



PRIMENA ADSORBENATA NA BAZI METALNIH OKSIDA/HIDROKSIDA ZA UKLANJANJE ARSENA IZ PODZEMNE VODE

APPLICATION OF METAL OXIDE/HYDROXIDE BASED ADSORBENTS FOR ARSENIC REMOVAL FROM GROUNDWATER

IZVOD

U ovom radu primenom šaržnih i dinamičkih eksperimenata ispitivana je efikasnost uklanjanja arsena iz podzemne vode, na komercijalnim adsorbentima na bazi oksida gvožđa (Bayoxide®E 33) odnosno cerijum hidroksida (AsMet). Adsorpcionim eksperimentima u šaržnom sistemu je ustanovljena brža kinetika arsena na oksidu gvožđa, u poređenju sa hidroksidom cerijuma, dok su rezultati primenjenih kinetičkih modela ukazali da je mehanizam adsorpcije arsena na oba adsorbenta uslovljen hemisorpcijom, uspostavljanjem interakcija sa površinom adsorbentata. Maksimalni adsorpcioni kapaciteti primenjenih oksida/hidroksida metala za arsen, određeni primenom Langmuirovog modela iznosili su 0,791 mg/g za Bayoxide®E 33, odnosno 0,146 mg/g u slučaju AsMet. U kolonskim eksperimentima sa kontinualnim protokom vode, utvrđeno je da se fosfati prisutni u ispitivanoj podzemnoj vodi takođe efikasno adsorbuju na ovim materijalima, smanjujući tako njihov kapacitet i operativni vek ovih ispuna za uklanjanje arsena. Imajući u vidu uočeni kompetitivni uticaj fosfata na uklanjanje arsena, dalja ispitivanja je potrebno usmeriti na optimizaciju procesa adsorpcije na primenjenim adsorbentima, u pogledu procesnih parametara (korekcije pH vrednosti podzemne vode, uvođenje predtretmana i dr.) ili pak iznalaženju ekonomičnije i optimalnije tehnološke linije pripreme vode za piće.

Ključne reči: arsen, adsorpcija, oksid gvožđa, cerijum hidroksid, voda za piće

ABSTRACT

In this work, commercial iron oxide and cerium hydroxide based adsorbents (Bayoxide®E 33 and AsMet) were investigated for arsenic removal from contaminated groundwater, using batch and dynamic experiments. It was observed that arsenic uptake by iron oxide was faster, compared with its removal using cerium hydroxide, while the results obtained from applied kinetic models indicated that the chemisorption was the dominant mechanism of arsenic adsorption on both adsorbents. The maximum adsorption capacities of Bayoxide®E 33 and AsMet for arsenic, determined by the Langmuir model, were 0.791 mg/g and 0.146 mg/g, respectively. Results obtained from column experiments imply that phosphates present in the investigated groundwater were also effectively adsorbed on applied materials, reducing their capacity and effective operational bed life for arsenic removal. Taking into account the negative effect of water matrix on arsenic removal, primarily competitive influence of phosphate, further tests should be focused on optimization of process parameters (correction of pH value of groundwater, introduction of pretreatment, etc.) or applicability of other approach for arsenic removal from investigated groundwater.

Keywords: arsenic, adsorption, iron oxide, cerium hydroxide, drinking water

1. UVOD

Pravo na bezbednu vodu je osnovno ljudsko pravo i jedan je od posebnih ciljeva u kontekstu postizanja održivog razvoja i vodosnabdevanja (Veljković i sar., 2018). Povećan sadržaj arsena u podzemnim

• vodama, koje se primenjuju za vodosnabdevanje
• stanovništva, zabeležen je u preko 70 zemalja širom
• sveta i svakodnevno ugrožava preko 150 miliona
• ljudi (Ujević i sar., 2010; Rowland i sar., 2011; Chen i sar.,
• 2017; Abiye i sar., 2019; Uppal i sar., 2019; Mariño i sar.,
• 2020; Teixeira i sar., 2020). Brojnim epidemiološkim

Nikić Jasmina¹, Watson Malcolm¹, Zrnić Tenodi Kristiana¹, Dubovina Miloš¹, Tubić Aleksandra¹, Dalmacija Božo¹, Agbaba Jasmina¹

¹Univerzitet u Novom Sadu, Prirodno-matematički fakultet, Departman za hemiju biohemiju i zaštitu životne sredine, Trg Dositeja Obradovića 3, 21000 Novi Sad
email: jasminka.nikic@dh.uns.ac.rs



istraživanjima i studijama na životinjama dokazano je da hronično izlaganje arsenu, primarno preko vode za piće, može uzrokovati brojne neželjene efekte na koži, kardiovaskularnom, respiratornom, gastrointestinalnom, vaskularnom i centralnom nervnom sistemu. Naposletku, dugotrajno konzumiranje vode sa povećanim sadržajem arsena dovedeno je u vezu i sa pojavom kancera, pre svega kože, pluća, jetre, ali i drugih organa (*Palma-Lara i sar., 2020*). Kako bi smanjile rizik po zdravlje ljudi izazvan prisustvom arsena u pijaćoj vode, a uzimajući u obzir i preporuke Svetske Zdravstvene Organizacije (eng. *World Health Organisation, WHO*) mnoge zemlje, uključujući i Republiku Srbiju, propisale su vrednost od 10 µg/l kao maksimalno dozvoljenu koncentraciju za arsen u vodi za piće (*USEPA, 2001; WHO, 2011; Sl. list SRJ, br. 42/98, 44/99 i 28/2019*).

U tretmanu vode za piće za uklanjanje arsena primenjuju se različite tehnike poput koagulacije i flokulacije, adsorpcije, jonske izmene, membranske separacije i dr. (*Alka i sar., 2021*). Sa tehnološko-ekonomskog aspekta i učinka u pogledu efikasnosti uklanjanja arsena, adsorpcija se izdvaja i smatra jednom od najpodobnijih tehnika (*Nikić i sar., 2017; Carneiro i sar., 2022*). Premda su različiti prirodni i sintetički adsorbenti razvijeni i ispitivani, adsorbenti na bazi oksida/hidroksida gvožđa su još uvek najznačajnija grupa adsorbenata kada je u pitanju uklanjanje arsena, prvenstveno zbog svog visokog afiniteta prema ovom polutantu i relativno niske cene (*Bai i sar., 2022*). Jedan od adsorbenata na bazi oksida gvožđa, a koji je i komercijalno dostupan je Bayoxide® E 33. To je granulovani gvožđe oksid koji je specijalno dizajniran za uklanjanje arsena i efikasno instaliran na mnogim postrojenjima za tretman podzemne vode (*Dennis and Simms, 2004*). Njegov kapacitet kao i kod drugih adsorbenata uslovljen je kvalitetom i sastavom vode koja se tretira. Ispitivanja su pokazala da u uslovima visokih pH vrednosti vode, visoke koncentracije fosfata, vanadijuma i silikata mogu smanjiti adsorpciju arsena na ovom materijalu i uzrokovati čestu promenu adsorpcione ispunne (*Choong i sar., 2007*). Pored oksida gvožđa, i drugi oksidi/hidroksidi metala su takođe komercijalizovani u svrhu uklanjanja arsena iz vode. Adsorpciona smola na bazi cerijum(IV) hidroksida, komercijalnog naziva AsMet, efikasno uklanja oba neorganska oblika arsena, i As(III) i As(V) iz vodenih rastvora. Mehanizam uklanjanja arsena ovim materijalom se može posmatrati i kao jonska izmena, obzirom da tokom adsorpcije arsena dolazi do izmene hidroksilne grupe arsena sa hidroksilnim grupom koja je vezana za smolu.

Cilj ovog rada bio je ispitivanje efikasnosti uklanjanja arsena iz podzemne vode sa povećanim sadržajem arsena, procesom adsorpcije na dva komercijalno dostupna adsorbenta, Bayoxide® E 33 (adsorbentu na bazi oksid(hidroksida) gvožđa (α-FeO(OH))) i AsMet (adsorbentu na bazi cerijum hidroksida). U tu svrhu, istraživanja adsorpcije arsena na pomenutim

adsorbentima sprovedena su u šaržnom i dinamičkim sistemu.

3. MATERIJALI I METODE

3.1. Materijali

Adsorpcija arsena iz podzemne vode (sa teritorije AP Vojvodine), ispitivana je na komercijalnom adsorbentu na bazi oksida gvožđa, Bayoxide® E 33 (GEH Wasserchemie GmbH & Co. KG), odnosno na adsorbentu na bazi cerijum hidroksida, komercijalnog naziva AsMet, proizvođača S-Metalltech Ltd.

3.2. Tehnike rada

3.2.1. Eksperimenti u šaržnom sistemu

Eksperimenti u kojima je ispitivana kinetika arsena na komercijalnim adsorbentima, izvođeni su tako što je određena masa adsorbenta (0,5 g) odmeravana u polietilenske boce od 300 ml, i mešana sa po 200 ml podzemne vode. Nakon isteka prethodno definisanih vremenskih intervala (15, 30, 45, 60, 120, 240, 420, 540, 720, 960, 1440 minuta), supernatanti su filtrirani kroz membranski filter (0,45µm), konzervisani sa cc HNO₃ i dalje analizirani na sadržaj arsena, i gvožđa (u slučaju primene na Bayoxide® E 33).

Adsorpcione izoterme arsena na oksidima metala ispitivane su na sličan način, promenom mase adsorbata (0,1 - 1g) u podzemnoj vodi. Uzorci su nakon odmeravanja odgovarajuće mase adsorbenta i vode, podvrgnuti mešanju tokom 24 sata (160 ob/min; 22°C) nakon čega su supernatanti odvajani od adsorbenata na gore opisan način.

3.2.2. Eksperimenti u dinamičkom sistemu

Uklanjanje arsena adsorpcijom na komercijalnim adsorbentima, u dinamičkom sistemu, ispitivano je primenom staklene kolone. Karakteristike kolona i operativni uslovi prikazani su u Tabeli 1. Konstantan protok ispitivane podzemne vode kroz kolone obezbeđen je peristaltičkom pumpom (Watson-Marlow Fluid Technology Group). Filtrirana voda je periodično sakupljena i analizirana na sadržaja arsena i gvožđa.

Tabela 1. Karakteristike filtracione kolone sa ispunom Bayoxide® E 33 odn. AsMet

Parametri	Jedinica	Vrednost
Dijametar kolone	cm	1,7
Visina kolone	cm	80
Visina ispunne	cm	30
Zapremina ispunne	ml	68
EBCT	min	5,7
Protok	ml/min	12
Brzina filtracije	m/ h	3,2

3.3. Analitičke metode

pH vrednost vode merena je na pH-metru InoLab pH/ION 735. Elektroprovodljivost vode merena je pomoću terenskog konduktometra Hanna model HI 933000. Alkalitet vode (p- i m- alkalitet) je određen volumetrijski prema standardnoj metodi (APHA, 1998). Tvrdća je određena titrimetrijski prema metodi SRPS H.Z1.181-1985. Sadržaj ukupnog organskog ugljenika (TOC) odnosno rastvorenog organskog ugljenika (DOC) u vodi određen je prema metodi SPRS ISO 8245:2007 (2007), na aparatu Elementar LiquiTOCII. Permanganatni indeks je određivan prema metodi SRPS EN ISO 8467:2007. Sadržaj ortofosfata određen je spektrofotometrijski sa amonijum-molibdatom prema metodi SRPS EN ISO 6878:2008 tačke: 1-7; 8.1; 8.3; 9-10. Sadržaj sulfata određen je titrimetrijski prema metodi P-V-44A (A2) iz Priručnika voda za piće. Koncentracija amonijaka u vodi određivana je prema metodi SRPS ISO 5664:1992. Sadržaj nitrita određen je spektrofotometrijski prema metodi SRPS EN 26777:2009. Određivanje sadržaja nitrata u vodi vršeno je spektrofotometrijskom metodom sa sulfosalicilnom kiselinom prema metodi SRPS ISO 7890-3:1998. Sadržaj hlorida određen je titrimetrijski sa srebro-nitratom uz hromatni indikator (metoda po Moru), prema metodi SRPS ISO 9297/1:2007. Sadržaj rezidualnog hlora određivan je jodometrijskom metodom. Sadržaj arsena i gvožđa u uzorcima određivan je primenom indukovanu spregnute plazme sa masenim detektorom (ICP/MS), prema metodi EPA 200,8.

4. REZULTATI I DISKUSIJA

Fizičko-hemijske karakteristike podzemne vode, koja je primenjena u ovom radu datw su u Tabeli 2.

Na osnovu dobijenih rezultata uočeno je da sadržaj arsena u podzemnoj vodi prosečno iznosi $126 \pm 8,97$ $\mu\text{gAs/l}$, što je oko 12 puta veće od vrednosti propisane Pravilnikom o higijenskoj ispravnosti vode za piće (Sl. list SRJ, 42/98 i 44/99 i Sl. Glasnik RS, 28/2019). Osim toga, ispitivanja specijacije arsena ukazala su da je dominantan oblik arsena u datoj podzemnoj vodi As(III) (80%) (Agbaba i sar., 2019). Pored visokog sadržaja arsena, ispitivana podzemna voda karakteriše se i povećanim sadržajem ortofosfata ($1,33 \pm 0,05$ mg PO_4/l), koji mogu negativno da utiču na efikasnost adsorpcionog/filtracionog procesa, obzirom da se fosfati slično arsenu vezuju za aktivna mesta na površini adsorbenta. Dalje, voda ima nizak sadržaj prirodnih organskih materija, što se ogleda u niskim vrednostima ukupnog i rastvorenog organskog ugljenika, kao i vrednost utroška KMnO_4 . Takođe, data podzemna voda karakteriše se i visokom pH vrednošću od $8,05 \pm 0,15$.

4.1. Adsorpcija arsena na oksidima metala u šaržnom sistemu

4.1.1. Adsorpciona kinetika

U cilju određivanja vremena potrebnog za uspostavljanje adsorpcione-desorpcione ravnoteže odnosno određivanja parametara adsorpcije arsena na Bayoxide®E 33 i AsMet, brzina adsorpcije arsena na pomenutim adsorbentima je praćena tokom 24 h (slika 1).

Uočeno je da se adsorpcija arsena na oba adsorbenta, odvijala u dve faze. Tokom prve faze, koja je kod adsorpcije arsena na Bayoxide®E 33 obuhvatila period od 1h, uklonjen je najveći deo prisutnog As (oko 98%), dok je prilikom primene AsMet ista efikasnost

Tabela 2. Karakteristike podzemne vode

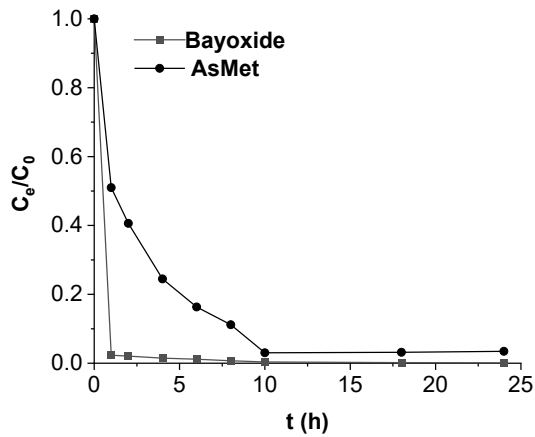
Parametar	Jedinica mere	Srednja vrednost \pm sd
pH	-	$8,05 \pm 0,15$
Ep	$\mu\text{S/cm}$	$669 \pm 14,3$
TOC	mg/l	$2,40 \pm 0,71$
DOC	mg/l	$2,12 \pm 0,51$
Oksidabilnost	mg KMnO_4/l	$6,83 \pm 0,85$
Arsen	$\mu\text{g/l}$	$126 \pm 8,97$
Gvožđe	mg/l	$20,2 \pm 25,8$
Mangan	$\mu\text{g/l}$	$21,4 \pm 13,3$
Amonijak	mg N/l	$0,15 \pm 0,10$
Ortofosfati	mg PO_4/l	$1,33 \pm 0,05$
Alkalitet	mmol/l	$6,93 \pm 0,37$
Tvrdoća	mg CaCO_3/l	$133 \pm 48,3$
Hloridi	mg Cl/l	$17,7 \pm 1,36$
Sulfati	mg SO_4/l	$20,3 \pm 12,2$

sd – standardana devijacija za 10 merenja



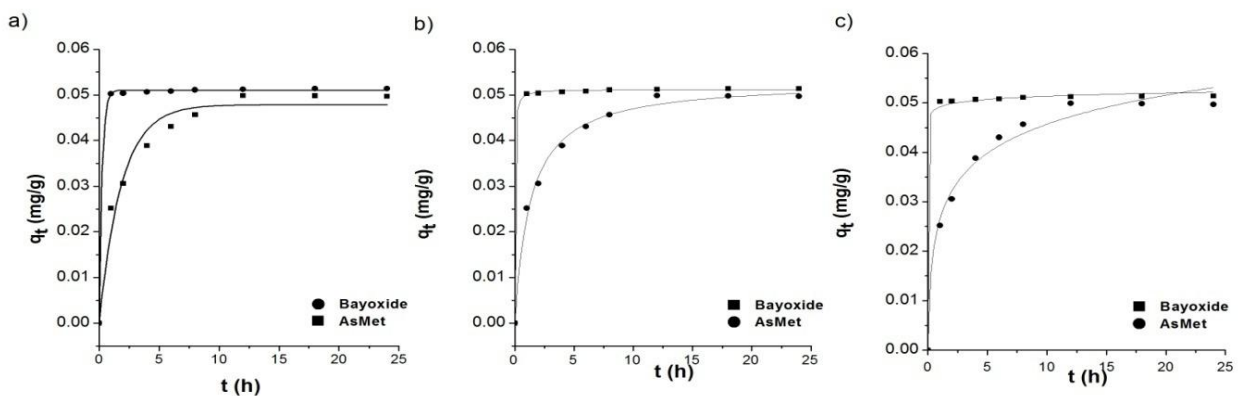
u pogledu uklanjanja arsena postignuta nakon 10h. Nakon prve faze, u oba slučaja, usledilo je sporije uklanjanje arsena pri čemu je promena adsorpcionog

kapaciteta ovih adsorbenta do posmatranih 24h bila manja od 3%. Iz tog razloga, vremena kontakta od 1h odnosno 10h označena su kao vremena potrebna za uspostavljanje ravnoteže arsena na Bayoxide®E 33 i AsMet, respektivno.



Slika 1. Promena koncentracije (C_t/C_0) arsena na a) Bayoxide®E 33 b) AsMet u funkciji vremena (t)

Kinetika adsorpcije u sistemu tečno-čvrsto može biti uslovljena sa nekoliko nezavisnih procesa, odnosno stupnjeva, kao što su spoljašnja difuzija, unutarčestična difuzija, hemijska reakcija i dr. Iz tog razloga, u cilju identifikacije koraka koji određuje brzinu ukupnog procesa adsorpcije, kao i opisivanja mehanizma izvršeno je modelovanje eksperimentalnih podataka primenom nekoliko kinetičkih modela: Lagergren-ov model pseudo-prvog reda, model pseudo-drugog reda i Elovich-ev model, koji spadaju u reakciono-adsorpcione kinetičke modele (slika 2). Parametri modela, kao i dobijeni koeficijenti determinacije, prikazani su u tabeli 3.



Slika 2. Grafički prikaz eksperimentalnih rezultata fitovanih po modelu a) pseudo-prvog reda, b) pseudo-drugog reda i c) Elovich-ev model za adsorpciju na As na Bayoxide®E 33 i AsMet

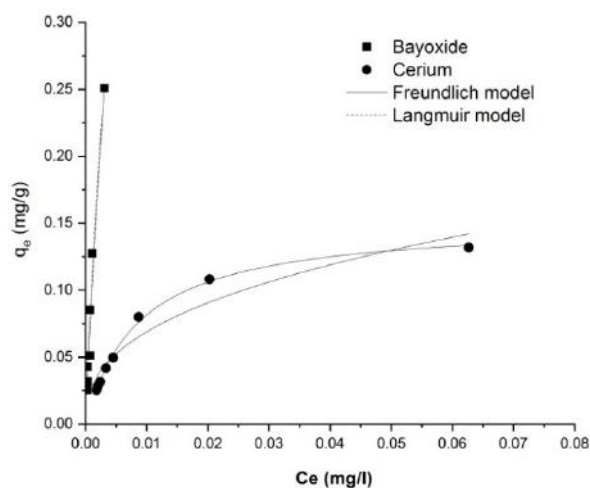
Tabela 3. Parametri kinetičkih modela za adsorpciju arsena na Bayoxide®E 33 i AsMet

Modeli	Adsorbent	
	Bayoxide®E 33	AsMet
Pseudo-prvi red		
k_1 (h^{-1})	4,19	0,538
q_t (mg/g)	0,0510	0,0479
R^2	0,9996	0,9665
Pseudo-drugi red		
k_2 ($g\ mg^{-1}\ h^{-1}$)	822	14,4
q_t (mg/g)	0,0512	0,0531
q_{exp} (mg/g)	0,0515	0,0525
R^2	0,9998	0,9928
Elovich		
α ($g\ mg^{-1}\ h^{-1}$)	8,18E7	0,183
β ($mg\ g^{-1}\ h^{-1}$)	1073	117
R^2	0,9988	0,9834

Na osnovu vrednosti koeficijena determinacije (R^2) može se zaključiti da model pseudo-drugog reda najbolje opisuje adsorpciju arsena na komercijalnim adsorbentima. Bolje slaganje eksperimentalnih rezultata sa modelom pseudo-drugog reda zabeleženo je i u istraživanjima adsorpcije arsena na granulovanom oksidu gvožđa koji dobijen sa tretmana vode za piće i ukazuje na hemisorpciju kao dominantan mehanizam uklanjanja arsena na ovim materijalima (Usman i sar., 2020). Osim toga vrednost k_2 koja je zabeležena pri adsorpciji arsena na Bayoxide®E 33 je daleko veća od k_2 koja je dobijena za adsorpciju arsena na AsMet što ukazuje na znatno bržu i favorizovanu adsorpciju arsena na oksidu gvožđa, u poređenju sa cerijum hidroksidom. Dodatno, razlika u brzini uklanjanja arsena na ova dva adsorbenta može se pripisati i različitom mehanizmu uklanjanja, obzirom da je u mehanizam uklanjanja arsena na cerijum hidroksidu uključena i jonska izmena.

4.1.2. Adsorpcione izoterme

Određivanje adsorpcionog kapaciteta arsena na posmatranim adsorbentima, izvršeno je sprovođenjem adsorpcionih eksperimenata, i sledstvenim modelovanjem eksperimentalnih podataka primenom Freundlich-ove i Langmuir-ove adsorpcione izoterme (slika 3).



Slika 3. Freundlich-ove i Langmuir-ove adsorpcione izoterme arsena na Bayoxide®E 33 i AsMet

Parametri adsorpcije, izraženi u vidu Freundlich-ovih i Langmuir-ovih konstanti, prikazani su u tabeli 4.

Poređenjem koeficijena determinacije, R^2 , utvrđeno je da se adsorpcija arsena na Bayoxide®E 33 i AsMet, može opisati primenom oba modela, međutim, veća vrednost determinacionog koeficijenta je ipak zabeležena kod Langmuirovog modela, u oba posmatrana slučaja. Maksimalni adsorpcioni kapacitet q_{max} Bayoxida za As iznosio je 0,791mg/g i približno je 5,5 puta veći od adsorpcionog kapaciteta AsMet za

arsen (0,146 mg/g). Međutim, vrednosti Langmuir-ove konstante, K_L su kod oba adsorbenta uporedive što ukazuje na visok afinitet oba materijala ka arsenu. Vrednosti separacionog faktora, R_L su u oba slučaja manje od 1 što ukazuje da je adsorpcija arsena na datim adsorbentima favorizovana (tabela 4).

Tabela 4. Parametri adsorpcije Freundlich-ovog i Langmuir-ovog modela za adsorpciju arsena iz podzemne vode na Bayoxide®E 33 i AsMet

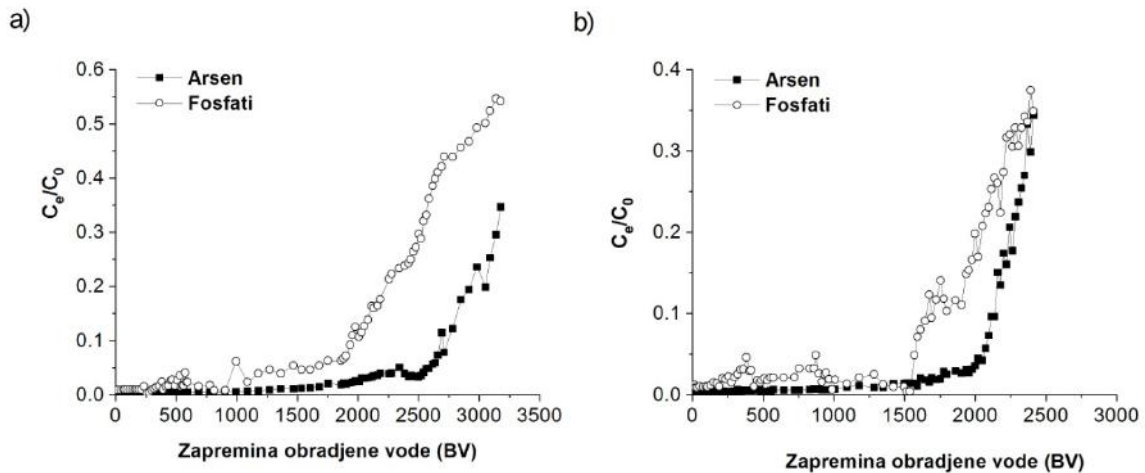
Model izoterma	Bayoxide®E 33	AsMet
Freundlich		
K_F (mg/g)/(mg/l) ⁿ	30,9	0,427
1/n	0,831	0,394
R^2	0,9578	0,9134
Langmuir		
q_{max} (mg/g)	0,791	0,146
K_L	149	116
R_L	0,049	0,0628
R^2	0,9618	0,9970

4.3. Adsorpcija arsena na Bayoxide®E 33 i AsMet u dinamičkom sistemu

Kroz kolonu ispunjenu sa Bayoxide®E 33 i AsMet, podzemna voda je kontinualno propuštana a odgovarajuće krive proboga arsena prikazane su na slici 4. Uzimajući u obzir karakteristike podzemne vode, u pogledu sadržaja fosfata (Tabela 2), njihova koncentracija u filtriranoj vodi je takođe određivana u ovom eksperimentu, a odgovarajuća kriva proboga ovih najona predstavljena je na slici 4.

Rezultati dobijeni prilikom propuštanja podzemne vode kroz kolonu ispunjenu sa Bayoxide®E 33, pokazali su da je tačka proboga arsena nastupila nakon 2700 BV (BV = zapremina propuštene vode po zapremini ispune) (slika 4a). U radu Tresintsi sar. (2011), isti adsorbent je primenjen i ispitan u kolonskom eksperimentu ali sa sintetičkim matriksom ($C_0=100$ µg/l As(V)), pri čemu je do tačke proboga obrađeno oko 2800 BV vode. Kraći operativni vek ispune sa Bayoxide®-om E 33, u ovom radu, se može pripisati kompetirajućem uticaju fosfata, koji su se, kako se tokom ovog eksperimenta i potvrdilo takođe efikasno adsorbirali na ovom mediju (slika 4). Štaviše, veća koncentracija fosfata u podzemnoj vodi (oko 12 puta), u odnosu na koncentraciju arsena u istoj, dovela je do bržeg usvajanja ovih anjona od strane Bayoxide®-a E 33 odn. znatno veće količine adsorbovanih fosfatnih jona.

Manji stepen uklanjanja arsena u prisustvu fosfata i njihova međusobna kompeticija zabeležena je i u drugim istraživanjima i objašnjava se njihovoj sličnoj



Slika 4. Krive proboja arsena na a) Bayoxide® E 33 i b) AsMet

hemijskoj strukturi (Zhu i sar., 2009; Gao i sar., 2011; Shan i Thong, 2013). Naime, fosfati kao i arsen, mogu da formiraju spoljašnje sferne komplekse sa oksidima gvožđa, čime direktno smanjuju broj raspoloživih dostupnih mesta za arsen, a time i njegovo uklanjanje iz vode.

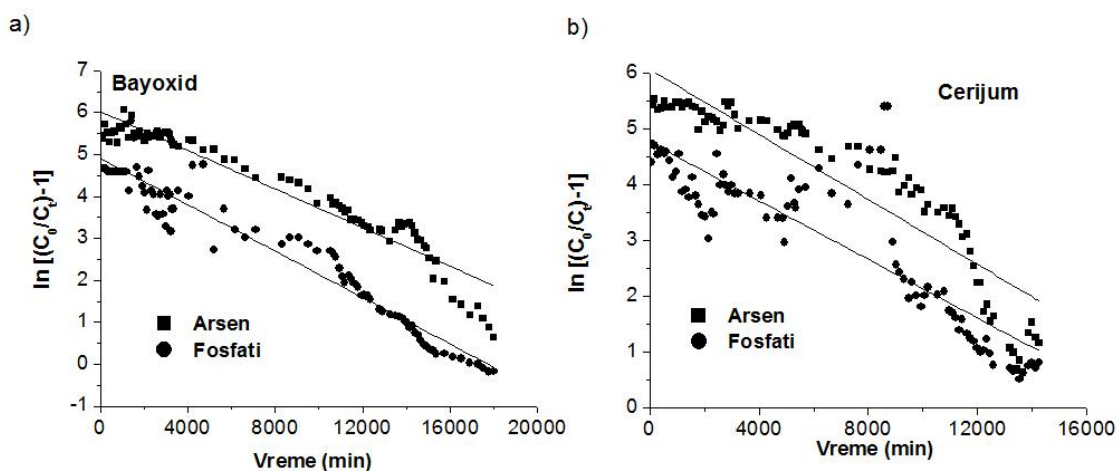
Pored negativnog uticaja fosfata, slabije usvajanje arsena od strane Bayoxide® E 33 može se pripisati i alkalnoj pH vrednosti podzemne vode. Uzimajući u obzir tačku nultog naelektrisanja Bayoxida® E 33 ($pH_{pzc}=8,3$) i dominantno prisustvo nejonizovanog oblika As(III), H_3AsO_3 , uspostavljanje privlačnih interakcija između adsorbenta i ovog oblika arsena se može isključiti. Suprotno, pri datim pH vrednostima podzemne vode, As(V) se nalazi u obliku anjona, kao $H_2AsO_3^-$, $HAAsO_3^-$, pa se privlačne elektrostatičke interakcije, između površine Bayoxide® E 33 i anjona arsena, a koje pak doprinose njegovom izdvajanju iz vode mogu uspostaviti. Uzimajući u obzir da As(V) nije dominantan oblik arsena u ovoj vodi, doprinos ovih inetrakcija u pogledu ukupnog uklanjanja arsena je bez većeg značaja.

Slično sa Bayoxide® E 33, tačka proboja arsena, tokom adsorpcije na AsMet, nastupila je nakon obrade

2100 BV vode. Kao i u slučaju Bayoxide® E 33, kraći operativni vek ispune sa ovim adsorbentom, može se u najvećoj meri pripisati ranije pomenutom kompetitivnom uticaju fosfata, ali i alkalnoj pH vrednosti vode (slika 4b). Tačka nultog naelektrisanja AsMet iznosi $pH_{pzc}=7,6$, zbog čega uspostavljanje elektrostatičkih interakcija nije favorizovana pri datim uslovima podzemne vode.

U cilju određivanja adsorpcionog kapaciteta komercijalnih adsorbenata, eksperimentalni podaci koji su dobijeni u dinamičkim eksperimentima, modelovani su primenom Thomasovog modela. Na slici 5 prikazan je linearni oblik Thomasovog modela za adsorpciju arsena na Bayoxide® E 33 i AsMet. Koeficijenti determinacije i odgovarajući parametri navedenog modela dati su u tabeli 5.

Visoke vrednosti koeficijenta determinacije, R^2 , ukazuju da se Thomasov model može primeniti za opisivanje adsorpcije arsena i fosfata na Bayoxide® E 33, u dinamičkim uslovima, dok se nešto niže vrednosti koeficijenta determinacije zabeležene kod adsorpcije arsena i fosfata na AsMet. Adsorpcioni kapacitet Bayoxide® E 33, Q_{Th} za arsen je oko 7 puta manji od adsorpcionog kapaciteta ovog adsorbenta



Slika 5. Linearni oblik Thomas-ovog modela za sorpciju As i fosfata na a) Bayoxidu i b) AsMet

Tabela 5. Koeficijenti determinacije i parametri Thomasovog modela za adsorpciju As i fosfat na Bayoxide®E 33 i AsMet

Thomasov model	Bayoxide®E 33		AsMet	
	Arsen	Fosfati	Arsen	Fosfati
k_{Th} (ml/min/g)	0,00000180	0,000208	0,00000227	0,000197
Q_{Th} (mg/g)	1311	9261	845	7654
R^2	0,9234	0,9413	0,8345	0,7231

za fosfate. Slično, kapacitet AsMet za arsen je oko 9 puta manji, u odnosu na kapacitet ovog adsorbenta za fosfate (tabela 5). Razlog za veći kapacitet ovih materijala za uklanjanje fosfata se najvećim delom može pripisati njihovoj znatno većoj koncentraciji u ispitivanoj vodi.

U poređenju sa drugim komercijalnim adsorbentima, kapaciteti Bayoxide®E 33 i AsMet za arsen su značajno veći. Tako su Driehaus i sar. (1998) ustanovili da adsorpcioni kapacitet granulovanog ferihidroksida (GFH) za arsen iznosi 0,8 g/kg. U drugoj studiji pokazano je da se adsorpcioni kapacitet aktivnog aluminijuma (AA) za As, zavisno od EBCT (3, 6 i 9 minuta), kreće u opsegu od 0,19-0,35 mg/g.

5. ZAKLJUČAK

U ovom radu upoređen je adsorpcioni potencijal dva komercijalna adsorbenta na bazi oksida gvožđa odnosno cerijum hidroksida, Bayoxide®E 33 i AsMet, respektivno, za uklanjanje arsena iz podzemne vode, koja se pored visokog sadržaja arsena karakterisala i povećanim sadržajem fosfata. Adsorpcioni eksperimenti u šaržnom sistemu i primenjeni matematički modeli, ukazali su na brže usvajanje arsena od strane Bayoxide E-33 kao i da je hemisorpcija, dominantan mehanizam uklanjanja arsena na ovim materijalima. Maksimalni adsorpcioni kapacitet Bayoxide®E 33, određen primenom

Langmuirovog adsorpcionog modela iznosio je 0,791 mg/g, u poređenju sa vrednosti q_{max} od 0,146 mg/g koja je dobijena za AsMet. Eksperimenti u dinamičkom sistemu, sa kontinualnim protokom vode, su ukazali takođe na veću efikasnost ispune sa oksidom gvožđa, obzirom da je do tačke proboja arsena, primenom Bayoxide E-33 obrađeno 2700BV, odnosno 2100 BV u slučaju primene AsMet. U oba slučaja, neočekivano kratak operativni vek ispuna pripisan je kompetirajućem uticaju fosfata, koji su se kako je i potvrđeno takođe efikasno adsorbovali na ovim materijalima, redukujući tako broj raspoloživih mesta za arsen. Imajući u kvalitet ispitivane vode i učinak primenjenih adsorbenata u pogledu smanjenja sadržaja arsena dalja ispitivanja je potrebno usmeriti na optimizaciju samog procesa (korekcije pH vrednosti vode, uvođenje predtretmana i sl) ili pak ispitivanju tehnološke linije pripreme vode za piće, koja bi bila adekvatnija za dati kvalitet podzemne vode. Sveobuhvatno, dobijeni rezultati imaju veliki značaj sa aspekta dalje primene ovih materijala u realnom sistemu, obzirom da je odabir adekvatne tehnološke linije pripreme vode najbolje prvo razmotriti kroz laboratorijske eksperimente, pre svega dinamičke, kolonske a potom dalje kroz ispitivanja na poluindustrijskom pilot postrojenju.

Zahvalnica. Istraživanja je finansiralo Ministarstvo prosvete, nauke i tehnološkog razvoja Republike Srbije (451-03-68/2022-14/200125).

LITERATURA

1. Abiye, T.A., Bhattacharya, P. (2019) Arsenic concentration in groundwater: Archetypal study from South Africa. *Groundwater for Sustainable Development*, 9, 100246.
2. Agbaba, J., Nikić, J., Watson, J., Tubić, A., Kragulj Isakovski, M., Maletić, S., Dalmacija, B. (2019) Proceedings of 27th international conference ecological truth and environmental research – ecoTER'19, 18-21 Jun 2019, Bor Lake, Serbia.
3. Alka, S., Shahir, S., Ibrahim, N., Ndejiko, M.J., Vo, D.V.N., Manan, F.A. (2021) Arsenic removal technologies and future trends: A mini review. *Journal of Cleaner Production*, 278, 123805.
4. APHA - AWWA - WPCF (1998) Standard methods for the examination of water and wastewater, *American Public Health Association*, Washington.
5. Bai, Y., Tang, X., Sun, L., Yin, W., Hu, G., Liu, M., Gong, Y. (2022) Application of iron-based materials for removal of antimony and arsenic from water: Sorption properties and mechanism insights. *Chemical Engineering Journal*, 431, Part 2, 134143



6. Carneiro, M.A., Pintor, A.M.A., Boaventura, R.A.R., Botelho, C.M.S. (2022) Efficient removal of arsenic from aqueous solution by continuous adsorption onto iron-coated cork granulates. *Journal of Hazardous Materials* 432, 128657.
7. Chen, X., Zeng, X.C., Wang, J., et al. (2017) Microbial communities involved in arsenic mobilization and release from the deep sediments into groundwater in Jiangnan plain, Central China. *Sci Total Environ* 579, 989-999.
8. Choong, T. S., Chuah, T. G., Robiah, Y., Koay, F. G., & Azni, I. (2007). Arsenic toxicity, health hazards and removal techniques from water: an overview. *Desalination*, 217(1-3), 139-166.
9. Dennis, R., & Simms, J. (2004). US EPA tests arsenic removal technologies. *Water Wastewater International*.
10. Gao, X., Wang, Y., Hu, Q., Su, C. (2011) Effects of anion competitive adsorption on arsenic enrichment in groundwater. *Journal of Environmental Science and Health Part A* 46, 1-9.
11. Mariño, E.E., Ávila, G.T., Bhattacharya, P., Schulz, C.J. (2020) The occurrence of arsenic and other trace elements in groundwaters of the southwestern Chaco-Pampean plain, Argentina. *Journal of South American Earth Science* 100,102547.
12. Nikić, J., Agbaba, J., Watson, M.m Tubič, A., Maletić, M., Kragulj Isakovski, M., Dalmacija, B. (2017) Uklanjanje arsena u prisustvu POM iz vode koagulacijom i adsorpcijom na in situ sintetisanim Fe-Mn binarnim oksidom. *Voda i sanitarna tehnika XLVII* (5-6), 5-10.
13. Palma-Lara I., Martínez-Castillo, M., Quintana-Pérez, J.C., et al. (2020) Arsenic exposure: A public health problem leading to several cancers. *Regular Toxicology Pharmacology*, 110, 104539.
14. Rowland, H.A.L., Omoregie, E.O., Millot, R., et al. (2011) Geochemistry and arsenic behaviour in groundwater resources of the Pannonian Basin (Hungary and Romania). *Applied Geochemistry*, 26, 1-17.
15. Shan, C., Tong, M.P. (2013) Efficient removal of trace arsenite through oxidation and adsorption by magnetic nanoparticles modified with Fe-Mn binary oxide. *Water Research*, 47, 3411–3421.
16. Službeni list SRJ, 42/98 i 44/99 i Sl. Glasnik RS, 28/2019) Pravilnik o higijenskoj ispravnosti vode za piće
17. SRPS EN ISO 6878:2008 - Kvalitet vode - Određivanje fosfora - Spektrometrijska metoda sa amonijum-molibdatom.
18. SRPS EN ISO 6878:2008. Water quality - Determination of phosphorus - Ammonium molybdate spectrometric method.
19. SRPS EN ISO 8467:2007. Water quality - Determination of permanganate index (ISO 8467:1993) .
20. SRPS H.Z1.181-1985. Testing of industrial waters - Determination of calcium and magnesium content - EDTA - Titrimetric method.
21. SRPS H.Zi.111:1987 - Ispitivanje voda - Merenje pH-vrednosti - Potenciometrijska metoda.
22. SRPS ISO 5664:1992 - Određivanje amonijum-jona – metoda destilacije i titracije.
23. SRPS ISO 8245:2007. Guidelines for determination of total organic carbon (TOC) and dissolved organic carbon (DOC) in water.
24. SRPS ISO 9297/1:2007 - Kvalitet vode - Određivanje sadržaja hlorida - Titracija srebro-nitratom uz hromatni indikator (metoda po Moru)
25. Teixeira, M.C., Santos, A.C., Fernandes, C.S., Ng, J.C. (2020) Arsenic contamination assessment in Brazil - Past, present and future concerns: A historical and critical review. *Science of Total Environment* 730: 138217.
26. Tresintsi, S., Simeonidis¹, K., Zouboulis, A., Mitrakas¹, M. (2011) Comparative study of As(V) removal by ferric coagulation and oxyhydroxides adsorption: Laboratory and full scale case studies, *Proceedings of the 3rd International CEMEPE & SECOTOX Conference Skiathos, June 19-24, 2011, ISBN 978-960-6865-43-5*.
27. U.S. EPA. (1994) "Method 200.8: Determination of Trace Elements in Waters and Wastes by Inductively Coupled Plasma-Mass Spectrometry," Revision 5.4. Cincinnati, OH
28. Ujević M., Duić, Ž., Casiot, C., et al. (2010) Occurrence and geochemistry of arsenic in the groundwater of Eastern Croatia. *Applied Geochemistry*, 25, 1017-1029.
29. Uppal, J.S., Zheng, Q., Chris, L.X. (2019) Arsenic in drinking water—recent examples and updates from Southeast Asia. *Curr Opin Environmental Science and Health*, 7, 126-135.
30. USEPA (2001) Drinking water standards for arsenic. Dostupno na: <https://nepis.epa.gov/Exe/ZyPDF.cgi/20001XXC.PDF?Dockey=20001XXC.PDF>, pristupljeno 10.04.2022.
31. Usman, M., Katsoyiannis, I., Rodrigues, J.H. et al. (2021) Arsenate removal from drinking water using by-products from conventional iron oxyhydroxides production as adsorbents coupled with submerged microfiltration unit. *Environmental Science and Pollution Research*, 28, 59063–59075.
32. Veljković, N., Petrović, Z., Šotić, A., Hero-Gon, M. (2018) Voda za piće i ljudsko pravo: dezinformacije i poverenje potrošača. *Voda i sanitarna tehnika XLVIII* (3-4), 37-48.
33. World Health Organisation (WHO). *Guidelines Drinking-Water Quality*. 4th ed. Geneva, Switzerland: WHO 2011.
34. Zhu, H., Jia, Y., Wu, X., Wang, H. (2009) Removal of arsenic from water by supported nano zero-valent iron on activated carbon. *Journal of Hazardous Materials*, 172, 1591–1596.