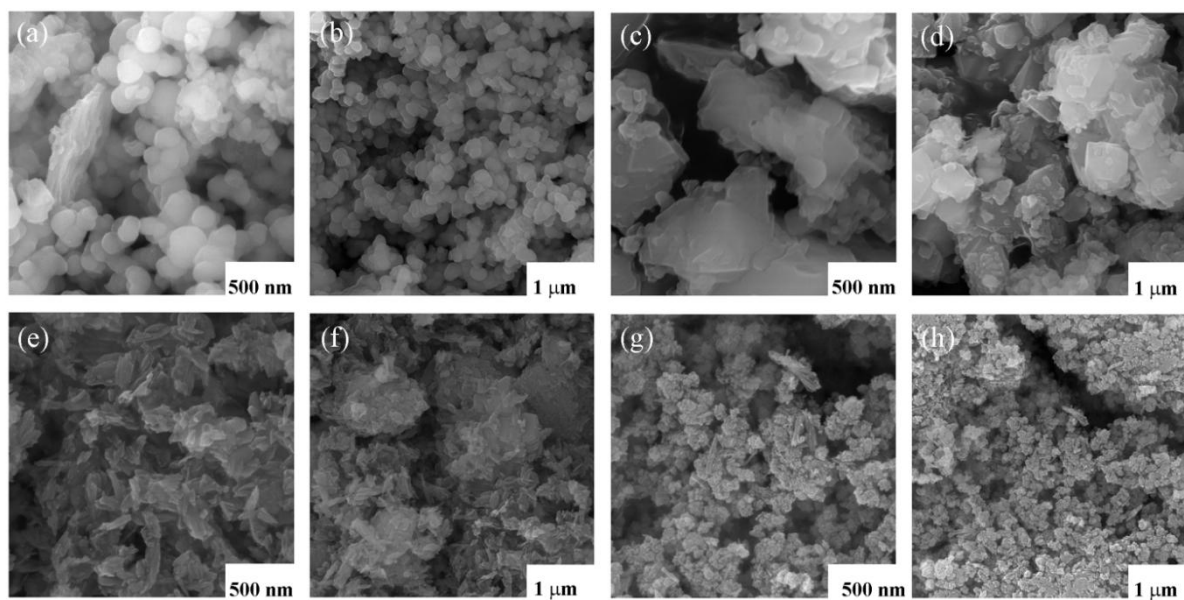
Izvršena semi-kvantitativna XRD analiza pokazuje da je maseni udeo goetita u materijalu **C** 5,8 % i u materijalu **D** 8,1 %. Usled dominantnog prisustva amorfne faze goetita i $\alpha\text{-MnO}_2$, XRD metodom nije moguće sa većom sigurnošću odrediti udeo metalnih oksida u materijalima **E**, **F**, **G** i **H**.

4.2.3 Morfološka karakterizacija adsorpcionih materijala

Primenom FEG-SEM mikroskopije ispitane su morfološke karakteristike solvotermalno sintetisanog kalcita i kalcinisanje ljuske jajeta u nemodifikovanom (materijali **A** i **B**) i modifikovanom obliku (materijali **C**, **D**, **E**, **F**, **G** i **H**). Dobijeni rezultati su prikazani na slikama 13 i 14.



Slika 13 FEG-SEM slike solvotermalno sintetisanog kalcita (a,b), modifikovanih materijala **C** (c,d), **E** (e,f) i **G** (g,h)



Slika 14 FEG-SEM slike kalcinisanе ljuske jajeta (a,b), modifikovanih materijala **D** (c,d), **F** (e,f) i **H** (g,h)

Sa slike 13 (a i b) se uočava da solvotermalno sintetisan kalcit ima granularnu strukturu srednjeg prečnika 200-500 nm, glatku površinu, nepravilnog je oblika i nema oštih ivica. Čestice kalcinisanе ljuske jajeta, prikazane na slici 14 (a i b), su uglavnom sfernog oblika prečnika $191,2 \pm 49,71$ nm (srednja vrednost 100 merenja), nalaze se u deaglomerisanom i aglomerisanom obliku, takođe su glatke površine i bez prisustva oštih ivica. Viton [115] u svom radu opisuje da kalcinacija dovodi do transformacije osušene ljuske jajeta od iregularne kristalne do unutrašnje povezane skeletne strukture dimenzije 1–3 μm sa vezama u skeletu dužine 500 nm. Rezultati koji su dobijeni u ovom radu i koji se odnose na strukturiranje kalcita putem termičke obrade ukazuju na značajne razlike u odnosu na podatke u literaturi [115].

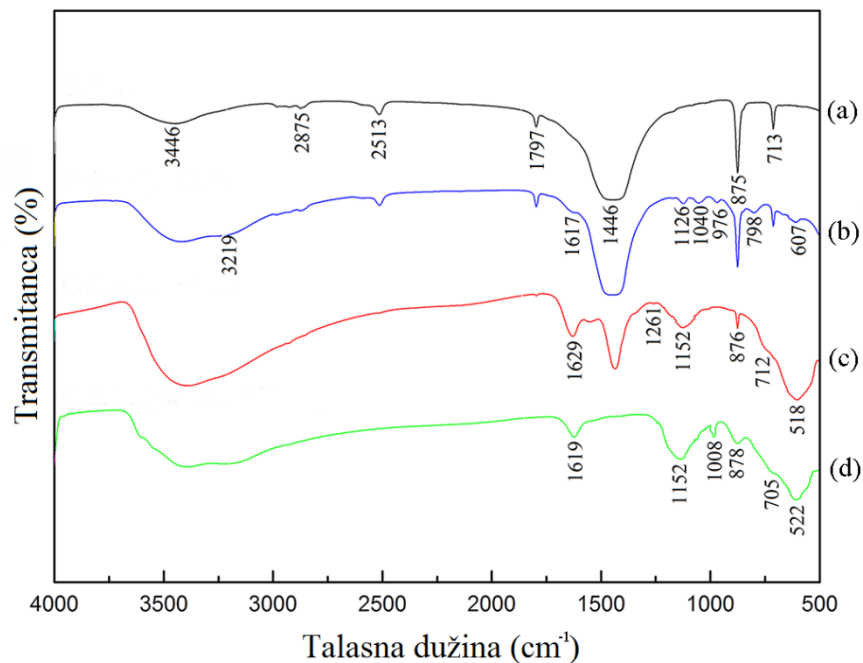
Modifikacija solvotermalno sintetisanog kalcita goetitom (slika 13, c i d) uslovljava pojavu oštrog nepravilnog višeslojnog pokrivača sa dimenzijama čestica 50-100 nm koje ne utiču u velikoj meri na oblik i veličinu osnovne strukture. Kod kalcinisanе ljuske jajeta uvođenje goetita dovodi do aglomeracije, tj. inkorporiranja sfernih čestica kalcita u goetit, i stvaranja višeslojnih aglomerata veličine $518,2 \pm 319,4$ nm ($368,7 \pm 225,6$) (slika 14, c i d).

Oštre izrasline $\alpha\text{-MnO}_2$ veličine 50 ± 9 nm među kojima se javljaju šupljine u potpunosti prekrivaju površinu solvotermalno sintetisanog kalcita (slika 13, e i f). Sferne čestice kalcinisanе ljuske jajeta su takođe u potpunosti pokrivenе sa oštrim česticama $\alpha\text{-MnO}_2$ nalik igli, dužine $276,1 \pm 19,92$ nm i širine $40,41 \pm 3,702$ nm (slika 14, e i f).

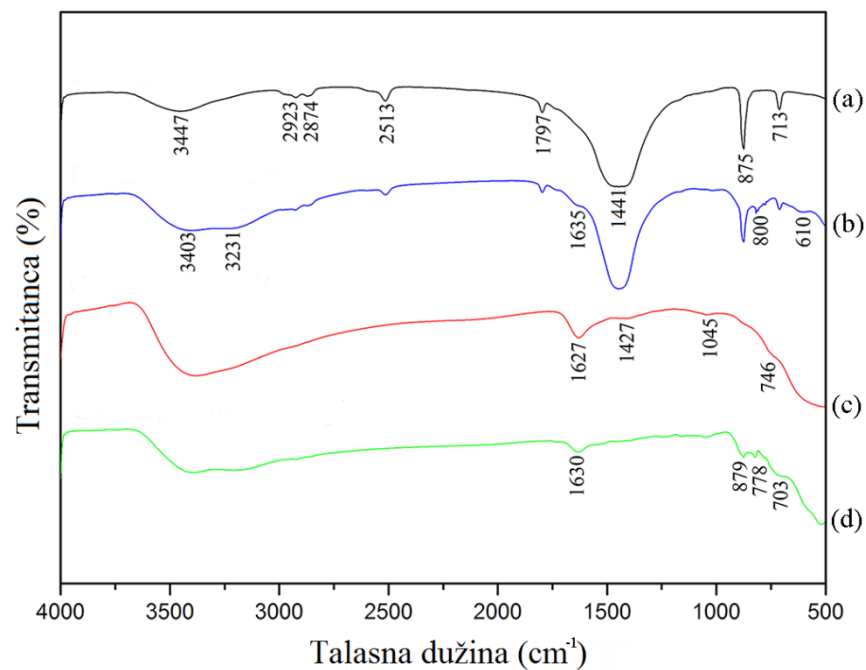
Modifikacija hibridnim sistemom goetit/ $\alpha\text{-MnO}_2$ (slika 13, g i h) dovodi do formiranja uniformne strukture igličastog oblika i oštih zasečenih vrhova različite usmerenosti na solvotermalno sintetisanom kalcitu (iglice dužine 200 ± 11 i širine 20 ± 4 nm), kao i stvaranja visoko porozne strukture nalik karfiolu ($126,3 \pm 68,10$ nm), koja se sastoji od veoma malih kristalita nano veličine igličastog oblika u slučaju modifikacije kalcinisanе ljuske jajeta (slika 14, g i h). Može se pretpostaviti da ovakva morfologija nije posledica samo precipitacije binarnog sistema goetit/ $\alpha\text{-MnO}_2$ već i reakcije osnovnog materijala sa taložnim agensima.

4.2.4 FTIR analiza

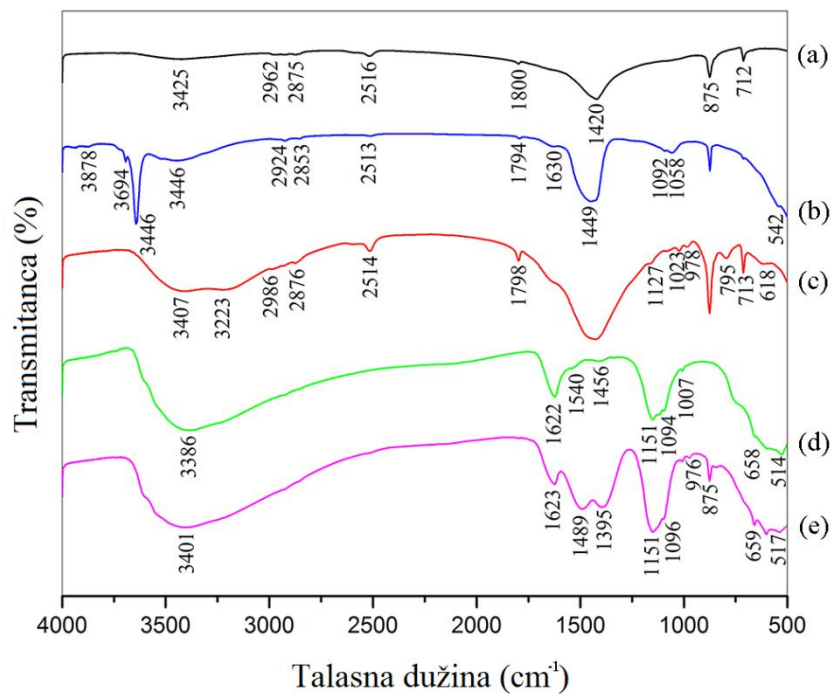
FTIR spektri solvotermalno sintetisanog kalcita i njegovih modifikacija (materijala **C**, **E** i **G**), suve ljske jajeta, kalcinisanе ljske jajeta i njenih modifikacija (materijala **D**, **F** i **H**), snimljeni su pre i nakon adsorpcije As(V)-jona sa ciljem kvalitativne analize dobijenih spektara. Analiza FTIR spektara snimljenih pre adsorpcije As(V)-jona pruža informacije o prisustvu funkcionalnih grupa na površini adsorbenta. Razlike koje nastaju nakon adsorpcije se ogledaju u promeni intenziteta pikova, njihovom pomeranju, pojavljivanju novih i nestajanju starih pikova i pokazatelj su tipa interakcije između površinskih funkcionalnih grupa i adsorbovanog arsena. Formiranje površinskih kompleksa ili bilo kakva elektrostatička interakcija dovodi do promena jačine, tj. vibracione frekvencije, a manifestuje se kao promena talasne dužine. Pomeranje pikova ka manjim frekvencijama ukazuje na slabljenje, a ka većim na jačanje veza. Na slikama 15-18 su prikazani reprezentativni FTIR spektri ispitivanih materijala pre i nakon reakcije sa rastvorom As(V)-jona koncentracije $4,31 \text{ mg dm}^{-3}$.



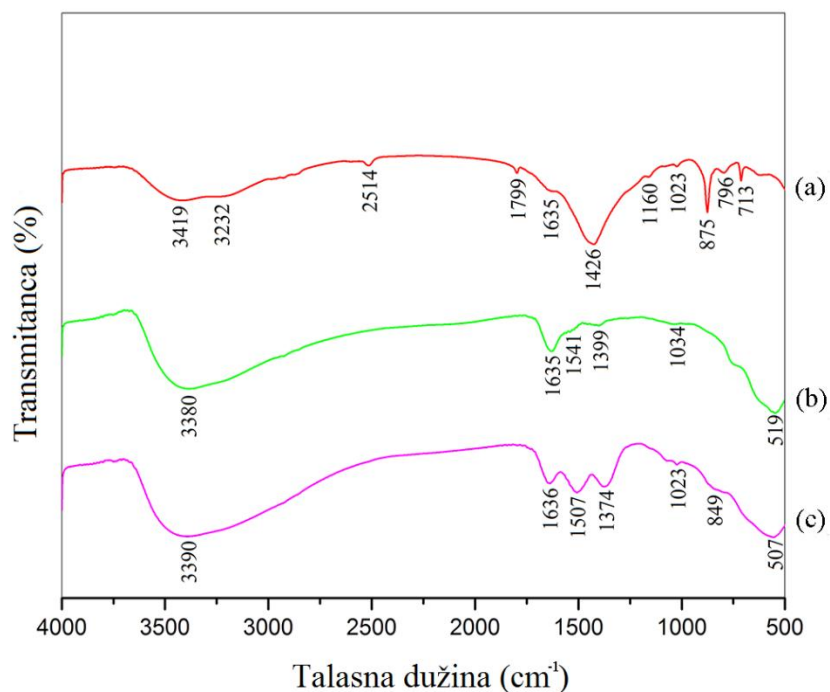
Slika 15 FTIR spektri snimljeni pre adsorpcije As(V)-jona na materijalima A (a), C (b), E (c) i G (d)



Slika 16 FTIR spektri snimljeni nakon adsorpcije As(V)-jona na materijalima A (a), C (b), E (c) i G (d)



Slika 17 FTIR spektri snimljeni pre adsorpcije As(V)-jona na osušenoj ljusci jajeta (a), materijalima **B** (b), **D** (c), **F** (d) i **H** (e)



Slika 18 FTIR spektri snimljeni nakon adsorpcije As(V)-jona na materijalima **D** (a), **F** (b) i **H** (c)

Spektri solvotermalno sintetisanog kalcita/netretirane ljuske jajeta (slike 15 i 17, spektri a) pokazuju po tri karakteristična FTIR pika na $713/712\text{ cm}^{-1}$ (ν_4 veza u ravni), $875/875\text{ cm}^{-1}$ (ν_2 veza van ravni) i $1446/1420\text{ cm}^{-1}$ (ν_3 antisimetrično istezanje), u saglasnosti sa literaturnim podacima ($714, 879, 1432\text{ cm}^{-1}$) [291]. Široki pik koji se javlja na $1446/1449\text{ cm}^{-1}$ na slikama 15 i 17, pripisuje se Ca-O istezanju veze u CaO, a kao posledica izvršenih modifikacija, pik postepeno slabi u spektrima materijala **C**, **D**, **E** i **F** i potpuno nestaje u spektrima **G** i **H**. Ovakav rezultat oslikava veliki integritet hibridnog depozita (goetit/ α -MnO₂) kao i hemijsku podudarnost sa površinskim funkcionalnim grupama kalcita. U spektru b na slici 15, i spektru c na slici 17, koji pripadaju materijalima **C** i **D**, uočavaju se karakteristični pikovi na $1126/1127, 1040/1023$ i $976/978\text{ cm}^{-1}$ kao posledica različitog vibracionog moda hidroksilne grupe (Fe–OH) prisutne na površini goetita [290,292]. Za materijale **E** i **F**, pik na $518/514\text{ cm}^{-1}$ potiče od Mn-O i Mn-O-Mn široke trake koja se uočava u oblasti niske frekvencije (slika 15, spektar c i slika 17, spektar d) [293]. Spektri materijala **G** i **H** pokazuju kompleksnu strukturu pikova kao rezultat složenog binarnog sorbenta goetit/ α -MnO komponenata sistema (slika 15, spektar d i slika 17, spektar e).

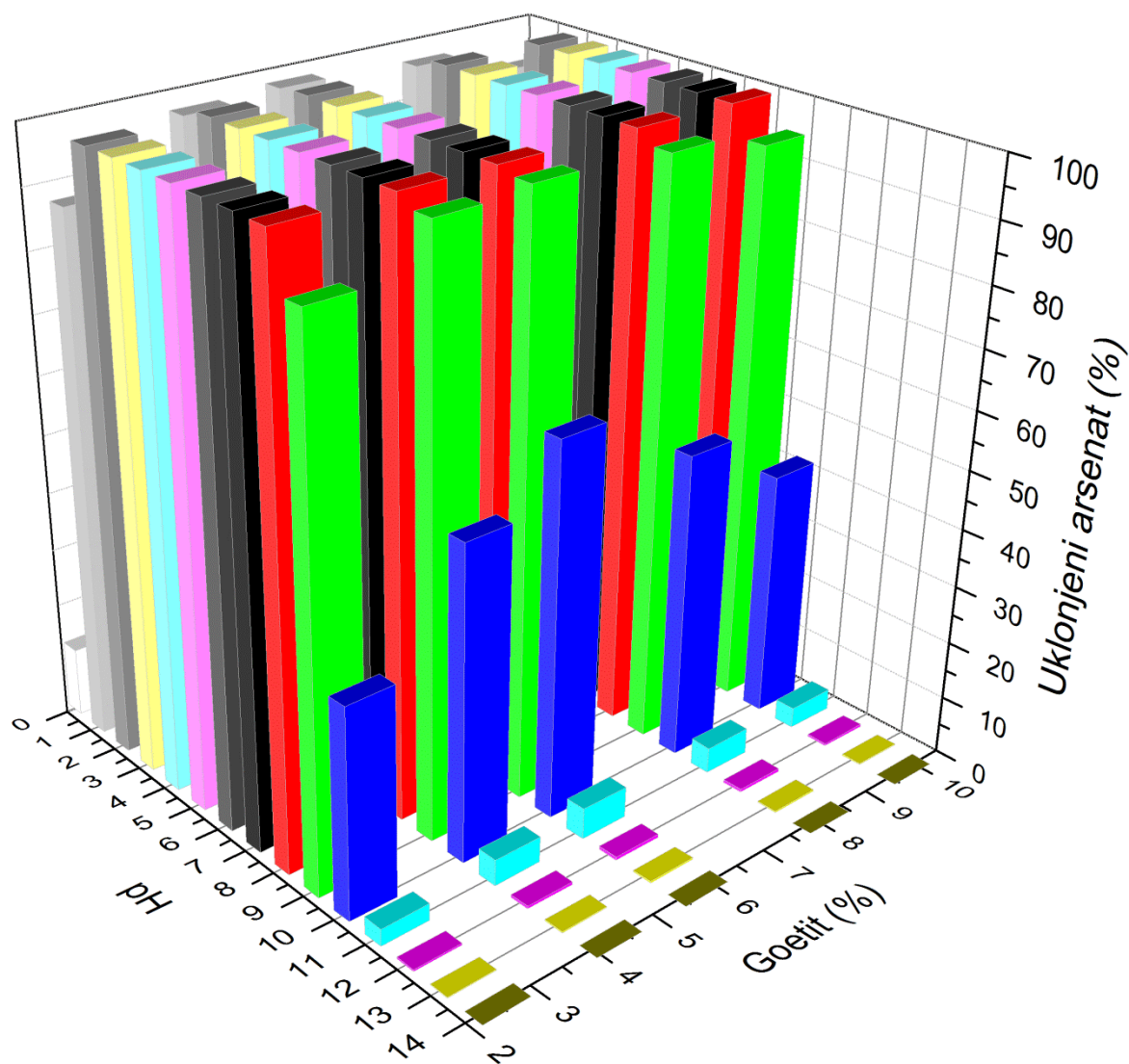
Iz spektara a-d na slici 16 i a-c koji su prikazani na slici 18 se mogu uočiti različitosti u strukturi veza adsorpcionih materijala pre i nakon adsorpcije. Široki pik na $\approx 3400\text{ cm}^{-1}$, koji potiče od OH vibracija istezanja, ne zavisi značajno od adsorpcije As(V) oksianjona. Postepeno slabljenje Fe–OH veza (pikovi na $1126/1127, 1040/1023$ i $976/978\text{ cm}^{-1}$) dovelo je do njihovog nestanka pri $C_{\text{As(V)}} > 4,31\text{ mg dm}^{-3}$ u spektru koji je snimljen nakon adsorpcije na materijalima **C** i **D**. Nova veza, koja potiče od As–O-Fe vibracije istezanja koordinacionih veza arsena i prisutnih grupa na površini adsorbenta, pojavljuje se na $800/796\text{ cm}^{-1}$, što je blisko literaturnoj vrednosti od 823 cm^{-1} (slika 16, spektar b i slika 18, spektar a) [290,292]. FTIR spektri materijala **E** i **F**, pre i nakon adsorpcije, nisu korisni za objašnjavanje formiranja veza, ipak, bez obzira na to, nestanak najintenzivnijih pikova na $518/514\text{ cm}^{-1}$, u spektru c na slici 16 i spektru b na slici 18, kao i njegovo slabljenje, ukazuje da Mn-O doprinosi kompleksiranju As(V)-jona. Slično zapaženje se odnosi i na materijale **G** i **H**, što zajedno sa pojavom pika na $778/849\text{ cm}^{-1}$ (slika 16, spektar d i slika 18, spektar c) ukazuje da u adsorpciji As(V)-jona učestvuju obe faze hibridnog sistema.

4.3 Adsorpcioni kapacitet

Rezultati proračuna primenom jednačine (4) pokazuju zanemarljivo mali kapacitet uklanjanja As(V)-jona u slučaju materijala **A** ($1,73 \text{ mg g}^{-1}$), nešto veći kapacitet za **E** i **F** ($10,36$ i $13,37 \text{ mg g}^{-1}$) i najveći za **C**, **D**, **G** i **H** ($21,00$; $32,95$; $41,94$ i $45,73 \text{ mg g}^{-1}$). U skladu sa tim, i činjenicom da se materijal **B** pokazuje određeni stepen rastvorljivosti u vodi, materijali **A**, **B**, **E** i **F** nisu uključeni u detaljniju diskusiju. Takođe, materijali **D'**, **F'** i **H'** nisu detaljnije razmatrani obzirom na lošija teksturalna svojstva i manji adsorpcioni kapacit ($9,97$; $4,21$ i $16,9 \text{ mg g}^{-1}$) u odnosu na materijale **D**, **F** i **H**.

Dodatno, dva seta eksperimenata su izvršena za procenu adsorpcionog kapaciteta prirodnog materijala tufe (Temska, Pirot, Srbija) baziranog na kalcitu i komercijalnom kalcitu veličine čestica $5 \mu\text{m}$. Iako je elementarna ICP analiza pokazala da tufa sadrži značajnu količinu gvožđa ($\approx 9 \%$) za koji se zna da poseduje visok afinitet ka arsenu, postignut je jako mali adsorpcioni kapacitet za oba materijala ($0,84$ i $0,12 \text{ mg g}^{-1}$). Literaturni podaci ukazuju da prisustvo oksida/oksihidroksida gvožđa utiče na povećanje adsorpcionog kapaciteta prirodnog kalcita [108], dok se mali kapacitet tufe može protumačiti kao posledica gvožđa prisutnog u molekulskom obliku ili njegove loše dostupnosti na površini adsorbenta. Nakon modifikacije tufe sa goetitom i hibridnim sistemom goetit/ $\alpha\text{-MnO}_2$ adsorpcioni kapacitet je povećan na $11,33$ i $18,92 \text{ mg g}^{-1}$, što je opet znatno manje od kapaciteta solvotermalno sintetisanog kalcita i kalcinisanе ljuske jajeta koji su na isti način modifikovani.

Primenom teorijskog modelovanja, na primeru materijala **C** predstavljen je adsorpcioni kapacitet u zavisnosti od količine goetita koju materijal sadrži i pH vrednosti rastvora. Simulacija je izvedena upotrebom DLM modela (izbor modela je predstavljen u poglavlju 4.4). Sa slike 19 se može uočiti da se maksimalno uklanjanje As(V)-jona teorijski postiže kada ispitivani materijal sadrži oko 6% goetita i sorpcija se izvodi u slabo kiseloj sredini. Ovako dobijeni rezultati su u saglasnosti sa eksperimentalnim rezultatima optimizacije i procene pH uticaja na adsorpciju arsenata na materijalu **C**.

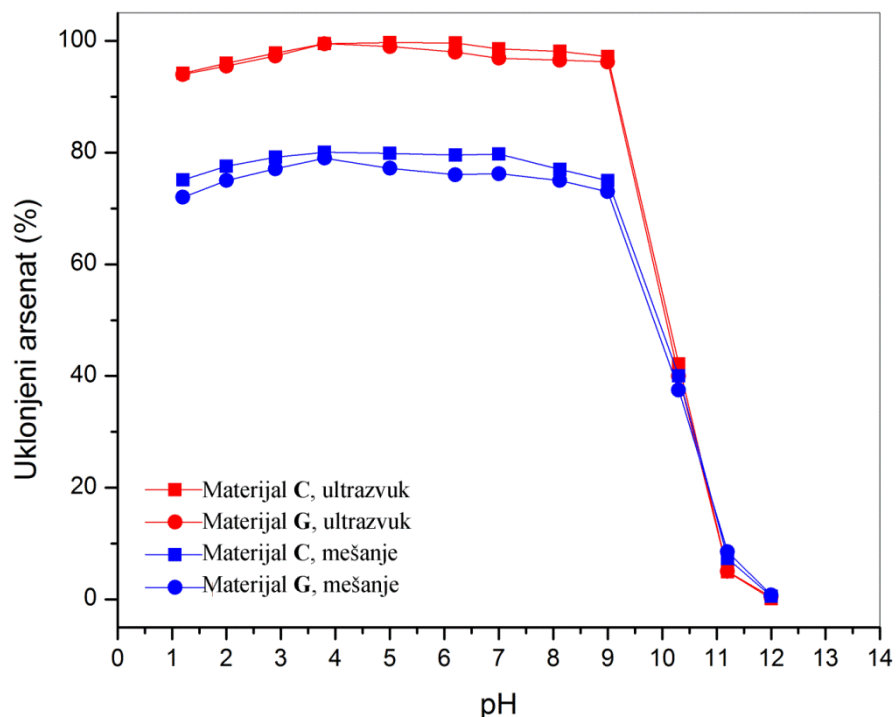


Slika 19 DLM model adsorpcije As(V)-jona u prisustvu adsorpcionog materijala C

4.4 Uticaj pH vrednosti rastvora na adsorpciju As(V)-jona

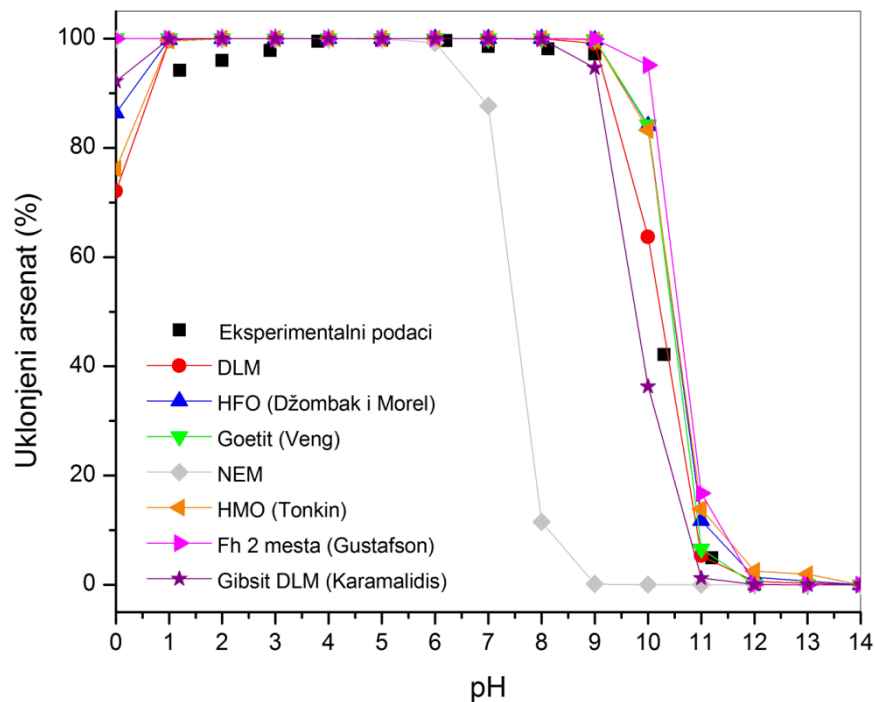
Imajući u vidu veliki uticaj kiselosti/baznosti vode na oblike zastupljenosti arsena i stepen njegovog uklanjanja, eksperimentalnim putem kao i teorijskim modelovanjem, u radu je izvršeno ispitivanje uticaja pH vrednosti rastvora na adsorpcionu efikasnost pri uklanjanju As(V)-jona (slike 20-23).

U cilju poređenja i procene najpogodnije tehnike koja se može primeniti za uklanjanje As(V)-jona u prisustvu materijala **C**, **D**, **G** i **H**, eksperimenti adsorpcije su izvođeni na dva načina: primenom magnetnog mešanja različite brzine i ultrazvučnim postupkom. Na osnovu ostvarenih rezultata može se konstatovati da je primenom klasične metode mešanja, u odnosu na ultrazvučni postupak, adsorpcioni kapacitet materijala **C**, **D**, **G** i **H** u ispitivanoj pH oblasti manji za više od 10 %. Na slici 20 su prikazani efekti oba postupka na primeru materijala **C** i **G**. Dobijeni rezultati su pripisani ultrazvučnom tretmanu (sonikaciji) kao veoma korisnom metodu koji se često koristi pri intenziviranju i unapređenju adsorpcionih procesa [132,227-229,294-297]. Dejstvo ultrazvučnih talasa se može opisati stvaranjem mikro mehurića i njihovim raspadanjem što dovodi do pojave udarnih talasa (*shock waves*) koji poseduju veliku efikasnost u procesu kvašenja materijala i potpomažu efikasniji prenos mase. Ovi efekti, povezani sa hidrodinamičkim fenomenom koji nastaje usled kavitacije, odgovorni su za bolju efikasnost adsorpcije pod ultrazvučnim tretmanom. U skladu sa navednim prednostima, dalje ispitivanje u radu je vršeno izvođenjem eksperimenata u ultrazvučnom kupatilu.

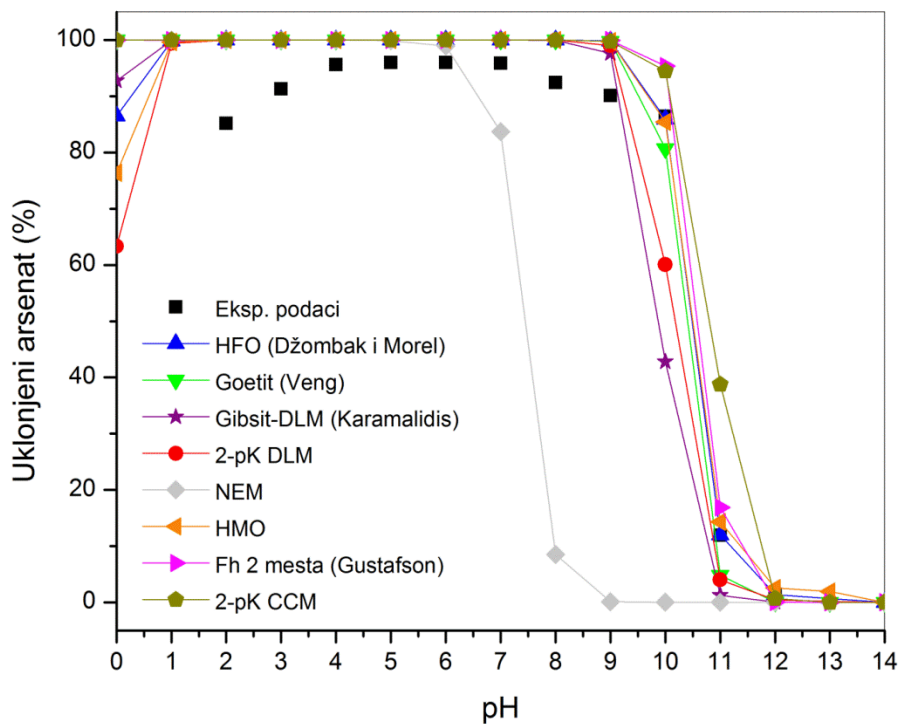


Slika 20 Uticaj promene pH vrednosti rastvora i primenjenog tretmana na stepen adsorpcije As(V)-jona ($t=25\text{ }^{\circ}\text{C}$, $m/V=100\text{ mg dm}^{-3}$, $C_{\text{As(V)}}=0,190\text{ mg dm}^{-3}$)

Teorijsko modelovanje uticaja pH vrednosti na stepen uklanjanja As(V)-jona u prisustvu materijala **C** i **D** vršeno je primenom više modela koji su deo MINTEQ programa. Modeli koji su pokazali najbolje poklapanje sa eksperimentalnim podacima korišćeni su za dalje opisivanje adsorpcionih rezultata. U tabeli 9 su predstavljeni parametri modela i vrednosti konstanti ravnoteže ($\log K$) za reakcije površinskog kompleksiranja koje su korišćene u postupku modelovanja. Usled nemogućnosti XRD kvantifikacije procentualnog udela metala, kao ulaznog parametra za modelovanje, pH uticaj je za ostale adsorpcione materijale određen samo eksperimentalno.



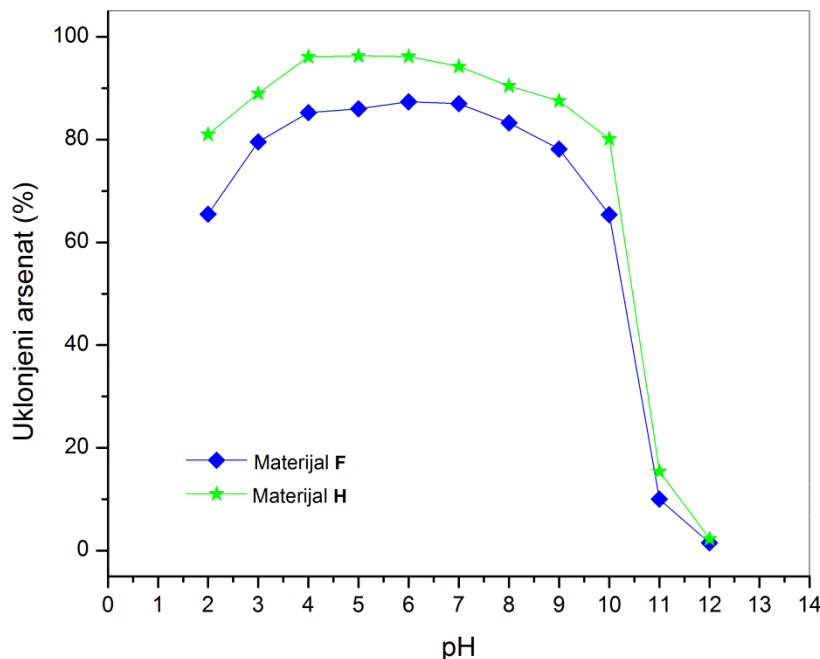
Slika 21 Modelovanje uticaja pH vrednosti rastvora na stepen adsorpcije As(V)-jona u prisustvu materijala C



Slika 22 Modelovanje uticaja pH vrednosti rastvora na stepen adsorpcije As(V)-jona u prisustvu materijala D

Sa slika 20-22 se uočava maksimalni kapacitet adsorpcije As(V)-jona na materijalima **C** i **G** u oblasti pH 3,8-8,1 a na sorbentima **D** i **H** u oblasti pH 4-7. Može se konstatovati da sa povećanjem baznosti rastvora dolazi do brzog opadanja adsorpcionog kapaciteta i dostizanja minimalne vrednosti pri pH>12. U skladu sa dobijenim rezultatima, i činjenicom da pri pH<2, arsenatna kiselina (H_3AsO_4) postoji u molekulskom obliku, dok je u oblasti maksimalne adsorpcije prisutna u obliku jona ($H_2AsO_4^-$ ili $HAsO_4^{2-}$), jer kao slaba kiselina pri pH koja je bliska pKa pokazuje najefikasniju adsorpciju, pH=4 za materijale **A**, **C**, **E** i **G** i pH=5 za materijale **D**, **F**, **H** su odabrane kao optimalne vrednosti za izvođenje eksperimenata adsorpcije [132].

Na pH vrednosti manjoj od pH_{PZC} (tabele 10 i 11), funkcionalne grupe na površini metalnih oksida su protonovane što pozitivno naelektrisanu površinu adsorbenta čini pogodnijom za vezivanje negativno naelektrisanih As(V)-jona. Jonizacioni oblik površine adsorbenta doprinosi poboljšanju elektrostatičkih interakcija sa negativnom naelektrisanim jonima arsenata ($H_2AsO_4^-$, $HAsO_4^{2-}$). Pri $pH_p < pH_{PZC}$ proces adsorpcije je elektrostatičke prirode i predstavlja proces izmene liganada, tj. formiranje unutrašnjih sfera površinskih kompleksa [134]. Kada je $pH_p > pH_{PZC}$, usled pH zavisnosti arseničnih oblika [132], povećanje jonizacije površinskih grupa adsorbenta i povećanje koncentracije $HAsO_4^{2-}$ jona dovodi do odbijanja negativno naelektrisanih adsorbat/adsorbent površinskih grupa u graničnom sloju na površini čvrste faze.

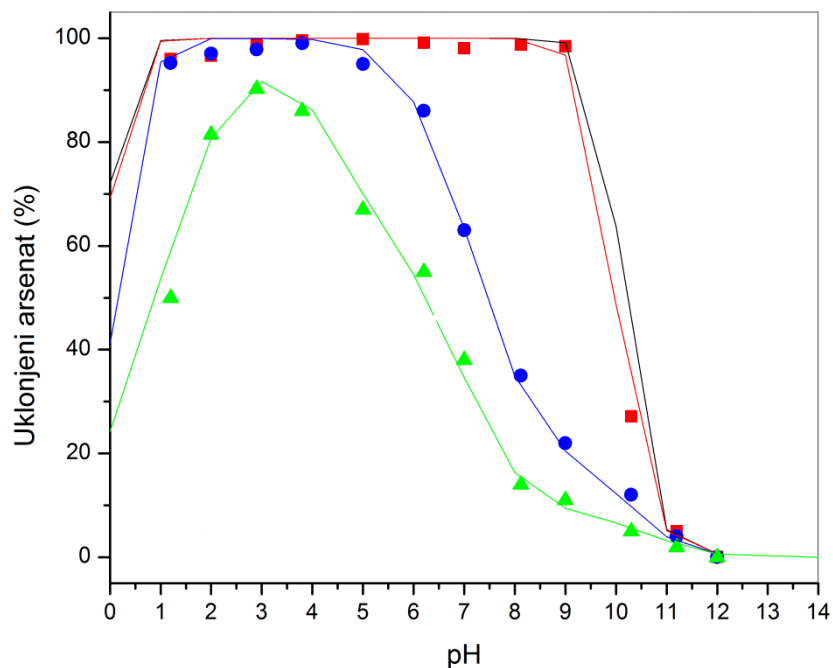


Slika 23 Eksperimentalni rezultati uticaja pH vrednosti rastvora na stepen adsorpcije As(V)-jona u prisustvu materijala **F** i **H**

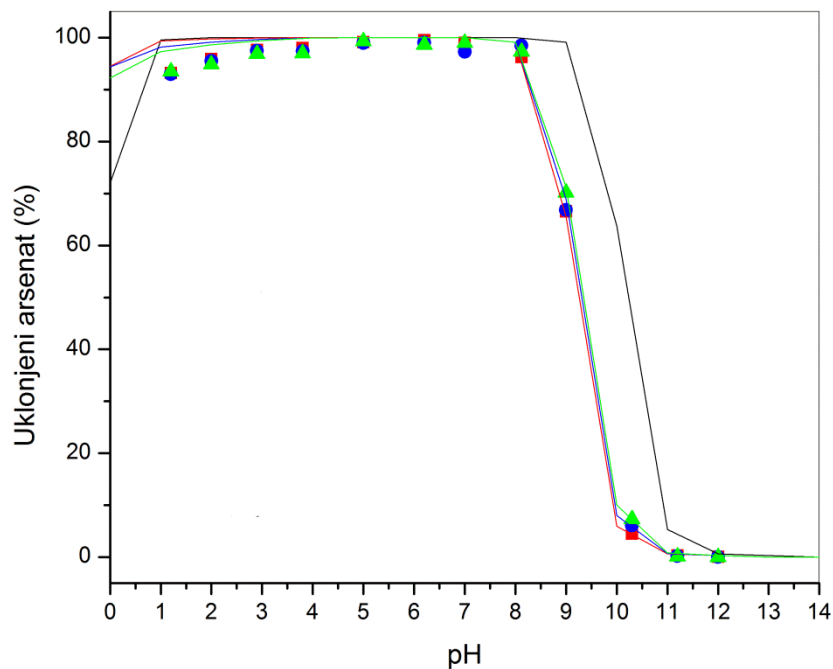
Na slika 21 i 22 se uočava visok stepen poklapanja rezultata modelovanja sa eksperimentalnim podacima u slučaju korišćenja modela difuzionog sloja (DLM) za materijale **C** i **D**. DLM model, predložen od Štuma i saradnika, razvijen od strane Džombaka i Morela, bazira se na pretpostavci da je površina predstavljena u dve ravni naelektrisanja sa dominacijom kompleksa unutrašnje sfere i bez formiranja površinskih kompleksa sa elektrolitima [298].

Kako efikasnost operativne primene adsorbenta u velikoj meri zavisi od sastava vode koja se tretira, u radu je ispitivan uticaj jona koji su prisutni u vodi i koji mogu imati štetan uticaj na efikasnost razmene/sorpcije pri uklanjanju arsena [299]. Tako, adsorpcioni eksperimenti u prisustvu materijala **C** su izvođeni korišćenjem vode sa različitim koncentracijama: fosfata (slika 24), sulfata (slika 25), silicijuma (slika 26), jonske jačine rastvora (slika 27), kalcijuma (slika 28) i magnezijuma (slika 29).

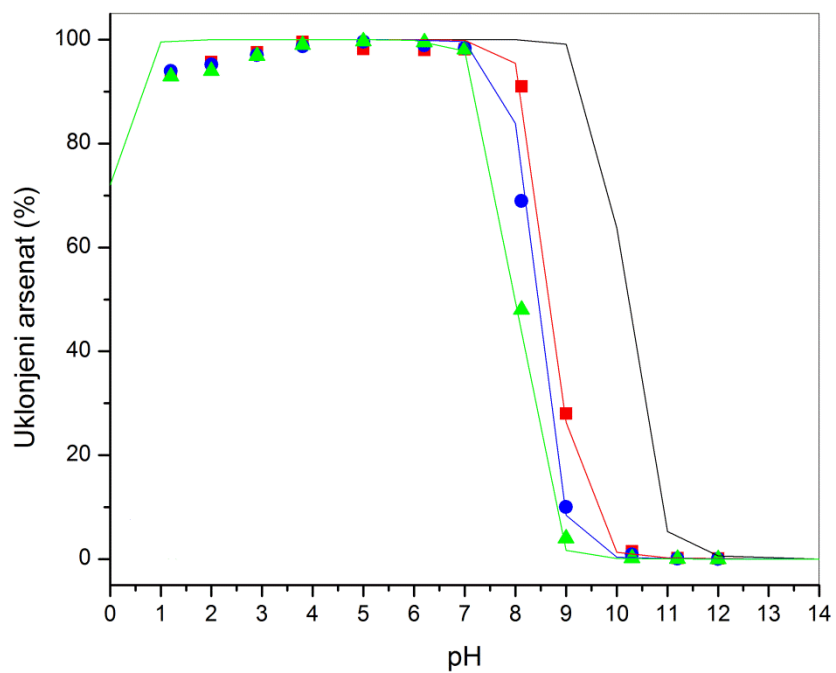
Analogna procedura je primenjena pri ispitivanju uticaja konkurentnih jona na adsorpciju arsenata koja se odnosi na materijal **D** i prikazana je na slikama 30-35.



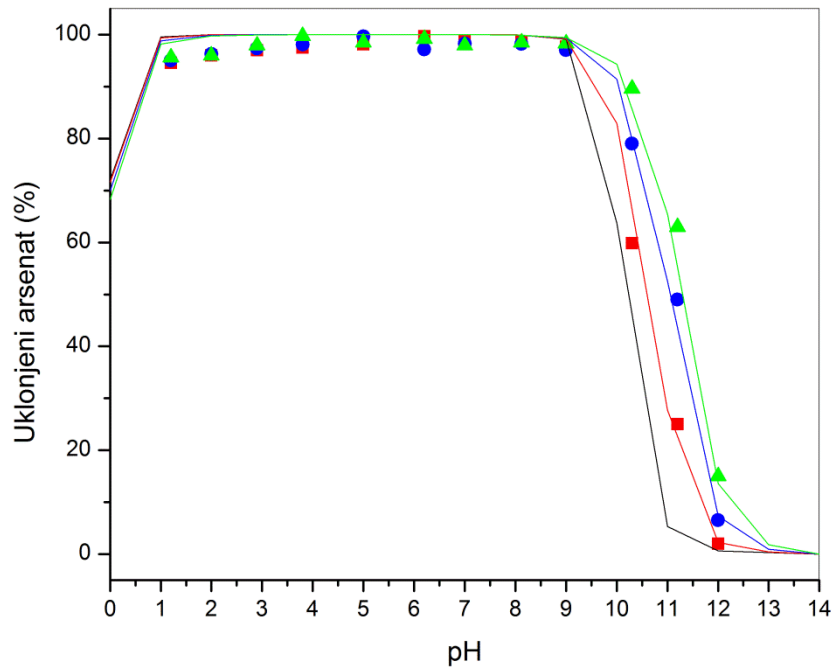
Slika 24 Uticaj fosfata na stepen adsorpcije As(V)-jona u prisustvu materijala **C** ($C(\text{PO}_4^{3-}) = 0 \text{ mg dm}^{-3}$ (crno), $0,5 \text{ mg dm}^{-3}$ (crveno), 5 mg dm^{-3} (plavo), 10 mg dm^{-3} (zeleno))



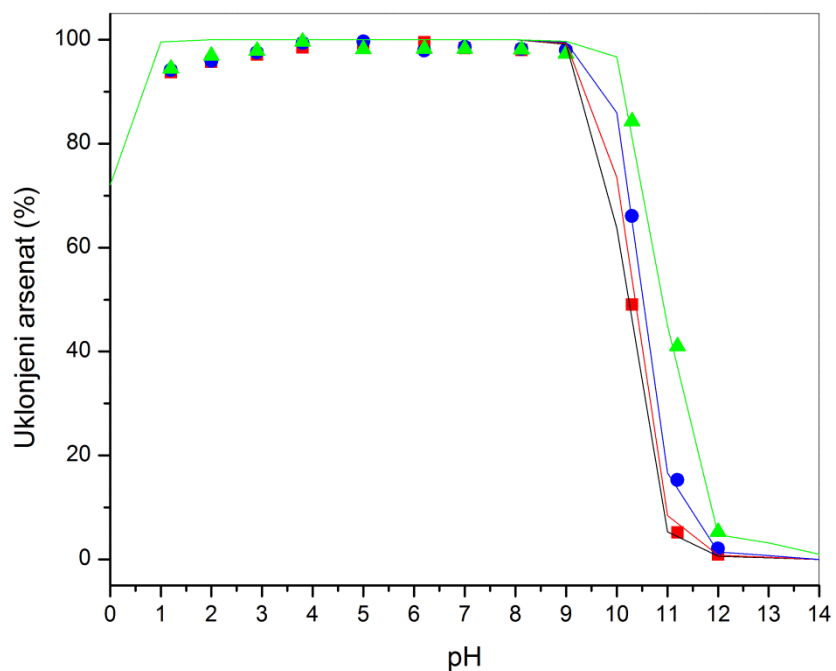
Slika 25 Uticaj sulfata na stepen adsorpcije As(V)-jona u prisustvu materijala **C** ($C(\text{SO}_4^{2-}) = 0 \text{ mg dm}^{-3}$ (crno), 10 mg dm^{-3} (crveno), 50 mg dm^{-3} (plavo), 100 mg dm^{-3} (zeleno))



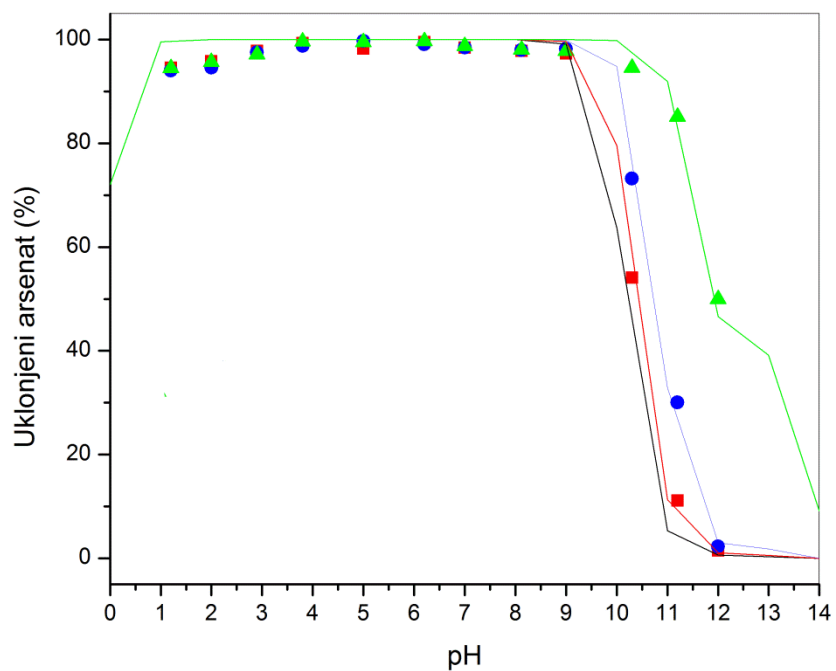
Slika 26 Uticaj silicijuma na stepen adsorpcije As(V)-jona u prisustvu materijala C ($C_{(Si^{4+})} = 0 \text{ mg dm}^{-3}$ (crno), 5 mg dm^{-3} (crveno), 10 mg dm^{-3} (plavo), 25 mg dm^{-3} (zeleno))



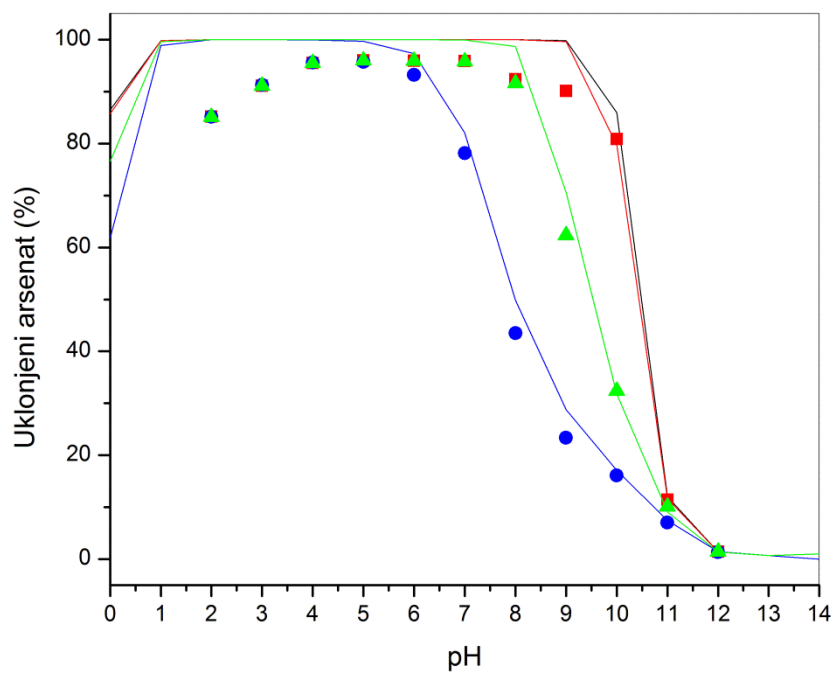
Slika 27 Uticaj jonske jačine rastvora na stepen adsorpcije As(V)-jona u prisustvu materijala C ($C_{(KNO_3)} = 0 \text{ mg dm}^{-3}$ (crno), $0,01 \text{ mg dm}^{-3}$ (crveno), $0,05 \text{ mg dm}^{-3}$ (plavo), $0,1 \text{ mg dm}^{-3}$ (zeleno))



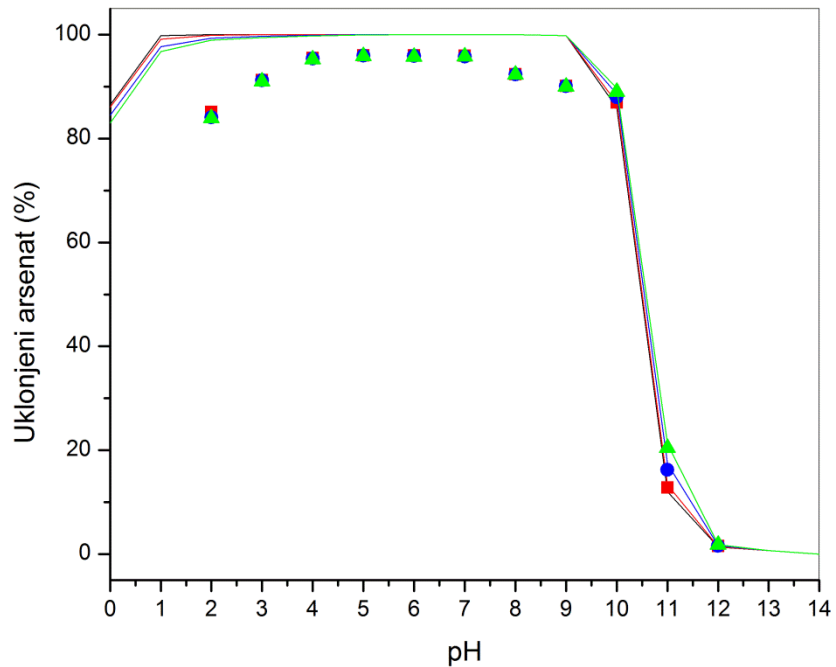
Slika 28 Uticaj kalcijuma na stepen adsorpcije As(V)-jona u prisustvu materijala C ($C_{Ca^{2+}} = 0 \text{ mg dm}^{-3}$ (crno), $0,2 \text{ mg dm}^{-3}$ (crveno), $0,5 \text{ mg dm}^{-3}$ (plavo), 1 mg dm^{-3} (zeleno))



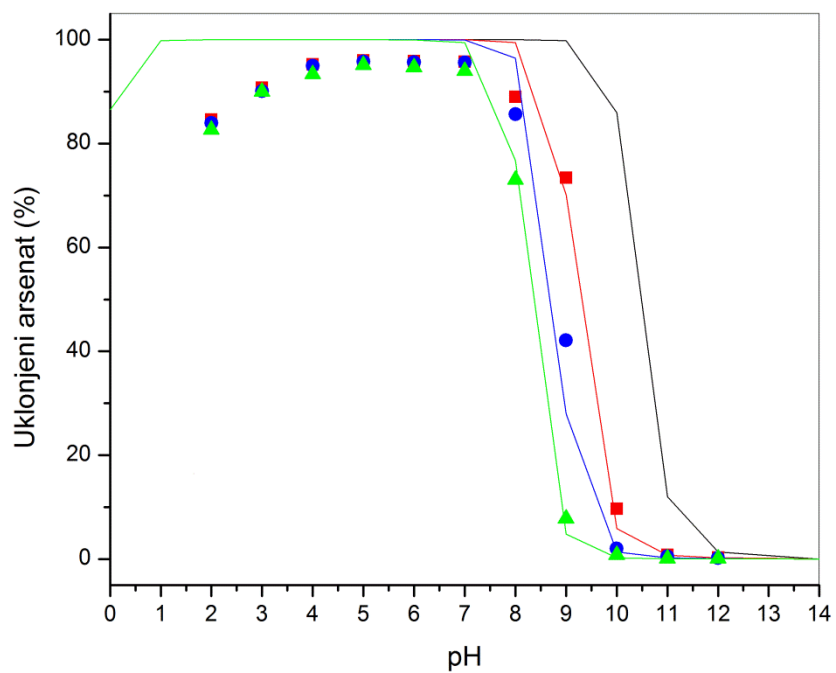
Slika 29 Uticaj magnezijuma na stepen adsorpcije As(V)-jona u prisustvu materijala C ($C_{Mg^{2+}} = 0 \text{ mg dm}^{-3}$ (crno), $0,2 \text{ mg dm}^{-3}$ (crveno), $0,5 \text{ mg dm}^{-3}$ (plavo), 1 mg dm^{-3} (zeleno))



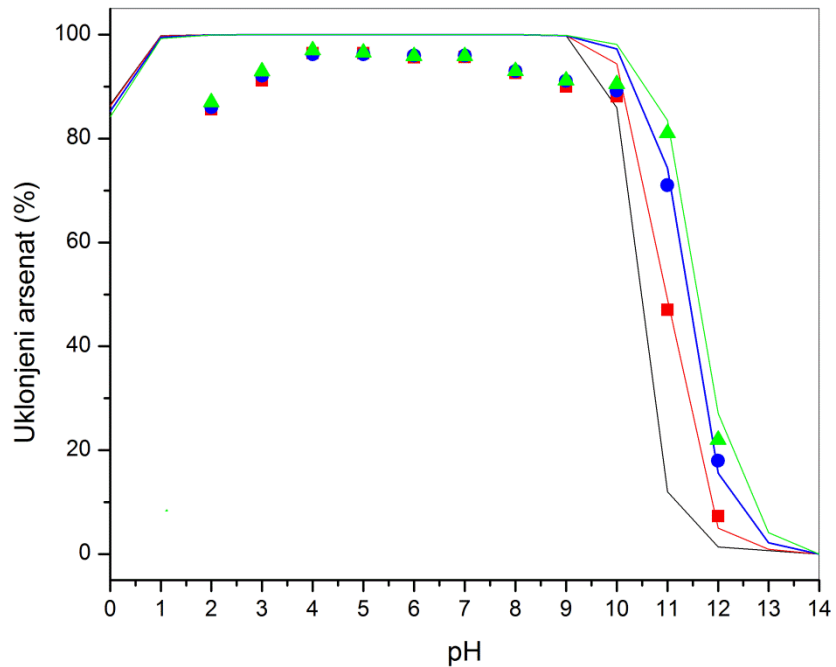
Slika 30 Uticaj fosfata na stepen adsorpcije As(V)-jona u prisustvu materijala **D** ($C(\text{PO}_4^{3-}) = 0 \text{ mg dm}^{-3}$ (crno), $0,5 \text{ mg dm}^{-3}$ (crveno), 5 mg dm^{-3} (plavo), 10 mg dm^{-3} (zeleno))



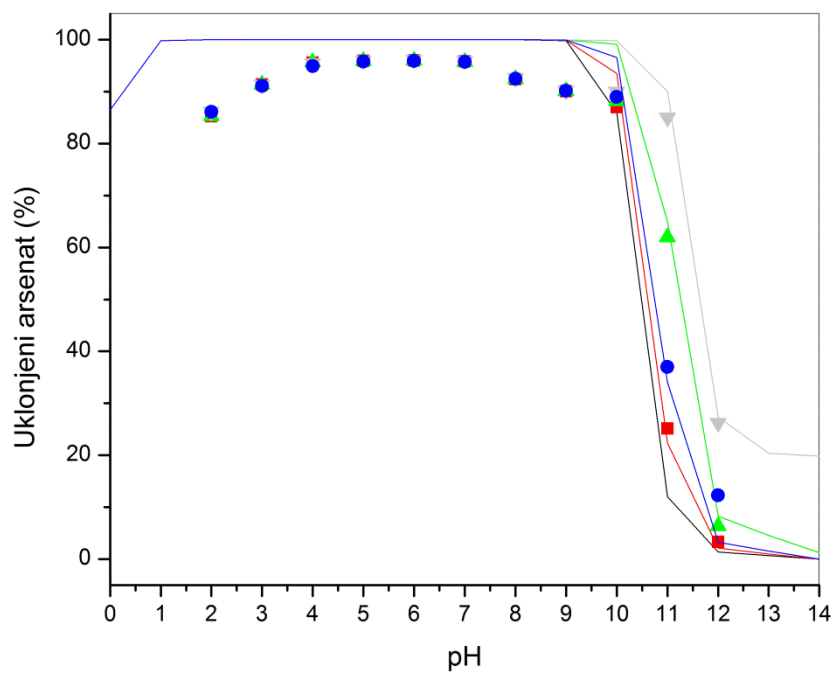
Slika 31 Uticaj sulfata na stepen adsorpcije As(V)-jona u prisustvu materijala **D** ($C(\text{SO}_4^{2-}) = 0 \text{ mg dm}^{-3}$ (crno), 10 mg dm^{-3} (crveno), 50 mg dm^{-3} (plavo), 100 mg dm^{-3} (zeleno))



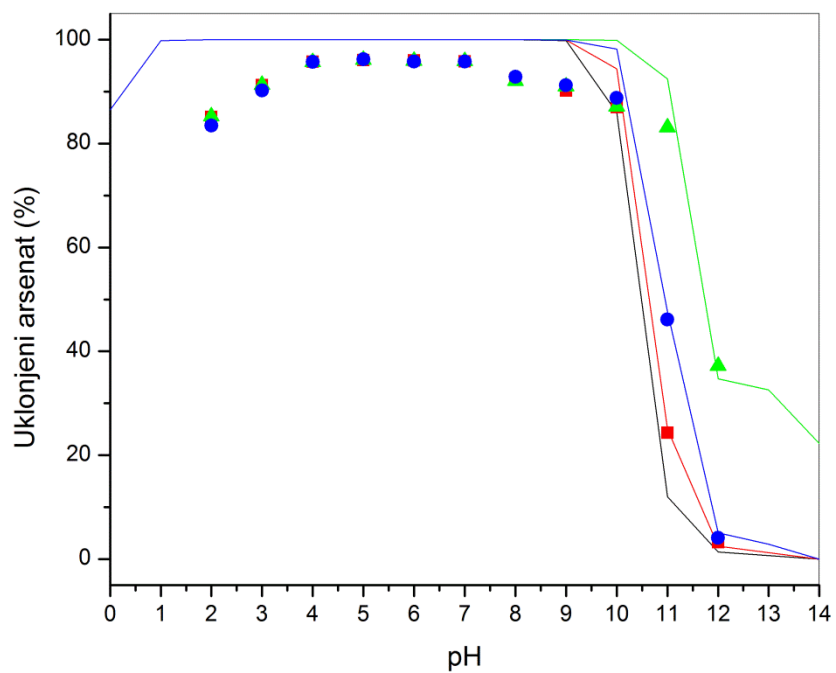
Slika 32 Uticaj silicijuma na stepen adsorpcije As(V)-jona u prisustvu materijala **D** ($C_{(Si^{4+})} = 0 \text{ mg dm}^{-3}$ (crno), 5 mg dm^{-3} (crveno), 10 mg dm^{-3} (plavo), 25 mg dm^{-3} (zeleno))



Slika 33 Uticaj jonske jačine rastvora na stepen adsorpcije As(V)-jona u prisustvu materijala **D** ($C_{(KNO_3)} = 0 \text{ mg dm}^{-3}$ (crno), $0,01 \text{ mg dm}^{-3}$ (crveno), $0,05 \text{ mg dm}^{-3}$ (plavo), $0,1 \text{ mg dm}^{-3}$ (zeleno))



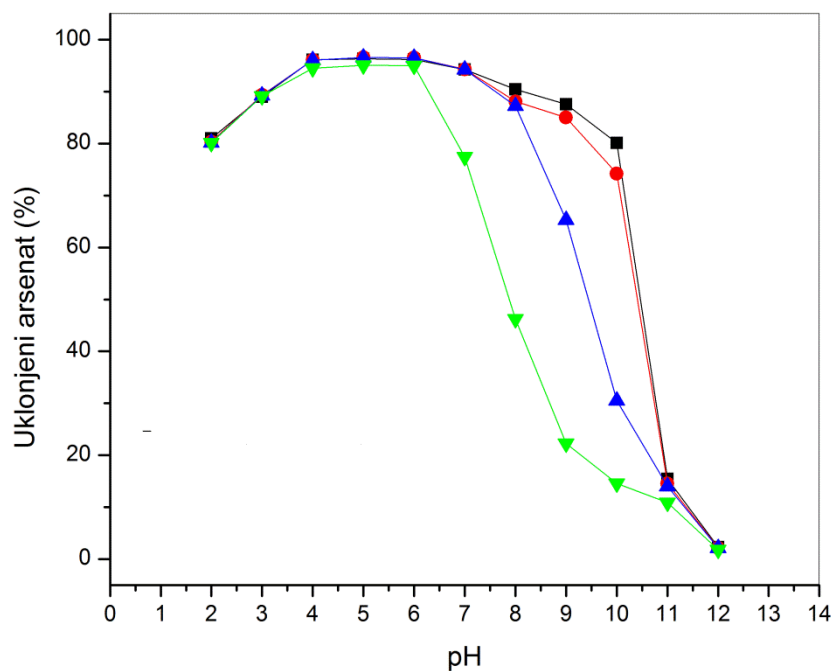
Slika 34 Uticaj kalcijuma na stepen adsorpcije As(V)-jona u prisustvu materijala **D** ($C_{Ca^{2+}} = 0 \text{ mg dm}^{-3}$ (crno), $0,2 \text{ mg dm}^{-3}$ (crveno), $0,5 \text{ mg dm}^{-3}$ (plavo), 1 mg dm^{-3} (zeleno))



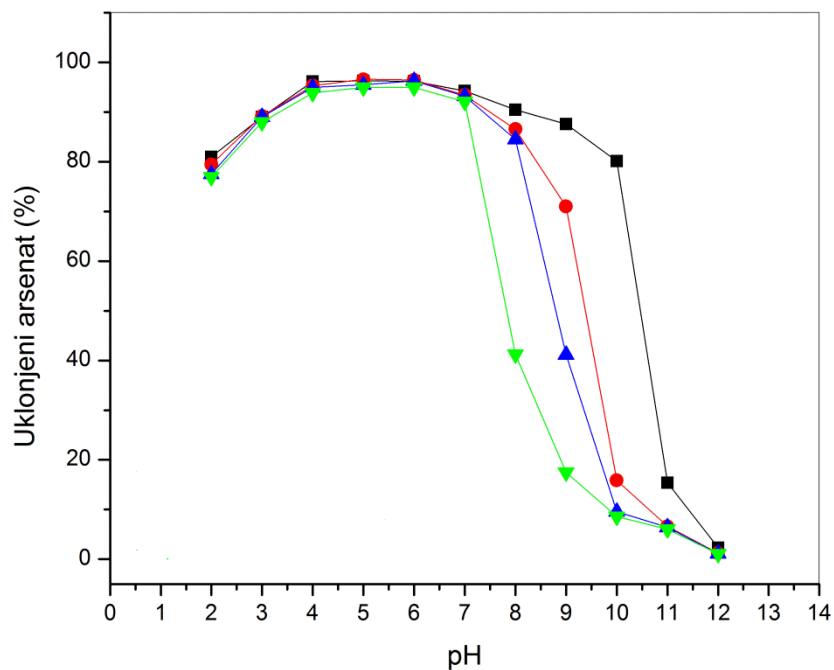
Slika 35 Uticaj magnezijuma na stepen adsorpcije As(V)-jona u prisustvu materijala **D** ($C_{Mg^{2+}} = 0 \text{ mg dm}^{-3}$ (crno), $0,2 \text{ mg dm}^{-3}$ (crveno), $0,5 \text{ mg dm}^{-3}$ (plavo), 1 mg dm^{-3} (zeleno))

Na osnovu eksperimentalnih i rezultata modelovanja u prisustvu materijala **C** i **D** zaključuje se da je prisustvo fosfata i jona silicijuma u vodenom rastvoru arsena u koncentracijama većim od 10 mg dm^{-3} (slike 24, 26, 30 i 32), prouzrokovalo najveće opadanje stepena adsorpcije As(V)-jona. Uticaj fosfata se može pripisati jakom afinitetu koji poseduje ka goetitu i sličnosti hemijskih svojstava sa As(V)-jonima, usled čega pokazuje najveću konkuretnost za ista površinska mesta, što može dovesti do suzbijanja adsorpcije [137] ili izmene adsorbovanog arsenata sa površine adsorbenta fosfatnim jonima [300]. U pH opsegu 4-6 fosfati i silicijum nisu pokazali značajan uticaj na adsorpciju, na osnovu čega se može zaključiti da su materijali **C** i **D** dobra alternativa za praktičnu primenu u uslovima prisustva konkurentnih jona u opsegu vrednosti koje se mogu sresti u prirodnim vodama. Prisustvo sulfata je u maloj meri imalo negativan uticaj na adsorpciju As(V)-jona (slike 25 i 31). Do poboljšanja adsorpcionih svojstava materijala **C** i **D** došlo je porastom koncentracije kalcijuma i magnezijuma pri pH vrednosti većoj od 10 (slike 28, 29, 34 i 35). Takođe, eksperimentalni i rezultati modelovanja su pokazali malo poboljšanje adsorpcije As(V)-jona u slučaju povećanja jonske jačine rastvora (slike 27 i 33). U svom radu Goldberg i Džonston (*Goldberg i Johnston*) [301] povećanje adsorpcije As(V)-jona sa porastom jonske jačine rastvora tumače većom aktivnošću konkurentnih jona u rastvoru koji mogu da neutrališu naelektrisanje površine stvoreno adsorpcijom specifičnih jona, i takođe ukazuju na mehanizam adsorpcije i tip međumolekulskih interakcija u adsorpcionom sloju. Rezultati predstavljeni u ovoj doktorkoj disertaciji, eksperimentalni i rezultati izračunavanja, pokazuju saglasnosti sa literaturnim podacima koji se odnose na goetit [132], a obzirom da je koncentracija ispitivanih jona viša od koncentracije arsenata, ukazuju na mogućnost primene ispitivanih materijala u uklanjanju arsena iz realnih vodenih sistema.

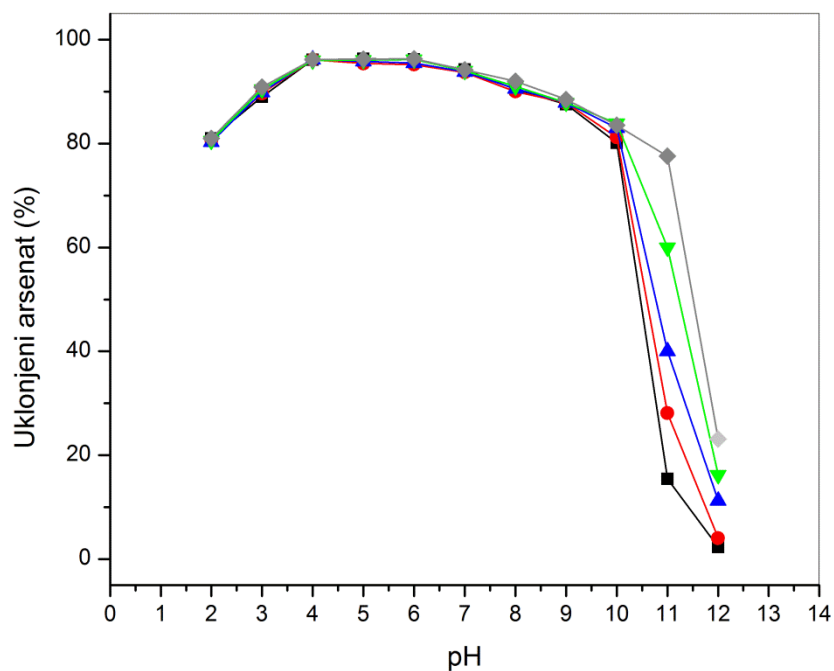
Kao što je navedeno u poglavlju 4.2.2, u materijalima **E**, **F**, **G** i **H**, goetit i $\alpha\text{-MnO}_2$ su prisutni uglavnom u amorfnom obliku, tako da primenom semi-kvantitativne XRD analize nije bilo moguće odrediti udeo metalnih oksida a samim tim ni izvršiti modelovanje procesa adsorpcije u prisustvu navedenih adsorbenata. Ipak, obzirom na veliki kapacitet adsorpcije As(V)-jona na materijalu **H**, na slikama 36-39 su prikazani eksperimentalni rezultati adsorpcije arsenata u prisustvu fosfata, silicijuma, kalcijuma i magnezijuma, za koje se može konstatovati slaganje sa rezultatima dobijenim za materijale **C** i **D**.



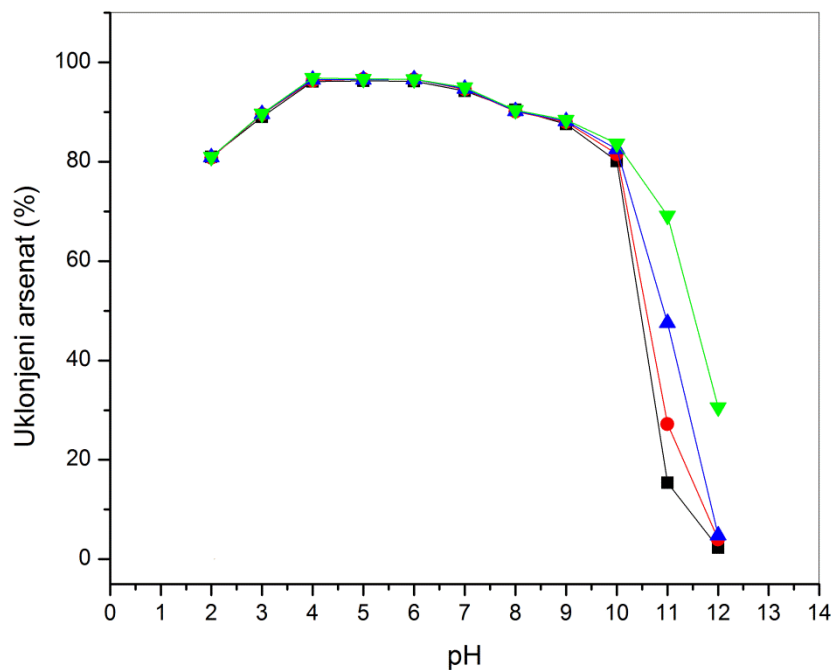
Slika 36 Eksperimentalni podaci uticaja fosfata na stepen adsorpcije As(V)-jona u prisustvu materijala **H** ($C(\text{PO}_4^{3-}) = 0 \text{ mg dm}^{-3}$ (crno), $0,5 \text{ mg dm}^{-3}$ (crveno), 5 mg dm^{-3} (plavo), 10 mg dm^{-3} (zeleno))



Slika 37 Eksperimentalni podaci uticaja silicijuma na stepen adsorpcije As(V)-jona u prisustvu materijala **H** ($C(\text{Si}^{4+}) = 0 \text{ mg dm}^{-3}$ (crno), 5 mg dm^{-3} (crveno), 10 mg dm^{-3} (plavo), 25 mg dm^{-3} (zeleno))

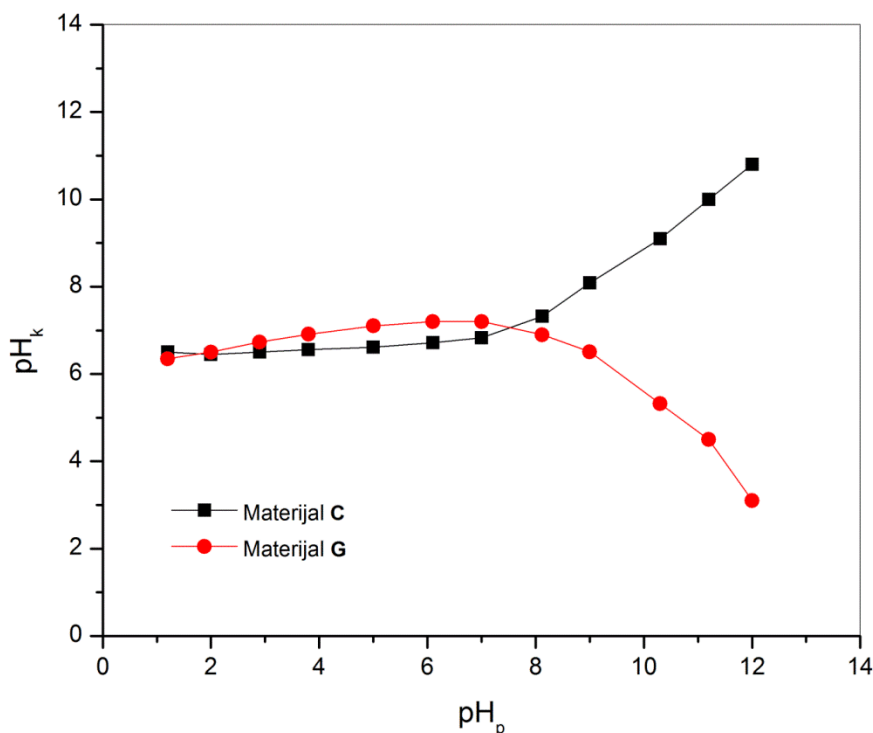


Slika 38 Eksperimentalni podaci uticaja kalcijuma na stepen adsorpcije As(V)-jona u prisustvu materijala **H** ($C_{Ca^{2+}} = 0 \text{ mg dm}^{-3}$ (crno), $0,2 \text{ mg dm}^{-3}$ (crveno), $0,5 \text{ mg dm}^{-3}$ (plavo), 1 mg dm^{-3} (zeleno))



Slika 39 Eksperimentalni podaci uticaja magnezijuma na stepen adsorpcije As(V)-jona u prisustvu materijala **H** ($C_{Mg^{2+}} = 0 \text{ mg dm}^{-3}$ (crno), $0,2 \text{ mg dm}^{-3}$ (crveno), $0,5 \text{ mg dm}^{-3}$ (plavo), 1 mg dm^{-3} (zeleno))

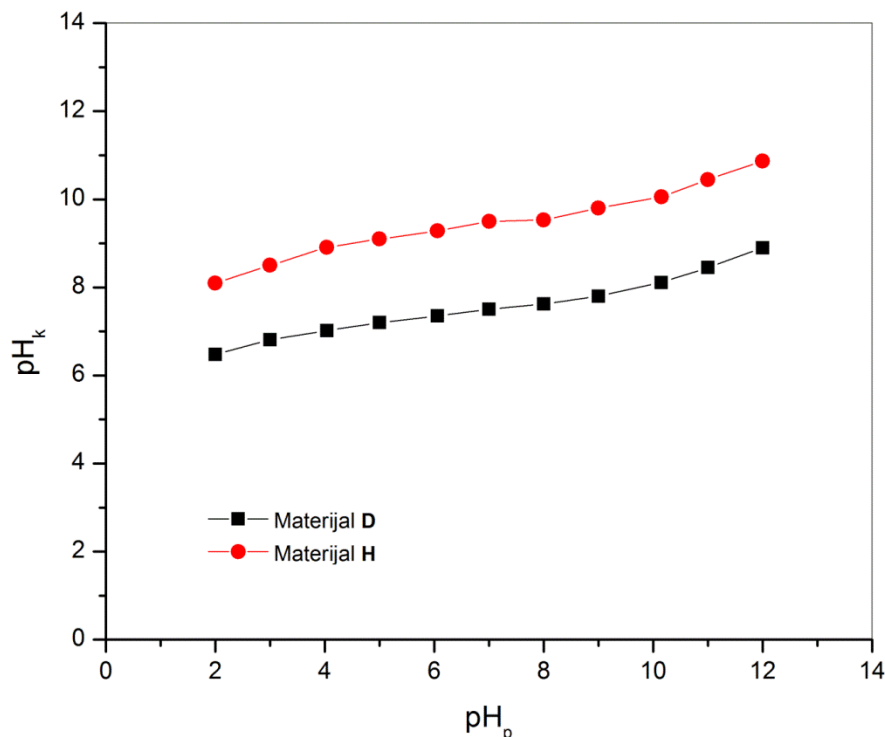
Ukupna promena pH vrednosti sistema tokom procesa adsorpcije je makroskopski pokazatelj veličine procesa protonovanja/deprotonavanja površinskih funkcionalnih grupa i ravnotežnih stanja jonskih vrsta arsena, tj. pH zavisne specijacije arsena u datom ispitivanom sistemu. Zavisnost početne i krajnje vrednosti pH rastvora, pH_p i pH_k , tokom eksperimenata adsorpcije ispitana je u prisustvu materijala **C**, **D**, **G** i **H** i prikazana na slikama 40 i 41.



Slika 40 Zavisnost pH_k od pH_p pri uklanjanju As(V)-jona u prisustvu materijala **C** i **G**

Zavisnosti krajnje od početne pH vrednosti (pH_k/pH_p) kod materijala **C** i **G** (slika 40) ukazuju na kompleksnost adsorpcionih procesa. Može se uočiti da se u zavisnosti od pH_p menja doprinos specifičnih adsorpcionih mehanizama što dovodi do promene pH_k kao makrosposke mere stanja ravnoteže nakon adsorpcije za ispitivani sistem. Promene odnosa pH_k/pH_p su male, skoro konstantne vrednosti do pH 8 što ukazuje da oba adsorpciona materijala pokazuju slično ponašanje u pogledu efikasnosti uklanjanja arsena, tj. ne uočava se značajan uticaj osnovnog materijala korišćenog za modifikaciju sa goetitom, i doprinosa adsorpcionih procesa koji utiču na promenu pH sistema (slike 40 i 41). Pri $pH_p < pH_{PZC}$, generalno razmatrajući pH_{PZC} su visoke vrednosti za oba adsorbenta (tabele 10 i 11), uočava se visok stepen adsorpcije As(V)-jona pomoću materijala **C** i **G**. Procesi adsorbovanja arsena su uglavnom elektrostatičke prirode, za

dati pH opseg, i predstavljaju fenomene koji se odnose na izmenu liganada, odnosno, formiranje unutrašnjih sfera površinskih kompleksa dvoslojnog difuzionog sloja. Obzirom da Gaj Čepmanov (*Gouy-Chapman*) model nije pokazao dobra svojstva za jako naelektrisani dupli sloj, Štern (*Otto Stern*) je predložio kombinovanje ovog modela sa modelom po Helmholtzu (*Helmholtz*). U Šternovom modelu, neki joni prijanjaju na elektrodu u skladu sa Helmholtzovim predlogom, stvarajući unutrašnji Šternov sloj, dok neki formiraju Gaj Čepmanov difuzni sloj [282]. Kada je $\text{pH}_p > \text{pH}_{\text{PZC}}$, povećanje stepena jonizacije površinskih grupa adsorbenta i koncentracije negativno naelektrisanih bivalentnih jona arsenata, tj. povećanje stepena disocijacije arsenatne kiseline sa povećanjem pH rastvora [132], dovodi do odbijanja istoimeno naelektrisanih jona na granici faza čvrsto-tečno, a time i značajne promene mehanizma adsorpcije što se manifestuje promenom pH_k vrednosti.



Slika 41 Zavisnost pH_k od pH_p pri uklanjanju As(V)-jona u prisustvu materijala **D** i **H**

Zavisnost pH_k/pH_p prikazana na slici 41, ukazuje na sličnost ponašanja adsorbentata **D** i **H** u celokupnom opsegu ispitivanih pH vrednosti. Blagi trend povećanja pH_k sa povećanjem pH_p , za adsorbente **D** i **H**, ukazuje na promenu adsorpcionog mehanizma ili nekih od mehanizama koji učestvuju u ukupnom procesu a čiji doprinos je određen promenom pH_p sistema. Za oba

materijala na nižoj pH vrednosti, do pH 7 za materijal **D** i pH 10 za materijal **H** ($pH_k=pH_p$), deprotonovanje funkcionalnih grupa prisutnih na površini adsorbenta su reakcije od najvećeg doprinosa ukupnom procesima u ispitivanom sistemu [292]. Ovakav zaključak je u skladu sa platoom u navedenom opsegu pH vrednosti i koji se poklapa sa maksimalnim stepenom uklanjanja As(V)-jona (slika 22).

Generalno, može se konstatovati da različitost ponašanja materijala **C** i **G** (slika 40) na $pH > 8$, i sličnost ponašanja materijala **D** i **H** u celom opsegu ispitivanih pH vrednosti, ukazuje na mali uticaj osnovnog materijala **A** i **B** na procese protonovanja/deprotonovanja površinskih grupa adsorbenta, pri čemu je taj uticaj značajnije izražen u slučaju materijala **C** i **G** na $pH > 8$ (slika 40). Takvo ponašanje materijala **C** i **G** nije od interesa za prikazana ispitivanja jer u jako baznoj sredini dolazi do značajnog smanjenja efikasnosti uklanjanja arsena.

4.5 Adsorpcione izoterme

Interakcija između rastvora i adsorbenta u stanju ravnoteže ispitivanog sistema se može opisati primenom adsorpcionih izotermi koje direktno ilustruju uslove na kojima se ostvaruju najveći adsorpcioni kapaciteti.

U opisivanju procesa adsorpcije za materijale **C** i **G**, metodama linearne i nelinearne regresije, analizirani su sledeći modeli: Lengmir [236], Frojndlih [238], Dubinin-Raduškevič [239], Tempkin [240], Flori-Hagins [241], Hil [242], Redlih-Peterson [244], Sips [245], Tot [246], Kobl-Korigan (K-C) [247], Kan [248], Radke-Prausnic [249], Brunauer–Emet–Teler (BET) [251], Jovanović [243] i Jovanović-Frojndlih (J-F) [250]. Kvalitet regresije eksperimentalnih podataka i parametara različitih modela, za materijale **C** i **G**, ocenjen je na osnovu vrednosti funkcija R^2 , χ^2 , MPSD, HYBRID, ARE, ARS, ERRSQ/SSE i s_{RE} , čiji su izrazi predstavljeni u tabeli 8 [235]. Parametri adsorpcionih izotermi koji su pokazali najbolje slaganje sa eksperimentalnim podacima, predstavljeni su u tabelama 14 i 15. Devijacije grešaka izabranih adsorpcionih izotermi, dobijene primenom navednih matematičkih funkcija, date su u tabeli 16.

Tabela 14 Parametri adsorpcijskih izoterma za materijal C

| Adsorpcijska izoterma | Linearni metod | | | Nelinearni metod | | |
|---|---|--------|--------|---|--------|--------|
| | 25 °C | 35 °C | 45 °C | 25 °C | 35 °C | 45 °C |
| Lengmir- tip 1 | $\frac{C_e}{q_e} = \frac{1}{bQ_0} + \frac{C_e}{Q_0}$ | | | $q_e = \frac{Q_0 b C_e}{1 + b C_e}$ | | |
| Q_0 (mg g ⁻¹) | 20,96 | 19,79 | 19,16 | 20,92 | 19,99 | 19,12 |
| b (L mg ⁻¹) | 79,7 | 4,77 | 2,85 | 108 | 4,61 | 2,78 |
| R^2 | 0,9997 | 0,9996 | 0,9982 | 0,9954 | 0,9981 | 0,9977 |
| Hil | $\log\left(\frac{q_e}{q_{sh} - q_e}\right) = n_H \log(C_e) - \log(K_D)$ | | | $q_e = \frac{q_{SH} C_e^{n_H}}{K_D + C_e^{n_H}}$ | | |
| q_{sh} (mg dm ⁻³) | 21,23 | 19,63 | 20,59 | 20,71 | 19,55 | 20,59 |
| n_H | 0,820 | 1,03 | 0,890 | 1,00 | 1,00 | 0,870 |
| K_D | 0,0301 | 0,190 | 0,482 | 0,00501 | 0,193 | 0,480 |
| R^2 | 0,9603 | 0,9978 | 0,9999 | 0,9971 | 0,9982 | 0,9993 |
| Redlich-Peterson | $\ln\left(K_R \frac{C_e}{q_e} - 1\right) = g \ln(C_e) + \ln(a_R)$ | | | $q_e = \frac{K_R C_e}{1 + a_R C_e^g}$ | | |
| a_R (mg ⁻¹) | 98,03 | 3,890 | 4,761 | 99,98 | 4,560 | 3,830 |
| g | 1,00 | 0,901 | 0,970 | 1,00 | 1,00 | 0,912 |
| K_R (dm ³ g ⁻¹) | 2048 | 94,41 | 67,60 | 2053 | 92,05 | 66,40 |
| R^2 | 0,9999 | 0,9999 | 0,9988 | 0,9914 | 0,9959 | 0,9945 |
| Sips | $\beta_S \ln(C_e) = -\ln\left(\frac{K_S}{q_e}\right) + \ln(a_S)$ | | | $q_e = \frac{K_S C_e^{\beta_S}}{1 + a_S C_e^{\beta_S}}$ | | |
| a_S (dm ³ mg ⁻¹) | 160,2 | 6,391 | 3,232 | 209,9 | 5,350 | 2,091 |
| β_S | 0,260 | 0,502 | 0,520 | 1,00 | 1,00 | 0,871 |
| K_S (dm ³ g ⁻¹) | 3911 | 104,0 | 43,00 | 4346 | 104,64 | 42,96 |
| R^2 | 0,7305 | 0,9168 | 0,9518 | 0,9971 | 0,9982 | 0,9993 |
| Kan | - ^a | | | $q_e = \frac{q_s b_K C_e}{(1 + b_K C_e)^{a_K}}$ | | |
| q_s (mg g ⁻¹) | - | | | 22,81 | 22,74 | 13,78 |
| a_K | - | | | 1,00 | 1,00 | 0,881 |
| b_K | - | | | 91,9 | 3,80 | 4,51 |
| R^2 | - | | | 0,9964 | 0,9984 | 0,9997 |
| Jovanović-Frojndlih | $\ln\left(-\ln\left(1 - \frac{q_e}{q_m}\right)\right) = n \ln K_{JF} + n \ln C_e$ | | | $q_e = q_m (1 - \exp(-(K_{JF} C_e)^n))$ | | |
| q_m (mg g ⁻¹) | 21,00 | 18,10 | 17,72 | 20,44 | 17,98 | 17,64 |
| n | 0,512 | 0,821 | 0,764 | 0,793 | 0,800 | 0,721 |
| K_{JF} (dm ³ g ⁻¹) | 29,7 | 3,21 | 1,82 | 65,28 | 3,39 | 1,88 |
| R^2 | 0,9153 | 0,9981 | 0,9966 | 0,9969 | 0,9965 | 0,9970 |

^a Za Kanov model adsorpcijske izoterme ne može se izvesti jednačina u linearnom obliku

Tabela 15 Parametri adsorpcijskih izoterma za materijal **G**

| Adsorpcijska izoterma | Linearni metod | | | Nelinearni metod | | |
|--|----------------|--|--------|------------------|---|--------|
| | 25 °C | 35 °C | 45 °C | 25 °C | 35 °C | 45 °C |
| Lengmir- tip 1 | | $\frac{C_e}{q_e} = \frac{1}{bQ_0} + \frac{C_e}{Q_0}$ | | | $q_e = \frac{Q_0 b C_e}{1 + b C_e}$ | |
| Q_0 (mg g ⁻¹) | 42,29 | 40,78 | 37,52 | 41,81 | 41,74 | 41,52 |
| b (L mg ⁻¹) | 54,5 | 6,18 | 2,29 | 66,7 | 4,73 | 1,50 |
| R^2 | 0,9999 | 0,9943 | 0,9618 | 0,9942 | 0,9940 | 0,9884 |
| Jovanović | | $\ln\left(-\ln\left(1 - \frac{q_e}{q_m}\right)\right) = \ln K_J + \ln C_e$ | | | $q_e = q_m(1 - \exp(-K_J C_e))$ | |
| q_m (mg g ⁻¹) | 41,95 | 41,71 | 41,53 | 40,34 | 36,86 | 33,05 |
| K_J (dm ³ g ⁻¹) | 5,65 | 1,64 | 1,15 | 49,8 | 3,82 | 1,52 |
| R^2 | 0,9521 | 0,9947 | 0,9795 | 0,9792 | 0,9815 | 0,9928 |
| Kan | | - ^a | | | $q_e = \frac{q_s b_K C_e}{(1 + b_K C_e)^{a_K}}$ | |
| q_s (mg g ⁻¹) | | - | | 37,66 | 37,53 | 37,46 |
| a_K | | - | | 0,982 | 0,960 | 0,951 |
| b_K | | - | | 80,8 | 5,57 | 1,71 |
| R^2 | | - | | 0,9950 | 0,9941 | 0,9847 |

^a Za Kanov model adsorpcione izoterme ne može se izvesti jednačina u linearnom obliku

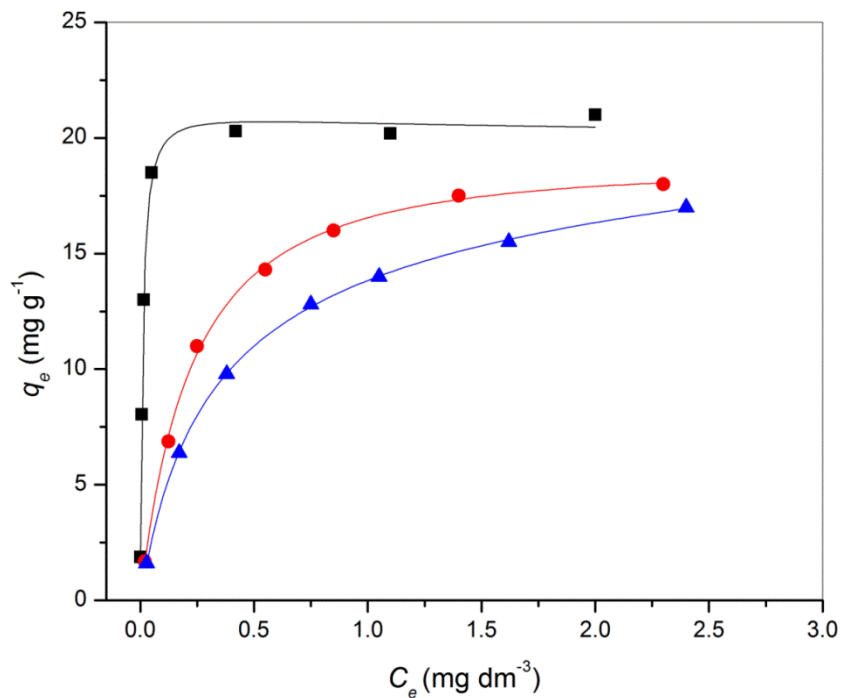
Tabela 16 Devijacije grešaka adsorpcionih izotermi

| Greške | R^2 | χ^2 | MPSD | HYBRID | ARE | ARS | ERRSQ | s_{RE} |
|--|---------------|----------|--------------|--------------|-------|---------|---------------|----------|
| <i>Linearni metod za materijal C</i> | | | | | | | | |
| Lengmir | 0,9997 | 0,5793 | 12,19 | 11,58 | 8,083 | 0,1113 | 7,154 | 8,106 |
| Hil | 0,9603 | 0,6021 | 17,94 | 12,04 | 8,818 | 0,1638 | 6,266 | 9,272 |
| R-P | 0,9999 | 0,05340 | 2,694 | 1,335 | 1,689 | 0,02201 | 1,001 | 1,787 |
| Sips | 0,7305 | 293,9 | 587,2 | 7347 | 217,1 | 4,794 | 912,6 | 244,7 |
| J-F | 0,9153 | 2,412 | 38,91 | 60,30 | 18,19 | 0,3177 | 24,62 | 18,95 |
| <i>Nelinearni metod za materijal C</i> | | | | | | | | |
| Lengmir | 0,9954 | 0,08950 | 5,132 | 1,791 | 3,281 | 0,04681 | 1,240 | 3,607 |
| Hil | 0,9971 | 0,09241 | 8,512 | 1,848 | 3,911 | 0,07773 | 0,6379 | 4,193 |
| R-P | 0,9954 | 0,08971 | 5,754 | 2,243 | 3,286 | 0,04700 | 1,240 | 3,617 |
| Sips | 0,9971 | 0,09293 | 9,558 | 2,323 | 3,897 | 0,07802 | 0,6395 | 4,166 |
| Kan | 0,9964 | 0,04252 | 2,619 | 1,062 | 1,820 | 0,02140 | 0,7920 | 1,999 |
| J-F | 0,9943 | 0,09620 | 9,633 | 2,404 | 4,022 | 0,07863 | 0,6837 | 4,387 |
| BET | 0,9969 | 0,09111 | 5,822 | 2,277 | 3,301 | 0,04751 | 1,252 | 3,631 |
| <i>Linearni metod za materijal G</i> | | | | | | | | |
| Lengmir | 0,9999 | 108,1 | 91,67 | 2082 | 76,36 | 0,8368 | 3493 | 60,95 |
| Jovanović | 0,9521 | 7,814 | 66,14 | 195,3 | 40,77 | 0,5400 | 148,10 | 40,06 |
| <i>Nelinearni metod za materijal G</i> | | | | | | | | |
| Lengmir | 0,9942 | 198,5 | 116,4 | 3970 | 98,42 | 1,063 | 7211 | 76,76 |
| Jovanović | 0,9792 | 0,6836 | 6,229 | 13,67 | 4,092 | 0,05691 | 25,18 | 4,857 |
| Kan | 0,9950 | 0,5799 | 24,16 | 14,49 | 9,050 | 0,1973 | 4,856 | 9,943 |

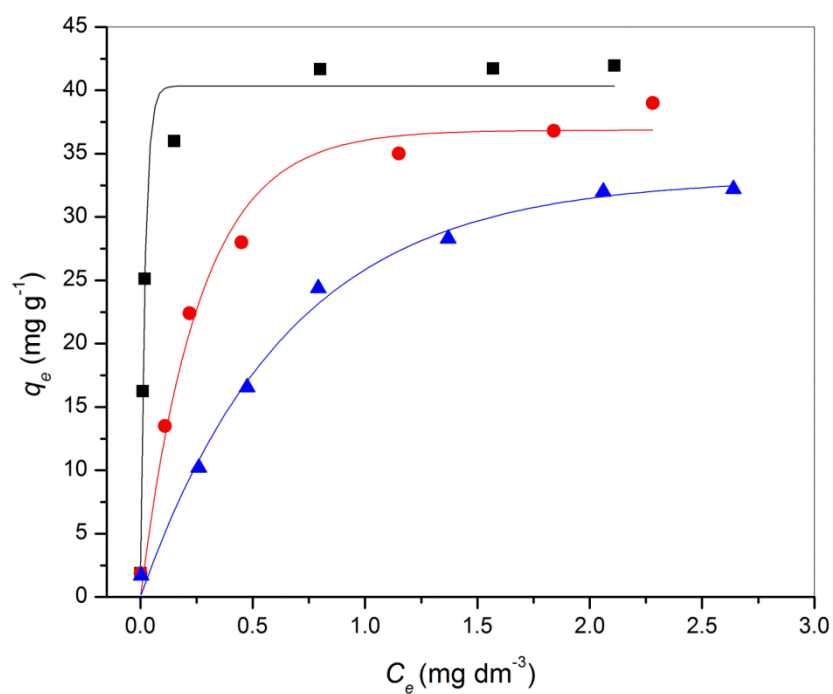
Na osnovu vrednosti osam matematičkih funkcija grešaka odabrani su najprikladniji modeli za opisivanje adsorpcionih izotermi. U obzir je uzet broj parametara koji figurišu u jednačini adsorpcione izoterme i razlika između linearnog i nelinearnog izvođenja regresione analize. Tako, najviša vrednost koeficijenta R^2 se smatra najadekvatnijom za procenu adsorpcionog modela dobijenog linearnom regresijom, a MPSD, HYBRID, ERRSQ/SSD su pogodnije funkcije za procenu validnosti nelinearne regresije, dok su kod troparametarskih modela najmerodavnije matematičke funkcije grešaka koji uzimaju u obzir različit broj parametara modela (MPSD i HYBRID) [302]. Na osnovu najvažnijih parametara nelinearne regresije, MPSD, HYBRID i ERRSQ (tabela 16), Kanov model je pokazao najbolje uklapanje sa eksperimentalnim podacima za materijal C a Jovanovićev model za materijal G. Matematički posmatrano, prema a_k vrednosti Kanovog modela, izračunatoj iz eksperimentalnih rezultata dobijenih na 25 i 35 °C (tabela 14), ova izoterma teži Lengmirovom modelu. Maksimalni adsorpcioni kapaciteti određeni primenom Kanovog modela su viši od vrednosti dobijenih Lengmirovom jednačinom, dok je ravnotežna konstanta b_k približna parametru b Lengmirove

izoterme na 25 °C. Dvoparametarski, Jovanovićev model, zasnovan na Lengmirovom modelu koji uzima u obzir višeslojnu adsorpciju na homogenoj površini, gde q_m predstavlja jednoslojno zasićenje a K_J je numerički koeficijent, adekvatno je opisao adsorpciju As(V)-jona na materijalu **G**. Za razliku od vrednosti za Q_0 koja se dobija po Lengmirovom modelu, Jovanovićev model na 25 °C daje nešto nižu q_m vrednost (tabela 15). Linearni i nelinearni korelacioni koeficijenti za modele po Kanu u Jovanoviću su slični, i za oba materijala adsorpcioni kapacitet opada sa porastom temperature.

Pri određivanju adsorpcionog kapaciteta i koeficijenta K_L za izračunavanje termodinamičkih parametara, korišćen je Lengmirov adsorpcioni model [236]. Maksimalni adsorpcioni kapacitet za materijal **C** dobijen upotrebom Lengmirovog modela je 20,92 mg g⁻¹ i 41,81 mg g⁻¹ za materijal **G**. Veći stepen uklanjanja As(V)-jona u prisustvu materijala **G** može se pripisati većim vrednostima specifične površine (264 m² g⁻¹), zapremine mezopora (0,5 cm³ g⁻¹) i prečniku mezopora (21 nm) u odnosu na ostale adsorbente, kao i izbalansiranim (sinergetskim) karakteristikama hibridnog materijala goetita i α -MnO₂. Grafički prikazi najpodesnijih modela dobijeni metodama nelinearne regresione analize, Kanovog modela za materijal **C** i Jovanovićevog modela za materijal **G**, dati su na slikama 42 i 43.



Slika 42 Kanov model za materijal **C** na 25 °C (crno), 35 °C (crveno) i 45 °C (plavo) ($m/V=100$ mg dm⁻³, $C_{As(V)}=0,190; 0,810; 1,35; 1,90; 2,45; 3,21$ i $4,10$ mg dm⁻³, pH=3,8±0,1)



Slika 43 Jovanovićev model za materijal **G** na 25 °C (crno), 35 °C (crveno) i 45 °C (plavo) ($m/V=100$ mg dm⁻³, $C_{As(V)}=0,190; 1,63; 2,53; 3,75; 4,97; 5,74$ i $6,30$ mg dm⁻³, pH=3,8±0,1)

Kod materijala **D** i **H**, adsorpcioni parametri su određeni metodom ortogonalne regresije (ODR), za pet najčešće korišćenih modela izotermi po:

- Lengmiru - adsorpcija u jednom sloju sa jednakom energijom i entalpijom za sva adsorciona mesta;
- Frojndlihu - adsorpcija na heterogenoj površini i mogućnost višelojne adsorpcije;
- Redlih-Petersonu – pri malim koncentracijama teži Lengmirovom a pri velikim koncentracijama Frojndlihovom modelu;
- Sipsu - izvedena iz Lengmirove jednačine za slučaj kada jedan molekul rastvarača zauzima dva mesta na površini adsorbenta;
- Jovanoviću – višeslojna adsorpcija na homogenoj površini.

Odabir adsorpcionog modela koji najbolje opisuje eksperimentalne rezultate za materijale **D** i **H**, izvršen je na osnovu parametara R^2 , $MARE$ i $RMSRE$ koji su definisani jednačinama predstavljanim u tabeli 8. Upotreba statističkih kriterijuma $MARE$ i $RMSRE$ se sugeriše pošto korelacioni koeficijent R^2 sam po sebi nije dobar parametar za samostalno korišćenje pri poređenju kvaliteta uklapanja eksperimentalnih podataka upotrebom različitih modela izotermi [303]. Prema definiciji, $MARE$ i $RMSRE$ kriterijumi daju veću pouzdanost opažanja na niskim vrednostima ravnotežnih koncentracija. Vrednosti parametara adsorpcionih izotermi za materijale **D** i **H**, na temperaturama 25, 35 i 45 °C, dobijene primenom ODR metode, su prikazane u tabeli 17.

Tabela 17 Parametri adsorpcijskih izoterma za materijale^a D i H

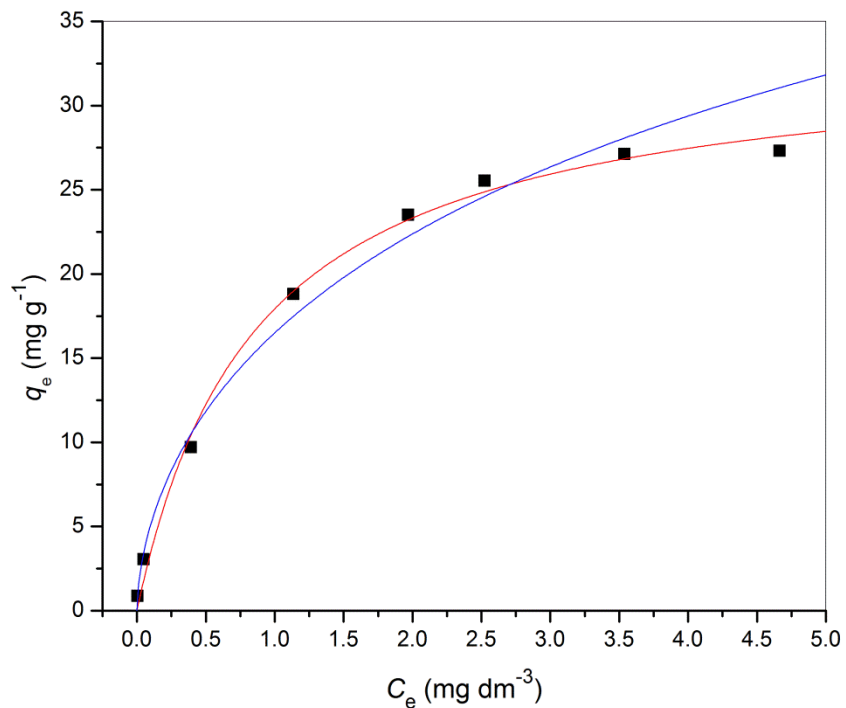
| Adsorpcijska izoterma | Materijal D | | | Materijal H | | |
|---|---|-------------------|--------|----------------|--------|--------|
| | 25 °C | 35 °C | 45 °C | 25 °C | 35 °C | 45 °C |
| Lengmir | $q_e = \frac{Q_o b C_e}{1 + b C_e}$ | | | | | |
| Q_o (mg g ⁻¹) | 33,38 | 29,49 | 24,56 | 47,04 | 40,34 | 33,68 |
| b (dm ³ mg ⁻¹) | 1,16 | 1,32 | 1,51 | 1,58 | 1,53 | 1,46 |
| b (dm ³ mol ⁻¹) | 86907 | 98894 | 113129 | 118374 | 114627 | 109383 |
| R^2 | 0,995 | 0,995 | 0,998 | 0,996 | 0,978 | 0,991 |
| MARE | 0,0830 | 0,0681 | 0,0552 | 0,134 | 0,171 | 0,137 |
| RMSRE | 0,156 | 0,120 | 0,130 | 0,294 | 0,297 | 0,271 |
| Frojndlih | $q_e = K_F C_e^{1/n}$ | | | | | |
| K_F (mg g ⁻¹)(dm ³ mg ⁻¹) ^{1/n} | 14,98 | 13,42 | 11,51 | 23,91 | 19,81 | 15,80 |
| n | 1,96 | 1,93 | 1,99 | 1,80 | 1,81 | 1,85 |
| R^2 | 0,941 | 0,915 | 0,923 | 0,906 | 0,948 | 0,928 |
| MARE | 0,0852 | 0,107 | 0,107 | 0,160 | 0,138 | 0,135 |
| RMSRE | 0,103 | 0,127 | 0,133 | 0,184 | 0,186 | 0,166 |
| Redlih-Peterson | $q_e = \frac{K_R C_e}{1 + a_R C_e^g}$ | | | | | |
| a_R (mg ⁻¹) | 1,16 | 1,32 | 2,05 | / ^a | 96,17 | 72,96 |
| g | 1,00 ^b | 1,00 ^b | 0,932 | / | 0,464 | 0,480 |
| K_R (dm ³ g ⁻¹) | 33,38 | 29,49 | 44,65 | / | 1938 | 1181 |
| R^2 | 0,995 | 0,995 | 0,998 | / | 0,954 | 0,937 |
| MARE | 0,174 | 0,150 | 0,107 | / | 0,141 | 0,138 |
| RMSRE | 0,327 | 0,286 | 0,235 | / | 0,187 | 0,167 |
| Sips | $q_e = \frac{K_S C_e^{\beta_s}}{1 + a_S C_e^{\beta_s}}$ | | | | | |
| a_S (dm ³ mg ⁻¹) | 0,260 | 0,421 | 0,612 | 2,09 | 0,381 | 1,01 |
| β_s | 0,582 | 0,630 | 0,661 | 1,18 | 0,642 | 0,810 |
| K_S (dm ³ g ⁻¹) | 79,95 | 51,07 | 35,72 | 43,52 | 78,44 | 38,49 |
| R^2 | 0,978 | 0,979 | 0,994 | 0,998 | 0,985 | 0,993 |
| MARE | 0,0721 | 0,0710 | 0,0463 | 0,172 | 0,126 | 0,129 |
| RMSRE | 0,0791 | 0,0802 | 0,0580 | 0,350 | 0,185 | 0,198 |
| Jovanović | $q_e = q_m (1 - \exp(-K_J C_e))$ | | | | | |
| q_m (mg g ⁻¹) | 23,78 | 22,14 | 19,07 | 35,93 | 28,64 | 25,20 |
| K_J (dm ³ g ⁻¹) | 2,59 | 2,54 | 2,91 | 2,11 | 3,24 | 2,52 |
| R^2 | 0,884 | 0,888 | 0,824 | 0,831 | 0,780 | 0,843 |
| MARE | 0,396 | 0,382 | 0,399 | 0,456 | 0,479 | 0,418 |
| RMSRE | 0,577 | 0,570 | 0,585 | 0,611 | 0,629 | 0,599 |

^a Analogno, za materijal F je određen adsorpcijski kapacitet upotrebom Lengmirove izoterme od 13,54 mg g⁻¹

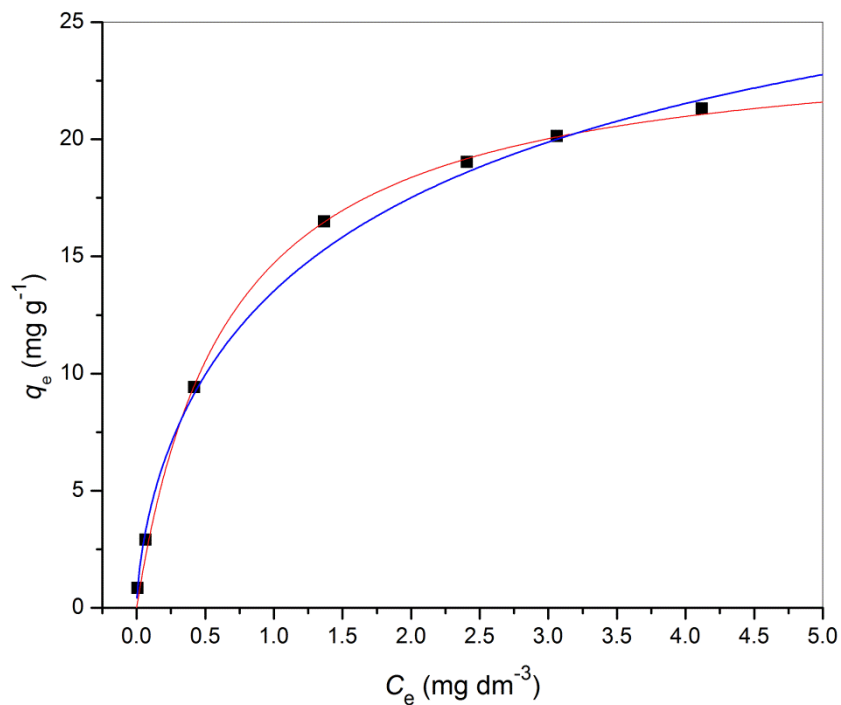
^b Redlih-Peterson model ne konvergira za materijal F na 25 °C

^c Fiksirano na granici (ne može se odrediti interval pouzdanosti)

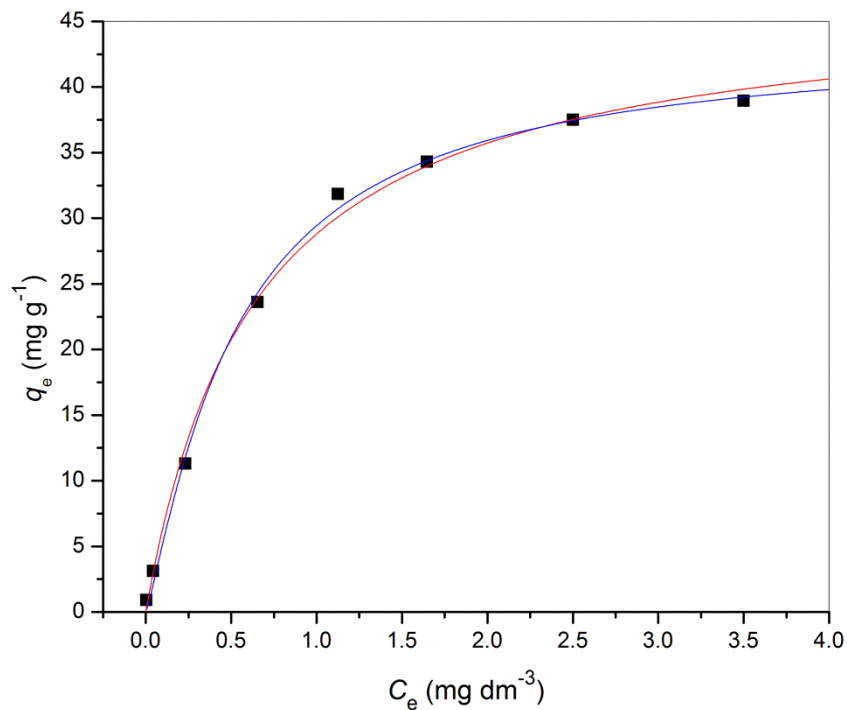
Iz tabele 17 već na prvi pogled se uočavaju najveće vrednosti korelacionih koeficijenata pri korišćenju jednačina po Lengmiru i Sipsu za materijale **D** i **H**. Kod Redlih-Petersonove jednačine g je ograničeno intervalom $0 \leq g \leq 1$ (pri niskim temperaturama g je 1 ili blizu 1 na najvišoj temperaturi) i konvergira u Lengmirov model za materijal **D**. U slučaju materijala **H** Redlih-Petersonova izoterma ne konvergira na 25 °C i redukuje se na Frojndlihov model na 35 i 45 °C. Frojndlihova i Jovanovićeva izoterma imaju značajno nižu vrednost R^2 , i više *MARE* i *RMSRE* vrednosti. Grafički prikaz ortogonalne regresije eksperimentalnih podataka sa Lengmirovom i Sipsovom adsorpcionom izotermom dat je na slikama 44-47.



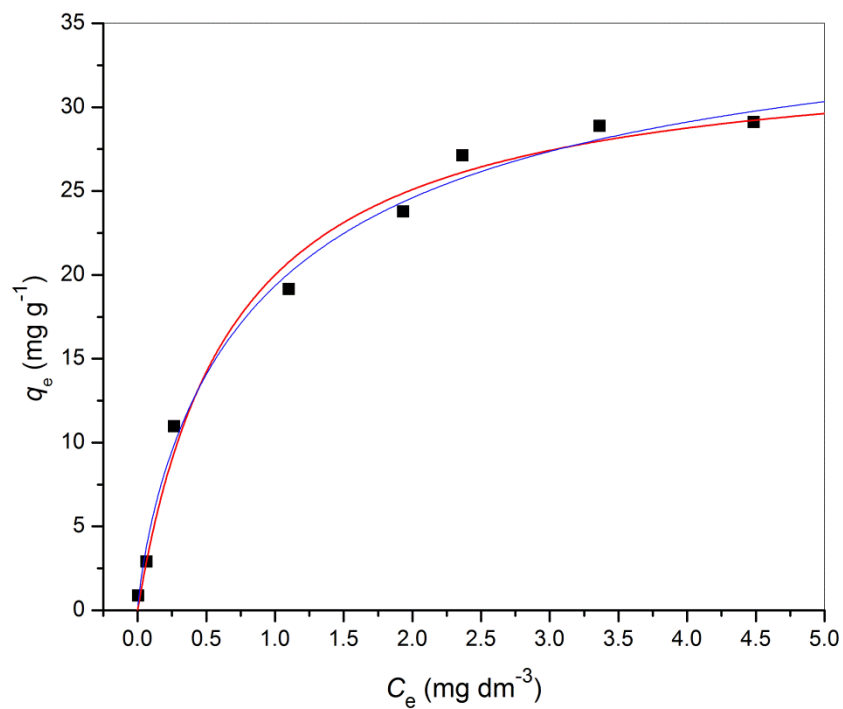
Slika 44 Lengmirov (crveno) i Sipsov (plavo) model za materijal **D** na 25 °C ($mV=100$ mg dm⁻³, $C_{As(V)}=0,100; 0,360; 1,36; 3,02; 4,31; 5,08; 6,25$ i $7,40$ mg dm⁻³, pH=5,0±0,1)



Slika 45 Lengmirov (crveno) i Sipsov (plavo) model za materijal **D** na 45 °C ($mV=100$ mg dm⁻³, $C_{As(V)}=0,100; 0,360; 1,36; 3,02; 4,31; 5,08; 6,25$ i $7,40$ mg dm⁻³, pH=5,0±0,1)



Slika 46 Lengmirov (crveno) i Sipsov (plavo) model za materijal **H** na 25 °C ($m/V=100$ mg dm⁻³, $C_{As(V)}=0,100; 0,360; 1,36; 3,02; 4,31; 5,08; 6,25$ i $7,40$ mg dm⁻³, pH=5,0±0,1)



Slika 47 Lengmirov (crveno) i Sipsov (plavo) model za materijal **H** na 45 °C ($m/V=100$ mg dm⁻³, $C_{As(V)}=0,100; 0,360; 1,36; 3,02; 4,31; 5,08; 6,25$ i $7,40$ mg dm⁻³, pH=5,0±0,1)

Jednačine sa najvećim vrednostima korelacionih koeficijenata, Lengmirova i Sipsova, ukazuju da se adsorpcija vrši u jednom sloju. Na osnovu regresionih kriva (slike 44-47), teško je izabrati model koji obezbeđuje bolju korelaciju eksperimentalnih podataka. Dakle, kao kriterijum za analizu uspešnosti fitovanja eksperimentalnih podataka istovremeno su korišćeni R^2 , $MARE$ i $RMSRE$ koeficijenti. U slučaju materijala **D**, Lengmirova izoterma pokazuje najveće vrednosti koeficijenta R^2 , a Sipsova izoterma nešto niže vrednosti za $MARE$ i $RMSRE$ na svim ispitivanim temperaturama (tabela 17). Uzimajući u obzir da R^2 jednako tretira sve tačke, dok $MARE$ i $RMSRE$ daju veći značaj tačkama na manjim koncentracijama, Lengmirova jednačina je izabrana za opisivanje adsorpcione ravnoteže u slučaju materijala **D**. Statistički kriterijumi, R^2 , $MARE$ i $RMSRE$, u slučaju materijala **H** ukazuju da se Sipsov model može upotrebiti za opisivanje eksperimentalnih rezultata na 25, 35 i 45 °C. Na 25 °C Sipsova izoterma je izabrana na osnovu vrednosti koeficijenta R^2 , dok su sva tri koeficijenta išla u prilog ovom modelu pri višim temperaturama. Adsorpciono ispitivanje je pokazalo da u slučaju materijala **D** i **H** preovlađuje jednoslojno zasićenje. Međutim, razlike između materijala **D** i **H** se ogledaju u entalpijama adsorbata i aktivacionoj energiji adsorpcije. Dakle, adsorpcija As(V)-jona na materijalu **D** je opisana kao proces gde arsenatne vrste poseduju jednak afinitet prema ekvivalentnim lokalizovanim mestima na površini adsorbenta dovodeći do jednoslojnog pokrivanja. Sa druge strane, za materijal **G**, Sipsov model, kombinacija izoterma po Lengmiru i Frojndlihu, predviđa heterogenu adsorpciju gde molekuli arsenata poseduju različite entalpije i adsorpcione aktivacione energije. Dobijeni rezultati su u saglasnosti sa morfologijom i hemijskim sastavom adsorbenata.

Bezdimenziona konstanta R_L je određena primenom jednačine (1) i konstanti Lengmirove izoterme iz tabele 17 pri koncentraciji arsenata 0,360 mg dm⁻³. Za materijale **D** i **H**, izračunate vrednosti konstanti R_L ukazuju na povoljan proces adsorpcije i nalaze se između 0 i 1 (0,70; 0,68; 0,71 za materijal **D**; 0,64, 0,64; 0,65 za materijal **H**, redom na temperaturama 25, 35 i 45 °C).

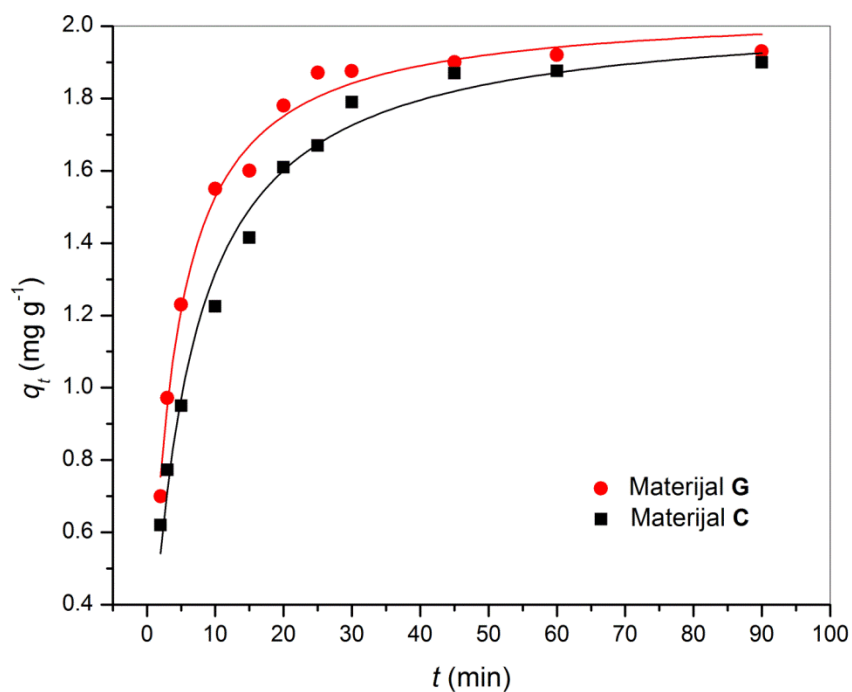
4.6 Adsorpciona kinetika

Adsorpcione izoterme kao empirijski modeli ne daju nikakve informacije o osnovnom mehanizmu i vremenu koje je potrebno da sistem dostigne termodinamičku stabilnost. Da bi se dobio uvid u adsorpcioni mehanizam $As(V)$ -jona, kao i potencijalni kontrolni koraci koji bi mogli predstavljati difuzioni transport mase ili hemijsku reakciju, u radu su korišćeni različiti kinetički modeli: model pseudo-prvog reda (*Lagergreen*), model pseudo-drugog reda (*Ho-McKay*), Roginski-Zelovič-Elovič (*Roginsky-Zeldovich-Elovich*) jednačina i jednačina drugog reda, kao i modeli adsorpcione difuzije: jednačina linearne pokretačke sile za tečni film, jednačina difuzionog prenosa mase za tečni film, difuzioni model na homogenoj čvrstoj podlozi, parabolični ili Veber-Morisov (*Weber-Morris*) model, Dunval-Vagnerov (*Dunwald-Wagner*) model i dupli eksponencijalni model. Matematički izrazi svih navedenih modela su predstavljeni u poglavlju 2.9.2 u tabeli 7.

Pri opisivanju kinetike procesa za materijale **C**, **D**, **G** i **H**, primenom linearne i nelinearne regresije, najveću vrednost korelacionog koeficijenta, R^2 , kao mera usklađenosti između eksperimentalnih i obračunatih podataka, pokazali su jedanačina pseudo-drugog reda i unutar-čestični Veber-Morisov kinetički model difuzije (tabele 18-21). Kinetički parametri adsorpcije predstavljeni u tabelama 18 i 19 su dobijeni primenom nelinearne, a u tabelama 20 i 21, linearne regresije. Grafički je prikazano slaganje eksperimentalnih podataka sa modelima pseudo-drugog reda (slike 48 i 49) i unutar-čestične difuzije (slike 50 i 51). Rezultati su pokazali da ispitivani materijali poseduju visok afinitet u pogledu $As(V)$ -jona i predstavljaju brze adsorpcione procese.

Tabela 18 Kinetički parametri adsorpcije dobijeni upotrebom jednačine pseudo-drugog reda za materijale **C** i **G**

| Ultrazvučni tretman | | | |
|---------------------|------------------------------|---|-------|
| Materijal | q_e (mg g^{-1}) | K' ($\text{g mg}^{-1} \text{min}^{-1}$) | R^2 |
| C | 2,040 | 0,088 | 0,989 |
| G | 2,053 | 0,141 | 0,984 |
| Mehaničko mešanje | | | |
| C | 150 | 1,466 | 0,018 |
| | 300 | 1,547 | 0,028 |
| | 500 | 1,723 | 0,041 |
| G | 100 | 1,756 | 0,088 |
| | 300 | 1,884 | 0,097 |
| | 500 | 1,987 | 0,103 |

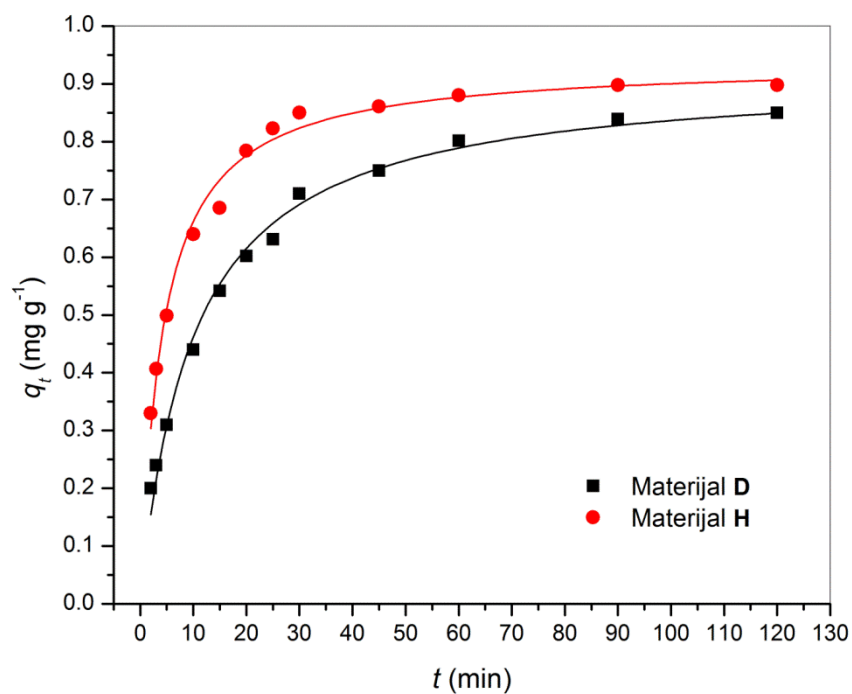
**Slika 48** Model pseudo-drugog reda za adsorpciju As(V)-jona na materijalima **C** i **G**
($t=25$ °C, $m/V=100$ mg dm^{-3} , $C_{\text{As(V)}}=0,190$ mg dm^{-3} , $\text{pH}=3,8\pm 0,1$)

Povećanje stope adsorpcionog transporta pod uticajem ultrazvučnog tretmana (tabela 18) može se pripisati velikoj frekvenciji fluktuacije fluida, odnosno turbulentnom proticanju medijuma koji nastaje kao posledica nasilnog pucanja kavitacionih mehurića. Usled heterogenosti sistema, asimetrično pucanje mehurića stvara mikro mlazove koji dovode do poboljšanja transfera mase i toplote kroz stacionarni film (*interfacial film*) oko adsorbenta kao i unutar pora. Osim formiranja brzih mikro mlazova, sonikacijom mogu nastati udarni talasi visokog pritiska i akustični vrtlozi mikrotoka [227-230,294-297]. Usled ovoga, energetska barijera odnosno aktivaciona energija adsorpcionog procesa je za materijale **C** i **G** niža u prisustvu ultrazvuka, i iznosi $12,6 \text{ kJ mol}^{-1}$ u odnosu na klasični proces mešanja gde je izmerena vrednost $21,5 \text{ kJ mol}^{-1}$.

Promenom brzine mešanja od 150 do 500 opm unapređen je transport adsorbata, međutim vrednosti konstanti pseudo-drugog reda i dalje su bile značajno manje u odnosu na vrednosti ostvarene ultrazvučnim procesom (tabela 18). Povećanje brzine mešanja uslovalo je stvaranje turbulentnog toka i smanjenje debljine graničnog sloja ili unapređenje difuzionog koeficijenta u masi i filmu što je rezultiralo povećanjem stepena transporta mase.

Tabela 19 Kinetički parametri adsorpcije dobijeni upotrebom jednačine pseudo-drugog reda za materijale **D**, **F** i **H**

| Materijal | q_e (mg g ⁻¹) | K' (g mg ⁻¹ min ⁻¹) | R^2 |
|-----------|-----------------------------|--|-------|
| D | 0,919 | 0,110 | 0,991 |
| F | 0,865 | 0,0731 | 0,974 |
| H | 0,938 | 0,256 | 0,987 |

**Slika 49** Model pseudo-drugog reda za adsorpciju As(V)-jona na materijalima **D** i **H**
($t=25$ °C, $m/V=100$ mg dm⁻³, $C_{As(V)}=0,100$ mg dm⁻³, pH=5,0±0,1)

Upotrebom jednačine pseudo-drugog reda, materijal **H** je pokazao značajno veću konstantu drugog reda i vrednost adsorpcionog kapaciteta u odnosu na materijale **D** i **F**. Međutim, kako jednačina pseudo-drugog reda opisuje kinetiku putem opšteg pristupa i proces posmatra kao jednostepeni, tako nije u mogućnosti da identifikuje doprinos procesa difuzije.

Da bi se predvideo stvarni limitirajući korak u reakciji adsorpcije As(V)-jona, u radu je primenjen unutar-čestični Veber Morisov difuzioni model (tabele 20 i 21, slike 50 i 51). Unutar-čestični model difuzije obezbeđuje sveobuhvatniji pristup definisanja adsorpcionog mehanizma, koji se obično sastoji od niza različitih uzastopnih koraka [257]. Generalno, ceo proces transporta rastvora do površine sorbenta se može svesti na 3 koraka, gde prvi predstavlja difuziju preko tečnog filma na spoljašnju površinu adsorbenta (spoljašnja difuzija ili film difuzija), drugi je transport adsorbata u pore i/ili duž zidova pora (unutrašnja ili unutar-čestična difuzija), i poslednji treći korak predstavlja adsorpciju i desorpciju između adsorbata i aktivnih mesta [307].

Tabela 20 Kinetički parametri adsorpcije dobijeni upotrebom unutar-čestičnog Veber-Morisovog modela za materijale **C** i **G**

| Materijal | k_{p1} ($\text{g mol}^{-1} \text{min}^{-0.5}$) | R^2 | C_1 (mg g^{-1}) | k_{p2} ($\text{g mol}^{-1} \text{min}^{-0.5}$) | R^2 | k_{p3} ($\text{g mol}^{-1} \text{min}^{-0.5}$) | R^2 |
|-----------|---|-------|---------------------------------|---|-------|---|-------|
| C | 0,313 | 0,994 | 0,217 | 0,118 | 0,889 | 0,011 | 0,940 |
| G | 0,466 | 0,944 | 0,116 | 0,161 | 0,908 | 0,013 | 0,888 |

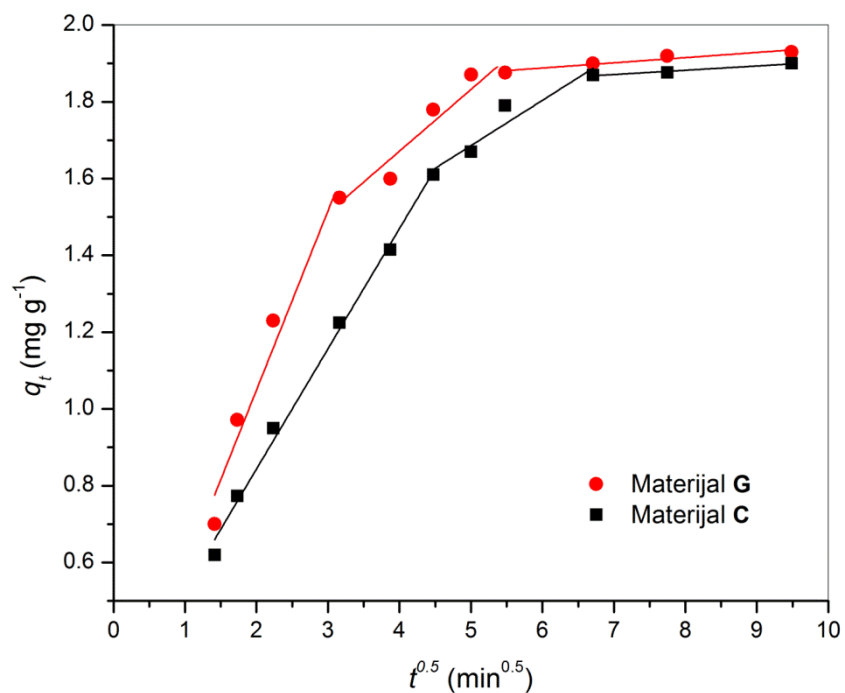
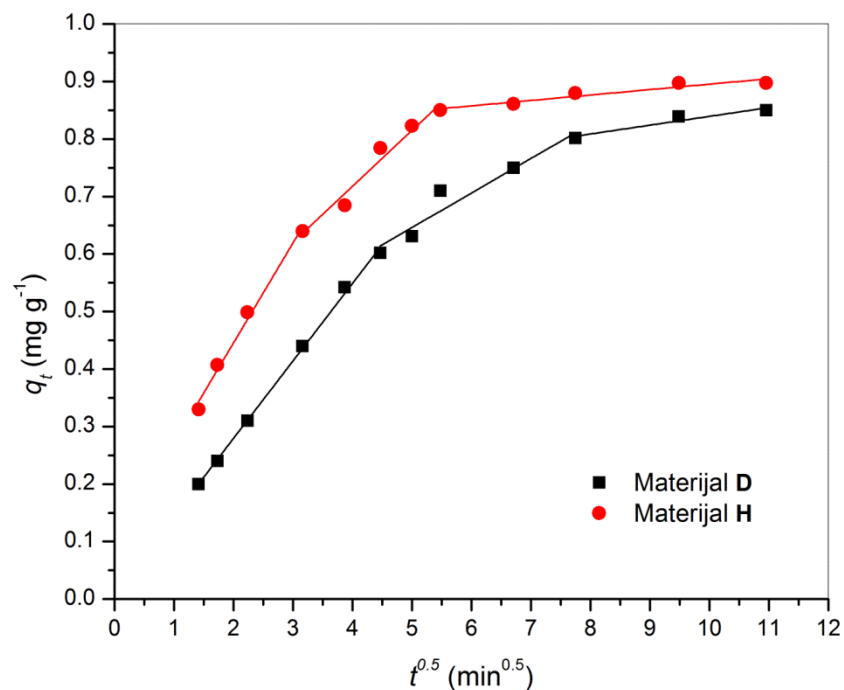
**Slika 50** Model unutar-čestične difuzije za adsorpciju As(V)-jona na materijalima **C** i **G** ($t=25$ °C, $m/V=100$ mg dm^{-3} , $C_{\text{As(V)}}=0,190$ mg dm^{-3} , $\text{pH}=3,8\pm 0,1$)

Tabela 21 Kinetički parametri adsorpcije dobijeni upotrebom unutar-čestičnog Veber-Morisovog modela za materijale **D**, **F** i **H**

| Materijal | k_{p1} ($\text{mg g}^{-1} \text{min}^{-0,5}$) | C (mg g^{-1}) | R^2 | k_{p2} ($\text{mg g}^{-1} \text{min}^{-0,5}$) | R^2 | k_{p3} ($\text{mg g}^{-1} \text{min}^{-0,5}$) | R^2 |
|-----------|--|-------------------------------|-------|--|-------|--|-------|
| D | 0,135 | 0,010 | 0,998 | 0,060 | 0,916 | 0,015 | 0,871 |
| F | 0,102 | 0,009 | 0,992 | 0,082 | 0,957 | 0,013 | 0,894 |
| H | 0,174 | 0,097 | 0,987 | 0,097 | 0,957 | 0,009 | 0,892 |

**Slika 51** Model unutar-čestične difuzije za adsorpciju As(V)-jona na materijalima **D** i **H**
($t=25\text{ }^\circ\text{C}$, $m/V=100\text{ mg dm}^{-3}$, $C_{\text{As(V)}}=0,100\text{ mg dm}^{-3}$, $\text{pH}=5,0\pm 0,1$)

Rezultati primene unutar-čestičnog Veber-Morisovog difuzionog modela su za sve ispitivane materijale pokazali multilinearost (slike 50 i 51), tj. trodelnu linearnu zavisnost q_t od $t^{1/2}$, sa brzom kinetikom u prvom delu koju prati postepeno dostizanje ravnoteže. Dobijena multilinearost ne prolazi kroz koordinatni početak ni za jedan adsorpcioni materijal, što ukazuje da adsorpcioni proces može biti kontrolisan od strane dva ili više koraka. Prvi linearni deo koji predstavlja spoljašnji transfer mase iz rastvora ne odnosi se samo na trenutno vezivanje adsorbata na najdostupnijim adsorpcionim mestima na spoljašnjoj površini, već takođe može da bude doprinos adsorpcije na površini pora sa najvećim prečnikom čestica blizu površine. Ova karakteristika u velikoj meri zavisi od specifične površine adsorpcionog materijala koja redom iznosi 255, 183, 250 i 264 m² g⁻¹ za materijale **C**, **D**, **G** i **H**, ukazujući da se sličan stepen adsorpcije može očekivati u prvom adsorpcionom stupnju. Ipak, razlike u vrednostima konstanti brzine su posledica otpora debljine površinskog sloja čestica kao i velikih razlika u teksturalnim parametrima (tabele 10 i 11). Ova svojstva doprinose značajnoj razlici u adsorpcionim konstantama, k_{p1} i k_{p2} vrednostima, koje su za materijale **G** i **H** veće usled veće specifične površine (250 i 264 m² g⁻¹) i zapremine mezopora (0,532 i 0,710 cm³ g⁻¹) (tabele 10 i 11). Drugi linearni segment se odnosi na proces postepenog postizanja ravnoteže koja uključuje otpor zbog unutar-čestične difuzije čestica kao prelaznog mehanizma, tj. zbog zasićenja adsorpcionih mesta na površini makro i mezopora. U trećoj, završnoj fazi, dominira spor transport As(V)-jona u mikro porama i postizanje adsorpciono/desorpcione ravnoteže doprinosi zasićenju svih dostupnih adsorpcionih mesta [307]. Na osnovu vrednosti konstanti unutar-čestične difuzije (tabele 20 i 21), tj. nižih vrednosti k_{p1} i k_{p2} za sorbente **C** i **D**, koji pokazuju veću otpornost u odnosu na sorbente **G** i **H**, zaključuje se da je unutar-čestična difuzija limitirajući korak reakcije. Obzirom da su hemijske reakcije As(V)-jona sa površinskim grupama adsorbenta brzi procesi [134], značajne razlike K' vrednosti (tabele 18 i 19), pokazuju da je dostupnost funkcionalnih grupa kontrolisana pre svega difuzionim transportom kroz sistem pora u drugom i trećem koraku. Struktura poroznog adsorbenta, tj. mreža pora, sastoji se od makropora koje se prostiru u unutrašnjost i granaju u sistem mezo i mikro pora. As(V)-joni moraju difundovati kroz ceo sistem pora da bi dosegli do ukupne površine čestica, gde unutar-čestična difuzija, otpornost usled difuzionog transporta unutar pora, usporava celokupni proces koji doprinosi formiranju vremenski zavisnog koncentracionog gradijenta usled brze kinetike procesa na površini, dok se ne postigne zasićenje na svim raspoloživim površinskim mestima.

Literaturnim pregledom kinetičkih parametara adsorpcije As(V)-jona na različitim materijalima prirodnog porekla i materijala modifikovanih sa oksidima gvožđa (tabela 22) uočava se velika raznolikost rezultata. Materijali modifikovani oksidima gvožđa, **C** i **D**, uglavnom pokazuju veći stepen adsorpcije, i odgovaraju srednjoj vrednosti kinetičkih parametara u odnosu na predstavljene materijale. Procena adsorbenta na osnovu dva kriterijuma, adsorpcione kinetike (tabela 22) i kapaciteta (tabela 23), pokazuje da se optimalne karakteristike materijala **G** i **H** ogledaju u visokom stepenu uklanjanja As(V)-jona pri srednjem stepenu dostizanja ravnoteže.

Tabela 22 Literaturni podaci za konstantu brzine u jednačini pseudo-drugog reda pri uklanjanju As(V)-jona različitim adsorbentima

| Adsorbent | K' (g mg ⁻¹ min ⁻¹) | Reference |
|--|--|-----------|
| Ljuska jajeta | 0,053 | [118] |
| Kvarcni pesak | 0,98 | [308] |
| Piljevina | 83 | [155] |
| e-MWCNT/Fe ²⁺ | 0,044 | [132] |
| e-MWCNT/Fe ³⁺ | 0,036 | [132] |
| Granulisani aktivni ugalj | 0,35 | [308] |
| Granulisani aktivni ugalj sa gvoždem | 0,16 | [308] |
| MWCNT prekrivene oksidom gvožđa | 7,4 | [309] |
| Kvarcni pesak sa gvoždem | 0,94 | [308] |
| Piljevina modifikovana gvožđe hloridom | 27 | [155] |
| Piljevina modifikovana gvožđe nitratom | 11 | [155] |
| α -MnO ₂ | 0,024 | [160] |

Tabela 23 Literaturni podaci za adsorpcioni kapacitet pri uklanjanju As(V)-jona različitim adsorbentima

| Adsorbent | q_m (mg g ⁻¹) | Reference |
|--|-----------------------------|-----------|
| <i>Jeftini adsorbenti</i> | | |
| Prirodni kalcit | 0,48 | [87] |
| Suva ljuska jajeta | 1,9 | [118] |
| Membrana jajeta | 0,0039 | [117] |
| Bauksit, kalcinisan | 1,6 | [310] |
| Jezgro kokosa | 13,6 | [311] |
| Ostaci pomorandžinog soka | 67 | [36] |
| Hitozan | 58 | [36] |
| Ljudska kosa | 0,012 | [312] |
| Crveni mulj | 0,94 | [313] |
| Siderit | 0,52 | [314] |
| Zeoliti | 0,1 | [73] |
| Piljevina | 4,4 | [155] |
| Kvarcni pesak | 1,0 | [308] |
| Granulisani aktivni ugalj | 0,93 | [308] |
| <i>Adsorbenti sa gvoždem</i> | | |
| Goetit | 7,2 | [315] |
| Hematit | 0,20 | [36] |
| Akagenit | 141 | [36] |
| Ultrafine nanočestice gvožđe oksida (α -Fe ₂ O ₃) | 47 | [316] |
| Pesak, modifikovan sulfatom i gvožđe oksidom | 0,13 | [317] |
| Kompozit grafen oksid/gvožđe hidroksid | 23,78 | [36] |
| Helatna smola sa gvoždem | 60 | [36] |
| Cement sa gvožđe oksidom | 6,4 | [36] |
| Piljevina modifikovana gvožđe hloridom | 13 | [155] |
| Piljevina modifikovana gvožđe nitratom | 6 | [155] |
| Zeolit sa gvoždem | 0,1 | [318] |
| MWCNT pokrivene oksidom gvožđa | 0,19 | [319] |
| e-MWCNT/Fe ²⁺ | 23 | [132] |
| e-MWCNT/Fe ³⁺ | 14 | [132] |
| Kvarcni pesak sa gvoždem | 0,81 | [308] |
| Granulisani aktivni ugalj sa gvoždem | 2,7 | [308] |
| Lewatit FO36 (kolonski sistem) | 3,3 | [319] |
| <i>Adsorbenti sa mangan(IV) oksidom</i> | | |
| Prirodni mangan oksid | 1,7 | [161] |
| Ruda mangana | 15 | [36] |
| MnO ₂ nanešen na polistiren | 7,5 | [164] |
| α -MnO ₂ nano štapići | 19 | [160] |
| δ -MnO ₂ nano vlakna | 15 | [160] |

Nastavak tabele 23 Literaturni podaci za adsorpcioni kapacitet pri uklanjanju As(V)-jona različitim adsorbentima

| | | |
|---|-----|-------|
| Laterit impregniran nano štapićima α -MnO ₂ | 9,7 | [163] |
| <i>Adsorbenti binarne prirode</i> | | |
| Gvožđe oksid na pesku mangana | 5,4 | [161] |
| Fe-Mn mineralni materijal | 6,7 | [162] |
| Prirodni uzorci bogati gvoždem i manganom | 8,5 | [166] |

4.7 Termodinamička studija

Toplotni efekat procesa adsorpcije za materijale **C**, **D**, **G** i **H** je procenjen na osnovu rezultata adsorpcionih eksperimenata dobijenih na temperaturama 25, 35 i 45 °C. Primenom Vant-Hofovih jednačina (6) i (7), izračunate su vrednosti promene standardne Gibsove slobodne energije (ΔG°), entalpije (ΔH°) i entropije (ΔS°) procesa:

$$\Delta G^\circ = -RT \ln(b) \quad (6)$$

$$\ln(b) = \frac{\Delta S^\circ}{R} - \frac{\Delta H^\circ}{RT} \quad (7)$$

Iako adsorpcione izoterme nemaju termodinamičku definiciju, i njihov značaj zavisi od uslova sistema, empirijski pristup primenjen za izračunavanje termodinamičkih podataka doprineo je razumevanju procesa sorpcije. Izračunate vrednosti termodinamičkih parametara predstavljene su u tabelama 24 i 25.

Tabela 24 Izračunate vrednosti promene standardne Gibsove energije, entalpije i entropije za materijale **C** i **G**

| Materijal | ΔG° (kJ mol ⁻¹) | | | ΔH° (kJ mol ⁻¹) | ΔS° (J mol ⁻¹ K ⁻¹) |
|-----------|--|--------|--------|--|---|
| | 298 K | 308 K | 318 K | | |
| C | -48,64 | -43,05 | -43,09 | -132,2 | 283,4 |
| G | -47,61 | -43,71 | -42,51 | -124,0 | 257,8 |

Tabela 25 Izračunate vrednosti promene standardne Gibsove energije, entalpije i entropije za materijale **D** i **H**

| Materijal | ΔG° (kJ mol ⁻¹) | | | ΔH° (kJ mol ⁻¹) | ΔS° (J mol ⁻¹ K ⁻¹) |
|-----------|--|--------|--------|--|---|
| | 298 K | 308 K | 318 K | | |
| D | -44,83 | -45,39 | -46,43 | -21,10 | 79,36 |
| H | -46,21 | -46,52 | -47,48 | -27,45 | 62,61 |

Negativne vrednosti Gibsove energije i pozitivne promene promene standardne entropije ukazuju na spontanost i egzotermnu prirodu adsorpcionih procesa na svim ispitivanim materijalima kao i spontanost procesa koja raste sa povećanjem temperature. Na osnovu promene slobodne energije [320], izračunate ΔG° vrednosti ukazuju da je interakcija između As(V)-jona i materijala **C**, **D**, **G** i **H** rezultat doprinosa fizičke i hemijske sorpcije.

Negativne vrednosti ΔH° pokazuju da je adsorpcija As(V)-jona na materijalima **C**, **D**, **G** i **H** egzotermne prirode. Povećanje adsorpcionog stepena sa opadanjem temperature može se pripisati slabljenju fizičkih sila, mogućoj destabilizaciji adsorpcione površine tj. povećanju reverzibilnosti procesa ili smanjenoj dostupnosti aktivnih mesta na povišenoj temperaturi [113]. Pozitivne promene u vrednosti entropije ukazuju na povećanje stepena neuređenosti sistema usled adsorpcije arsena, odnosno na adsorpciju arsenata kao entropijski vođen proces kod svih ispitivanih sorbenata. Među faktore koji utiču na povećanje entropije sistema ubrajaju se: anjonska izmena koja povećava broj mobilnih vrsta koje nastaju kao rezultat izmene; procesi hidratacije/rehidratacije solvatacione ljuske razmenjivih jona; stanja na površini koja potiču od različitih međumolekulskih interakcija, tj. svaka vrsta privlačenja/odbijanja između grupa prisutnih na površini adsorbenta doprinosi povećanju ukupne neuređenosti sistema.

Ipak, u zavisnosti od prirode sorbenta mogu se konstatovati određene razlike u termodinamičkim parametrima. Tako, materijali **C** i **G** pokazuju veće promene entalpije i entropije sistema, dok je promena Gibsove energije približno ista kao kod materijala **D** i **H**. Svi navedeni procesi i oni o kojima se govori u odeljku 4.7 (adsorpciona kinetika), sa energetske tačke gledišta, doprinose promeni entalpije sistema.

4.8 Studija desorpcije i ponovnog iskorišćenja

Na adsorpcionim materijalima **C**, **D**, **G** i **H** ispitivana je mogućnost desorpcije i ponovnog iskorišćenja u prisustvu različitih desorpcionih sredstava. Eksperimentalni uslovi desorpcionih eksperimenata kao i ostvareni rezultati prikazani su u tabelama 26 i 27. Kako izbor eluenta zavisi od adsorpcionog mehanizma i prirode sorbenta, najčešće korišćena desorpciona sredstva za arsenat koja se sreću u literaturi su natrijum hidroksid i jake kiseline [36]. Desorpciona sposobnost natrijum hidroksida, samog ili u kombinaciji sa drugim jedinjenjima (NaOH/NaCl, NaOH/NaCl/Na₂C₂O₄), se zasniva na povećanju koncentracije OH⁻ jona koji dovode do takmičenja sa već prisutnim jonima arsenata na površini sorbenta.

Tabela 26 Rezultati desorpcije As(V)-jona na materijalima **C** i **G**

| Desorpciono sredstvo | $C_{\text{desorpciono sredstvo}}$ (mol dm ⁻³) | Desorbovani arsenat (%) | |
|---|---|-------------------------|--------------------|
| | | Materijal C | Materijal G |
| NaOH | 0,2 | 58 | 66 |
| | 0,5 | 81 | 88 |
| NaOH/NaCl | 0,2/0,2 | 69 | 78 |
| | 0,5/0,2 | 85 | 91 |
| | 0,5/0,5 | 92 | 98 |
| NaOH/NaCl/Na ₂ C ₂ O ₄ | 0,2/0,2/0,01 | 71 | 94 |
| | 0,5/0,2/0,01 | 88 | 96 |

Tabela 27 Rezultati desorpcije As(V)-jona na materijalima **D** i **H**

| Desorpciono sredstvo | $C_{\text{desorpciono sredstvo}}$ (mol dm ⁻³) | Desorbovani arsenat (%) | |
|---|---|-------------------------|--------------------|
| | | Materijal D | Materijal H |
| NaOH | 0,2 | 65 | 68 |
| | 0,5 | 84 | 87 |
| NaOH/NaCl | 0,2/0,2 | 75 | 78 |
| | 0,5/0,2 | 89 | 93 |
| | 0,5/0,5 | 94 | 97 |
| NaOH/NaCl/Na ₂ C ₂ O ₄ | 0,2/0,2/0,01 | 75 | 94 |
| | 0,5/0,2/0,01 | 89 | 97 |

Kao najefikasnije desorpciono sredstvo za sva četiri sorbenta pokazao se sistem NaOH/NaCl (0,5/0,5 mol dm⁻³). Desorpcija je postignuta na visokoj pH vrednosti jer su tada deprotonovani As(V)-joni lako zamenjeni sa hidroksilnim jonima. Zanemarljivo mala količina As(V)-jona je ostala ireverzibilno vezana za materijale **C**, **D**, **G** i **H**, i u prvom ciklusu regeneracije desorbovano je redom 92 %, 94 %, 98 % i 97 % vezanog arsena (tabele 26 i 27). Regeneracija je postignuta bez značajnog uticaja na adsorpcioni kapacitet u narednom ciklusu. Tokom pet uzastupnih ciklusa, desorpciona efikasnost je opala na 86 %, 88 %, 91 % i 91 % redom za materijale **C**, **D**, **G** i **H**.

Osim navedenih zapažanja, u primenjenoj metodi je uočen mali stepen otpuštanje gvožđa i mangana. Obzirom da ultrazvučna frekvencija utiče na cikluse kavitacije tako što su na višoj frekvenciji ciklusi kraći i manjeg intenziteta nego na nižim frekvencijama [227-230,294-297,304-306], prag intenziteta nije prekoračen i usled primenjenog tretmana razaranje čestica adsorbenta nije bilo značajno.

4.9 Kratak uporedni pregled odgovarajućih adsorbenata i diskusija o adsorpcionom mehanizmu

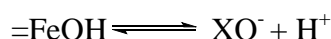
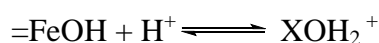
Tokom godina je razvijen veliki broj različitih tehnologija za uklanjanje As(V)-jona iz vodenih rastvora. Veliko interesovanje posvećeno je adsorpciji usled njene jednostavnosti, ekonomske isplativosti, tehničke izvodljivosti i mogućnost transfera tehnologije u punom obimu primene u uslovima realne eksploatacije. Adsorpcija kao opšti pojam obuhvata procese na kontaktu čvrsto/tečne faze višekomponentnih sistema u kojima je rastvorena supstanca (organski ili neorganski zagađivač) privučen na površinu adsorbata formirajući fizičke ili hemijske veze [321]. Celokupni mehanizam adsorpcije generalno je složen proces koji se sastoji iz: doprinosa fisorpcije, odnosno jonske razmene, površinskih interakcija, elektrostatičkog privlačenja i hemisorpcije, tj. površinskog kompleksiranja [322,323], koji učestvuju u različitom obimu u ukupnom procesu.

Iako je ogroman broj publikacija o uklanjanju različitih vrsta/jedinjenja arsena iz vode koje su razvijene na laboratorijskom nivou doprineo kvalitetu komercijalnih proizvoda [319,324], ili je prenet na nivo primenjene tehnologije [1,36,319,324], još uvek postoji potreba za razvojem novih hibridnih adsorbenata boljih performansi. Jedan od komercijalnih adsorbenata je Levatit FO36 (*Lewatit FO36*) [319], jonoizmenjivačka smola sa nanostrukturnim filmom hidratisanog gvožđe-oksida, koji pokriva unutrašnju površinu pora polimernih nosača sferičnog oblika. Levatit FO36 je namenjen efikasnom, jeftinom, operativnom i selektivnom tretmanu oksianjona arsena sa mogućnošću regeneracije. Umesto umrežene baze polistirena koja je korišćena kao nosač za nanošenje HFO kod Levatita FO36, cilj ovog rada je bio razvoj novog adsorpcionog materijala, na bazi solvothermalno sintetisanog kalcita i otpadne ljuske kokošnjeg jajeta, kako bi se dostigla ili prevazišla adsorptivna svojstva navedene smole. U poređenju sa drugim adsorbenatima na bazi HFO (tabela 22) i sa literaturnim podacima o teksturalnim parametrima i kapacitetu sintetskog i prirodnog goetita [128-137], pokazalo se da materijali **G** i **H**, nakon akagenita, poseduju najveći kapacitet adsorpcije. Može se konstatovati da je u ovom radu sintezom materijala **C**, **D**, **G** i **H** ostvareno efikasno uklanjanje, visok afinitet, prihvatljiva kinetika adsorpcije As(V)-jona i mogućnost upotrebe u procesu sanacije podzemnih voda u prisustvu visoke koncentracije konkurentnih jona.

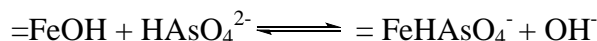
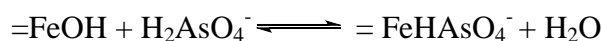
Prema objavljenim radovima vezanim za proučavanje sličnih sistema [128-137,178,179,299-301], ukupan mehanizam adsorpcije uključuje pH zavisne površinske reakcije protonacije/deprotonacije i generalno predstavlja površinske reakcije kompleksiranja što doprinosi efektivnoj adsorpciji As(V)-jona na materijalima **C**, **D**, **G** i **H**. Ovakav pristup sagledavanja mehanizma, sa pretpostavkama zasnovanim na sličnostima površinskog kompleksiranja, odnosno formiranja kompleksa unutrašnje sfere na goetitu [134] i MnO₂ [71], može se predstaviti setom ravnotežnih reakcija koje su date u tabeli 28.

Tabela 28 Reakcije jonizacije i kompleksiranja na površini oksida metala^a u zavisnosti od pH vrednosti rastvora i stepena pokrivenosti adsorbenta

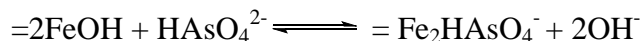
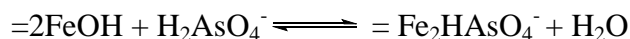
Površinske reakcije hidrolize



Monodentatni kompleksi (oksidanjon/ goetit) tipa unutrašnje sfere



Bidentatni kompleksi (oksidanjon/ goetit) tipa unutrašnje sfere



^a Analogue ravnotežne reakcije se mogu predstaviti za aktivna mesta na površini α -MnO₂

Sa mehanističkog stanovišta, za određivanje limitirajućeg koraka reakcije, kinetika površinskih reakcija i karakterizacija površinskih kompleksa su neophodni podaci za bolji uvid u adsorpcioni proces. Kao makroskopski parametar sistema, promena pH vrednosti tokom adsorpcionih procesa, odnosno protonovanje/deprotonovanje funkcionalnih grupa na površini adsorbenta i doprinos različitih mehanizama adsorpcije (tabela 28), mogu doprineti ukupnoj promeni pH i na taj način pomoći pri definisanju najverovatnijeg mehanizma reakcije. Kao što se može videti na slikama 40 i 41, zavisnost pH_k/pH_p ukazuje na kompleksan mehanizam adsorpcije sva četiri materijala. Na osnovu razlika između početnih i krajnjih pH vrednosti, izvodi se zaključak da se slične reakcije adsorpcije odigravaju u različitoj meri.

Promena tačke nultog naelektrisanja (tabele 10 i 11) i efekat jonske jačine rastvora na adsorpciju As(V)-jona (slike 27 i 33) ukazuju da povećanje adsorpcionog kapaciteta sa povećanjem jonske

jačine rastvora izaziva formiranje unutrašnje sfere kompleksa i povećanje negativnog naelektrisanja, odnosno povećanje mreže negativnog naelektrisanja na površini adsorbenta [134] i u električnom dvojnomo sloju na granici čvrsto/tečno. Pri višim vrednostima jonske jačine rastvora, povećana koncentracija konkurentnih katjona je dostupna za kompenzaciju negativnog naelektrisanja površine koje je generisano specifičnom adsorpcijom As(V)-jona. Upravo takav trend, tj. favorizovanje adsorpcije As(V)-jona u prisustvu katjona ili povećane jonske jačine rastvora predstavljeno je na slikama 27 i 33. Pored toga, promena izoelektričke tačke (tabele 10 i 11) i rezultati FTIR analize (slika 17, spektar c i slika 18, spektar a, za materijal **D**; slika 17, spektar e i slika 18, spektar c, za materijal **H**) pre i nakon adsorpcije, u skladu su sa formiranjem unutrašnje sfere kompleksa.

Veliki broj radova posvećen je proučavanju adsorbenata baziranih na HFO, njihovim svojstvima i mehanizmu, kao i stepenu adsorpcije. Interakcija jona arsena sa aktivnim grupama na površini HFO pripisana je prisustvu (FeO(OH)) grupa, odnosno u zavisnosti od pH vrednosti, FeOH_2^+ , FeOH i FeO funkcionalnim grupama. Ovakvo tumačenje je uglavnom zasnovano na metodi proširene rendgenske spektroskopije za detaljne strukture (EXAFS) [133,134] i FTIR spektroskopiji [293,325]. Na pH vrednosti 3,8 i 5,0 OH_2^+ i OH oblici su dominantne grupe na površini goetita i odgovorne su za selektivno vezivanje molekularnih i jonskih oblika arsena [26]. Dostupnost površinskih aktivnih mesta koja je u tesnoj vezi sa vrednostima teksturalnih parametara adsorbenata, odnosno povećanje površine i poroznosti (tabele 10 i 11), neminovno dovodi do povećanja kapaciteta (tabele 14,15,17).

Završni, brz korak koji zavisi od koncentracije adsorbata i aktivnih mesta u ukupnom procesu predstavlja adsorpcija/desorpcija na aktivnim mestima površine adsorbenta. Na osnovu rezultata hemijskog otpuštanja do kojih se došlo merenjem provodljivosti u eksperimentima sa skokom pritiska [134], predložen je dvostepeni mehanizam adsorpcije/desorpcije arsenata na površini goetita. Prvi korak je predstavljen kao brza inicijalna zamena liganada u formiranju monodentatnog kompleksa, a drugi korak kao sekundarna razmena liganada koja dovodi do formiranja unutrašnje sfere bidentatnog binuklearnog kompleksa [133,134]. Pored toga, određivanje prostornog uređenja i geometrijskih parametara kompleksa na površini arsenata u svom radu predstavio je Fendorf (*Fendorf*) sa saradnicima [133]. Primenom EXAFS metode postignuto je merenje lokalnog koordinacionog okruženja adsorbovanog arsenata (rastojanje

okianjon-Fe). Na ovaj način definisana su tri različita površinska kompleksa na goetitu sa parametrima odgovarajućih površinskih struktura: monodentatni, bidentatni-mononuklearni i bidentatni-binuklearni, tako da na nižem stepenu pokrivenosti dominiraju monodentatni, dok veći stepen pokrivenosti favorizuje bidentatne komplekse [133,134].

FTIR tehnika se vrlo često koristi za analizu adsorpcionog procesa i definisanje vezujućih vrsta adsorbat/adsorbent [178,179,293,325]. Jačina As-O-Fe veze raste sa povećanjem koordinacionog broja i smanjuje dužinu u odnosu na nekompleksirani As-O [325]. Kraće veze dovode do jačeg kontakta, odnosno povećanja infracrvene frekvencije. Shodno tome, frekvencija vibracije istezanja nekompleksiranog/neprotonovanog As-O-Fe se nalazi na višoj (866 cm^{-1}), dok se frekvencija kompleksiranog As-O-Fe nalazi na nižoj frekvenciji (823 cm^{-1}). Na površini sa većim stepenom pokrivenosti dominantni tip vezivanja su bidentatni binuklearni kompleksi [134], gde su dve od četiri As-O veze na atomu gvožđa, a preostale dve su prisutne kao neprotonovane i/ili protonovane, u zavisnosti od pH vrednosti. Rezultati dobijeni u ovoj doktorskoj disertaciji (odjeljak 4.2.4, FTIR analiza) odgovaraju rezultatima predstavljenim u literaturi.

EXAFS analiza i molekularno modelovanje su korišćeni za određivanje As(V)-Mn međuatomske razdaljine u formiranju površinskih kompleksa. Rezultati su pokazali da je As-MnO₂ bidentatni binuklearni premošćen kompleks koji se javlja na ivicama i u međuslojevima MnO₂ kristalita [71]. U skladu sa podacima iz literature, u zavisnosti od pH vrednosti rastvora i stepena pokrivenosti površine, u tabeli 28 su predstavljene moguće reakcije kompleksiranja arsenata sa funkcionalnim grupama na površini materijala **C**, **D**, **G** i **H**.

Značaj ove teze se ogleda u razvoju kompozitnih materijala na bazi solvotermalno sintetisanog kalcita, otpadne i kalcinisanе lјuske jajeta koji su modifikovani sa ciljem dobijanja novih sintetskih i prirodno zasnovanih materijala sa optimalnim morfološkim osobinama, poboljšanim afinitetom i reaktivnošću ka arsenatu, sa očekivanjem ekonomske održivosti i pouzdanosti za prečišćavanje voda. Većina istraživača su u prethodnoj deceniji kao adsorpcioni materijal koristili mehanički tretiranu lјusku jajeta različitog porekla [110,111,114,118]. Danas se za dobijanje novih adsorpcionih materijala kompozitne prirode koriste mnoge tehnike, uključujući i površinsku modifikaciju [116] ili inkapsulaciju samlevene lјuske jajeta kroz imobilizaciju sa

poroznim polimerima: agar, poliakrilamid, alginat, acetat celuloze i polivinil alkohol [326]. Dobijeni materijali i procesi njihove proizvodnje neminovno nose neke nedostatke koji ograničavaju njihovu primenu, a efikasnost je ograničena visokom koncentracijom zagađivača. Literaturna istraživanje o uklanjanju arsenata primenom jeftinih bioloških adsorbenata su pokazala niske kapacitete (tabela 23), osim u slučaju gde su kao adsorbenti korišćeni ostaci soka od pomorandže i hitozan. Rezultati predstavljeni u ovom radu su pokazali značajno poboljšanje adsorpcionih svojstava kompozitnih materijala na bazi solvotermalno sintetisanog kalcita i kalcinisanе ljuske jajeta koji su naknadno modifikovani precipitacijom goetita, α -MnO₂ i goetit/ α -MnO₂.

Ukratko, u okviru ove teze su tehnički jednostavno, sa mogućnošću primene na proizvodnju velikih razmera, razvijene optimalne metode za nanošenje goetita, α -MnO₂ i binarnog sistema goetit/ α -MnO₂ na solvotermalno sintetisan kalcit i kalcinisanu ljusku jajeta. Optimizacija metode precipitacije metalnih oksida se pokazala kao jedan od glavnih faktora koji utiče na svojstva adsorbenta. Modelovanje eksperimentalnih rezultata adsorpcije, primenom MINTEQ programa, pomoglo je razumevanju odnosa između različitih parametara rastvora i adsorpcionih procesa. Takva metodologija sistematskog pristupa dala je širok spektar rezultata korisnih za definisanje daljih istraživanja vezanih za sintezu novih adsorbenata hibridnog porekla, kontrolisane i optimizovane poroznosti na osnovu niske specifične težine hemijski ili termički obrađenog osnovnog materijala.

5 ZAKLJUČAK

U okviru ove doktorske disertacije ispitane su adsorpcione sposobnosti novih materijala za uklanjanje As(V)-jona iz vodenih rastvora. Adsorpcioni materijali su dobijeni modifikacijom solvotermalno sintetisanog i prirodnog kalcita iz ljuske kokošjeg jajeta. Sa ciljem povećanja poroznosti, pre modifikacije, ljuska jajeta je kalcinisana. Modifikacija oba visokoporozna materijala je izvršena analogno precipitacijom metalnih oksida:

- gvožđa (goetit);
- mangana (α -MnO₂) i
- gvožđa i mangana (goetit/ α -MnO₂).

Primenom ICP-MS i BET tehnika ispitan je elementarni sastav i teksturalni parametri dobijenih adsorpcionih materijala. Fazna i strukturna karakterizacija je izvršena XRD analizom. Primenom FEG-SEM tehnologije ispitana su morfološka svojstva materijala. FTIR spektri su snimljeni pre i nakon adsorpcije As(V)-jona sa ciljem određivanja funkcionalnih grupa koje su prisutne na površini adsorbenata i kvantitativnih promena kao posledice adsorpcije. Eksperimentalnim putem kao i modelovanjem adsorpcionih procesa primenom MINTEQ programa, u radu je izvršeno ispitivanje uticaja pH vrednosti na adsorpcionu efikasnost pri uklanjanju As(V)-jona. Na isti način u radu je ispitan i uticaj jona koji su neminovno prisutni u vodi a koji mogu imati štetan uticaj na efikasnost razmene/sorpcije pri uklanjanju arsena. U cilju poređenja i procene najpogodnije tehnike koja se može primeniti za uklanjanje As(V)-jona, eksperimenti adsorpcije su izvođeni na dva načina: primenom magnetnog mešanja različite brzine i ultrazvučnim postupkom. Određivanje koncentracije arsena, u toku eksperimenata adsorpcije i analiza sadržaja odabranih elemenata, značajnih sa aspekta karakteristika materijala i procesa adsorpcije, vršeno je na ICP-MS instrumentu. Eksperimentalni podaci adsorpcionog i kinetičkog ispitivanja su poređeni sa teorijskim modelima primenom linearne, nelinearne i ortogonalne regresije. Kvalitet modelovanja je ocenjen na osnovu vrednosti odgovarajućih statističkih parametara. Temperaturni efekat adsorpcije je ispitan primenom Vant Hofovih jednačina.

Naučni doprinos disertacije

Posebni rezultati i zaključci proistekli iz disertacije mogu se taksativno sagledati:

- adsorpcija arsenata je efikasno izvršena na solvotermalno sintetisanom kalcitu i kalcinisanom ljusti jajeta koji su modifikovani goetitom, α -MnO₂ i binarnim sistemom goetit/ α -MnO₂;
- iz parametara Lengmirove izoterme dobijeni su maksimalni adsorpcioni kapaciteti ispitivanih materijala na 25 °C: 1,63 (materijal **A**); 20,92 (materijal **C**); 33,38 (materijal **D**); 10,17 (**E**); 13,54 (**F**); 41,81 (**G**) i 47,04 mg g⁻¹ (**H**);
- obzirom da je modifikacija dala najbolje rezultate za materijale **C**, **D**, **G** i **H**, i da je materijal **B** pokazao određeni stepen rastvorljivosti pri vršenju adsorpcionih eksperimenata, materijali **A**, **B**, **E** i **F** nisu primenjivani za detaljnije adsorpciono ispitivanje;
- u odnosu na klasičnu metodu mešanja, primena ultrazvuka je pokazala veliki uticaj na poboljšanje adsorpcionih performansi ispitivanih materijala;
- najbolji matematički opis adsorpcione ravnoteže postignut je primenom Kanove izoterme za materijal **C**, Jovanovićeve za materijal **G**, Lengmirove za materijal **D**, i Sipsove za materijal **H**;
- kinetičko ispitivanje je pokazalo da je adsorpcija brz proces koji se može opisati jednačinom pseudo-drugog reda i difuzionim unutar-čestičnim transportom kao limitirajućim korakom reakcije;
- najbolje adsorpcione performanse materijala **G** i **H** su razmatrane kao posledica najveće specifične površine, zapremine i prečnika mezopora, kao i doprinosa hibridne prirode, odnosno sinergetskog efekta goetita i α -MnO₂;
- rezultati teorijskog modelovanja, dobijeni upotrebom DLM modela, inkorporiranog u MINTEQ program, sa HFO bazom podataka razvijenom od strane Džobaka i Morela, pokazali su dobro slaganje sa eksperimentalnim podacima i ilustrovali zanemarljiv uticaj većine jona koji su neminovno prisutni u prirodnoj vodi, za razliku od fosfata koji su doveli do značajnog pada adsorpcionog kapaciteta;

- negativne vrednosti promene Gibsove slobodne energije, pozitivne vrednosti promene entropije i negativne vrednosti promene entalpije okarakterisale su proces adsorpcije kao egzoterman i spontan;
- rezultati dobijeni u ovom radu su obezbedili bolje razumevanje adsorpcionog fenomena i ukazali na potencijalnu korist modifikacije jeftinih adsorpcionih materijala za uklanjanje arsena iz vode.

Pravci daljeg istraživanja

Na osnovu celokupnog naučnog doprinosa kao i pojedinačnih rezultata i zaključaka proisteklih iz disertacije, pravci daljeg istraživanja biće usmereni na:

- ispitivanje mogućnosti istovremene oksidacije i adsorpcije As(III)-jona materijalima **G** i **H**;
- optimizaciju ultrazvučnog tretmana u postupku adsorpcije;
- ispitivanje adsorpcionih svojstava materijala **G** i **H** ka jonima As(V) i As(III) u protočnom sistemu;
- inkapsulaciju materijala **G** i **H** u polimerne sfere, stabilizaciju i optimizaciju tako nastalog kompozitnog materijala sa ciljem upotrebe u protočnim sistemima;
- povećanje adsorpcionog kapaciteta višestrukim iskorišćenjem adsorpcionog materijala na kome će se nakon svakog ciklusa adsorpcije izvršiti ponovna modifikacija (precipitacija oksida gvožđa i/ili mangana);
- sintezu i ispitivanje adsorpcionih svojstava novih hibridnih materijala primenom visokoporozne osnove, solvotermalno sintetisanog kalcita ili kalcinisane ljuske jajeta, i više vrsta metala koji pokazuju afinitet ka arsenu.

„Lama rabi alradi dini endavur esa kunis alim...”

Nedešifrovana poruka zabeležena tokom misije kosmičkog broda „Apolo 15”

03. 08. 1971. godine

6 LITERATURA

- [1] P.Ravenscroft, H.Brammer, K.Richards, Arsenic Pollution: A Global Synthesis, John Wiley & Sons, United Kindom (2009)
- [2] B.Mandal, K.Suzuki, Arsenic round the world: a review, *Talanta* 58 (2002) 201–235
- [3] A.Bado, Composition of water and interpretation of analytical results, *Journal of the American Water Works Association* 31 (1939) 1975–1977
- [4] <http://www.bgs.ac.uk/arsenic/>
- [5] IARC Arsenic in drinking water, International Agency for Research on Cancer, Lyon, France (2004), <http://monographs.iarc.fr/ENG/Monographs/vol84/mono84-6.pdf>
- [6] USEPA Controlling Disinfection by-products and microbial contaminants in drinking water, Office of Research and development, EPA/600/R-01/110, Washington, DC, USA (2001)
- [7] WHO Guidelines for Drinking-water Quality, 3th edn. vol. 1, Incorporated the first and second addenda, Recommendations (2008), http://www.who.int/water_sanitation_health/dwq/gdwq3rev/en/index.html
- [8] Sl. List SRJ 42/98 i 44/99, Pravilnik o higijenskoj ispravnosti vode za piće, Službeni list SRJ, 42/98 i 44/99
- [9] B.Petruševski, S.Sharma, J.Schippers, Arsen u vodi za piće-osnovna hemija, detekcija, standardi, rasprostranjenost i efekat na zdravlje, *Voda i sanitarna tehnika* 35 (2005) 11-18
- [10] B.Mason, Principles of Geochemistry, 2nd edn., New York, McGraw-Hill (1966)
- [11] A.Demayo, Elements in the Earths Crust, In: CRC Handbook of Chemistry and Physics, 66th edn, Eds. D.Lide, R.Weast, CRC Press Inc. Boca Raton (1985)
- [12] P.Smedley, D.Kinniburgh, A review of the source, behaviour and distribution of arsenic in natural waters, *Applied Geochemistry* 17 (2002) 517–568
- [13] R.Mclaren, M.Megharaj, R.Naidu, Chapter 8: Fate of arsenic in the soil environment, In: *Managing Arsenic in the Environment*, Eds. R.Naidu, E.Smith, G.Owens, P.Bhattacharya, P.Nadebaum, CSIRO Publishing, Australia, Collingwood (2006) 157-183
- [14] B.Mason, L.Berry, Elements of Mineralogy, New York, Freeman (1978)

- [15] M.Rahman, H.Hasegawa, Arsenic in freshwater systems: Influence of eutrophication on occurrence, distribution, speciation and bioaccumulation, *Applied Geochemistry* 27 (2012) 304-314
- [16] T.Yoshida, H.Yamauchi, G.Sun, Chronic health effects in people exposed to arsenic via the drinking water: dose-response relationships in review, *Toxicology & Applied Pharmacology* 198 (2004) 243–252
- [17] V.Sharma, M.Sohn, Aquatic arsenic: Toxicity, speciation, transformations, and remediation, *Environment International* 35 (2009) 743-759
- [18] M.Hughes, Arsenic toxicity and potential mechanisms of action, *Toxicology Letters* 133 (2002) 1–16
- [19] R.Zakharyan, A.Sampayo-Reyes, S.Healy, G.Tsaprailis, P.Board, D.Liebler, H.Aposhian, Human Monomethylarsonic (MMAV) Reducase Is a Member of the Glutathione-S-transferase Superfamily, *Chemical Research in Toxicology* 14 (2001) 1051-1057
- [20] Z.Gregus, A.Gyurasics, I.Csanaky, Biliary and Urinary Excretion of Inorganic Arsenic: Monomethylarsonous Acid as a Major Biliary Metabolite in Rats, *Toxicological Sciences* 56 (2000) 18-25
- [21] J.De Zuane, Handbook of drinking water quality, 2nd edn., John Wiley i Sons, INC. Publication (1997)
- [22] D.Guha Mazumder, Criteria for case definitions of arsenicosis, In: *Arsenic Exposure and Health Effects V*, Eds. W.Chappell, C.Abernathy, R.Calderon, D.Thomas, Amsterdam, Elsevier (2003) 117–134
- [23] A.Duarte, S.Cardoso, A.Alçada Emerging and Innovative Techniques for Arsenic Removal Applied to a Small Water Supply System, *Sustainability* 1 (2009) 1288-1304
- [24] M.Shih, An overview of arsenic removal by pressure-driven membrane processes, *Desalination* 172 (2005) 85-97
- [25] A.Bednar, J.Garbarino, M.Burkhardt, J.Ranville, T.Wildeman, Field and laboratory arsenic speciation methods and their application to natural-water analysis, *Water Research* 38 (2004) 355-364
- [26] N.Issa, V.Rajaković-Ognjanović, B.Jovanović, Lj.Rajaković, Determination of inorganic arsenic species in natural waters–benefits of separation and preconcentration on ion exchange and hybrid resins, *Analytica Chimica Acta* 673 (2010) 185–193

- [27] A.Shraim, B.Chiswell, H.Olszowy, Speciation of arsenic by hydride generation-atomic absorption spectrometry (HG-AAS) in hydrochloric acid reaction medium, *Talanta* 50 (1999) 1109-1127
- [28] K.Akter, R.Naidu, Chapter 3: Arsenic speciation in the environment, In: *Managing Arsenic in the Environment*, Eds. R.Naidu, E.Smith, G.Owens, P.Bhattacharya, P.Nadebaum, CSIRO Publishing, Australia, Collingwood (2006) 61-75
- [29] M.Kim, J.Nriagu, S.Haack, Arsenic species and chemistry in groundwater of southeast Michigan, *Environmental Pollution* 120 (2002) 379-390
- [30] A.Zouboulis, I.Katsoyiannis, Removal of arsenates from contaminated water by coagulation-direct filtration, *Separation Science and Technology* 37 (2002) 2859-2873
- [31] R.Ning, Arsenic removal by reverse osmosis, *Desalination* 143 (2002) 237-241
- [32] K.Akter, G.Owens, D.Davey, R.Naidu, Arsenic speciation and toxicity in biological systems, *Reviews in Environmental Contamination Toxicology* 184 (2005) 97-149
- [33] C.Qiantao, G.Xian, Y.Zhaoguang, B.Soo, Inductively coupled plasma mass spectrometry study of the retention behavior of arsenic species on various solid phase extraction cartridges and its application in arsenic speciation, *Spectrochimica Acta Part B* 58 (2003) 1335-1349
- [34] J.Ferguson, J.Gavis, A review of the arsenic cycle in natural waters, *Water Research* 6 (1972) 1259-1274
- [35] D.Langmuir, *Aqueous Environmental Geochemistry*, New York, Prentice-Hall (1997)
- [36] D.Mohan, C.Pittman, Arsenic removal from water/wastewater using adsorbents-A critical review, *Journal of Hazardous Materials* 142 (2007) 1-53
- [37] S.Wang, C.Mulligan, Occurrence of arsenic contamination in Canada: 3127 sources, behavior and distribution, *Science of Total Environment* 366 (2006) 701-721
- [38] T.Choong, T.Chuah, Y.Robiah, F.Koay, I.Azni, Arsenic toxicity, health hazards and removal techniques from water: an overview, *Desalination* 217 (2007) 139-166
- [39] M.Benjamin, R.Sletten, R.Bailey, T.Bennett, Sorption and filtration of metals using iron-oxide-coated sand, *Water Research* 30 (1996) 2609-2620
- [40] L.Dambies, T.Vincent, E.Guibal, Treatment of arsenic-containing solutions using chitosan derivatives: uptake mechanism and sorption performances, *Water Research* 36 (2002) 3699-3710

- [41] P.Cheremisinoff, C.Angelo, Carbon adsorption applications, in: Carbon Adsorption Handbook, Ann Arbor Science Publishers, Inc., Ann Arbor, MI (1980) 1–54
- [42] S.Allen, P.Brown, Isotherm analysis for single component and multicomponent metal sorption onto lignite, *Journal of Chemical Technology and Biotechnology* 62 (1995) 17–24
- [43] S.Allen, L.Whitten, M.Murray, O.Duggan, The adsorption of pollutants by peat, lignite and activated chars, *Journal of Chemical Technology and Biotechnology* 68 (1997) 442–452
- [44] D.Mohan, S.Chander, Removal and recovery of metal ions from acid mine drainage using lignite—a low cost sorbent, *Journal of Hazardous Materials* 137 (2006) 1545–1553
- [45] D.Mohan, S.Chander, Single, binary, and multicomponent sorption of iron and manganese on lignite, *Journal of Colloid and Interface Science* 299 (2006) 76–87
- [46] R.Sneddon, H.Garelick, E.Valsami-Jones, An investigation into arsenic(V) removal from aqueous solutions by hydroxylapatite and bonechar, *Mineralogical Magazine* 69 (2005) 769–780
- [47] D.Mohan, C.Pittman, M.Bricka, F.Smith, B.Yancey, J.Mohammad, P.Steele, M.Alexandre-Franco, V.Gómez-Serrano, H. Gong, 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 (2007) 57-73
- [48] M.Fan, W.Marshall, D.Daugaard, R.Brown, Steam activation of chars produced from oat hulls and corn stover, *Bioresource Technology* 93 (2004) 103–107
- [49] H.Altundoğan, S.Altundoğan, F.Tümen, M.Bildik, Arsenic removal from aqueous solutions by adsorption on red mud, *Waste Management* 20 (2000) 761–767
- [50] H.Altundoğan, S.Altundoğan, F.Tümen, M.Bildik, Arsenic adsorption from aqueous solutions by activated red mud, *Waste Management* 22 (2002) 357–363
- [51] H.Genç-Fuhrman, J.Tjell, D.McConchie, O.Schuiling, Adsorption of arsenate from water using neutralized red mud, *Journal of Colloid and Interface Science* 264 (2003) 327–334
- [52] H.Genç-Fuhrman, J.Tjell, D.McConchie, Increasing the arsenate adsorption capacity of neutralized red mud (Bauxsol), *Journal of Colloid and Interface Science* 271 (2004) 313–320

- [53] H.Genç-Fuhrman, J.Tjell, D.McConchie, Adsorption of arsenic from water using activated neutralized red mud, *Environmental Science & Technology* 38 (2004) 2428–2434
- [54] H.Genç-Fuhrman, H.Bregnhøj, D.McConchie, Arsenate removal from water using sand–red mud columns, *Water Research* 39 (2005) 2944–2954
- [55] F.Zhang, H.Itoh, Iron oxide-loaded slag for arsenic removal from aqueous system, *Chemosphere* 60 (2005) 319–325
- [56] J.Ahn, C.Chon, H.Moon, K.Kim, Arsenic removal using steel manufacturing by-products as permeable reactive materials in mine tailing containment systems, *Water Research* 37 (2003) 2478–2488
- [57] C.Namasivayam, S.Senthilkumar, Removal of arsenic(V) from aqueous solution using industrial solid waste: adsorption rates and equilibrium studies, *Industrial & Engineering Chemistry Research* 37 (1998) 4816–4822
- [58] E.Diamadopoulos, S.Loannidis, G.Sakellaropoulos, As(V) removal from aqueous solutions by fly ash, *Water Research* 27 (1993) 1773–1777
- [59] R.Minja, T.Ebina, Arsenic adsorption capabilities of soil-bentonite mixtures as buffer materials for landfills, *Clay Science* 12 (2002) 41–47
- [60] B.Petruševski, S.Sharma, F.Kruis, P.Omeruglu, J.Schippers, Family filter with iron-coated sand: solution for arsenic removal in rural areas, *Water Science and Technology: Water Supply* 2 (2002) 127–133
- [61] S.Bajpai, M.Chaudhuri, Removal of arsenic from ground water by manganese dioxide-coated sand, *Journal of Environmental Engineering* 125 (1999) 782–787
- [62] A.Hanson, J.Bates, D.Heil, Removal of arsenic from ground water by manganese dioxide-coated sand, *Journal of Environmental Engineering* 126 (2000) 1160–1161
- [63] T.Nguyen, S.Vigneswaran, H.Ngo, D.Pokhrel, T.Viraraghavan, Specific treatment technologies for removing arsenic from water, *Engineering in Life Sciences* 6 (2006) 86–90
- [64] D.Ramakrishna, T.Viraraghavan, Y.Jin, Coated sand for arsenic removal: investigation of coating parameters using factorial design approach, *Practical Periodical Hazardous Toxic Radioactive Waste Management* 10 (2006) 198–206

- [65] S.Lo, H.Jeng, C.Lai, Characteristics and adsorption properties of iron-coated sand, *Water Science and Technology* 35 (1997) 63–70
- [66] A.Joshi, M.Chaudhuri, Removal of arsenic from ground water by iron oxide coated sand, *Journal of the Environmental Engineering Division ASCE* 122 (1996) 769–771
- [67] O.Thirunavukkarasu, T.Viraraghavan, K.Subramanian, S.Tanjore, Organic arsenic removal from drinking water, *Urban Water* 4 (2002) 415–421
- [68] T.Viraraghavan, K.Subramanian, J.Aruldoss, Arsenic in drinking water—Problems and solutions, *Water Science and Technology* 40 (1999) 69–76
- [69] O.Thirunavukkarasu, T.Viraraghavan, K.Subramanian, O.Chaalal, M.Islam, Arsenic removal in drinking water—impacts and novel removal technologies, *Energy Sources* 27 (2005) 209–219
- [70] L.Ongley, M.Armienta, K.Heggeman, A.Lathrop, H.Mango, W.Miller, S.Pickelner, Arsenic removal from contaminated water by the Soyatal Formation, Zimapán Mining District, Mexico—a potential lowcost low-tech remediation system, *Geochemistry: Exploration Environment Analysis* 1 (2001) 23–31
- [71] B.Manning, S.Goldberg, Modeling arsenate competitive adsorption on kaolinite, montmorillonite and illite, *Clays and Clay Minerals* 44 (1996) 609–623
- [72] K.Payne, T.Abdel-Fattah, Adsorption of arsenate and arsenite by iron-treated activated carbon and zeolites: effects of pH, temperature, and ionic strength, *Journal of Environmental Science and Health Part A* 40 (2005) 723
- [73] M.Elizalde-González, J.Mattusch, W.Einicke, R.Wennrich, Sorption on natural solids for arsenic removal, *Chemical Engineering Journal* 81 (2001) 187–195
- [74] M.Elizalde-González, J.Mattusch, R.Wennrich, P.Morgenstern, Uptake of arsenite and arsenate by clinoptilolite-rich tuffs, *Microporous and Mesoporous Materials* 46 (2001) 277–286
- [75] K.Nasir, A.Shujaat, T.Aqidat, A.Jamil, Immobilization of arsenic on rice husk, *Adsorption Science and Technology* 16 (1998) 655–666
- [76] S.Gunasekaran, G.Anbalagan, Spectroscopic study of phase transitions in dolomite mineral, *Journal of Raman Spectroscopy* 38 (2007) 846–852
- [77] S.Gunasekaran, G.Anbalagan, S.Pandi, Raman and infrared spectra of carbonates of calcite structure, *Journal of Raman Spectroscopy* 37 (2006) 892–899

- [78] Lj.Brečević, D.Kralj, On Calcium Carbonates: from Fundamental Research to Application, *Croatia Chemica Acta* 80 (2007) 467-484
- [79] P.Fenter, P.Geissbühler, E.DiMasi, G.Srajer, L.Sorensen, N.Sturchio, Surface speciation of calcite observed in situ by high-resolution X-ray reflectivity, *Geochimica et Cosmochimica Acta* 64 (2000) 1221–1228
- [80] S.Stipp, Toward a conceptual model of the calcite surface: Hydration, hydrolysis, and surface potential, *Geochimica et Cosmochimica Acta* 63 (1999) 3121-3131
- [81] O.Pokrovsky, J.Mielczyrski, O.Barres, J.Schott, Surface speciation models of calcite and dolomite/aqueous solution interfaces and their spectroscopic evaluation, *Langmuir* 16 (2000) 2677–2688
- [82] Y.Ueno, H.Futagawa, Y.Takagai, A.Ueno, Y.Mizushima, Drug-incorporating calcium carbonate nanoparticles for a new delivery system, *Journal of Controlled Release* 103 (2005) 93-98
- [83] D.Ogomi, T.Serizawa, M.Akashi, Controlled release based on the dissolution of a calcium carbonate layer deposited on hydrogels, *Journal of Controlled Release* 103 (2005) 315-323
- [84] K.Gopal, Z.Lu, M.Villiers, Y.Lvov, Composite phospholipid-calcium carbonate microparticles: influence of anionic phospholipids on the crystallization of calcium carbonate, *Journal of Physical Chemistry B* 110 (2006) 2471-2474
- [85] F.Meldrum, H.Cölfen, Controlling mineral morphologies and structures in biological and synthetic systems, *Chemical Reviews* 108 (2008) 4332-4432
- [86] <http://en.wikipedia.org/wiki/Calcite>
- [87] V.Alexandratos, E.Elzinga, R.Reeder, Arsenate uptake by calcite: Macroscopic and spectroscopic characterization of adsorption and incorporation mechanisms, *Geochimica et Cosmochimica Acta* 71 (2007) 4172–4187
- [88] Z.Zhao, L.Zhang, H.Dai, Y.Du, X.Meng, R.Zhang, Y.Liu, J.Deng, Surfactant-assisted solvo- or hydrothermal fabrication and characterization of high-surface-area porous calcium carbonate with multiple morphologies, *Microporous and Mesoporous Materials* 138 (2011) 191-199
- [89] Y.Hou, A.Kong, X.Zhao, H.Zhu, Y.Shan, Synthesis of high surface area mesoporous carbonates in novel ionic liquid, *Materials Letters* 63 (2009) 1061–1064

- [90] L.Yue, Y.Zheng, D.Jin, Spherical porous framework of calcium carbonate prepared in the presence of precursor PS–PAA as template, *Microporous and Mesoporous Materials* 113 (2008) 538–541
- [91] T.Wang, M.Antoniotti, H.Colfen, Calcite mesocrystals: "Morphing" crystals by a polyelectrolyte, *Chemistry-A European Journal* 12(22) (2006) 5722–5730
- [92] S.Škapin, I.Sondi, Synthesis and characterization of calcite and aragonite in polyol liquids: Control over structure and morphology, *Journal of Colloid and Interface Science* 347 (2010) 221–226
- [93] J.Du, Z.Liu, Z.Li, B.Han, Y.Huang, J.Zhang, Synthesis of mesoporous SrCO₃ spheres and hollow CaCO₃ spheres in room-temperature ionic liquid, *Microporous and Mesoporous Materials* 83 (2005) 145–149
- [94] H.Guo, J.Yu, B.Cheng, Preparation and formation mechanism of wood-block-like calcite particles, *Journal of Solid State Chemistry* 179 (2006) 2547–2553
- [95] L.Schultz, M.Andersson, K.Dalby, D.Müter, D.Okhrimenko, H.Fordsmand, S.Stipp, High surface area calcite, *Journal of Crystal Growth* 371 (2013) 34–38
- [96] M.Kim, J.Nriagu, S.Haack, Carbonate ions and arsenic dissolution by groundwater, *Environmental Science and Technology* 34 (2000) 3094–3100
- [97] C.Neuberger, G.Helz, Arsenic(III) carbonate complexing, *Applied Geochemistry* 20 (2005) 1218–1225
- [98] D.Langmuir, J.Mahoney, J.Rowson, Solubility products of amorphous ferric arsenate and crystalline scorodite (FeAsO₄•2H₂O) and their application to arsenic behavior in buried mine tailings, *Geochimica et Cosmochimica Acta* 70 (2006) 2942–2956
- [99] J.Zachara, C.Cowan, C.Resch, Sorption of divalent metals on calcite, *Geochimica et Cosmochimica Acta* 55 (1991) 1549–1562
- [100] R.Van der Weijden, J.Meima, R.Comans, Sorption and sorption reversibility of cadmium on calcite in the presence of phosphate and sulfate, *Marine Chemistry, Volume 57* (1997) 119–132
- [101] S.Goldberg, R.Glaubig, Anion sorption on a calcareous, montmorillonitic soil–arsenic, *Soil Science Society of America Journal* 52 (1988) 1297–1300

- [102] F.Romero, M.Armienta, A.Carrillo-Chavez, Arsenic sorption by carbonate-rich aquifer material, a control on arsenic mobility at Zimapán, México, *Archives of Environmental Contamination Toxicology* 47 (2004) 1–13
- [103] H.Sø, D.Postma, R.Jakobsen, F.Larsen, Sorption and desorption of arsenate and arsenite on calcite, *Geochimica et Cosmochimica Acta* 72 (2008) 5871–5884
- [104] Y.Yokoyama, S.Mitsunobu, K.Tanaka, Y.Takahashi, A study on the coprecipitation of arsenite and arsenate into calcite coupled with the determination of oxidation states of arsenic both in calcite and water, *Chemistry Letters* 38 (2009) 910–911
- [105] Y.Yokoyama, K.Tanaka, Y.Takahashi, Differences in the immobilization of arsenite and arsenate by calcite, *Geochimica et Cosmochimica Acta* 91 (2012) 202–219
- [106] C.Le Guern, P.Baranger, C.Crouzet, F.Bodéan, P.Conil, Arsenic trapping by iron oxyhydroxides and carbonates at hydrothermal spring outlets, *Applied Geochemistry* 18 (2003) 1313–1323
- [107] F.Bardelli, M.Benvenuti, P.Costagliola, F.Di Benedetto, P.Lattanzi, C.Meneghini, M.Romanelli, L.Valenzano, Arsenic uptake by natural calcite: An XAS study, *Geochimica et Cosmochimica Acta* 75 (2011) 3011–3023
- [108] L.Winkel, B.Casentini, F.Bardelli, A.Voegelin, N.Nikolaidis, L.Charlet, Speciation of arsenic in Greek travertines: Co-precipitation of arsenate with calcite, *Geochimica et Cosmochimica Acta* 106 (2013) 99–110
- [109] J.William, J.Owen, *Egg Science and Technology*, 4th edn., Food Product Press, New York (1995)
- [110] K.Chojnacka, Biosorption of Cr(III) ions by eggshells, *Journal of Hazardous Materials* 121 (2005) 167–173
- [111] M.Ahmad, A.Usman, S.Lee, S.Kim, J.Joo, J.Yang, Y.Ok, Eggshell and coral wastes as low cost sorbents for the removal of Pb^{2+} , Cd^{2+} and Cu^{2+} from aqueous solutions, *Industrial & Engineering Chemistry* 18 (2012) 198–204
- [112] S.Ghazy, A.El-Asmy, A.El-Nokkrashy, Separation of chromium (III) and chromium (VI) from environmental water samples using eggshell sorbent, *Indian Journal of Science Technology* 1 (2008) 1–7

- [113] M.Elkady, A.Ibrahim, M.El-Latif, Assessment of the adsorption kinetics, equilibrium and thermodynamic for the potential removal of reactive red dye using eggshell biocomposite beads, *Desalination* 278 (2011) 412–423
- [114] S.Chowdhury, P.Das, Utilization of a Domestic Waste-Eggshells for Removal of Hazardous Malachite Green from Aqueous Solutions, *Environmental Progress Sustain Energy* 31 (2012) 415–425
- [115] T.Witton, Characterization of calcium oxide derived from waste eggshell and its application as CO₂ sorbent, *Ceramics International* 37 (2011) 3291–3298
- [116] N.Mezenner, A.Bensmaili, Kinetics and thermodynamic study of phosphate adsorption on iron hydroxide-eggshell waste, *Chemical Engineering Journal* 147 (2009) 87–96
- [117] Y.Zhang, W.Wang, L.Li, Y.Huang, J.Cao, Eggshell membrane-based solid-phase extraction combined with hydride generation atomic fluorescence spectrometry for trace arsenic(V) in environmental water samples, *Talanta* 80 (2010) 1907–1912
- [118] I.Oke, N.Olarinoye, S.Adewusi, Adsorption kinetics for arsenic removal from aqueous solutions by untreated powdered eggshell, *Adsorption* 14 (2008) 73–83
- [119] E.Deliyanni, E.Peleka, K.Matis, Modeling the sorption of metal ions from aqueous solution by iron-based adsorbents, *Jornal of Hazardous Matererials* 172 (2009) 550–558
- [120] A.Henglein, Small-particle research–physicochemical properties of extremely small colloidal metal and semiconductor particles, *Chemical Reviews* 89 (1989) 1861–1873
- [121] M.El-Sayed, Some interesting properties of metals confined in time and nanometer space of different shapes, *Accounst of Chemical Research* 34 (2001) 257–264
- [122] B.Pan, B.Pan, W.Zhang, L.Lv, Q.Zhang, S.Zheng, Development of polymeric and polymer-based hybrid adsorbents for pollutants removal from waters, *Chemical Engineering Journal* 151 (2009) 19–29
- [123] L.Li, M.Fan, R.Brown, J.Van Leeuwen, J.Wang, W.Wang, Y.Song, P.Zhang, Synthesis, properties, and environmental applications of nanoscale iron-based materials: a review, *Critilac Reviews in Environment Science and Technology* 36 (2006) 405–431
- [124] A.Willis, N.Turro, S.O'Brien, Spectroscopic characterization of the surface of iron oxide nanocrystals, *Chemistry of Materials* 17 (2005) 5970–5975
- [125] B.Cushing, V.Kolesnichenko, C.O'Connor, Recent advances in the liquid-phase syntheses of inorganic nanoparticles, *Chemical Reviews* 104 (2004) 3893–3946

- [126] J.Park, K.An, Y.Hwang, J.Park, H.Noh, J.Kim, J.Park, N.Hwang, T.Hyeon, Ultra-large-scale syntheses of monodisperse nanocrystals, *Nature Materials* 3 (2004) 891–895
- [127] X.Wang, J.Zhuang, Q.Peng, Y.Li, A general strategy for nanocrystal synthesis, *Nature* 437 (2005) 121–124
- [128] Y.Mamindy-Pajany, C.Hurel, N.Marmier, M.Roméo, Arsenic adsorption onto hematite and goethite, *Comptes Rendus Chimie* 12 (2009) 876–881
- [129] Y.Mamindy-Pajany, C.Hurel, N.Marmier, M.Roméo, Arsenic(V) adsorption from aqueous solution onto goethite, hematite, magnetite and zero-valent iron: Effects of pH, concentration and reversibility, *Desalination* 281 (2011) 93–99
- [130] J.Giménez, M.Martínez, J.Pablo, M.Rovira, L.Duro, Arsenic sorption onto natural hematite, magnetite, and goethite, *Journal of Hazardous Materials* 141 (2007) 575–580
- [131] P.Lakshmipathiraj, B.Narasimhan, S.Prabhakar, G.Raju, Adsorption of arsenate on synthetic goethite from aqueous solutions, *Journal of Hazardous Materials* 136 (2006) 281–287
- [132] Z.Veličković, G.Vuković, A.Marinković, M.Moldovan, A.Perić-Grujić, P.Uskoković, M.Ristić, Adsorption of arsenate on iron(III) oxide coated ethylene-diamine functionalized multiwall carbon nanotubes, *Chemical Engineering Journal* 181–182 (2012) 174–181
- [133] S.Fendorf, M.Eick, P.Grossl, D.Sparks, Arsenate and Chromate Retention Mechanisms on Goethite. 1. Surface Structure, *Environmental Science and Technology* 31 (1997) 315–320
- [134] P.Grossl, M.Eick, D.Sparks, S.Goldberg, C.Ainsworth, Arsenate and Chromate Retention Mechanisms on Goethite. 2. Kinetic Evaluation Using a Pressure-Jump Relaxation Technique, *Environmental Science and Technology* 31 (1997) 321–326
- [135] M.Kanematsu, T.Young, K.Fukushi, P.Green, J.Darby, Arsenic(III, V) adsorption on a goethite-based adsorbent in the presence of major co-existing ions: Modeling competitive adsorption consistent with spectroscopic and molecular evidence, *Geochimica et Cosmochimica Acta* 106 (2013) 404–428
- [136] T.Luxton, M.Eick, D.Rimstidt, The role of silicate in the adsorption/desorption of arsenite on goethite, *Chemical Geology* 252 (2008) 125–135

- [137] M.Stachowicz, T.Hiemstra, W.Riemsdijk, Multi-competitive interaction of As(III) and As(V) oxyanions with Ca^{2+} , Mg^{2+} , PO_4^{3-} , and CO_3^{2-} ions on goethite, *Journal of Colloid and Interface Science* 320 (2008) 400–414
- [138] E.Deliyanni, D.Bakoyannakis, A.Zouboulis, K.Matis, Sorption of As(V) ions by akaganéite-type nanocrystals, *Chemosphere* 50 (2003) 155–163
- [139] E.Deliyanni, L.Nalbandian, K.Matis, Adsorptive removal of arsenites by a nanocrystalline hybrid surfactant–akaganeite sorbent, *Journal of Colloid and Interface Science* 302 (2006) 458–466
- [140] J.Mähler, I.Persson, Rapid adsorption of arsenic from aqueous solution by ferrihydrite-coated sand and granular ferric hydroxide, *Applied Geochemistry* 37 (2013) 179–189
- [141] S.Chowdhury, E.Yanful, Arsenic and chromium removal by mixed magnetite-maghemite nanoparticles and the effect of phosphate on removal, *Journal of Environmental Management* 91 (2010) 2238–2247
- [142] M.Jang, S.Min, T.Kim, J.Park, Removal of arsenite and arsenate using hydrous ferric oxide incorporated into naturally occurring porous diatomite, *Environmental Science and Technology* 40 (2006) 1636–1643
- [143] J.Zhuang, E.Hobenshield, T.Walsh, Arsenate sorption by hydrous ferric oxide incorporated onto granular activated carbon with phenolformaldehyde resins coating, *Environmental Technology* 29 (2008) 401–411
- [144] O.Leupin, S.Hug, Oxidation and removal of arsenic(III) from aerated groundwater by filtration through sand and zero-valent iron. *Water Research* 39 (2005) 1729–1740
- [145] K.Matis, I.Papadoyannis, A.Zouboulis, Separation of germanium and arsenic from solutions by filtration, *International Journal of Mineral Processing* 21 (1987) 83–92
- [146] W.Driehaus, M.Jekel, U.Hildebrandt, Granular ferric hydroxide—a new adsorbent for the removal of arsenic from natural water, *Journal of Water Supply Research and Technology—Aqua* 47 (1998) 30–35
- [147] C.Quan, G.Khoe, D.Bangster, Adsorption of sodium lauryl sulfate onto arsenic-bearing ferrihydrite, *Water Research* 35 (2001) 478–484
- [148] M.Pierce, C.Moore, Adsorption of arsenite and arsenate on amorphous iron hydroxide, *Water Research* 16 (1982) 1247–1253

- [149] M.Jekel, Actual problems related to inorganic water compounds, *Water Supply* 2 (2002) 1–9
- [150] L.Zeng, A method for preparing silica-containing iron(III) oxide adsorbents for arsenic removal, *Water Research* 37 (2003) 4351–4358
- [151] I.Peleanu, M.Zaharescu, I.Rau, MCrisan, A.Jitianu, A. Meghea, Nanocomposite materials for As(V) removal by magnetically intensified adsorption, *Separation Science and Technology* 37 (2002) 3693–3701
- [152] B.Reed, R.Vaughan, L.Jiang, As(III), As(V), Hg, and Pb removal by Fe-oxide impregnated activated carbon, *Journal of Environmental Engineering* 126 (2000) 869–873
- [153] O.Thirunavakkarasu, T.Viraraghavan, K.Subramanian, Arsenic removal from drinking water using iron oxide-coated sand, *Water Air and Soil Pollution* 142 (2003) 95–111
- [154] S.Kundu, A.Gupta, Adsorptive removal of As(III) from aqueous solution using iron oxide coated cement (IOCC): Evaluation of kinetic, equilibrium and thermodynamic models, *Separation and Purification Technology* 51 (2006) 165–172
- [155] M.López Leal, R.Martínez, R.Cuevas Villanueva, H.Martínez Flores, C.Jesus Cortés Penagos, Arsenate biosorption by iron-modified pine sawdust in batch system: kinetics and equilibrium studies, *Bioresources* 7 (2012) 1389-1404
- [156] M.Jang, W.Chen, J.Zou, F.Cannon, B.Dempsey, Arsenic Removal by Iron-Modified Activated Carbon, WERC, A Consortium for Environmental Education and Technology Development, New Mexico State University (2010)
- [157] M.Haron, W.Wan Yunus, N.Yong, S.Tokunaga, Sorption of arsenate and arsenite anions by iron(III)-poly(hydroxamic acid) complex, *Chemosphere* 39 (1999) 2459–2466
- [158] I.Katsoyiannis, A.Zouboulis, Removal of arsenic from contaminated water sources by sorption onto iron oxide-coated polymeric materials, *Water Research* 36 (2002) 5141–5155
- [159] B.Lafferty, M.Ginder-Vogel, D.Sparks, Arsenite Oxidation by a Poorly-Crystalline Manganese Oxide. 3. Arsenic and Manganese Desorption, *Environmental Science and Technology* 45 (2011) 9218–9223

- [160] M.Singh, D.Thanh, P.Ulbrich, N.Stradanová, F.Štěpánek, Synthesis, characterization and study of arsenate adsorption from aqueous solution by α - and δ -phase manganese dioxide nanoadsorbents, *Journal of Solid State Chemistry* 183 (2010) 2979–2986
- [161] S.Ouvrard, M.Simonnot, M.Sardin, Reactive Behavior of Natural Manganese Oxides toward the Adsorption of Phosphate and Arsenate, *Industrial & Engineering Chemistry Research* 41 (2002) 2785–2791
- [162] I.Katsoyiannis, A.Zouboulis, M.Jekel, Kinetics of bacterial As(III) oxidation and subsequent As(V) removal by sorption onto biogenic manganese oxides during groundwater treatment, *Industrial & Engineering Chemistry Research* 43 (2004) 486–493
- [163] D.Thanh, M.Singh, P. Uldrich, F. Štěpánek, N. Stradanová, As(V) removal from aqueous media using α -MnO₂ nanorods-impregnated laterite composite adsorbents, *Materials Research Bulletin* 47 (2012) 42–50
- [164] V.Lenoble, C.Laclautre, B.Serpaud, V.Deluchat, J.Bollinger, As(V) retention and As(III) simultaneous oxidation and removal on a MnO₂-loaded polystyrene resin, *Science of Total Environment* 326 (2004) 197–207
- [165] B.Manning, S.Fendorf, B.Bostick, D.Suarez, Arsenic(III) Oxidation and Arsenic(V) Adsorption Reactions on Synthetic Birnessite, *Environmental Science & Technology* 36 (2002) 976–981
- [166] A.Foster, G.Brown, G.Parks, X-ray absorption fine structure study of As(V) and Se(IV) sorption complexes on hydrous Mn oxides, *Geochimica et Cosmochimica Acta* 67 (2003) 1937–1953
- [167] U.Schwertmann, R.Cornell, *Iron Oxides in the Laboratory: Preparation and Characterization*, 2nd edn., WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim (2000)
- [168] R.Cornell, U.Schwertmann, *The Iron Oxides: Structure, Properties, Reactions, Occurrences and Uses*, 2nd edn., WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim (2003)
- [169] J.Post, Manganese oxide minerals: Crystal structures and economic and environmental significance, *Proceedings of the National Academy of Sciences* 96 (1999) 3447–3454
- [170] X.Feng, L.Zhai, W.Tan, F.Liu, J.He, Adsorption and redox reactions of heavy metals on synthesized Mn oxide minerals, *Environmental Pollution* 147 (2007) 366–373

- [171] D.Oscarson, P.Huang, W.Liaw, U.Hammer, Kinetics of oxidation of arsenite by various manganese oxides, *Soil Science Society of America Journal* 47 (1983) 644–648
- [172] X.Feng, L.Zhai, W.Tan, F.Liu, J.He, Adsorption and Redox Reactions of Heavy Metals on Synthesized Mn Oxide Minerals, *Environmental Pollution* 147 (2007) 366–373
- [173] V.Kumar, K.Kim, Organized and highly dispersed growth of MnO₂ nano-rods by sonochemical hydrolysis of Mn(3)acetate, *Ultrasonics Sonochemistry* 13 (2006) 549–556
- [174] I.Naumov, L.Bellaiche, H.Fu, Unusual phase transitions in ferroelectric nanodisks and nanorods, *Nature* 432 (2004) 737–740
- [175] G.Zhang, H.Liu, J.Qu, W.Jefferson, Arsenate uptake and arsenite simultaneous sorption and oxidation by Fe–Mn binary oxides: Influence of Mn/Fe ratio, pH, Ca²⁺, and humic acid, *Journal of Colloid and Interface Science* 366 (2012) 141–146
- [176] K.Wu, R.Liu, H.Liu, F.Chang, H.Lan, J.Qu, Arsenic Species Transformation and Transportation in Arsenic Removal by Fe-Mn Binary Oxide–Coated Diatomite: Pilot-Scale Field Study, *American Society of Civil Engineers* (2011) 1122–1128
- [177] C.Shan, M.Tong, Efficient removal of trace arsenite through oxidation and adsorption by magnetic nanoparticles modified with Fe-Mn binary oxide, *Water Research* 47 (2013) 3411–3421
- [178] G.Zhang, H.Liu, R.Liu, J.Qu, Adsorption behavior and mechanism of arsenate at Fe–Mn binary oxide/water interface, *Journal of Hazardous Materials* 168 (2009) 820–825
- [179] G.Zhang, J.Qu, H.Liu, R.Liu, R.Wu, Preparation and evaluation of a novel Fe–Mn binary oxide adsorbent for effective arsenite removal, *Water Research* 41 (2007) 1921–1928
- [180] K.Wu, R.Liu, H.Liu, X.Zhao, J.Qu, Arsenic(III,V) adsorption on iron-oxide-coated manganese sand and quartz sand: comparison of different carriers and adsorption capacities, *Environmental Engineering Science* 28 (2011) 643–651
- [181] E.Deschamps, V.Ciminelli, W.Höll, Removal of As(III) and As(V) from water using a natural Fe and Mn enriched sample, *Water Research* 39 (2005) 5212–5220
- [182] F.Chang, J.Qu, R.Liu, X.Zhao, P.Lei, Practical performance and its efficiency of arsenic removal from groundwater using Fe-Mn binary oxide, *Journal of Environmental Sciences* 22 (2010) 1–6

- [183] M.Jiménez-Cedillo, M.Olguín, C.Fall, A.Colín, Adsorption capacity of iron- or iron–manganese-modified zeolite-rich tuffs for As(III) and As(V) water pollutants, *Applied Clay Science* 54 (2011) 206–216
- [184] S.Ying, B.Kocar, S.Fendorf, Oxidation and competitive retention of arsenic between iron- and manganese oxides, *Geochimica et Cosmochimica Acta* 96 (2012) 294–303
- [185] Y.Tu, C.You, C.Chang, S.Wang, T.Chan, Arsenate adsorption from water using a novel fabricated copper ferrite, *Chemical Engineering Journal* 198–199 (2012) 440–448
- [186] G.Zhang, Z.Ren, X.Zhang, J.Chen, Nanostructured iron(III)-copper(II) binary oxide: A novel adsorbent for enhanced arsenic removal from aqueous solutions, *Water Research* 47 (2013) 4022–4031
- [187] Y.Zhang, M.Yang, X.Dou, H.He, D.Wang, Arsenate adsorption on an Fe–Ce bimetal oxide adsorbent: role of surface properties, *Environmental Science & Technology* 39 (2005) 7246–7253
- [188] K.Gupta, S.Bhattacharya, D.Chattopadhyay, A.Mukhopadhyay, H.Biswas, J.Dutta, N.Ray, U.Ghosh, Ceria associated manganese oxide nanoparticles: Synthesis, characterization and arsenic(V) sorption behavior, *Chemical Engineering Journal* 172 (2011) 219–229
- [189] Z.Ren, G.Zhang, J.Chen, Adsorptive removal of arsenic from water by an iron–zirconium binary oxide adsorbent, *Journal of Colloid and Interface Science* 358 (2011) 230–237
- [190] J.Xie, Z.Qu, N.Yan, S.Yang, W.Chen, L.Hu, W.Huang, P.Liu, Novel regenerable sorbent based on Zr–Mn binary metal oxides for flue gas mercury retention and recovery, *Journal of Hazardous Materials* 261 (2013) 206–213
- [191] B.Jackson, W.Miller, Effectiveness of phosphate and hydroxide for desorption of arsenic and selenium species from iron oxides. *Soil Science Society of America Journal* 64 (2000) 1616–1622
- [192] L.McNeill, M.Edwards, Soluble arsenic removal at water treatment plants, *Journal American Water Works Association* 87 (1995) 105–113
- [193] J.Gregor, Arsenic removal during conventional aluminium-based drinking-water treatment, *Water Research* 35 (2001) 1659–1664

- [194] T.Yuan, Q.Luo, J.Hu, S.Ong, W.Ng, A study on arsenic removal from household drinking water, *Journal of Environmental Science and Health Part A* 38 (2003) 1731–1744
- [195] S.Karcher, L.Caceres, M.Jekel, R.Contreras, Arsenic removal from water supplies in northern Chile using ferric chloride coagulation, *Water Environmental Management* 13 (1999) 164–169
- [196] C.Guo, F.Zhang, X.Yang, Treatment of Ascontaining wastewater by lime-polyferric sulfate coagulating process, *Gongye Shuichuli* 20 (2000) 27–32
- [197] Membrane Technology Research Committee, Committee Report: Membrane processes in potable water treatment, *Journal American Water Work Association* 84 (1992) 59–67
- [198] E.Kartinen, C.Martin, An overview of arsenic removal processes, *Desalination* 103 (1995) 79–88
- [199] J.Waypa, M.Elimelech, J.Hering, Arsenic removal by RO and NF membranes, *Journal American Water Work Association* 89 (1997) 102–114
- [200] B.Van der Bruggen, C.Vandecasteele, Removal of pollutants from surface water and groundwater by nanofiltration: overview of possible applications in the drinking water industry, *Environmental Pollution* 122 (2003) 435–445
- [201] M.Kang, M.Kawasaki, S.Tamada, T.Kamei, Y.Magara, Effect of pH on the removal of arsenic and antimony using reverse osmosis membranes, *Desalination* 131 (2000) 293–298
- [202] J.Chwirka, C.Colvin, J.Gomez, P.Mueller, Arsenic removal from drinking water using the coagulation/microfiltration process. *Journal American Water Work Association* 96 (2004) 106–114
- [203] K.Gaid, The removal of arsenic from drinking water, *Journal European d’Hydrologie*, 36 (2005) 145–165
- [204] Y.Weng, L.Han Chaung-Hsieh, H.Lee, K.Li, C.Huang, Removal of arsenic and humic substances (HSs) by electro-ultrafiltration (EUF), *Journal of Hazardous Materials* 122 (2005) 171–176
- [205] P.Frank, D.Clifford, Arsenic III oxidation and removal from drinking water, *US Environmental Protection Agency Report*, EPA-600-52-86/021 (1986)

- [206] J.Cherry, A.Shaikh, D.Tallman, R.Nicholson, Arsenic species as an indicator of redox conditions in groundwater, *Journal of Hydrology* 43 (1979) 373–392
- [207] A.Bockelen, R.Nießner, Removal of arsenic from mineral water, *Wasser* 78 (1992) 355–362
- [208] M.Kim, J.Nriagu, Oxidation of arsenite in groundwater using ozone and oxygen, *Science of Total Environment* 247 (2000) 71–79
- [209] T.Jong, D.Parry, Removal of sulfate and heavy metals by sulfate reducing bacteria in short-term bench scale upflow anaerobic packed bed reactor runs, *Water Research* 37 (2003) 3379–3389
- [210] S.Simonton, M.Dimsha, B.Thomson, L.Barton, G.Cathey, Long-term stability of metals immobilized by microbial reduction. Proc. 2000 Conference on Hazardous Waste Research: Environmental Challenges and Solutions to Resource Development, Production and Use, Southeast Denver, CO (2000) 394–403
- [211] V.Steed, M.Suidan, M.Gupta, T.Miyahara, C.Acheson, G.Sayles, Development of a sulfate-reducing biological process to remove heavy metals from acid mine drainage, *Water Environment Research* 72 (2000) 530–535
- [212] Z.Twardowski, US Patent 4 692 228 (1987)
- [213] M.García, J.d’Hiriart, J.Giullitti, H.Lin, G.Custo, M.del V. Hidalgo, M.Litter, M.Blesa, Solar light induced removal of arsenic from contaminated groundwater: the interplay of solar energy and chemical variables, *Solar Energy* 77 (2004) 601–613
- [214] D.Hung, O.Nekrassova, R.Compton, Analytical methods for inorganic arsenic in water: a review, *Talanta* 64 (2004) 269–277
- [215] <http://eecelabs.seas.wustl.edu/ICP-MS.aspx>
- [216] <http://www.sonochemistry.info>
- [217] http://www.variclean_nl-images-d6_gif.mht
- [218] W.Richards, A.Loomis, The chemical effects of high frequency sound waves I. A preliminary survey, *Journal of the American Chemical Society* 49 (1927) 3086–3091
- [219] K.Suslick, Sonochemistry, *Science* 247 (1990) 1439–1445
- [220] L.Crum, Measurement of the growth of air bubbles by rectified diffusion, *Journal of the Acustical Society of America* 68 (1980) 203–211

- [221] S.Doktycz, K.Suslick, Interparticle collisions driven by ultrasound, *Science* 247 (1990) 1067–1069
- [222] K.Suslick, The yearbook of science and the future 1994, *Encyclopedia Britannica*, Chicago (1994) 138–155
- [223] K.Suslick, G.Price, Applications of ultrasound to materials chemistry, *Annual Review of the Materials Science* 29 (1999) 295–326
- [224] V.Raman, A.Abbas, Experimental investigations on ultrasound mediated particle breakage, *Ultrasonics Sonochemistry* 15 (2008) 55–64
- [225] S.Thoma, M.Ciftcioglu, D.Smith, Determination of agglomerate strength distributions Part 1. Calibration via ultrasonic forces, *Powder Technology* 68 (1991) 53–61
- [226] B.Schueller, R.Yang, Ultrasound enhanced adsorption and desorption of phenol on activated carbon and polymeric resin, *Industrial & Engineering Chemistry Research* 40 (2001) 4912–4918
- [227] M.Breitbach, D.Bathen, Influence of ultrasound on adsorption processes, *Ultrasonics Sonochemistry* 8 (2001) 277–283
- [228] O.Hamdaoui, E.Naffrechoux, L.Tifouti, C.Pétrier, Effects of ultrasound on adsorption–desorption of *p*-chlorophenol on granular activated carbon, *Ultrasonics Sonochemistry* 10 (2003) 109–114
- [229] J.Ji, X.Lu, Z.Xu, Effect of ultrasound on adsorption of Geniposide on polymeric resin, *Ultrasonics Sonochemistry* 13 (2006) 463–470
- [230] R.Juang, S.Lin, C.Cheng, Liquid-phase adsorption and desorption of phenol onto activated carbons with ultrasound, *Ultrasonics Sonochemistry* 13 (2006) 251–260
- [231] D.Brandon, W.Kaplan, *Microstructural Characterization of Materials*, 2nd edn., Wiley, New York (2008)
- [232] M.Dragojević, M.Popović, S.Stević, V.Šćepanović, *Opšta hemija, prvi deo*, Tehnološko-metalurški fakultet, Beograd (1994)
- [233] S.Milosavljević, *Strukturne instrumentalne metode*, Hemijski fakultet, Beograd (1996)
- [234] S.Jovanović, K.Jeremić, *Karakterisanje polimera*, Tehnološko-metalurški fakultet, Beograd (2007)
- [235] K.Foo, B.Hameed, Insights into the modeling of adsorption isotherm systems, *Chemical Engineering Journal* 156 (2010) 2–10

- [236] I.Langmuir, The constitution and fundamental properties of solids and liquids, *Journal of the America Chemica Society* 38 (1916) 2221–2295
- [237] T.Webber, R.Chakkravorti, Pore and solid diffusion models for fixed-bed adsorbers, *American Institute of Chemical Engineers Journal* 20 (1974) 228–238
- [238] H.Freundlich, Over the adsorption in solution, *Journal of Physical Chemistry* 57 (1906) 385–471
- [239] M.Dubin, L.Radushkevich, The equation of the characteristic curve of the activated charcoal, *Proceedings of the Academy Science USSR* 55 (1947) 331–337
- [240] M.Tempkin, V.Pyzhev, Kinetics of ammonia synthesis on promoted iron catalyst, *Acta Physico Chimica USSR* 12 (1940) 327–356
- [241] M.Horsfall, A.Spiff, Equilibrium sorption study of Al^{3+} , Co^{2+} and Ag^{2+} in aqueous solutions by fluted pumpkin (*Telfairia occidentalis* HOOK) waste biomass, *Acta Chimica Slovenica* 52 (2005) 174–181
- [242] A.Hill, The possible effects of the aggregation of the molecules of haemoglobin on its dissociation curves, *Journal of Physiology (London)* 40 (1910) iv–vii
- [243] D.S.Jovanovic, Physical adsorption of gases. I: Isotherms for monolayer and multilayer adsorption, *Kolloid-Zeitschrift and Zeitschrift Fur Polymere* 235 (1969) 1203-1213
- [244] O.Redlich, D.Peterson, A useful adsorption isotherm, *Journal of Physical Chemistry* 63 (1959) 1024–1026
- [245] R.Sips, Combined form of Langmuir and Freundlich equations, *Journal of Chemical Physics* 16 (1948) 490–495
- [246] T.Toth, State equations of the solid gas interface layer, *Acta Chemica Academiae Hungarica* 69 (1971) 311–317
- [247] R.Koble, T.Corrigan, Adsorption isotherms for pure hydrocarbons, *Industrial & Engineering Chemistry* 44 (1952) 383–387
- [248] A.Khan, R.Ataullah, A.Al-Haddad, Equilibrium adsorption studies of some aromatic pollutants from dilute aqueous solutions on activated carbon at different temperatures, *Journal of Colloid and Interface Science* 194 (1997) 154–165
- [249] K.Vijayaraghavan, T.Padmesh, K.Palanivelu, M.Velan, Biosorption of nickel(II) ions onto *Sargassum wightii*: Application of two-parameter and three parameter isotherm models, *Journal of Hazardous Materials* 133 (2006) 304–308

- [250] I.Quiñones, G.Guiochon, Derivation and Application of a Jovanovic–Freundlich Isotherm Model for Single-Component Adsorption on Heterogeneous Surfaces, *Journal of Colloid and Interface Science* 183 (1996) 57–67
- [251] S.Bruanuer, P.Emmett, E.Teller, Adsorption of gases in multimolecular layers, *Journal of the American Chemical Society* 60 (1938) 309–316
- [252] T.Hill, Theory of physical adsorption, *Advances in Catalysis* 4 (1952) 211–258
- [253] W.McMillan, E.Teller, The assumptions of the B.E.T. theory, *Journal of Physical and Colloid Chemistry* 55 (1951) 17–20
- [254] M.El-Khaiary, G.Malash, Common data analysis errors in batch adsorption studies, *Hydrometallurgy* 105 (2011) 314–320
- [255] D.Marković, B.Lekić, V.Rajaković-Ognjanović, A.Onjia, Lj.Rajaković, A New Approach in Regression Analysis for Modeling Adsorption Isotherms, *Scientific World Journal*, <http://dx.doi.org/10.1155/2014/930879>
- [256] A.Maritnez, F.del Rio, I.Riu, F.Rius, Detecting proportional and constant bias in method comparison studies using linear regression with errors in both axes, *Chemometrics and Intelligent Laboratory Systems* 49 (1999) 173–193
- [257] H.Qiu, L.Lv, B.Pan, Q.Zhang, W.Zhang, Q.Zhang, Critical review in adsorption kinetic models, *Journal of Zhejiang University SCIENCE A* 10 (2009) 716-724
- [258] S.Lagergren, About the theory of so-called adsorption of soluble substances, *Kungliga Svenska Vetenskapsakademiens, Handlingar* 24 (1898) 1-39
- [259] Y.Ho, G.McKay, Sorption of dye from aqueous solution by peat, *Chemical Engineering Journal* 70 (1998) 115–124
- [260] J.Zeldowitsch, Über den mechanismus der katalytischen oxydation von CO an MnO_2 , *Acta Physicochemical URSS* 1 (1934) 364–449
- [261] G.Xu, Z.Shi, J.Deng, Adsorption of antimony on IOCS: kinetics and mechanisms. *Acta Scientiae Circumstantiae* 26(4) (2006) 607-612
- [262] D.Cooney, *Adsorption Design for Wastewater Treatment*. Lewis Publishers, Boca Raton (1999)
- [263] G.Boyd, A.Adamson, L.Myers, The exchange adsorption of ions from aqueous solutions by organic zeolites, II, Kinetics. *Journal of the American Chemical Society* 69 (1947) 2836–2848

- [264] J.Crank, *Mathematics of Diffusion*. Oxford at the Clarendon Press, London, England (1956)
- [265] M.Alkan, Ö.Demirbaş, M.Doğan, Adsorption kinetics and thermodynamics of an anionic dye onto sepiolite. *Microporous and Mesoporous Materials* 101 (2007) 388–396
- [266] H.Wang, J.Chen, Z.Zhai, Study on thermodynamics and kinetics of adsorption of p-toluidine from aqueous solution by hypercrosslinked polymeric adsorbents, *Environmental Chemistry* 23 (2004) 188–192
- [267] A.Wilczak, T.Keinath, Kinetics of sorption and desorption of copper(II) and lead(II) on activated carbon, *Water Environment Research* 65 (1993) 238–244
- [268] B.Boulinguez, P.Le Cloirec, D.Wolbert, Revisiting the determination of Langmuir parameters application to tetrahydrothiophene adsorption onto activated carbon, *Langmuir* 24 (2008) 6420–6424
- [269] A.Seidel, D.Gelbin, On applying the ideal adsorbed solution theory to multicomponent adsorption equilibria of dissolved organic components on activated carbon, *Chemical Engineering Science* 43 (1988) 79–89
- [270] J.Ng, W.Cheung, G.McKay, Equilibrium studies of the sorption of Cu(II) ions onto chitosan, *Journal of Colloid and Interface Science* 255 (2002) 64–74
- [271] A.Kapoor, R.Yang, Correlation of equilibrium adsorption data of condensable vapours on porous adsorbents, *Gas Separation & Purification* 3 (1989) 187–192
- [272] K.Kumar, S.Sivanesan, Pseudo second order kinetics and pseudo isotherms for malachite green onto activated carbon: comparison of linear and nonlinear regression methods, *Journal of Hazardous Materials B* 136 (2006) 721–726
- [273] J.Ng, W.Cheung, G.McKay, Equilibrium studies for the sorption of lead from effluents using chitosan, *Chemosphere* 52 (2003) 1021–1030
- [274] B.Carmichael, A.Coën, Asset pricing models with errors-in-variables, *Journal of Empirical Finance* 15 (2008) 778–788
- [275] S.Tsai, K.Juang, Comparison of linear and non-linear forms of isotherm models for strontium sorption on a sodium bentonite, *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry* 243 (2000) 741–746
- [276] S.Goldberg, *Surface Complexation Modeling*, Reference Module in Earth Systems and Environmental Sciences (2013), <http://dx.doi.org/10.1016/B978-0-12-409548-9.05311-2>

- [277] A.Karamalidis, D.Dzombak, Surface Complexation Modeling, Carnegie Mellon University Pittsburgh, Pennsylvania (2009)
- [278] D.Dzombak, F.Morel, Surface complexation modeling: Hydrous ferric oxide, John Wiley & Sons Inc., New York (1990)
- [279] C.Koretsky, The significance of surface complexation reactions in hydrologic systems: A geochemist's perspective, *Journal of Hydrology* 230 (2000) 127–171
- [280] S.Goldberg, Adsorption Models Incorporated into Chemical Equilibrium Models, Chemical Equilibrium and Reaction Models, Soil Science Society of America, American Society of Agronomy, Madison, USA (1995)
- [281] D.Dzombak, Toward a uniform model for the sorption of inorganic ions on hydrous oxides, Ph. D. Dissertation, Massachusetts Institute of Technology, Cambridge (1986)
- [282] W.Schecher, D.McAvoy, MINEQL+: User's Manual, Environmental Research Software, Edgewater, Hallowell, Maine, USA (2001)
- [283] J.Gustafsson, Visual MINTEQ 3.0, beta, <http://www.lwr.kth.se/English/OurSoftware/vminteq/index.htm>. Stockholm, Sweden (2011)
- [284] E.Erdem, N.Karapinar, R.Donat, The removal of heavy metal cations by natural zeolites, *Journal of Colloid and Interface Science* 280 (2004) 309–314
- [285] G.Vuković, A.Marinković, S.Škapin, M.Ristić, R.Aleksić, A.Perić-Grujić, P.Uskoković, Removal of lead from water by amino modified multi-walled carbon nanotubes, *Chemical Engineering Journal* 173 (2011) 855–865
- [286] W.Press, S.Teukolsky, W.Vetterling, B.Flannery, Numerical Recipes in C–The Art of Scientific Computing, second ed., Cambridge University Press, Cambridge (2002)
- [287] A.Sayago, A.Asuero, Fitting Straight Lines with Replicated Observations by Linear Regression: Part II. Testing for homogeneity of Variances, *Critical Reviews in Analytical Chemistry*, 3/4 (2004) 133–146
- [288] W.Schecher, Mc Avoy, D.C. MINEQL+, V. 4.5, User's Manual, Hallowell, ME (1998)
- [289] M.Hua, S. Zhang, B.Pan, W.Zhang, L.Lv, Q.Zhang, Heavy metal removal from water/ by nanosized metal oxides: A review, *Journal of Hazardous Materials* 211-212 (2012) 317–331
- [290] G.Zhang, H.Liu, R.Liu, J.Qu, Adsorption behavior and mechanism of arsenate at Fe–Mn binary oxide/water interface, *Journal of Hazardous Materials* 168 (2009) 820–825

- [291] S.Cifrulak, High pressure mid-infrared studies of calcium carbonate, *American Mineralogist* 55 (1970) 815–824
- [292] G.Zhang, J.Qu, H.Liu, R.Liu, G.Li, Removal Mechanism of As(III) by a Novel Fe-Mn Binary Oxide Adsorbent: Oxidation and Sorption, *Environmental Science & Technology* 41 (2007) 4613–4619
- [293] B.Yang, Q.Gong, L.Zhao, H.Sun, N.Ren, J.Qin, J.Xu, H.Yang, Preconcentration and determination of lead and cadmium in water samples with a MnO₂ coated carbon nanotubes by using ETAAS, *Desalination* 278 (2011) 65–69
- [294] L.Nouri, O.Hamdaoui, Ultrasonication-Assisted Sorption of Cadmium from Aqueous Phase by Wheat Bran, *Journal of Physical Chemistry A* 111 (2007) 8456–8463
- [295] L.Paniwnyk, E.Beaufoy, J.Lorimer, T.Mason, The extraction of rutin from flower buds of *Sophora japonica*, *Ultrasonics Sonochemistry* 8 (2001) 299–301
- [296] M.Vinatoru, M.Toma, O.Radu, P.Filip, D.Lazurca, T.Mason, The use of ultrasound for the extraction of bioactive principles from plant materials, *Ultrasonics Sonochemistry* 4 (1997) 135–139
- [297] O.Hamdaoui, E.Naffrechoux, Adsorption kinetics of 4-chlorophenol onto granular activated carbon in the presence of high frequency ultrasound, *Ultrasonics Sonochemistry* 16 (2009) 15–22
- [298] S.Goldberg, Adsorption Models Incorporated into Chemical Equilibrium, *Chemical Equilibrium and Reaction Models*, SSSA Special Publication 42, Models Soil Science Society of America, American Society of Agronomy, USA (1995)
- [299] A.Maiti, J.Basu, S.De, Experimental and kinetic modeling of As(V) and As(III) adsorption on treated laterite using synthetic and contaminated groundwater: Effects of phosphate, silicate and carbonate ions, *Chemical Engineering Journal* 191 (2012) 1–12
- [300] F.Liu, A.De Cristofaro, A.Violante, Effect of pH, phosphate and oxalate on the adsorption/desorption of arsenate on/from goethite, *Soil Science* 166 (2001) 197–208
- [301] S.Goldberg, C.Johnston, Mechanisms of Arsenic Adsorption on Amorphous Oxides Evaluated Using Macroscopic Measurements, Vibrational Spectroscopy, and Surface Complexation Modeling, *Journal of Colloid and Interface Science* 234 (2001) 204–216

- [302] M.Ncibi, Applicability of some statistical tools to predict optimum adsorption isotherm after linear and non-linear regression analysis, *Journal of Hazardous Materials* 153 (2008) 207–212
- [303] E.Demirbas, M.Kobyas, A.Konukman, Error analysis of equilibrium studies for the almond shell activated carbon adsorption of Cr(VI) from aqueous solutions, *Journal of Hazardous Materials* 154 (2008) 787–794
- [304] O.Hamdaoui, R.Djeribi, E.Naffrechoux, Desorption of metal ions from activated carbon in the presence of ultrasound, *Industrial & Engineering Chemical Research* 44 (2005) 4737–4744
- [305] O.Hamdaoui, E.Naffrechoux, J.Suptil, C.Fachinger, Ultrasonic desorption of p-chlorophenol from granular activated carbon, *Chemical Engineering Journal* 106 (2005) 153–161
- [306] O.Hamdaoui, E.Naffrechoux, An investigation of the mechanisms of ultrasonically enhanced desorption, *Journal American Water Works Association* 53 (2007) 363–373
- [307] C.Luo, R.Wei, D.Guo, S.Zhang, S.Yan, Adsorption behavior of MnO₂ functionalized multi-walled carbon nanotubes for the removal of cadmium from aqueous solutions, *Chemical Engineering Journal* 225 (2013) 406–415
- [308] B.Jovanović, V.Vukašinić-Perišić, Lj.Rajaković, Enhanced arsenic sorption by hydrated iron (III) oxide-coated materials-mechanism and performances, *Water Environment Research* 83 (2011) 498–506
- [309] S.Ntim, S.Mitra, Removal of trace arsenic to meet drinking Water standards using iron oxide coated multiwall carbon nanotubes, *Journal of Chemical and Engineering Data* 56 (2011) 2077–2083
- [310] P.Bhakat, A.Gupta, S.Ayoob, S.Kundu, Investigations on arsenic(V) removal by modified calcined bauxite, *Colloid and Surfaces A: Physicochemicals and Engineering Aspects* 281 (2006) 237–245
- [311] T.Anirudhan, M.Unnithan, Arsenic(V) removal from aqueous solutions using an anion exchanger derived from coconut coir pith and its recovery, *Chemosphere* 66 (2007) 60–66
- [312] N.Wasiuddin, M.Tango, M.Islam, A novel method for arsenic removal at low concentrations, *Energy Sources* 24 (2002) 1031–1041

- [313] H.Altundogan, S.Altundogan, F.Tumen, M.Bildik, Arsenic removal from aqueous solutions by adsorption on red mud, *Waste Management* 20 (2000) 761–767
- [314] H.Guo, D.Stüben, Z.Berner, Adsorption of arsenic(III) and arsenic(V) from groundwater using natural siderite as the adsorbent, *Journal of Colloid and Interface Science* 315 (2007) 47–53
- [315] D.Giles, M.Mohapatra, T.Issa, S.Anand, P.Singh, Iron and aluminium based adsorption strategies for removing arsenic from water, *Journal of Environmental Management* 92 (2011) 3011–3022
- [316] W.Tang, Q.Li, S.Gao, J.Shang, Arsenic (III,V) removal from aqueous solution by ultrafine α -Fe₂O₃ nanoparticles synthesized from solvent thermal method, *Journal of Hazardous Materials* 192 (2011) 131–138
- [317] R.Vaishya, S.Gupta, Modeling arsenic(III) adsorption from water by sulfate modified iron-oxide coated sand (SMIOCS), *Separation Science and Technology* 39 (2004) 645–666
- [318] Z.Li, J.Jean, W.Jiang, P.Chang, C.Chen, L.Liao, Removal of arsenic from water using Fe-exchanged natural zeolite, *Journal of Hazardous Materials* 187 (2011) 318–323
- [319] Lanxess, Product information, <http://www.lenntech.com/-Data-sheets/Lewatit-FO-36-L.pdf>, Arsenic separation from ground water using Lewatit FO 36 Ion Exchange/Iron Oxide Hybrid System (2011)
- [320] C.Liu, M.Kuang-Wang, Y.Li, Removal of Nickel from Aqueous Solution Using Wine Processing Waste Sludge, *Industrial & Engineering Chemistry Research* 44 (2005) 1438–1445
- [321] S.Milonjić, A consideration of the correct calculation of thermodynamic parameters of adsorption, *Journal of the Serbian Chemical Society* 72 (2007) 1363–1367
- [322] P.Brown, S.Gill, S.Allen, Metal removal from wastewater using peat, *Water Research* 34 (2000) 3907–3916
- [323] L.Wang, C.Lin, J.Tai, The removal of heavy metal ions from spiked aqueous solutions using solid wastes-Comparison of sorption capability, *International Chemical Engineering* 41 (2010) 585–590
- [324] P.Rietkerk, Master Thesis, University of California, Davis (2007), http://small-watersystems.ucdavis.edu/researchprojects/documents/arsenic_review_11-07.pdf

- [325] S.Myneni, S.Traina, G.Waychunas, T.Logan, Experimental and theoretical vibrational spectroscopic evaluation of arsenate coordination in aqueous solutions, solids, and an mineral-water interfaces, *Geochimica et Cosmochimica Acta* 62 (1998) 3285–3300
- [326] M.El-Latif, M.El-Kady, Developing and characterization of a new zirconium vanadate ion exchanger and its novel organic-inorganic hybrid, *Journal of Applied Science Research* 4 (2008) 1–13

BIOGRAFIJA



Markovski (Slobodan) Jasmina rođena je 8. avgusta 1985. godine u Loznici, Republika Srbija. Osnovnu školu je završila u Krupnju 2000. godine, a Srednju medicinsku školu na smeru za farmaceutskog tehničara u Beogradu 2004. godine. Iste godine je upisala Tehnološko-metalurški fakultet, a 2010. godine završila studije na odseku za Organsku hemijsku tehnologiju i polimerno inženjerstvo, sa prosečnom ocenom 8,78 (8 i 78/100) u toku studija. Školske 2010/2011. godine upisala je doktorske studije na studijskom programu Inženjerstva zaštite životne sredine pod rukovodstvom dr Aleksandra Marinkovića.

Od 2011. godine pa do danas, zaposlena je kao istraživač na projektu Ministarstva prosvete, nauke i tehnološkog razvoja Republike Srbije pod nazivom „Nove tehnologije za monitoring i zaštitu životnog okruženja od štetnih hemijskih supstanci i radijacionog opterećenja“ u Institutu za nuklearne nauke „Vinča“ (broj projekta III43009). Rešenjem Nastavno-naučnog veća Intituta za nuklearne nauke „Vinča“, od 21.09.2011. godine, Jasmina Markovski je izabrana u zvanje istraživač saradnik.

Oblast naučnoistraživačkog rada Jasmine Markovski obuhvata razvoj sorpcionih materijala za uklanjanje arsena iz vodenih rastvora vršenjem modifikacije prirodno dostupnih i sintetski dobijenih materijala. Jasmina Markovski je do sada objavila dva rada u vrhunskim međunarodnim časopisima (M21), jedan rad u istaknutom međunarodnom časopisu (M22), jedan rad u časopisu međunarodnog značaja (M23), petnaest naučnih saopštenja u zbornicima radova sa međunarodnih (dvanaest) i nacionalnih skupova (tri). Pored navedenog, radila je recenziju za vrhunski međunarodni časopis Journal of Hazardous Materials.

Verifikacija rezultata Jasmine Markovski

Radovi u vrhunskim međunarodnim časopisima – M21

1. **Markovski J.S.**, Đokić V., Milosavljević M., Mitrić M., Perić-Grujić A.A., Onjia A.E., Marinković A.D.: *Ultrasonic assisted arsenate adsorption on solvothermally synthesized calcite modified by goethite, α -MnO₂ and goethite/ α -MnO₂*, Ultrasonics Sonochemistry, Vol 21, 2014, pp. 790–801, ISSN 1350-4177, IF 3,708.
2. **Markovski J.S.**, Marković D.D., Đokić V., Mitrić M., Ristić M.Đ., Onjia A.E., Marinković A.D.: *Arsenate adsorption on waste eggshell modified by goethite, α -MnO₂ and goethite/ α -MnO₂*, Chemical Engineering Journal, Vol 237, 2014, pp. 430–442, ISSN 1385-8947, IF 3,691.

Radovi u istaknutim međunarodnim časopisima – M22

1. Ajaj I., **Markovski J.**, Marković J., Jovanović M., Miličić M., Assaleh F., Marinković A.: *Solvent and structural effects in tautomeric 3-cyano-4-(substituted phenyl)-6-phenyl-2(1H)-pyridones: experimental and quantum chemical study*, Structural Chemistry, DOI 10.1007/s11224-014-0401-y, IF 1,772.

Radovi u međunarodnim časopisima – M23

1. Sovrlić M., Milosavljević M.M., Marinković A.D., **Đukanović J.S.**, Brković D., Konstantinović S.: *Comparative analysis of the oxidative processes of N-alkyl, N,N-dialkyl and N-cycloalkyl-O-isobutyl tionkarbamates synthesis*, Hemijska Industrija, Vol 65, 2011, pp. 541-549, ISSN 0367-598X, IF 0,205.

Zbornici međunarodnih naučnih skupova – M30

– Saopštenje sa međunarodnog naučnog skupa štampano u celini – M33

1. **Markovski J.S.**, Djokić V.R., Budimirović D.S., Rusmirović J.D., A.D. Marinković, Milosavljević M.M.: *Determination of thioncarbamates and dixanthogenates residues in waste water obtained from the waste after xanthates treatment*, 12th International Conference, Research and Development in Mechanical Industry, RaDMI, Kopaonik 2013., pp. 842-847, ISBN 978-86-6075-043-5.
2. Rusmirović J.D., Božić A.R., **Markovski J.S.**, Džunuzović E.S., Spasojević P.M., Marinković A.D.: *Production of granulates from waste poly(vinyl chloride) and dioctyl*

- terephthalate for use in construction and industry*, 12th International Conference, Research and Development in Mechanical Industry, RaDMI, Kopaonik 2013., pp. 940-947, ISBN 978-86-6075-043-5.
3. Rusmirović J.D., Vojvodić-Ostojić A., Janković D.M., **Markovski J.S.**, Džunuzović E.S., Spasojević P.M., Marinković A.D.: *Production of unsaturated polyester resin from polyethylene terephthalate (PET) and composite materials used in construction and industry*, 12th International Conference, Research and Development in Mechanical Industry, RaDMI, Kopaonik 2013., pp. 948-953, ISBN 978-86-6075-043-5.
 4. Božić A.R., Vojvodić-Ostojić A., **Markovski J.S.**, Rusmirović J.D., Budimirović D.S., Marinković A.D.: *New method for synthesis of novel N-(substituted phenyl)-O-isobutyl thioncarbamates*, 12th International Conference, Research and Development in Mechanical Industry, RaDMI, Kopaonik 2013., pp. 753-759, ISBN 978-86-6075-043-5.
 5. **Markovski J.S.**, Marković J.M., Brković D.V., Trišović N.P., Milosavljević M.M., Marinković A.D., Uskoković P.S.: *Iron(III)-oxide/chitosan as an hybride sorbent for arsenic removal*, 12th International Conference, Research and Development in Mechanical Industry, RaDMI, Vrnjačka Banja 2012., pp.1071-1077, ISBN 978-86-6075-037-4.
 6. **Markovski J.S.**, Markovski M.V., Marković J.M., Trišović N.P., Milosavljević M.M., Marinković A.D., Uskoković P.S.: *Synthesis and characterization of iron(III)-oxide/chitosan hybrid sorbents*, 12th International Conference, Research and Development in Mechanical Industry, RaDMI, Vrnjačka Banja 2012., pp.1078-1082, ISBN 978-86-6075-037-4.
 7. Brković D.V., **Markovski J.S.**, Vuković G.D, Trišović N.P., Milosavljević M.M., Marinković A.D., Uskoković P.S.: *Improving dispersion properties of multi-walled carbon nanotubes in PMMA composites through amino-functionalization*, 12th International Conference, Research and Development in Mechanical Industry, RaDMI, Vrnjačka Banja 2012., pp.953-959, ISBN 978-86-6075-037-4.

8. Marković J.M., Brković D.V., **Markovski J.S.**, Budimirović D.S., Džunuzović E.S., Spasojević P.M., Marinković A.D.: *Synthesis of alkyd resins from postconsumer polyethylene terephthalate bottles*, 12th International Conference, Research and Development in Mechanical Industry, RaDMI, Vrnjačka Banja 2012., pp.1065-1070, ISBN 978-86-6075-037-4.
9. **Đukanović J.S.**, Marinković A.D., Milosavljević M.M., Marković J.M., Božić A.R., Budimirović D.S.: *Catalytic synthesis of N-alkyl, N,N-dialkyl and N-cycloalkyl-O-isobutyl thioncarbamates applied at semi-industrial level*, 11th International Conference Research and Development in Mechanical Industry RaDMI, Sokobanja 2011., pp. 1123-1127, ISBN 978-86-6075-028-2.
10. Marković J.M., Brković D.V., **Đukanović J.S.**, Kačarević-Cvetković J., Budimirović D.S., Marinković A.D.: *Glycolysis of polyethylene terephthalate waste*, 11th International Conference Research and Development in Mechanical Industry RaDMI, Sokobanja 2011., pp. 1156-1161, ISBN 978-86-6075-028-2.
11. Milosavljević M.M., Marinković A.D., **Đukanović J.S.**, Brković D.V., Kačarević-Cvetković J., Živanović M.Z.: *Synthesis of N-alkyl, N, N-dialkyl and N-cycloalkyl-O-isobutylthioncarbamates: A catalytic study*, 11th International Conference Research and Development in Mechanical Industry RaDMI, Sokobanja 2011., pp. 1178-1183, ISBN 978-86-6075-028-2.
12. Živanović M.Z., **Đukanović J.S.**, Sovrlić V.R., Stanković S.J.: *An overview of air pollution dispersion models with special regard to pollutant dispersion over complex and urban terrain*, 11th International Conference Research and Development in Mechanical Industry RaDMI, Sokobanja 2011., pp. 1320-1326, ISBN 978-86-6075-028-2.

Zbornici skupova nacionalnog značaja – M60

– **Saopštenje sa skupa nacionalnog značaja štampano u celini – M63**

1. Živanović M., **Đukanović J.**, Davidović M., Čekerevac D., Stanković S.: *Computer model overview of atmosphere pollutant moving with special regard to radiopollutant, -*

XXVI Simpozijum društva za zaštitu od zračenja Srbije i Crne Gore, Tara 2011., pp. 92-95, ISBN 978-86-7306-105-4.

2. Živanović M., Đukanović J., Kovačević M.: *KM2.0 Program description that developed internally in Vinca Institute of Nuclear Sciences*, - XXVI Simpozijum društva za zaštitu od zračenja Srbije i Crne Gore, Tara 2011., pp. 340-343, ISBN 978-86-7306-105-4.

– **Saopštenje sa skupa nacionalnog značaja štampano u izvodu – M64**

1. Đukanović J.S., Brković D.V., Mijin D.Ž., Marinković A.D.: *2-Pyridone/2-hydroxypyridone tautomeric equilibrium of 3-cyano-4-(2-, 3- i 4-methoxyphenyl)-6-phenyl-2(1H)-pyridones*, - 49th Meeting of the Serbian Chemical Society, Kragujevac 2011., pp. 133.

Прилог 1.

Изјава о ауторству

Потписана Јасмина Марковски

број индекса 4094/2010

Изјављујем

да је докторска дисертација под насловом

Уклањање арсена применом природног и солвотермално синтетисаног калцита
модификованог оксидима метала

- 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/ла ауторска права и користио интелектуалну својину других лица.

Потпис докторанда

У Београду, 25.03.2014. године

Јасмина Марковски

Doktorska disertacija

Прилог 2.

**Изјава о истоветности штампане и електронске верзије
докторског рада**

Име и презиме аутора Јасмина Марковски

Број индекса 4094/2010

Студијски програм Инжењерство заштите животне средине

Наслов рада Уклањање арсена применом природног и солвотермално синтетисаног
калцита модификованог оксидима метала

Ментор др Александар Маринковић, доцент

Потписана Јасмина Марковски

Изјављујем да је штампана верзија мог докторског рада истоветна електронској верзији коју сам предао/ла 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, 25.03.2014. године

Јасмина Марковски

Прилог 3.

Изјава о коришћењу

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

Уклањање арсена применом природног и солвотермално синтетисаног калцита модификованог оксидима метала

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/ла.

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, 25.03.2014. године

Браница Перковић

1. Ауторство - Дозвољавање 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. Дозвољавање 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. Дозвољавање 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. Дозвољавање 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. Дозвољавање 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. Дозвољавање 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.