



**UNIVERZITET U NOVOM SADU
PRIRODNO-MATEMATIČKI
FAKULTET
DEPARTMAN ZA HEMIJU,
BIOHEMIJU I ZAŠTITU ŽIVOTNE
SREDINE**



MSc Jasmina Nikić

**SINTEZA, KARAKTERIZACIJA I PRIMENA
SORBENATA NA BAZI GVOŽĐA I MANGANA ZA
UKLANJANJE ARSENA IZ VODE**

-doktorska disertacija-

Novi Sad, 2019. godina

Zahvalnica

Ova doktorska disertacija rađena je u Laboratoriji za zaštitu životne sredine „Docent dr Milena Dalmacija“, na Katedri za hemijsku tehnologiju i zaštitu životne sredine Departmana za hemiju, biohemiju i zaštitu životne sredine, Prirodno-matematičkog fakulteta u Novom Sadu.

Posebnu zahvalnost želim da uputim mentoru, redovnom profesoru dr Jasmini Agbabi, koja mi je pre svega ukazala poverenje i priliku da budem deo istraživačke grupe. Za iskustvo, savete i sugestije koje mi je pružila tokom svih faza izrade ove doktorske disertacije.

Zahvalnost upućujem i redovnom profesoru dr Boži Dalmaciji, koji mi je omogućio izradu doktorske disertacije i obezbedio odlične uslove rada.

Dragom kolegi, docentu dr Malcolm Watsonu, dugujem veliku zahvalnost na strpljenju i izdvojenom vremenu, znanju i podršci, koju mi je nesebično pružao svih ovih godina.

Vanrednom profesoru dr Aleksandri Tubić se zahvaljujem na konstruktivnim savetima i spremnosti za učestvovanje u svakoj fazi izrade ovog rada. Za ažurnost u svakom pogledu.

Vanrednom profesoru dr Marijani Kragulj Isakovski dugujem veliku zahvalnost na pomoći pruženoj u diskusiji rezultata, smernicama i korekcijama, koje su u velikoj meri doprinele poboljšanju istog.

Redovnom profesoru Tehnološkog fakulteta, dr Marini Šćiban se zahvaljujem na uloženom trudu pri oceni ovog rada.

Kolegama, MSc Branku Kordiću sa Katedre za fizičku hemiju, redovnom profesoru dr Srđanu Rakiću sa Departmana za fiziku, Prirodno-matematičkog fakulteta i dr Goranu Kitiću sa instituta BIOSENS, se zahvaljujem na pomoći pruženoj tokom karakterizacije sintetisanih materijala.

Svojim roditeljima, Jeleni i Branislavu, bratu Pavlu i tetki Branki, dugujem veliku zahvalnost za nesebičnu podršku i pomoć, koju su mi pružali tokom celokupnog školovanja.

Na kraju, posebnu zahvalnost upućujem svom suprugu Milanu i ćerkici Teodori, čije postojanje, ljubav i razumevanje mi je umnogome olakšalo da završim doktorsku disertaciju.

MSc Jasmina Nikić

LISTA SKRAĆENICA

As(III)	Arsenit
As(V)	Arsenat
AC	Aktivni ugalj (eng. <i>Activated carbon</i>)
AA	Aktivirani aluminijum oksid (eng. <i>Activated alumina</i>)
AAS	Atomska apsorpciona spektrofotometrija (eng. <i>Atomic Absorption Spectrophotometry</i>)
ATSDR	Agencija za toksične supstance i registrovanje bolesti (eng. <i>Agency for Toxic Substances and Disease Registry</i>)
BET	Brunauer-Emett-Teller metoda
Chit	Chitosan
DMA^{III}	Dimetilarsenitna kiselina
DMA^V	Dimetilarsenatna kiselina
DOC	Rastvoreni organski ugljenik (eng. <i>Dissolved organic carbon</i>)
EDS	Energetska disperziona spektroskopija X-zraka (eng. <i>Energy dispersive X-Rays Spectroscopy</i>)
EXAFS	Proširena rendgenska apsorpciona spektroskopija finih struktura (eng. <i>Extended X-ray absorption fine structure spectroscopy</i>)
FTIR	Infracrvena spektroskopija sa Furijeovom transformacijom (eng. <i>Fourier transform infrared spectroscopy</i>)
GAC	Granulovani aktivni ugalj (eng. <i>Granular activated carbon</i>)
GFH	Granulovani gvožđe(III) hidroksid (eng. <i>Granular ferric hydroxide</i>)
HK	Huminska kiselina
MMA^{III}	Monometilarsenitna kiselina
MMA^V	Monometilarsenatna kiselina
MDL	Detekcioni limit metode (eng. <i>Method detection limit</i>)
IARC	Međunarodna agencija za istraživanje raka (eng. <i>International Agency for Research on Cancer</i>)

IOCS	Pesak obložen oksidom gvožđa (eng. <i>Iron oxide coated sand</i>)
IOCC	Cement obložen oksidom gvožđa (eng. <i>Iron oxide coated cement, IOCC</i>)
IOCS_p	Sunder obložen oksidom gvožđa (eng. <i>Iron oxide coated sponge, IOCS_p</i>)
nZVI	Nano nula valentno gvožđe (eng. <i>Nano zero valent iron</i>)
nZVI-RGO	Redukovani grafen oksid modifikovan nano nula valentnim gvoždem (eng. <i>Nanoscale zero valent iron-reduced graphite oxide modified composites</i>)
POM	Prirodne organske materije (eng. <i>Natural organic matter</i>)
PQL	Praktični limit kvantitacije (eng. <i>Practical quantitation limit</i>)
RGO	Redukovani grafen oksid (eng. <i>Reduced graphite oxide</i>)
SEM	Skenirajuća elektronska mikroskopija (eng. <i>Scanning Electron Microscopy</i>)
USEPA	Američka agencija za zaštitu životne sredine (eng. <i>United States Environmental Protection Agency</i>)
WHO	Svetska zdravstvena organizacija (eng. <i>World Health Organization</i>)
XPS	Rendgenska fotoelektronska spektroskopija (eng. <i>X-ray photoelectron spectroscopy</i>)
XRD	Rendgenska difrakciona analiza (eng. <i>X-ray diffraction</i>)
ZVI	Nula valentno gvožđe (eng. <i>Zero valent iron</i>)

SADRŽAJ

1. UVOD	1
2. ARSEN U VODI ZA PIĆE	5
2.1. Prisustvo arsena u vodenim resursima	5
2.2. Uticaj arsena na zdravlje ljudi	7
2.3. Tehnike uklanjanja arsena u tretmanu vode za piće	10
3. PRIMENA SORPCIONIH PROCESA ZA UKLANJANJE ARSENA IZ VODE ZA PIĆE	18
3.1. Primena sorbenata na bazi gvožđa i/ili mangana za uklanjanje arsena iz vode	22
3.1.1. Sorbenti na bazi gvožđa	23
3.1.2. Sorbenti na bazi mangana	26
3.1.3. Sorbenti na bazi gvožđa i mangana	27
3.2. Mehanizam sorpcije arsena	31
3.2.1. Metode ispitivanja mehanizma sorpcije	32
3.2.2. Modeli za ispitivanje mehanizma sorpcije	35
3.3. Faktori koji utiču na sorpciju arsena	42
3.3.1. Uticaj pH vrednosti na sorpciju arsena	42
3.3.2. Uticaj anjona na sorpciju arsena	45
3.4. Regeneracija sorbenta	49
4. EKSPERIMENTALNI DEO	52
4.1. Reagensi	54
4.2. Sorbenti	56
4.2.1. Sinteza Fe-Mn binarnih oksida	56
4.2.2. Sinteza magnetnih kompozita	58
4.2.3. Sinteza granulovanog aktivnog uglja i Chitosana obloženog Fe-Mn binarnim oksidom (GAC-FeMn i Chit-FeMn)	60
4.3. Tehnike izvođenja sorpcionih eksperimenata	61
4.3.1. Sorpciona kinetika As(III) i As(V) na sintetisanim sorbentima	61
4.3.2. Sorpcione izoterme As(III) i As(V) na sintetisanim sorbentima	62
4.3.3. Uticaj pH vrednosti na sorpciju As(III) i As(V) na sintetisanim sorbentima	62
4.3.4. Uticaj anjona na sorpciju As(III) i As(V) na sintetisanim sorbentima	62
4.3.5. Uticaj prirodnog matriksa na sorpciju As(III) i As(V) na sintetisanim sorbentima	63
4.3.6. Regeneracija i ponovna upotreba sorbenata	64
4.4. Metode karakterizacije sintetisanih sorbenata	64
4.4.1. Određivanje specifične površine i strukturna analiza pora	64

4.4.2. Skenirajuća elektronska mikroskopija (SEM) sa energetsom disperzionom spektroskopijom X-zraka (EDS)	65
4.4.3. Rendgenska difrakciona analiza (XRD)	66
4.4.4. Infracrvena spektroskopija sa Furijeovom transformacijom (FTIR)	67
4.4.5. Određivanje tačke nultog naelektrisanja (pH_{pzc})	67
4.5. Ostale analitičke metode	68
4.6. Analiza podataka	69
5. REZULTATI I DISKUSIJA	70
5.1. Karakterizacija sintetisanih sorbenata	70
5.1.1. Specifična površina i zapremina pora	70
5.1.2. SEM i EDS analiza	73
5.1.3. XRD analiza	78
5.1.4. Tačka nultog naelektrisanja (pH_{pzc})	81
5.2. Sorpciona kinetika As(III) i As(V) na sintetisanim sorbentima	84
5.2.1. Uticaj vremena kontakta na sorpciju As(III) i As(V) na sintetisanim sorbentima	84
5.2.2. Modelovanje kinetike sorpcije As(III) i As(V) na sintetisanim sorbentima	88
5.3. Sorpcione izoterme As(III) i As(V) na sintetisanim sorbentima	100
5.4. Poređenje sorpcionog kapaciteta sintetisanih sorbenata sa komercijalno dostupnim i drugim <i>low-cost</i> sorbentima	108
5.5. Sorpcioni mehanizam As(III) i As(V) na sintetisanim sorbentima	114
5.6. Uticaj vodenog matriksa na sorpciju As(III) i As(V) na sintetisanim sorbentima	124
5.6.1. Uticaj pH vrednosti vodenog matriksa na sorpciju As(III) i As(V) na sintetisanim sorbentima	124
5.6.2. Uticaj anjona na sorpciju As(III) i As(V) na sintetisanim sorbentima	132
5.6.3. Uticaj huminske kiseline na sorpciju As(III) i As(V) na sintetisanim sorbentima	139
5.6.4. Primena sintetisanih sorbenata za uklanjanje arsena iz podzemne vode	143
5.7. Regeneracija i ponovna upotreba sintetisanih sorbenata	146
6. ZAKLJUČAK	154
7. LITERATURA	158
8. PRILOG	182
BIOGRAFIJA	222
KLJUČNA DOKUMENTACIJA	223

1. UVOD

Snabdevanje stanovništva higijenski ispravnom vodom za piće je proces koji zahteva spregu više naučnih oblasti, teorijski i praktični pristup, saradnju više stručnjaka, odgovornost i posvećenost. Primarni cilj projektovanja, izgradnje odnosno implementacije određene tehnološke linije za pripremu vode za piće, je svakako proizvodnja hemijski i biološki ispravne vode, odnosno vode koja dugoročnom upotrebom neće predstavljati rizik po zdravlje ljudi i čiji će kvalitet biti u okviru zakonom propisanih vrednosti. Premda je mikrobiološka kontaminacija pijaće vode označena kao najveći zdravstveni hazard, ne smeju se zanemariti ni uticaji drugih organskih i neorganskih supstanci čije prisustvo u vodi takođe može ozbiljno da ugrozi ljudsko zdravlje. Jedan od kontaminanata čije prisustvo u vodi u velikoj meri izaziva zabrinutost je i arsen.

Povećan sadržaj arsena u vodenim resursima, koji se eksploatišu za vodosnabdevanje stanovništva, predstavlja veliki problem, obzirom da hronično izlaganje arsenu, primarno preko vode za piće, može uzrokovati brojne neželjene efekte na koži, kardiovaskularnom, respiratornom, gastrointestinalnom, vaskularnom i centralnom nervnom sistemu. Naposljetku, dugotrajno konzumiranje vode sa povećanim sadržajem arsena dovedeno je u vezu i sa pojavom kancera, pre svega kože, pluća, jetre, ali i drugih organa. U cilju smanjenja rizika i zaštite ljudskog zdravlja, 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 i 44/99*).

Milioni ljudi, uglavnom u nerazvijenim i zemljama u razvoju, svakodnevno koriste vodu za piće sa koncentracijom arsena iznad maksimalno dozvoljene vrednosti. U većini slučajeva, povećan sadržaj arsena u vodi, odraz je različitih prirodnih bioloških i geohemijskih procesa. Međutim, ne smeju se zanemariti ni različite antropogene aktivnosti, koje takođe u velikoj meri doprinose kontaminaciji ovih resursa.

U resursima vode za piće u kojima je identifikovana povećana koncentracija arsena, prioritet je pronalaženje alternativnog izvorišta, koji je zdravstveno bezbedan ili se češće kratkoročni cilj usmerava na smanjenje koncentracije arsena primenom određene tehnologije u procesu prerade vode. Treba imati u vidu da su zdravstveni efekti arsena dozno zavisni, te stoga privremeno rešenje svakako ne treba koristiti kao razlog za odlaganje i sprovođenje dugoročnog plana.

U tretmanu vode za piće, za uklanjanje arsena najčešće se primenjuju konvencionalni procesi: oksidacija, koagulacija-flokulacija, membranski i adsorpcioni procesi. Zbog svojih brojnih prednosti, među kojima su najznačajnije ekonomska isplativost, visoka efikasnost i specifičnost, tehnička jednostavnost u pogledu rukovanja i kontrole procesa, mogućnost primene kako u velikim tako i u malim vodovodnim sistemima, adsorpcija se smatra jednom od najpodobnijih tehnika za uklanjanje arsena u tretmanu vode za piće. Različiti prirodni i sintetički sorbenti su razvijeni i ispitani za uklanjanje arsena iz vode, uključujući minerale gline, aktivni ugalj, zeolite, prirodne i sintetičke okside/hidrokside gvožđa i mangana, nula valentno gvožđe i dr. Uzimajući u obzir visok afinitet prema arsenu i relativno nisku cenu, sorbenti na bazi gvožđa se još uvek najviše primenjuju za uklanjanje arsena u tretmanu vode za piće. Međutim, većina sorbenata na bazi gvožđa poseduje znatno manji kapacitet sorpcije za toksičniji i mobilniji trovalentni oblik, As(III), u poređenju sa As(V) zbog čega je u sam tretman obično potrebno uključiti i predoksidaciju. Uvođenjem predoksidacije povećavaju se troškovi tretmana i čine ovakav proces nepodobnim za ruralna područja i nerazvijene zemlje, koje ujedno imaju i najviše problema sa arsenom u vodi za piće. Dodatno, upotreba hlora ili drugog oksidacionog sredstva kojim bi se As(III) oksidovao u As(V) može dovesti do nastanka toksičnih dezinfekcionih nusprodukata. Primenom sorbenata na bazi mangana, a koji pak poseduju veliki oksidacioni potencijal za konverziju As(III) u As(V), ovaj problem mogao bi se samo delimično prevazići, obzirom da oksidi mangana poseduju nizak sorpcioni kapacitet za As(V).

Iz tog razloga, postoji velika potreba za razvojem novih materijala, u kojima se kombinuju oksidacioni i sorpcioni potencijali oksida gvožđa i mangana, i čijom primenom bi se uklanjanje oba oksidaciona oblika arsena moglo značajno unaprediti. Štaviše, kako bi se proces separacije iskorišćenog

sorbenta nakon tretmana olakšao i kako bi se u većini slučajeva izbegla primena membranske filtracije ili centrifuge, a kojima se pak povećavaju operativni i kapitalni troškovi, treba težiti sintezi i primeni sorbenata koji poseduju magnetna svojstva. Naime, osnovni benefit primene sorbenata sa magnetnim svojstvima su jednostavna separacija iz vodenog medijuma i mogućnost recirkulacije u sistemu. Pored toga, problem čvrsto-tečne separacije iscrpljenog sorbenta nakon tretmana može biti prevaziđen i unapređen upotrebom svojevrstnih nosača (kao što su granulovani aktivni ugalj (GAC), kvarcni pesak, celuloza, diatomit, biopolimer Chitosan) i njihovom daljom modifikacijom različitim oksidima metala ili pak kompozitima.

Imajući u vidu navedenu problematiku, cilj ove doktorske disertacije bio je usmeren na: 1) Sintezu i karakterizaciju različitih sorbenata na bazi gvožđa i mangana odnosno Fe-Mn binarnog oksida i 2) Ispitivanje potencijala novosintetisanih sorbenata za uklanjanje As(III) i As(V) iz vode odnosno utvrđivanje da li novosintetisani sorbenti po pitanju efikasnosti, mogu konkurisati postojećim komercijalnim i široko korišćenim sorbentima u tretmanima voda. U skladu sa tim, specifični ciljevi rada bili su usmereni na:

- Sintezu sorbenata na bazi oksida gvožđa i mangana. U cilju određivanja optimalnog Fe:Mn molskog odnosa u Fe-Mn binarnom oksidu, za uklanjanje As(III) i As(V) iz vode, sintetisani su Fe-Mn binarni oksidi sa različitim Fe:Mn molskim odnosom (1:1, 3:1, 6:1, 9:1) kao i magnetni kompozit koji sadrži Fe-Mn binarni oksid (Mag-FeMn). Sa ciljem da se sagleda sinergizam oksida gvožđa i mangana, u pogledu uklanjanja arsena, odnosno doprinos Fe-Mn binarnog oksida magnetnoj kori (Mag) sintetisani su i ispitani i drugi sorbenti magnetnih svojstava: magnetna kora (Mag), magnetna kora modifikovana sa oksidom gvožđa (Mag-Fe) odnosno oksidom mangana (Mag-Mn). Sa ciljem da se razviju sorbenti koji bi se jednostavnije mogli primeniti u obradi voda, vršeno je i nanošenje Fe-Mn binarnog oksida, na biosorbent Chitosan i granulovani aktivni ugalj (GAC) pri čemu su razvijeni i Chit-FeMn i GAC-FeMn.
- Karakterizaciju sintetisanih sorbenata primenom različitih instrumentalnih tehnika i metoda, uključujući skenirajuću elektronsku mikroskopiju (SEM), energetsku-disperzionu spektroskopiju (EDS), rendgensku difrakcionu analizu (XRD), infracrvenu spektroskopiju sa

Furijeovom transformacijom (FTIR), određivanje specifične površine metodom adsorpcije gasa (BET) i određivanje tačke nultog naelektrisanja (pH_{pzc}).

- Određivanje sorpcionog kapaciteta sintetisanih sorbenata za As(III) i As(V), mehanizma sorpcije As(III) i As(V) na sintetisanim materijalima i pronalaženje veze između sorpcionih parametara i fizičko-hemijskih karakteristika sintetisanih sorbenata.
- Ispitivanje uticaja vodenog matriksa (pH vrednosti, odabranih anjona i huminske kiseline) na sorpciju As(III) i As(V) na sintetisanim sorbentima uključujući ispitivanje potencijala za ponovnu upotrebu sorbenata.

Rezultati dobijeni u ovoj doktorskoj disertaciji ukazaće na potencijal novosintetisanih sorbenata za uklanjanje oba neorganska oblika arsena iz vodenog medijuma. Pored toga, dobijeni rezultati će pokazati da li i u kojoj meri sintetisani sorbenti mogu da konkurišu komercijalno dostupnim i drugim strukturno sličnim *low-cost* sorbentima, koji se primenjuju za uklanjanje arsena iz vode za piće.

2. ARSEN U VODI ZA PIĆE

2.1. Prisustvo arsena u vodenim resursima

Arsen (As) je metaloid Va grupe periodnog sistema, atomskog broja 33, atomske mase 74,92. U zemljinoj kori prisutan je u malom procentu (0,00005%), zbog čega se po zastupljenosti u litosferi nalazi na dvadesetom mestu, na četrnaestom u morskoj vodi, odnosno dvanaestom u ljudskom organizmu. Opseg koncentracija u kojima se može naći u stenama je od 0,5 do 2,5 mg/kg (*Mohan i Pittman, 2007; Singh i sar., 2015*).

U životnoj sredini, arsen je zastupljen u organskim i neorganskim jedinjenjima, u različitim valentnim oblicima (-3, 0, +3, +5). U vodenim resursima, od najvećeg značaja za ljudsko zdravlje predstavlja prisustvo neorganskih jedinjenja arsena, trovalentnih arsenita (As(III)) i petovalentnih arsenata (As(V)), dok se organska jedinjenja arsena, monometilarsenatna kiselina (MMA), dimetilarsenatna kiselina (DMA), arsenobetain, arsenolipidi, arsenošćeceri u većim koncentracijama mogu pronaći u morskim plodovima i ribama (*Petruševski i sar., 2007; Sele i sar., 2012*).

Pojavni oblici arsena u vodenim resursima, distribucija i mobilnost, zavise primarno od pH vrednosti i oksidoredukcionih uslova sredine. U površinskim vodama bogatim kiseonikom, najčešće je prisutan petovalentni arsen (As(V)), dok je As(III) dominantan oblik u uslovima sa smanjenim redoks potencijalom, koji su pak karakteristični za duboke podzemne vode i sedimente dubokih jezera (*Yokel i sar., 2006; Dalmacija i sar., 2008*).

U pojedinim slučajevima, podzemne vode sadrže samo As(III), druge samo As(V), dok su kod nekih oba oblika pronađena u izvorištu. U opštem slučaju, odnos arsenita i arsenata u podzemnoj vodi može značajno da varira i zavisi od prisustva redoks aktivnih materija (naročito organskog ugljenika), aktivnosti mikroorganizama, kao i unosa kiseonika iz atmosfere (*Sasaki i sar., 2009*). Zastupljenost različitih oksidacionih oblika arsena zavisi i od bioprocasa, posebno onih koji uključuju bakterije. Redukcijom As(V), oksidacijom As(III) i reakcijama metilovanja, bakterije se štite od štetnog dejstva arsena, dok pojedine vrste putem ovih reakcija dobijaju energiju za metaboličke procese (*Lievremont i sar., 2009*).

Arsen se u sedimentu nalazi u opsegu koncentracija od 3 do 10 mg/kg, u zavisnosti od prirode i teksture minerala. U sedimentu se arsen vezuje za okside gvožđa i aluminijuma što ujedno predstavlja i način kontrolisanja njegovog sadržaja u ovom medijumu, a time i u površinskoj i podzemnoj vodi. Redukcija metalnih oksida i mikrobiološka aktivnost, se smatraju dominantnim mehanizmima oslobađanja arsena u podzemnu vodu (Venkataraman, 2010).

Prisustvo arsena u podzemnim vodama zavisi od niza faktora kao što su:

- starost akvifera (kod mladih sedimenata manja je mogućnost mobilizacije arsena),
- brzine protoka vode u akviferu,
- pH vrednosti (ukoliko je $\text{pH} > 8,5$ dolazi do mobilizacije arsena u vodeni sistem, jer se pri nižim pH vrednostima arsen adsorbuje na površine minerala)
- redoks-potencijala sistema. Ukoliko je sredina anoksična i $\text{pH} \sim 7$, dolazi do redukcije (oksi)hidroksida gvožđa, na kojem je koprecipitovan arsen, a time i do njegove mobilizacije. Ovo se dešava u sistemima sa visokim sadržajem organskih materija, koje se oksiduju mikrobiološkim putem, pri čemu je akceptor elektrona oksihidroksid gvožđa(III) (Halim i sar., 2009).

Povećan sadržaj u podzemnoj vodi je najčešće odraz njegovog prisustva u geosferi. Naime, arsen je glavni konstituent u više od 200 različitih minerala, zbog čega se desorpcija i rastvaranje minerala smatraju dominantnim izvorima kontaminacije vodenih resursa ovim polutantom (Mondal i sar., 2013a). Osim toga, prirodne pojave kao što su erozija, spiranje i vulkanske emisije, takođe doprinose povećanju koncentracije arsena u akvatičnim sistemima (Agbaba i sar., 2014; Lata i Samadder, 2016). Prirodna kontaminacija podzemnih voda arsenom, zabeležena je u preko 70 zemalja i pokriva širok opseg koncentracija As od 0,01-20 mg/l (Ravenscroft i sar., 2009; Siddiqui i Chaudhry, 2017a).

Glavni antropogeni izvori koji doprinose zagađivanju podzemnih voda arsenom, uključuju eksploataciju ruda, sagorevanje fosilnih goriva, upotrebu fungicida, herbicida i insekticida u poljoprivredi, konzervanasa u

drvenoj industriji (*Mondal i sar., 2013a*). Nekontrolisano ispuštanje otpadnih voda, bez prethodne obrade takođe dovodi do povećanja koncentracije arsena u vodenim resursima. Smatra se da antropogeni izvori, u većoj meri doprinose povećanju koncentracije arsena u podzemnim vodama, u poređenju sa prirodnim (*Siddiqui i Chaudhry, 2017a*).

Povećane koncentracije arsena u podzemnim vodama, kao resursima pijaće vode, zabeležene su u mnogim delovima širom sveta. U Panonskoj niziji povećane koncentracije arsena potvrđene su na teritorijama koje pripadaju Rumuniji, Mađarskoj i Hrvatskoj (*Ujević i sar., 2010; Rowland i sar., 2011*). U Srbiji, arsen je najviše prisutan u podzemnim vodama na teritoriji Vojvodine, gde su zabeležene najveće koncentracije arsena u prirodnim izvorima vode, koja se koriste za vodosnabdevanje stanovništva (*Agbaba i Dalmacija, 2013*). U Evropi postoji još zemalja koje imaju akvifere sa redukcionim uslovima i sa koncentracijama arsena iznad granične vrednosti, što zahteva određeni oblik sanacije pre distribucije do potrošača. U pitanju su Grčka, Belgija, Holandija, Španija i Velika Britanija (*Kiurski-Milošević, 2015*).

2.2. Uticaj arsena na zdravlje ljudi

Toksično dejstvo arsena je poznato još od antičkog doba i obično je vezano za neorganska jedinjenja arsena, obzirom na dominantnu zastupljenost ovih jedinjenja u vodenim resursima, odnosno, izloženost preko vode za piće. U opštem slučaju, toksičnost arsena zavisi od koncentracije arsena i njegovih jedinjenja u vodi, valentnog stanja, vremena izloženosti, načina unošenja arsena u organizam, kinetike, metabolizma i opšteg stanja organizma (osetljivost, uzrast, pol, uhranjenost i dr.) (*Agusa i sar., 2011*).

Neorganski oblici arsena, As(III) i As(V), se nakon ingestije, kod većine ljudi veoma brzo apsorbuju u krvotok i dalje transportuju u različite delove tela, kožu, kosti, mišiće, bubrege, pluća i dr. (*Hong i sar., 2014*). Istraživanja sprovedena na ljudima, ukazuju da se rastvorljive soli neorganskog arsena brzo i skoro u potpunosti (oko 95%) apsorbuju nakon ingestije, dok je apsorpcija nerastvorljivih soli arsena mnogo manja (*ATSDR, 2005*).

Metabolički put neorganskog arsena u jetri obuhvata 2 hemijske reakcije: redukciju i oksidativnu metilaciju. Petovalentni neorganski arsen se najpre redukuje do trovalentnog (enzimskim ili neenzimskim reakcijama), koji potom podleže reakcijama metilovanja, pri čemu nastaju monometilarsenova kiselina (MMA^{V}) odnosno dimetilarsenova kiselina (DMA^{V}), a njihovom redukcijom, monometilarsenitna kiselina (MMA^{III}) i dimetilarsenitna kiselina (DMA^{III}), koje se znatno lakše ekskretuju iz organizma u odnosu na neorganski arsen. Procenjeno je da se približno 70% arsena nakon metabolisanja elimiše iz organizma putem urina (*Hughes i sar., 2011; Abdul i sar., 2015*).

Godinama se verovalo da je akutna toksičnost neorganskog oblika, veća od organskog oblika arsena, a otuda da je reakcija metilovanja neorganskog arsena (Challenger mehanizam) reakcija detoksikacije. Poslednjih godina je međutim ustanovljeno da su trovalentni metaboliti, MMA^{III} i DMA^{III} koji se formiraju tokom metabolisanja neorganskog arsena znatno reaktivniji i toksičniji *in vivo* i *in vitro*. Naime, MMA^{III} i DMA^{III} su znatno toksičniji od neorganskog As(V) , metilovanih formi petovalentnog arsena, MMA^{V} i dimetilarsenatne kiselina DMA^{V} . Uopšteno ustanovljeno je da toksičnost arsenovih jedinjenja opada na sledeći način: $\text{DMA}^{\text{III}} > \text{MMA}^{\text{III}} > \text{As(III)} > \text{As(V)} > \text{DMA}^{\text{V}} > \text{MMA}^{\text{V}} > \text{TMAO}$ (*Singh i sar., 2015*).

Veća toksičnost trovalentnih arsenovih jedinjenja u poređenju sa odgovarajućim petovalentnim oblicima, pripisuje se većim afinitetom trovalentnih vrsta prema tiolnim grupama proteina i enzima (*Shiobara i sar., 2001*) i generisanju reaktivnih kiseoničnih vrsta (*Nesnow i sar., 2002*). Toksičnost As(III) je vezana za njegov visok afinitet ka sulfhidrilnim grupama biomolekula, poput glutationa (GSH), lipoične kiseline i cisteinskim ostacima mnogobrojnih enzima (*Aposhian i Aposhian, 2006*).

Arsen inhibira više od 200 enzima i utiče na multisistemske zdravstvene efekte putem interferencije enzimske funkcije i regulacije transkripcije (*Lage i sar., 2006*). Zbog slične hemijske strukture i karakteristika, As(V) može da zameni fosfat u mnogim biohemijskim reakcijama čime ometa veliki broj hemijskih reakcija. Naime, As(V) sprečava sintezu adenozin-3-fosfata (ATP) tokom glikolize, obzirom da se ATP generiše tokom glikolize u prisustvu fosfata, ali ne i u prisustvu arsenata

(*Ratnaike, 2006*). Sa druge strane, zamena fosfatnog jona u molekulu DNK može da objasni mutagene, teratogene i kancerogene efekte arsena.

Prema Agenciji za toksične supstance i registrovanje bolesti (*eng. Agency for Toxic Substances and Disease Registry, ASTDR*) akutna letalna doza iznosi 1-3 mg arsena po kg telesne mase (*ASTDR, 2007*), a procenjena najmanja koncentracija pri kojoj su primećeni akutni štetni efekti (*eng. lowest observed adverse effect loael, LOAEL*) se kreće u rasponu od 0,05 i 0,1 mg As/kg telesne mase. Treba napomenuti da je osetljivost na arsen veća kod dece, pa doza od 2 mg/kg As može biti fatalna (*Plavšić i Žuntar, 2006*). U tipičnim slučajevima akutnog trovanja arsenom prvi znaci javljaju se posle pola sata do nekoliko sati nakon ingestije i uključuju metalni ukus u ustima, zadah na beli luk, akutne gastrointestinalne tegobe (jak abdominalni bol, povraćanje, dijareju), a ponekad grčenje u mišićima i glavobolju. Nakon 24 časa do nekoliko dana od inicijalne ekspozicije, nastaje vaskularni kolaps koji može dovesti do šoka, kome i letalnog ishoda (*Veličković, 2012*).

U slučaju hronične izloženosti arsenu, preko vode za piće, mogu se zapaziti različiti negativni efekti na koži, kardiovaskularnom, nervnom, reproduktivnom, respiratornom sistemu (*Abdul i sar., 2015*). Jedan od najranijih simptoma kod ljudi hronično izloženim arsenu, preko pijaće vode, su promene na koži, koje karakteriše hiperpigmentacija, hiperkeratoza i hipopigmentacija (*Obinaju, 2009*). Vaskularna bolest crnog stopala, koja izaziva gangrenu donjih ekstremiteta, je takođe otkrivena kod ljudi koji su hronično izloženi ovom polutantu. Hronična izloženost arsenu, primarno preko pijaće vode, je povezana i sa razvitkom dijabetesa tipa 2 (neinsulinski zavisnog) kod odraslih osoba (*Chen i sar., 2007a*).

Brojnim epidemiološkim studijama i istraživanjima na životinjama, dokazana je veza između hronične izloženosti arsenu, preko vode za piće i razvoja kancera kože, pluća, bubrega, bešike i dr. (*Hughes i sar., 2011; Abdul i sar., 2015*). Iz tog razloga, Međunarodna agencija za istraživanje raka (*eng. International Agency For Research On Cancer, IARC*) je klasifikovala neorganski arsen u Grupu 1 (dokazani kancerogen za ljudsku populaciju), dok je petovalentni neorganski arsen i organski arsen, kao i njihova jedinjenja svrstala u toksične supstance (*IARC, 2004*). Mehanizmi delovanja arsena, koji su predloženi kao relevantni za indukciju kancerogeneze, uključuju interakcije sa sumporom (formiranje stabilnih As-S kompleksa), interakcije

sa fosforom (formiranje nestabilnih arsenoestara), genotoksičnost (hromozomske aberacije), oksidativni stres (produkcija reaktivnih kiseoničnih vrsta (ROS)), modifikaciju ćelijske signalizacije, ćelijsku proliferaciju, inhibiciju DNK reparacije, izmenjeno metilovanje DNK (Hughes i sar., 2011; Abdul i sar 2015).

U cilju unapređenja i zaštite ljudskog zdravlja, Američka Agencija za Zaštitu Životne sredine (eng. *United State of Environmental Protection Agency, USEPA*) i Svetska Zdravstvena Organizacija (eng. *World Health Organisation, WHO*), smanjile su maksimalno dozvoljenu koncentraciju (MDK) za arsen u vodi za piće sa prethodno definisanih 50 µg/l na 10 µg/l (USEPA, 2001; WHO, 2011). Uzimajući u obzir različite socio-ekonomske i političke aspekte kao i raspoloživost različitih tehnika, maksimalno dozvoljena koncentracija za arsen u vodi za piće razlikuje se od zemlje do zemlje. Većina zemalja u svetu uključujući i članice Evropske Unije, Japan, Jordan i druge, kao i Srbiju je u svojim standardima preuzela vrednost od 10 µg/l, kao maksimalno dozvoljenu koncentraciju za arsen u vodi za piće (*Sl. list SRJ*", br. 42/98 i 44/99). Nekoliko zemalja, poput Bangladeša, Bolivije, Kine, Egipta, Indije, Indonezije, Šri Lanke, Zimbabvea i dr. zadržalo je vrednost od 50 µg/l, najčešće zbog teškoća da ispuni normu od 10 µg/l. Najstrožiji standard za arsen u pijaćoj vodi od 7 µg/l ima Australija (Petruševski i sar., 2007).

2.3. Tehnike uklanjanja arsena u tretmanu vode za piće

U regionima gde resursi vode za piće sadrže visoke koncentracije arsena, neophodno je pronaći način za obezbeđivanje zdravstveno bezbedne vode za piće. U pronalaženju rešenja u slučaju arsena, postoje dve opcije. Prva uključuje pronalaženje i eksploataciju novog resursa koji je zdravstveno bezbedan, a druga opcija uključuje uklanjanje arsena u tretmanu vode za piće primenom odgovarajuće tehnike (Shankar i sar., 2014). U oba slučaja cilj je zdravstveno bezbedna voda za piće, u pogledu arsena ali i mikrobiološke kontaminacije.

U situacijama kada su alternativna izvorišta nedostupna ili je pak njihova eksploatacija skupa, pribegava se primeni određene tehnologije kojom bi se koncentracija arsena smanjila ispod MDK. Kada je u pitanju odabir

optimalne tehnološke linije, važno je sagledati da li ista ispunjava osnovne tehničke kriterijume, pre svega, sposobnost proizvodnje adekvatne količine vode, koja je pogodnog hemijskog i bakteriološkog kvaliteta. Dodatno, tehnologija treba da je operativno bezbedna, bez negativnog uticaja na životnu sredinu. Pored tehničko-tehnoloških kriterijuma, tehnologije moraju biti ocenjene i sa ekonomskog aspekta. U tom smislu, najvažnija je ekonomska mogućnost, održivost i izvodljivost. Tehnologija treba da je prihvatljiva od strane društva kao opcija za rešenje dugoročnog bezbednog vodosnabdevanja.

Veliki broj tehnika za uklanjanje arsena iz vode za piće je razvijen i primenjivan. Međutim, konvencionalni fizičko-hemijski procesi, oksidacija, koagulacija-flokulacija, jonska izmena, membranska filtracija i sorpcija, se još uvek najviše upotrebljavaju za uklanjanje arsena u tretmanu vode za piće (*Mondal i sar., 2013a; Nicomel i sar., 2016*). U tabeli 1 dat je prikaz konvencionalnih tehnika koje se najčešće primenjuju za uklanjanje arsena iz vode.

U tehnološkim linijama pripreme vode, oksidacija je obično inicijalni proces, koju prate drugi fizičko-hemijski procesi prečišćavanja vode. Proces oksidacije As(III) u As(V) je od esencijalnog značaja za tretman podzemnih voda, obzirom da se As(III) pri pH vrednostima, karakterističnim za ove vode (pH=6,5-8,5) predominantno nalazi u neutralnom obliku. Oksidacionim procesima se neutralni As(III) prevodi u naelektrisani As(V) koji se znatno lakše uklanja iz vode drugim procesima (najčešće koagulacijom ili adsorpcijom). U poređenju sa As(III), As(V) se mnogo lakše adsorbuje na čvrste površine, zbog čega sprema oksidacije i adsorpcije daje dobre rezultate u uklanjanju As.

Za oksidaciju As(III) u As(V), mogu se primeniti različiti oksidanti uključujući hlor (Cl_2), hlordioksid (ClO_2), ozon (O_3), vodonik-peroksid (H_2O_2), hloramin (NH_2Cl), permanganat (MnO_4^-) i ferat (FeO_4^{2-}). U slučaju primene Cl_2 , O_3 i MnO_4^- reakcija oksidacije As(III) u As(V) je brza, za razliku od drugih oksidacionih sredstava (*Mondal i sar., 2013a; Singh i sar., 2015*).

Tabela 1. Pregled najvažnijih tehnika za uklanjanje arsena iz vode (Mondal i sar., 2013a)

Metode	Prednosti	Nedostaci
Oksidacija		
Cl ₂ O ₃ H ₂ O ₂ KMnO ₄	Jednostavan proces Niski operativni troškovi Primenjiva za obradu velike zapremine vode	Stvaranje toksičnih i kancerogenih nusprodukata Interferirajuće supstance smanjuju efikasnost procesa Dodatni proces uklanjanja As je neophodan
Koagulacija-flokulacija		
FeCl ₃ Fe ₂ SO ₄ Al ₂ SO ₄	Efikasna u širem opsegu pH vrednosti Primenjiva za obradu velike zapremine vode Efikasna za uklanjanje As(V) Jednostavna i ekonomična	Potrebna je velika doza koagulantata Nakon tretmana zahteva se dodatni proces separacije (taloženje, filtracija) Nastaje toksični mulj
Jonska izmena		
Anjonske jonoizmenjivačke smole	Efikasnost procesa ne zavisi od pH vrednosti i koncentracije arsena u vodi Srednja efikasnost uklanjanja arsena	Ne uklanja se As(III) zbog čega je neophodna predoksidacija Interferencija sa drugim jonima Suspendovane čestice i Fe mogu dovesti do začepjenja smole Tokom regeneracije smola stvara se velika zapremina toksičnog otpada
Membranski procesi		
Nanofiltracija (NF) Reversna osmoza (RO)	Visok stepen uklanjanja As(V) i drugih konstituenata	Nizak stepen uklanjanja As(III), zbog čega je potrebna predoksidacija Tretman iziskuje veliku količinu električne energije Visoki operativni i kapitalni troškovi Proces je neefikasan za vode sa visokim koncentracijama As
Sorpcija		
Komercijalni sorbenti (aktivni ugalj, aktivirani aluminijum oksid i dr.) Low cost sorbenti (zeoliti, minerali gline, oksidi gvožđa, mangana, cirkonijuma, biosorbenti, nuporizvodi poljoprivrede, industrije i dr.)	Ekonomična Veliki broj sorbenata je dostupan Visoka efikasnost uklanjanja arsena	Interferencije kompetitivnih jona (PO ₄ ³⁻ , SiO ₃ ²⁻ , HCO ₃ ²⁻ , SO ₄ ²⁻) Problemi sa regeneracijom i ponovnom upotrebom sorbenta Iskorišćeni sorbent zahteva dalji tretman i odlaganje

Pored hemijske oksidacije, efikasna konverzija As(III) u As(V) može se postići i fotokatalitičkom oksidacijom (Ryu i sar., 2013). Naime, pod dejstvom UV zračenja, u prisustvu katalizatora (obično Fe vrsta), dolazi do generisanja hidroksil radikala zahvaljujući kojima se dalje As(III) oksiduje do As(V) (Sharma i sar., 2007).

Glavni nedostatak oksidacionog predtretmana leži u činjenici da se tokom procesa mogu formirati toksični i kancerogeni dezinfekcioni nusprodukti. Oksidacijom vode sa hlorom, nastaju dezinfekcioni nusproizvodi u tretiranoj vodi prvenstveno trihalometani (THMs), koji su dokazano kancerogeni, ali i druga organohlorna jedinjenja. Oksidacija sa NH_2Cl produkuje N-nitrozodimetilamine (NDMA), potencijalne humane kancerogene (Mitch i Seldak, 2002). Primenom ozona, u slučaju da voda sadrži bromide, može doći do formiranja kancerogenih bromata (Sharma i Sohn, 2009).

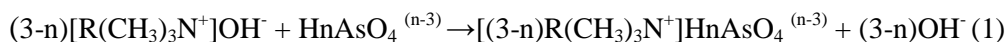
Koagulacija i flokulacija su pored adsorpcije, najčešće primenjivane tehnike u tretmanu pripreme vode za piće. U procesu koagulacije, rastvoreni arsen se hemijski transformiše tj. konvertuje, u nerastvorni talog, koji se potom sakuplja i uklanja iz vode filtracijom, flotacijom, centrifugiranjem ili nekim drugim metodama separacije (Singh i sar., 2015). Smatra se da su koprecipitacija (inkorporiranje rastvorenog arsena u hidroksidnu fazu metala) i adsorpcija (elektrostatičko vezivanje rastvorenog arsena za površinu nerastvornog metalnog hidroksida) aktivni mehanizmi uklanjanja arsena koagulacijom (Pallier i sar. 2010).

U procesu koagulacije i flokulacije za uklanjanje arsena se najčešće primenjuju soli gvožđa (feri hlorid, (FeCl_3), feri sulfat (Fe_2SO_4)) i aluminijuma (aluminijum sulfat) zbog niske cene i jednostavnog rukovanja. Parametri koji utiču na efikasnost procesa koagulacije su doza i tip primenjenog koagulacionog sredstva, pH vrednost i prisustvo drugih konstituenata vode (na primer fosfati i silikati). Soli gvožđa su efikasnije u uklanjanju arsena u širem opsegu pH vrednosti od aluminijuma (Ravenscroft i sar., 2009). Pri pH vrednosti 7,6 soli gvožđa i aluminijuma su podjednako efikasne u uklanjanju As(V), međutim, soli gvožđa imaju prednost pri većim pH vrednostima ili kada se u vodi nalazi i As(III). Efikasnost koagulantna na bazi gvožđa, u pogledu uklanjanja As(III), smanjuje se pri pH 6 (Singh i sar., 2015).

Koagulacija i flokulacija se obično ne preporučuju u malim vodovodnim sistemima, zbog visokih troškova održavanja i potrebnih tehničkih veština. Pored toga, osnovni nedostatak procesa koagulacije i flokulacije je produkcija velike količine voluminoznog i potencijalno toksičnog mulja, kojim se na odgovarajući način mora upravljati. Odlaganje i tretman mulja iziskuje velike troškove, što dodatno ograničava primenu ovih procesa u malim vodovodnim sistemima (*Nicomel i sar., 2016*).

Uklanjanje arsena jonskom izmenom zasnovano je na primeni anjonskih jonoizmenjivačkih smola, koje se klasifikuju kao jako bazne anjonske (SBA) ili slabo bazne (WBA) smole (*Wang i sar., 2000; Donia i sar., 2011*). SBA izmenjivačke smole sadrže tetrametil amonijum funkcionalnu grupu, dok je kod WBA za polimer obično vezana amino funkcionalna grupa. Uopšteno, za uklanjanje arsena iz vode za piće SBA smole su efikasnije u širem opsegu pH vrednosti u odnosu na WBA smole (*Wang i sar., 2000*).

Mehanizam uklanjanja arsena iz vode primenom anjonskih izmenjivača uključuje zamenu hidroksilne grupe vezane za smolu i arsenatnog jona. Reakcija anjonske izmene između arsenatnog jona i kvaternerne amino grupe može se predstaviti sledećom reakcijom:



U navedenoj reakciji $[R(CH_3)_3N^+]$ predstavlja hemijsku kompoziciju smole, dok je OH^- grupa izmenjivački jon procesa. Regeneracija OH^- izmenjujućeg jona u procesu može se ostvariti primenom kaustične sode (*Rietkerk, 2007*).

Za uklanjanje arsena iz vode u upotrebi su i jonoizmenjivačke smole sa hloridnim jonima kao aktivnim mestima. Prolaskom vode sa povećanim sadržajem arsena kroz kolone sa jonoizmenjivačkom smolom, dolazi do zamene hloridnih jona sa jonima arsena. Na taj način dobija se voda koja pri izlasku iz kolone sadrži nižu koncentraciju arsena, ali veću koncentraciju hloridnog jona, nego pri ulasku u kolonu, zbog čega je potrebno uvrstiti i sekundarni tretman (*Mondal i sar., 2013a*).

Negativno naelektrisani oblici As(V) ($H_2AsO_4^-/HAsO_4^-$) se efikasno uklanjaju procesom jonske izmene, dok se neutralni As(III) (H_3AsO_3) ne

može ukloniti ovim procesom bez prethodne oksidacije (*Choong i sar., 2007*).

Pored prisustva različitih oblika arsena, efikasnost uklanjanja arsena jonskom izmenom zavisi i od pH vrednosti vode, prisustva kompetitivnih jona, alkaliteta, vrste smole i dr. Istraživanja ukazuju da je primena komercijalnih smola, koje imaju veći afinitet ka sulfatima, nepovoljna za uklanjanje As, obzirom da sulfatni jon može da zameni prethodno adsorbovani As(V), što naposljetku dovodi do znatno veće koncentracije arsena u rastvoru u odnosu na početnu koncentraciju (*Holl, 2010; Singh i sar., 2015*).

Osim toga, usled precipitacije gvožđa i suspendovanih čestica prisutnih u vodi, može doći do začepljenja smole (clogging), što naposljetku značajno skraćuje životni vek smole i povećava operativne troškove. Inicijalni troškovi jonoizmenjivačkih smola su verovatno mnogo veći nego u slučaju drugih adsorbenata, ali su niži troškovi regeneracije sa natrijum-hloridom. Međutim, kako rastvor soli koji zaostaje nakon regeneracije, sadrži veću koncentraciju arsena, postoji mogućnost njegovog ponovnog oslobađanja u životnu sredinu (*Mondal i sar., 2013a*).

Membranski procesi su procesi u kojima dolazi do razdvajanja suspenzije i/ili rastvora kroz polupropustljivu (semipermeabilnu) membranu. Da bi došlo do razdvajanja neophodna je pogonska sila i to je obično pritisak, a u slučaju razdvajanja jonizovanih materija, to može da bude električna struja. Uopšteno, postoji četiri tipa membranskih procesa, mikrofiltracija (MF), ultrafiltracija (UF), nanofiltracija (NF) i reversna osmoza (RO), koji se primenjuju u tretmanu vode kontaminirane arsenom. Razdvajanje ovim procesima zavisi od veličine pora membrane, dok se selektivnost membrane povećava sa povećanjem pritiska. Kod mikrofiltracije, (veličina pora 0,1-1 μm), membrana zadržava suspendovane i koloidno dispergovane čestice, kod ultrafiltracije, (veličina pora 0,0003-0,1 μm), membrana zadržava veće molekule rastvorenih materija (većinu organskih materija), kod nanofiltracije, (veličina pora 0,001-0,003 μm) ili reversne osmoze (veličina pora $\sim 0,0005$ μm), membrana propušta praktično samo rastvarač (*Shih, 2005*).

Sposobnost mikrofiltracije kao tehnologije za uklanjanje arsena je strogo uslovljena veličinom arsenovih čestica u sirovoj vodi (*Shin i sar.,*

2005). Mikrofiltracijom se mogu ukloniti samo čestice arsena, obzirom da su veličine rastvorenog i koloidnog arsena dovoljno male i kao takve lako mogu proći kroz pore MF membrane. Ukoliko je arsen u velikom procentu prisutan u datim oblicima, sama metoda nije efikasna za njegovo uklanjanje, ali u kombinaciji sa koagulacijom efikasnost procesa može se znatno unaprediti (Mondal i sar., 2013a). Ultrafiltracioni procesi sposobni su za uklanjanje pojedinih koloidnih i čestičnih konstituenata. Međutim kao i MF, sama UF nije efikasna za uklanjanje arsena iz podzemnih voda, ali UF može biti odgovarajuća za površinske vode sa visokim koncentracijama koloidnog i čestičnog arsena (USEPA, 2000).

U praksi se primenom *in line* koagulacije, pre membranskog tretmana (MF i UF), postižu veoma dobri rezultati. Koagulant igra ulogu adsorbenta, a membrana igra ulogu fizičkog separatora (Gaid i sar., 2005). Međutim, pre nego što se hemijski predtretman, kao što je koagulacija, može optimalno primeniti u kombinaciji sa membranskim procesima, neophodno je rešiti još neka pitanja. Ova pitanja uključuju uticaj hemijskog tretmana na rad membranskog sistema (npr. membranskog *foulinga*, frekvencija hemijskog čišćenja membrane i sl.), kompatibilnost primenjenih hemijskih komponenti sa materijalom membrane, optimalni uslovi za hemijski predtretman, kao i odnos troškova i koristi primenjenog hemijskog predtretmana u okviru MF i UF sistema (Farahbakhsh i sar., 2004).

Nanofiltracija kao i reversna osmoza su metode koje mogu biti upotrebljene za efikasno dostizanje niskih koncentracija arsena u vodi za piće (Figoli i sar., 2010). Reversnom osmozom sadržaj arsena je moguće redukovati za čak 90%, uz istovremeno smanjenje sadržaja soli za oko 98%, što označava skoro potpuno omekšavanje i demineralizaciju vode. Uklanjanje As(V) nanofiltracijom i reversnom osmozom je obično značajno veće od As(III) obzirom na veće zadržavanje naelektrisanih supstanci u odnosu na nenaelektrisane (Uddin i sar., 2007; Mondal i sar., 2013a). Iz tog razloga ovi procesi nisu pogodni za tretman prirodnih voda u kojima je As(III) dominantan oblik arsena. U takvim slučajevima, predtretman u vidu oksidacije je esencijalan za uklanjanje ukupnog arsena i dostizanje željene koncentracije. Prilikom izbora oksidacionog sredstva treba biti pažljiv, jer sredstva kao što je na primer hlor, mogu oštetiti materijal membrane, ali i pri izboru same membrane. RO je skup proces koji zahteva veliku količinu

energije, zbog čega samo redukcija sadržaja arsena, bez izvesnog smanjenja i sadržaja soli, ovom metodom nije isplativa (*Mondal i sar., 2013a*).

Zbog svojih brojnih prednosti u odnosu na ostale konvencionalne tehnike, uključujući raspoloživost velikog broja prirodnih i sintetičkih sorbenata, visoku efikasnost, relativno nisku cenu celokupnog tretmana, jednostavno vođenje i kontrolu procesa, sorpcija se smatra jednom od najpodobnijih tehnologija za uklanjanje arsena u tretmanu vode za piće (*Lunge i sar., 2014; Yu i sar., 2015; Wen i sar., 2015*).

Uklanjanje arsena primenom sorpcionih procesa biće detaljnije razmotreno u narednom poglavlju.

3. PRIMENA SORPCIONIH PROCESA ZA UKLANJANJE ARSENA IZ VODE ZA PIĆE

U tretmanu vode za piće, uklanjanje arsena procesom sorpcije ostvaruje se kroz primenu različitih komercijalnih sorbenata (aktivni ugalj (AC), aktivirani aluminijum oksid (AA), titanijum dioksid i dr.) i ekonomski pristupačnih, jeftinih sorbenata (*eng. low-cost*) kao što su minerali gline (kaolinit, montmorilonit, ilit), različiti konstituenti zemljišta, zeoliti, nusproizvodi industrije i poljoprivrede, biosorbenti (Chitosan, celuloza, biomasa), pojedinačni oksidi metala (oksid gvožđa, mangana, cirkonijuma i dr.), bimetalni sorbenti (Fe-Ce binarni oksid, Fe-Zr binarni oksid, Zr-Mn binarni oksid) i dr. (*Mohan i Pittman, 2007*).

Sorbenti na bazi gvožđa odnosno mangana, kao najznačajnije grupe sorbenata, kada je u pitanju uklanjanje arsena iz vodenih resursa, biće detaljnije razmotreni u poglavljima 3.1.1., 3.1.2., i 3.1.3.

U daljem tekstu dat je pregled komercijalno dostupnih i drugih *low cost* sorbenata.

Aktivni ugalj je najčešće korišćen komercijalni adsorbent u procesu prečišćavanja voda. Osnovna podela aktivnog uglja je prema njegovoj granulaciji, pa se u skladu sa tim razlikuju aktivni ugalj u prahu (*eng. powdered activated carbon, PAC*) i granulovani aktivni ugalj (*eng. granular activated carbon, GAC*). Aktivni ugalj u prahu prvi put je komercijalno proizveden iz drveta u Evropi, krajem XIX veka. Kao sredstvo za tretiranje vode, aktivni ugalj je prvi put primenjen u Sjedinjenim Američkim Državama 1930. godine (*Mohan i Pittman, 2007*).

Aktivni ugalj je mikroporozni amorfn materijal kojeg karakteriše velika specifična površina i na njoj, u zavisnosti od oksidacionih uslova, veliki broj funkcionalnih grupa koje formiraju heteroatomi poput kiseonika, azota, vodonika, sumpora, fosfora i dr. (*Kwon i sar., 2010*). Ove funkcionalne grupe daju aktivnom uglju kiseli ili bazni karakter, što u osnovi i opredeljuje njegovu reaktivnost i primenu. Zahvaljujući svojoj visoko razvijenoj poroznoj strukturi i hemijskoj reaktivnosti površine, aktivni ugalj može da adsorbuje veliki broj organskih i neorganskih supstanci iz vode, a pored toga

uklanja neprijatan miris i ukus, smanjuje mutnoću i tvrdoću vode, vezuje mikroorganizme i produkte njihove aktivnosti (Nakagawa i sar., 2003).

Primenom aktivnog uglja moguće je ukloniti 60% As(V) i As(III) iz vode, što u većini slučajeva nije dovoljno za dostizanje propisanih vrednosti za arsen u pijaćoj vodi (Mohan i Pittman, 2007). Međutim, ustanovljeno je da se kapacitet uglja prema arsenu može značajno poboljšati njegovom modifikacijom (Mondal i sar., 2008; Muniz i sar., 2009).

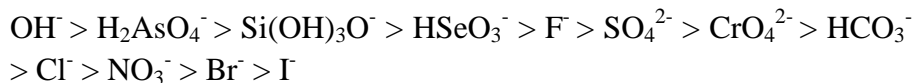
Zbog visokog afiniteta prema arsenu i niske cene, oksidi gvožđa se najčešće primenjuju za modifikaciju različitih nosača, među kojima je i ugalj. Naime, impregnacijom uglja sa oksidima gvožđa, povećava se njegov sorpcioni kapacitet za arsen, a istovremeno se otklanjaju nedostaci sorbenata na bazi gvožđa, kao što su loša mehanička jačina, potreba za filtracijom i dr. (Muniz i sar., 2009). U istraživanjima Mondal i sar. (2008), GAC koji je impregniran gvoždem je pokazao sedam i četiri puta veći kapacitet uklanjanja za As(III) i As(V), respektivno, u poređenju sa neimpregniranim ugljem. Povećanje adsorpcionog kapaciteta GAC nakon impregnacije oksidima gvožđa, u svojim radovima potvrđuju i drugi autori (Gu i sar., 2005; Chen i sar., 2007b; Jovanović i Ljubisavljević, 2011).

Aktivirani aluminijum oksid (eng. *activated alumina*, AA) je granulovani oblik Al_2O_3 koji je prema programu agencije Ujedinjenih Nacija za zaštitu životne sredine (eng. *United Nations Environmental Program agency*, UNEP) klasifikovan kao najbolje dostupna tehnologija za uklanjanje arsena iz vode (Mohan i Pittman 2007). Aktivirani aluminijum oksid je porozan granulovani materijal, dijametra 0,3-0,6 mm i velike specifične površine. Priprema se termalnom dehidratacijom aluminijum hidroksida ($Al(OH)_3$) na visokoj temperaturi (Singh i sar., 2015).

Efikasnost uklanjanja arsena iz vode primenom AA značajno varira i zavisi od pH vrednosti, koncentracije i specijacije arsena. Sorpcija As(V) je najintenzivnija pri pH vrednostima 5-6, obzirom da je tada površina AA pozitivno naelektrisana, dok je sorpcija As(III) najefikasnija pri pH vrednosti 8 (Singh i Pant, 2004).

Efikasnost uklanjanja arsena primenom AA pored pH, uslovljena je i prisustvom kompetitivnih jona koji interferiraju sorpcioni proces. Prema

Clifford (1999) uticaj anjona koji pri opsegu pH vrednosti 5,5-8,5 stupaju u kompeticiju sa jonima arsena za sorpciona mesta na AA opada u nizu:



Velika prednost AA leži u njenoj podobnosti za primenu u malim vodovodnim sistemima. Dodatno, filteri mogu da rade mesecima (1-3 meseca) pre nego što se zahteva njihova zamena ili regeneracija. Pored arsena, primenom AA moguće je ukloniti i selenite, fluoride, sulfate, hromate. Nedostaci su relativno uzak pH opseg za optimalan rad, regeneracija koja zahteva upotrebu i NaOH i H₂SO₄ i mogućnost začepjenja medijuma usled precipitacije gvožđa (Johnston i Heijnen, 2001).

Pored komercijalno dostupnih sorbenata za uklanjanje arsena iz vode se kao što je već i pomenuto, sve više primenjuju i *low-cost* adsorbenti. Osnovni cilj ovih sorbenata je objedinjavanje ekonomičnog i efikasnog uklanjanja arsena iz vode. U ove materijale ubrajaju se različiti lokalno dostupni materijali, konstituenti zemljišta, minerali gline (Mohapatra i sar., 2007), nusproizvodi industrije i poljoprivrede, biosorbenti i dr. (Mohan i Pittman, 2007).

Goldberg i sar. (2002) su ispitivali sorpciju As(III) i As(V) na mineralima gline, pri čemu su ustanovili da se sorpcija As(V) smanjuje sa porastom pH vrednosti, dok je maksimum sorpcije As(III) zabeležen pri pH vrednosti 8,5. Zbog različitih optimalnih uslova, u pogledu pH vrednosti, uklanjanje ukupnog arsena iz vode mineralima gline je otežano. Sa ciljem unapređenja sorpcije As na glini, Su i sar. (2011) su izvršili modifikaciju površine gline primenom surfaktanta. Naime, naelektrisanje površine gline se primenom katjenskog surfaktanta menja iz negativnog ka pozitivnom, pri čemu nastali materijal postaje potencijalni adsorbent za uklanjanje oksianjona arsena. U datoj studiji kao surfaktanti za modifikaciju bentonita, primenjeni su oktadecil trimetilamonijum hlorid, oktadecil benzil dimetilamonijum hlorid i dioktadecil dimetilamonijum hlorid. Istraživanjem je utvrđeno da je glina modifikovana sa oktadecil benzil dimetilamonijum hloridom imala najveći sorpcioni kapacitet za As(V) (0,29 mg/g), dok je najveći kapacitet za As(III) (0,15 mg/g) pokazala glina modifikovana sa dioktadecil dimetilamonikum hloridom.

Pored minerala gline, primenu u kontroli zagađenja i tretmanu voda našli su i zeoliti. U prirodi se javljaju kao kristalni hidratizirani aluminosilikatni minerali, ali ih je takođe moguće i sintetički pripremiti. Više od 30 vrsta zeolita je identifikovano u prirodnoj sredini, ali samo sedam (mordenit, klinoptilolit, kabazit, erionit, ferrierit, filipsit i analcim) se javlja u dovoljnoj količini i zadovoljavajuće su čistoće, da bi se mogli eksploatirati i primeniti u prečišćavanju voda (Mohan i Pittman, 2007). Zbog svojih jonoizmenjivačkih i sorpcionih osobina, zeoliti su bili prvi jonoizmenjivači primenjeni u tretmanu vode za piće (Smit i Krishna, 2003). Primenuju se za selektivno uklanjanje ne samo arsena, već i drugih metalnih jona iz vodenih rastvora. U istraživanjima Ruggieri i sar. (2008) primenom kabazita uklonjeno je 60-80% arsena odnosno 40-60% upotrebom kilinoptilolita. Slično sa ugljem, istraživanja su pokazala da se modifikacijom strukture klinoptilolita i kabazita sa jonima gvožđa kapaciteti sorbenata za arsen mogu znatno unaprediti (Payne i Abdel-Fatta, 2005).

Jedan od *low-cost* materijala koji je takođe poslednjih godina intenzivno ispitivan kao sorbent za uklanjanje arsena iz vode je i pesak obložen gvožđe oksidom IOCS (eng. *Iron oxide coated sand*) (Thirunavukkarasu i sar., 2003; Vaishya i Gupta 2003a; Vaishya i Gupta, 2003b; Ko i sar., 2007; Hsu i sar., 2008a). U životnoj sredini kvarc je veoma slab u uklanjanju arsena, jer je iznad pH 2 (izoelektrična tačka kvarcnog peska) površina minerala negativno naelektrisana. Međutim, oblaganjem kvarcnog peska, oksidima gvožđa dobija se materijal visokog sorpcionog kapaciteta. Kako je IOCS u obliku granula, pogodan je za primenu u kolonskim/filtracionim sistemima, a primenljiv je i kao permeabilna reaktivna barijera (eng. *permeabile reactive bariere, PBC*) (Higgins i Olson, 2009).

Istraživanja od strane Hsu i sar. (2008a) su pokazala da se primenom IOCS može postići visoka efikasnost uklanjanja i As(III) i As(V) u opsegu pH od 5-8. U datim istraživanjima, pri početnoj koncentraciji arsena od 300 µg/l i pri pH vrednosti 5, efikasnost uklanjanja As(III) i As(V) iznosila je 99% i 79% respektivno. Povećanjem pH vrednosti sa 5 na 8, efikasnost uklanjanja As(V) se smanjila sa 99% na 92%, odnosno u slučaju As(III) sa 79% na 59%. Kundu i Gupta (2007) su oblagali cement oksidom gvožđa (eng. *Iron oxide coated cement, IOCC*), nakon čega je dobijeni materijal primenjen za uklanjanje arsena iz vode. Maksimalni sorpcioni kapacitet

obloženog cementa za As(III) iznosio je 0,69 mg/g. Nguyen i sar. (2010) su kao nosač za okside gvožđa koristili sunder, pri čemu su maksimalni sorpcioni kapaciteti dobijenog materijala (eng. *Iron oxide coated sponge, IOCSp*) za As(III) i As(V) iznosili 4,2 i 4,6 mg/g, respektivno.

U nekoliko studija je pokazano da se i biopolimer Chitosan i njegovi derivati mogu koristiti za uklanjanje arsena iz vodenih rastvora (Chen i sar., 2006; Boddy i sar., 2008; Kwok i sar., 2014). Chitosan (poli- β (1-4)-2-amino-2-deoksi-D-glukoza) je polisaharidni polimer koji se sastoji iz β -(1-4)-povezanih molekula deacetilovanog D-glukozamina i N-acetil-D-glukozamina. Dobija se delimičnom deacetilacijom hitina. To je jeftin, biorazgradiv, biokompatibilan, ne toksičan materijal (Gupta i sar., 2009a; Miller i Zimmerman, 2010; Sargin i sar., 2015). Druga istraživanja pak upućuju da sam Chitosan poseduje prilično nizak sorpcioni kapacitet za As(V) i još niži za As(III) (Miler i Zimmerman, 2010).

U cilju dobijanja materijala boljih sorpcionih karakteristika, Chitosan se slično aktivnom uglju i drugim materijalima (kvarcnom pesku, celulozi, diatomitu) može oblagati oksidima gvožđa, mangana odnosno bimetalnim oksidima (Boddu i sar., 2008; Liu i sar., 2011a; Qi i sar., 2015). U radu Gupta i sar. (2009b) sorpcioni kapacitet Chitosana, obloženog oksidima gvožđa, za As(III) iznosio je 22,5 mg/g dok je kapacitet za As(V) iznosio 16,5 mg/g, pri pH vrednosti 7. Istraživanja Gang i sar. (2010) koja su bila fokusirana na uklanjanje As(III), takođe potvrđuju da se impregnacijom Chitosana oksidima gvožđa kapacitet sorpcije znatno unapređuje. U datom radu, maksimalni sorpcioni kapacitet za As(III) od 6,5 mg/g zabeležen je pri pH vrednosti 8. Visok kapacitet sorpcije za As(III) od 4,9 mg/g odnosno 6,4 mg/g za As(V) zabeležen je i prilikom primene Chitosana koji je modifikovan sa titanijum dioksidom (TICB) (Miller i Zimmerman, 2010).

3.1. Primena sorbenata na bazi gvožđa i/ili mangana za uklanjanje arsena iz vode

Sorbenti na bazi gvožđa i mangana, kao što je napred pomenuto, predstavljaju najznačajniju grupu *low-cost* sorbenata, koji se primenjuju za uklanjanje arsena iz vode. Literaturni pregled najznačajnijih predstavnika iz ove grupe sorbenata dat je u narednim poglavljima.

3.1.1. Sorbenti na bazi gvožđa

U tretmanu vode za piće za uklanjanje arsena najčešće se primenjuju sorbenti na bazi gvožđa. Visok afinitet ka arsenu i relativno niska cena, osnovni su razlog njihove učestale primene u tretmanu voda kontaminiranih arsenom.

Gvožđe oksidi, oksihidroksidi i hidroksidi (zajedničkim imenom oksidi gvožđa) sadrže Fe, O i/ili OH. Razlikuju se po kristalnoj strukturi, sastavu i valentnom stanju Fe. Osnovna strukturalna jedinica svih gvožđe oksida je oktaedar, u kojoj je svaki atom gvožđa okružen sa po 6 atoma kiseonika ili sa atomima kiseonika i OH jonima. U oksidima, gvožđe može biti divalentno, kao Fe^{2+} ili trovalentno, kao Fe^{3+} , sa 4 odnosno 5 nesparenih elektrona u 3d orbitalama. To je ujedno i razlog zbog kojeg su materijali koji sadrže Fe^{2+} i Fe^{3+} jone po prirodi magneti (*Siddiqui i Chaudhry, 2017a*). Prema literaturnim podacima, identifikovano je 16 različitih vrsta oksida gvožđa, međutim, za uklanjanje arsena iz vode, najviše su ispitivani i primenjivani, ferihidrat ($\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot 0,5\text{H}_2\text{O}$), getit ($\alpha\text{-FeO(OH)}$), magnetit (Fe_3O_4), magemit ($\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$), hematit ($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$), hidratizirani gvožđe(III) oksid (Fe(O)OH) (*Gimenez i sar., 2007; Guan i sar., 2008; Mamindy-Pajany i sar., 2009; Mamindy-Pajany i sar., 2011; Aredesi sar., 2012*).

Ferihidrat ($\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot 0,5\text{H}_2\text{O}$), koji se još naziva i amorfnim oksidom gvožđa, široko je zastupljen u životnoj sredini. Karakteriše ga mala veličina čestica (~5 nm) i velika specifična površina (200-500 m^2/g) (*Siddiqui i Chaudhry, 2017a*). Raven i sar. (1998) su ispitivali sorpciju As(III) i As(V) na ferihidratu, pri čemu su ustanovili da je sorpcija As(III) brža od sorpcije As(V), pri relativno visokim početnim koncentracijama arsena. Maksimalni kapaciteti ferihidrata za As(III) i As(V), određeni primenom Langmuir-ovog modela, pri pH 4,5 iznosili su 0,60 i 0,25 mol As/mol Fe, respektivno. Jedan od nedostataka amorfnog oksida gvožđa leži u činjenici da tokom njegove sinteze može doći do povećanja udela kristalne faze, što rezultuje manjom specifičnom površinom, a naposljetku i nižem sorpcionom kapacitetu za arsen (*Mohan i Pittman, 2007*).

Getit ($\alpha\text{-FeO(OH)}$) je oksid gvožđa koji je termodinamički stabilan na sobnoj temperaturi, dok se pri temperaturama većim od 200-400°C transformiše u hematit. Getit se karakteriše gusto pakovanom heksagonalnom

strukturu anjona (O_2^- i OH) i površinom zahvaljujući kojoj može da inkorporira veliki broj oksianjona i katjona u svoju strukturu (*Siddiqui i Chaudhry, 2017a*). Lakshmipathiraj i sar. (2006) su oksidacijom gvožđe karbonata (FeCO_3) sintetisali getit, specifične površine $103 \text{ m}^2/\text{g}$ i zapremine pora od $0,50 \text{ cm}^3/\text{g}$. Šaržnim eksperimentima je utvrđen difuzioni i sorpcioni koeficijent za As(V) ($3,84 \times 10^{11} \text{ cm}^2/\text{s}$ i 194 l/mol , respektivno).

Mamindy-Pajany i sar. (2009) su proučavali sorpciju arsena na getitu i hematitu pri čemu su ustanovili da se pri pH vrednostima, koje su karakteristične za prirodne vode, primenom datih sorbenata može ukloniti preko 80% arsena. U kasnijim istraživanjima ista grupa autora je došla do zaključka da je sorpcija arsenata u vezi sa sadržajem gvožđa na sorbentu i da raste u nizu getit > hematit > magnetit (*Mamindy-Pajany i sar., 2011*).

Magnetit (Fe_3O_4) je najpoznatiji prirodni magnetni mineral. Na sobnoj temperaturi, u kontaktu sa vazduhom prelazi u magemit ($\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$) koji se pak dalje pri temperaturi većoj od 300°C može transformisati u hematit. Za razliku od magnetita, koji sadrži i Fe^{2+} i Fe^{3+} , u strukturi magemita je prisutno samo Fe^{3+} (*Cornell i Schwertmann, 2003*). Mezoporozni magemit, specifične površine $35,7 \text{ m}^2/\text{g}$ kojeg su sintetisali Lin i Chen (2013), pokazao je visok sorpcioni potencijal za arsen ($73,2 \text{ mg/g}$). Lin i sar. (2012) su koprecipitacionom metodom sintetisali nanočestice magemita za uklanjanje arsena. Utvrđeno je da nanočestice magemita imaju kapacitet sorpcije od $74,8 \text{ mg/g}$ za As(III) odnosno $105,3 \text{ g/g}$ za As(V) . Slično, Akin i sar. (2012) su razvili sferične nanočestice magnetita za uklanjanje As(V) . Primenom datog materijala, iz prirodnih uzoraka vode koja je sadržala $1570 \mu\text{g/g}$ As(V) , uklonjeno je 99,2% As. Babu i sar. (2013) su sintetisali nanočestice Fe_3O_4 koje uklanjaju više od 99% arsena. Supermagnetne nanočestice sintetisane hidrotermalnom metodom, pokazale su takođe visok kapacitet za As(III) ($16,6 \text{ mg/g}$) i As(V) ($46,1 \text{ mg/g}$) (*Feng i sar., 2012*). U drugim istraživanjima, aktivni ugalj, obložen sa Fe_3O_4 (specifične površine od $349 \text{ m}^2/\text{g}$ i porne zapremine $0,20 \text{ cm}^3/\text{g}$) pokazao je visok sorpcioni kapacitet za As(V) od 204 mg/g pri pH vrednosti 8 (*Liu i sar., 2010*).

Granulovani gvožđe(III) hidroksid (GFH) je tipičan adsorbent na bazi gvožđa, koji je komercijalno dostupan (AdsorpAs®) i često razmatran u evaluaciji metoda za uklanjanje arsena. GFH koji je sačinjen od gvožđe hidroksida i primesa kristalnog getita, je veoma porozan adsorbent

(zapremina mikropora $\sim 0,0394 \pm 0,0056 \text{ cm}^3/\text{g}$, zapremina mezopora $\sim 0,995 \pm 0,0096 \text{ cm}^3/\text{g}$), sa BET površinom od $235 \pm 8 \text{ m}^2/\text{g}$ (Giles i sar., 2011). Badruzzman i sar. (2004) su pokazali da se primenom GFH ukloni 8 mg/g As(V) iz vodenog rastvora (pH=7), koji sadrži 10 mg As/l . U drugim istraživanjima, ispitivan je uticaj temperature i pH vrednosti na sorpciju arsena na GFH, pri čemu je veći stepen uklanjanja As(V) u poređenju sa As(III), zabeležen pri nižim pH vrednostima (Banerjee i sar., 2008). Slično sa aktivnim ugljem GFH može biti primenjen u reaktorima sa fiksiranim slojem. Jednostavna operativnost je ključni benefit ovog sistema, koji ne iziskuje potrebu za hemijskim predtretmanom ili korekcijom pH vrednosti vode (Naidu i Bhattacharya, 2006).

Komercijalni sorbent na bazi gvožđe oksihidroksida, koji je specijalno dizajniran za uklanjanje arsena iz vode je i Bayoxide[®] E-33 (Dennis i Simms, 2004). Ustanovljeno je da visoke koncentracije vanadijuma, fosfata i silikata, pri visokim pH vrednostima vode, mogu da smanje sorpciju arsena na ovom sorbentu i uslove čestu promenu adsorpcione ispunje (Selvin i sar., 2002).

Drugi oksidi gvožđa, poput akagnetita ($\beta\text{-FeOOH}$), lepidokrita ($\gamma\text{-FeOOH}$) i feroksita ($\delta\text{-FeOOH}$) su takođe ispitani kao sorbenti za uklanjanje arsena. Kolbe i sar. (2011) su sintetisali i testirali akagnetit za uklanjanje As(III) i As(V) iz vode. Primenom Langmuir-ovog modela ustanovljeno je da su sorpcioni kapaciteti akagnetita za As(III) i As(V) $45,5 \text{ mg/g}$ i $108,3 \text{ mg/g}$, respektivno, pri pH 2,2. U drugom istraživanju, primenom $2,5 \text{ g/l}$ lepidokrita, iz vodenog rastvora koji je sadržao 50 mg/l arsena, uklonjeno je 99% odnosno 94%, As(V) i As(III). Faria i sar. (2014) su proučavali sorpciju As(V) na feroksitu, pri čemu su ustanovili da je pri neutralnoj pH vrednosti maksimalni kapacitet sorbenta $37,3 \text{ mg/g}$.

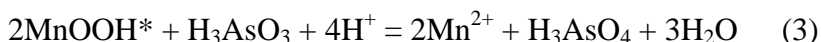
Protetkih decenija, veliki broj istraživača bio je fokusiran na uklanjanje As primenom nula valentnog gvožđa (eng. zero valent iron, ZVI) (Lacković i sar., 2000; Manning i sar., 2002b; Nikolaidis i sar., 2003; Kanel i sar., 2005; Mak i sar., 2009). Nula valentno gvožđe je netoksičan, široko zastupljen, jeftin materijal, jednostavan za sintezu, primenu i održavanje. Primena ZVI se zasniva na reakciji oksidacije ZVI sa kiseonikom, pri čemu kao produkti nastaju različiti Fe^{2+} i Fe^{3+} oksidi/hidroksidi, koji dalje mogu da oksiduju i adsorbuju As (Singh i sar., 2015). Rezultati istraživanja

sprovedenih od strane Lackovića i sar. (2000) ukazuju da se ZVI može koristiti za simultano uklanjanje i As(III) i As(V) iz vode. Maksimalni sorpcioni kapaciteti ZVI, dobijeni primenom Langmuir-ovog modela, za As(III) iznosili su 298 $\mu\text{g/g}$ odnosno 669 $\mu\text{g/g}$ za As(V). Sun i sar. (2006) su takođe pokazali da se u poređenju sa mnogim drugim sorbentima, primenom ZVI može simultano ukloniti As(III) i As(V), bez prethodne oksidacije.

Pored ZVI i nano čestice zero valentnog gvožđa (nZVI) se poslednjih godina intenzivno i efikasno primenjuju za uklanjanje arsena iz vode (Singh i sar., 2015). Mehanizam uklanjanja As na nZVI je sličan onom kod ZVI. As(III) i As(V) formiraju unutrašnje-sferne komplekse sa gvožđe oksidima/hidroksidima, uz istovremenu oksidaciju As(III) do As(V). U istraživanjima Ramos i sar. (2009) ispitivana je reakcija As(III) i As(V) na nZVI, pri anaerobnim uslovima, pri čemu je utvrđena redukcija As(III) i As(V) do elementarnog As(0) kao i oksidacija As(III) do As(V) na površini nZVI. Elementarno gvožđe redukuje As(V) do As(III) i As(III) do As(0), a nastali amorfn oksidi (hidroksidi) gvožđa adsorbuju As(III) i oksiduju ga do As(V).

3.1.2. Sorbenti na bazi mangana

Pored sorbenata na bazi gvožđa i sorbenti na bazi mangana se sve češće primenjuju za uklanjanje arsena iz vode, prvenstveno zbog svog oksidacionog potencijala (Lafferty i sar, 2010; Saleh i sar., 2012; Silva i sar., 2012). Sintetički birnezit, kao predstavnik mnogih prirodno rasprostranjenih oksida mangana, je najviše ispitivan. Prosečna empirijska formula za natrijum-birnezit je data kao $\text{Na}_{0,333}(\text{Mn}_{0,722}^{4+}\text{Mn}_{0,222}^{3+}\text{Mn}_{0,055}^{2+})\text{O}_2$. Kako bi se pojednostavila ova hemijska formula, birnezit se obično predstavlja kao MnO_2 (mangan(IV)oksid). Predloženi mehanizam oksidacije As(III) birnezitom odvija se u dva stepena, kao što je prikazano sledećim reakcijama (Zhang i sar., 2007a):



U prvom stepenu MnO_2 se redukuje do trovalentnog intermedijera (MnOOH^*), koji se potom, u drugom stepenu redukuje do Mn^{2+} . U cilju boljeg razumevanja oksidacije As(III) birnezitom, Zhu i sar. (2009a) su

primenom teorije funkcionalne gustine (*eng. Density functional theory, DFT*) ispitivali površinske komplekse As(III) i As(V) i energiju sorpcije As(III) i As(V) na Mn(III) i Mn(IV). U poređenju sa As(III), ustanovljena je termodinamički favorizovana sorpcija As(V) na površini oba, i Mn(III) i Mn(IV), Pokazano je i da Mn(IV) poseduje veći afinitet za sorpciju As(III) i As(V) od Mn(III). Pretpostavlja se da je Mn(III) stanje manje reaktivno u pogledu oksidacije As(III) zbog nižeg afiniteta za sorpciju As(III), većeg potencijala za blokiranje As(V) kompleksa i sporije brzine transfera elektrona sa adsorbovanog As(III).

Li i sar. (2010a) su koristili piroluzit (α -MnO₂) kako bi ispitali oksidaciju As(III) u As(V) u šaržnom sistemu. Istraživanja su pokazala da transformaciju As(III) prati sorpcija oba oblika i As(III) i As(V) na α -MnO₂. Kako se oksidacijom As(III) povećava broj aktivnih mesta na površini sorbenta, sugerise se na značajan potencijal ovog medija u konverziji i uklanjanju arsena iz kontaminirane vode.

Zhang i Sun (2013) su sintetisali multifunkcionalne mikro-/nanostrukturne MnO₂ sfere za uklanjanje arsena. Ustanovljeno je da se As(III) efikasno oksiduje do As(V) koji se potom adsorbuje. Pokazalo se da stepen uklanjanja As(V) u velikoj meri zavisi od pH vrednosti i jonske jačine kao i da koegzistirajući joni poput karbonata, fosfata i sulfata negativno utiču na sorpciju As(V). Infracrvenom spektroskopijom sa Furijevom transformacijom (FTIR) i fotoelektronskom spektroskopijom X-zraka (*X-ray photoelectron spectroscopy, XPS*) identifikovane su promene na površini sorbenta, nakon reakcije sa As(III) i As(V), sugerišući na različite interakcije As(III) i As(V) sa sintetisanim MnO₂. Dodatno, pokazano je da se primenom mikrofiltracije ovaj sorbent može efikasno izdvojiti iz rastvora.

3.1.3. Sorbenti na bazi gvožđa i mangana

Sorbenti na bazi gvožđa se kako je napred već navedeno odlikuju visokim sorpcionim afinitetom za arsenom. Međutim, kod većine sorbenata na bazi gvožđa zabeležen je veći kapacitet za uklanjanje As(V), dok je kapacitet za znatno toksičniji i mobilniji As(III) obično znatno manji. Shodno tome, pre sorpcije arsena obično je potrebno uvesti i oksidacioni tretman kojim se As(III) konvertuje u As(V). U opštem slučaju, uvođenjem oksidacije povećavaju se značajno operativni troškovi tretmana, a povećava se i rizik od

formiranja toksičnih dezinfekcionih nusproizvoda. Iz tog razloga, u poslednjih nekoliko godina, istraživanja se intenzivno sprovode u pravcu modifikacije sorbenata na bazi gvožđa, najčešće sa oksidima mangana, ali i drugim metalima (bakrom, cirkonijumom), a sve sa ciljem da se razviju materijali boljih karakteristika (u pogledu sorpcionog kapaciteta za As(III)).

Zhang i sar. (2007b) su precipitacionom metodom sintetisali amorfni Fe-Mn binarni oksid, koji kombinuje oksidacioni potencijal MnO_2 za konverziju As(III) u As(V) i visok sorpcioni kapacitet oksida gvožđa ka As(V). Autori su pokazali da maksimalni kapaciteti sorpcije ovog sorbenta za As(III) iznose 69,8 i 132,8 mg/g za As(V). Veći kapacitet sorpcije Fe-Mn sorbenata za As(III) u odnosu na As(V), autori su pripisali sinergističkom efektu oksida gvožđa i mangana. Naime, MnO_2 efikasno oksiduje As(III) do As(V), usled čega istovremeno dolazi i do reduktivnog rastvaranja MnO_2 . Redukovani Mn^{2+} joni koji se oslobađaju u rastvor stvaraju nova sorpciona mesta na površini sorbenta, favorizujući na taj način uklanjanje oksidovanog As(V) (Zhang i sar., 2012). U drugim istraživanjima iste grupe autora, ustanovljeno je da je kapacitet Fe-Mn binarnog oksida za As(V) znatno veći od kapaciteta amornog oksihidroksida gvožđa (Zhang i sar., 2009).

Zahvaljujući oksidacionom i sorpcionom potencijalu, primenom Fe-Mn binarnog oksida i drugih strukturno sličnih sorbenata (Fe-Zr binarnog oksida (Ren i sar., 2011), Fe-Cu binarnog oksida (Zhang i sar., 2013a), Zr-Mn binarnog oksida (Zhang i sar., 2013b), može se obezbediti visok stepen uklanjanja oba oblika arsena i eliminisati potreba za predoskidacijom. Međutim, zbog male veličine čestica ovakvih kompozita (reda veličine mikro ili nanometara), obično je nakon sorpcionog procesa u cilju izdvajanja sorbenta, potrebno primeniti i određeni proces separacije (filtracija ili centrifugiranje).

Sa ciljem prevazilaženja problema čvrsto-tečne separacije sorbenata nakon procesa, istraživači zadnjih godina sve više nastoje da razvijaju i primenjuju magnetne kompozite. Iz tog razloga, oksidi gvožđa, koji poseduju magnetna svojstva (magnetit, magemit), se najviše sintetišu i dalje modifikuju, obično oksidima mangana. Na taj način, razvijaju se materijali dovoljno efikasni za uklanjanje oba oblika arsena (As(III) i As(V)), a koji se pri tom mogu jednostavno izdvojiti iz rastvora nakon tretmana, regenerisati i

recirkulisati u sistemu (Dhoble i sar., 2011; Shan i Tong, 2013; Roy i sar., 2013).

U radu Shan i Tong (2013) magnetne Fe-Mn nanočestice, koje su sintetisane kombinacijom heterogene nukleacione tehnike i precipitacije, uklanjanju As(III) ($C_0 = 200 \mu\text{g/l}$) ispod $10 \mu\text{g/l}$ za samo 20 minuta. Dodatno, ustanovljeno je da se ove čestice mogu efikasno regenerisati smešom $0,5 \text{ M NaOH} + 0,1 \text{ M NaCl} + 0,01 \text{ M NaClO}$ i više puta primeniti bez većeg smanjenja u sorpcionom kapacitetu. Silva i sar. (2012) su sintetisali magnetni kompozit ($\text{Mn}_3\text{O}_4/\text{Fe}_3\text{O}_4$), koji se pokazao takođe veoma efikasnim u uklanjanju As(III). Maksimalni sorpcioni kapacitet određen Langmuir-ovim modelom iznosio je 14 mg/g . Istraživanja koja su sprovedi Cui i sar. (2014) su pokazala da efikasnost sorpcije As(III) na magnetnom poroznom sorbentu koji je modifikovan sa Fe-Mn oksidom, raste sa povećanjem udela mangana u binarnom oksidu. Utvrđeno je da magnetni porozni sorbent sa Fe/Mn odnosom 1:3 poseduje najveći kapacitet za As(III) od 171 mg/g . Pored toga, ustanovljeno je da se primenom ovog sorbenta ($0,05 \text{ g/l}$) arsen uklanja ispod MDK od $10 \mu\text{g/l}$ za svega 75 minuta. Dhobhe i sar. (2011) su analizirali efikasnost bimetalnog magnetnog sorbenta (MBOP) za uklanjanje As(III) iz vode. Najveći stepen uklanjanja As(III) od 99%, pri pH vrednosti 7, postignut je primenom 1 g/l sorbenta i pri optimalnom vremenu kontakta od 14 h. Adsorpcioni maksimum određen Langmuir-ovim modelom iznosio je $16,9 \text{ mg/g}$.

Pored sinteze magnetnih kompozita, problemi vezani za čvrsto-tečnu separaciju sorbenta na bazi gvožđa i mangana i njihovu primenu u kontinualnim kolonskim operacijama, a koja je pak ograničena lošim hidrauličkim karakteristikama ovih materijala, može biti prevaziđen upotrebom i impregnacijom različitih nosača oksidima gvožđa/mangana, odnosno bimetalnim kompozitima (Li i sar., 2012; Siddiqui i Chaudhry, 2017b). Uzimajući u obzir kriterijume koji se najviše razmatraju prilikom izbora nosača (priroda, raspoloživost materijala i cena) sve se više primenjuju lokalno dostupni, porozni i jeftini materijali, poput peska, Chitosana, prirodnih stena, keramike, celuloze, granulovanog aktivnog uglja, zeolita i dr. (Gu i sar., 2005; Guo i Chen, 2005; Gupta i sar., 2009a; Maji i sar., 2011; Kong i sar., 2014a; Chaudhry i sar., 2016; Siddiqui i Chaudhry, 2017b).

U istraživanjima Chang i sar. (2009), za imobilizaciju Fe-Mn binarnog oksida, primenjen je diatomit, materijal koji poseduje dobre karakteristike kao što su visoka permeabilnost, velika poroznosti i mala gustina. Sorpcionim eksperimentima je utvrđeno da diatomit obložen Fe-Mn binarnim oksidima poseduje visok oksidacioni i sorpcioni potencijal za As(III), a koji pak u velikoj meri zavisi od pH vrednosti rastvora. Tako je pri pH vrednosti 8,1 efikasnost sorpcije As(III) bila gotovo jednaka sa procentom oksidacije As(III). Ustanovljeno je da se sorpcija As(III) na FMBO-diatomitu dobro opisuje Langmuir-ovim modelom zbog homogene distribucije Fe-Mn binarnog oksida na površini diatomita.

Polistiren anjonski izmenjivač D201 koji je modifikovan sa Fe-Mn binarnim oksidom (D201-Fe/Mn) razvijen je i ispitivan za uklanjanje As(III) iz vode od strane Li i sar. (2012). U poređenju sa D201 koji je modifikovan samo sa Fe(III), D201-Fe/Mn je pokazao manju osetljivost na promenu pH vrednosti u opsegu pH od 4-10 i veći sorpcioni kapacitet za As(III). XPS analizom je potvrđena oksidacija As(III) u As(V) i sledstvena redukcija MnO₂ do MnOOH odnosno Mn(II). Zasićeni sorbent je efikasno regenerisan smešom NaOH–NaCl–NaClO i ponovo upotrebljen bez većeg gubitka u sorpcionom kapacitetu. Kolonskim eksperimentima je potvrđen visok potencijal ovog sorbenta za uklanjanje As iz vode.

Kong i sar. (2014a) su koristili zeolit kao nosač za nanostrukturni Fe-Mn binarni oksid. Karakterizacijom sintetisanog materijala ustanovljena je velika specifična površina od 126 m²/g. Sorpcionim eksperimentima je ustanovljen znatno veći sorpcioni kapacitet za As(III) (296 mg/g), u poređenju sa As(V) (201 mg/g).

Qi i sar. (2015) su u dvostepenom procesu impregnirali Fe-Mn binarni oksid na biopolimer Chitosan. Sintetisani materijal (FMBC) pokazao se veoma efikasnim za uklanjanje oba oblika arsena, pri čemu je maksimalni sorpcioni kapacitet za As(III) iznosio 39 mg/g odnosno 54 mg/g za As(V), pri pH vrednosti 7. Dodatno, pokazano je da se dati sorbent može uspešno regenerisati primenom 0,5 M rastvora NaOH i ponovno upotrebiti bez veće redukcije u kapacitetu sorpcije.

U drugim istraživanjima, biougalj je impregniran sa Fe-Mn binarnim oksidom (Lin i sar., 2017). U poređenju sa biougljem (BC) (2,89 mg/g) i Fe-

Mn oksidom (FMO) (4,70 mg/g), veći kapacitet sorpcije zabeležen je kod biouglja koji je impregniran ovim oksidom (FMBC) (8,4 mg/g).

Ryu i sar. (2017) su sintetisali GAC impregniran Fe-Mn binarnim oksidom za uklanjanje arsena iz vode (IMIGAC). Sorpcioni eksperimenti su ukazali da materijal efikasno uklanja oba oblika As, bez preoksidacije. Maksimalni sorpcioni kapaciteti IMIGAC za As(III) i As(V) iznosili su 18,4 mg/g i 16,0 mg/g, respektivno. Negativna vrednost slobodne Gibsove energije ukazala je na spontanost adsorpcionog procesa.

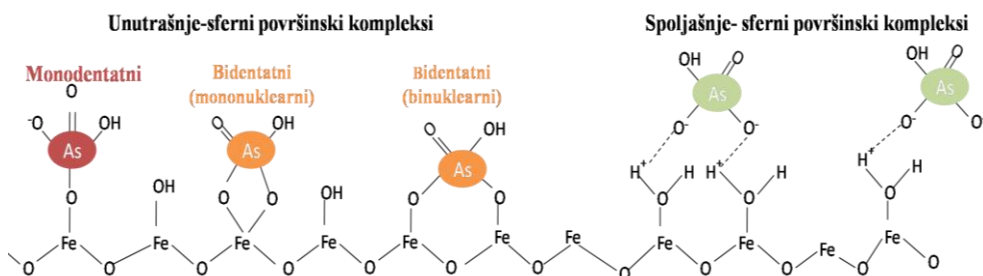
Nedavno, Ocinski i sar. (2016) su primenili mulj, koji zaostaje nakon procesa uklanjanja gvožđa i mangana u tretmanu vode za piće, kao sorbent za uklanjanje arsena. Utvrđeno je da se materijal najvećim delom sastoji iz oksida gvožđa i mangana (Fe:Mn odnos 5:1). Karakterizacijom materijala je ustanovljena velika specifična površina (120 m²/g) i amorfnost struktura sa malim udelom kristala peska i feroksita. Maksimalni sorpcioni kapacitet ovog sorbenta za As(III) iznosio je 132 mg/g i 77 mg/g za As(V).

3.2. Mehanizam sorpcije arsena

Sorpcija u najširem smislu, označava promenu koncentracije neke od komponenata tečne ili gasovite faze na graničnoj površini faza datog heterogenog sistema (čvrsto/gas, čvrsto/tečno, tečno/gas, tečno/tečno) (Tričković, 2009). Uopšteno, komponentu koja se akumulira, tj. koncentriše na površini faze, nazivamo adsorbatom, a fazu na kojoj se sorpcija odvija adsorbentom. U zavisnosti od vrste i prirode interakcija koje se uspostavljaju između adsorbenta i adsorbata, razlikuju se različiti mehanizmi sorpcije.

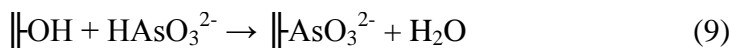
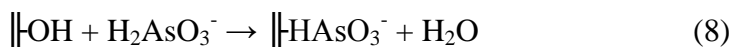
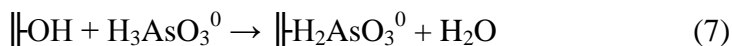
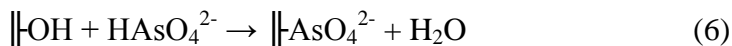
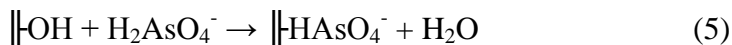
U opštem slučaju, mehanizmi sorpcije odgovorni za uklanjanje arsena na oksidima gvožđa i drugim metalnim oksidima, uključuje površinsko kompleksiranje odnosno specifičnu i nespecifičnu sorpciju i koprecipitaciju. Specifična adsorpcija uključuje formiranje unutrašnje-sfernih površinskih kompleksa. Kod unutrašnje-sfernih površinskih kompleksa, joni arsena se direktno vezuju za površinu sorbenta, ligandnom izmenom. Kod nespecifične sorpcije, koja podrazumeva formiranje spoljašnjih-sfernih površinskih kompleksa, arsen se indirektno preko jednog ili više molekula vode vezuje za površinu sorbenta (slika 1). Unutrašnji-sferni kompleksi se mogu podeliti na monodentatne i bidentatne. Kod monodentatnih kompleksa, adsorbovana

vrsta se vezuje za samo jedan atom na površini sorbenta. Bidentatni-mononuklearni kompleksi sastoje se od dva atomska mosta između atoma adsorbovane vrste i metalnog atoma sorbenta, dok se bidentatni-binuklearni kompleks sastoji od jednog atoma adsorbovane vrste vezane za dva atoma različitih metalnih oksida (Anđelković, 2013).



Slika 1. Formiranje površinskih kompleksa arsena i oksida gvožđa

Formiranje unutrašnjih sfernih-površinskih kompleksa arsena, koje se kako je napred pomenuto ostvaruje ligandnom izmenom površinskih hidroksilnih grupa sorbenta i arsenovih vrsta, prikazani su sledećim reakcijama (Anđelković, 2012).



U navedenim reakcijama, ||-OH predstavlja površinu sorbenta sa hidroksilnom funkcionalnom grupom, dok su $\text{||-H}_2\text{AsO}_4^0$, ||-HAsO_4^- , ||-AsO_4^{2-} , $\text{||-H}_2\text{AsO}_3^0$, ||-HAsO_3^- , ||-AsO_3^{2-} , unutrašnje-sferni površinski kompleksi arsena.

3.2.1. Metode ispitivanja mehanizma sorpcije

Struktura kompleksa koji se formira između arsena i oksida gvožđa, se najčešće identifikuje i potvrđuje spektroskopskim tehnikama, proširenom rendgenskom apsorpcionom spektroskopijom finih struktura (eng. *Extended*

X-ray absorption fine structure spectroscopy), rendgenskom fotoelektronskom spektroskopijom (*eng. X-ray photoelectron spectroscopy*, XPS), infracrvenom i Ramanovom spektroskopijom.

EXAFS analizom mogu se dobiti informacije o broju i vrsti susednih atoma, njihovoj udaljenosti od atoma arsena, temperaturnim ili strukturnim odstupanjima njihovih položaja usled promene eksperimentalnih uslova. XPS spektar nam pruža informacije o promenama elektronskih stanja i može se upotrebiti za određivanje valentnog stanja kao i specijaciju vrsta. Infracrvena i Ramanova spektroskopija su osetljive na rotaciju i vibraciju molekula u čvrstim fazama. Primenom obe tehnike mogu se dobiti informacije o sastavu i interakcijama arsena sa površinskim funkcionalnim grupama sorbenata.

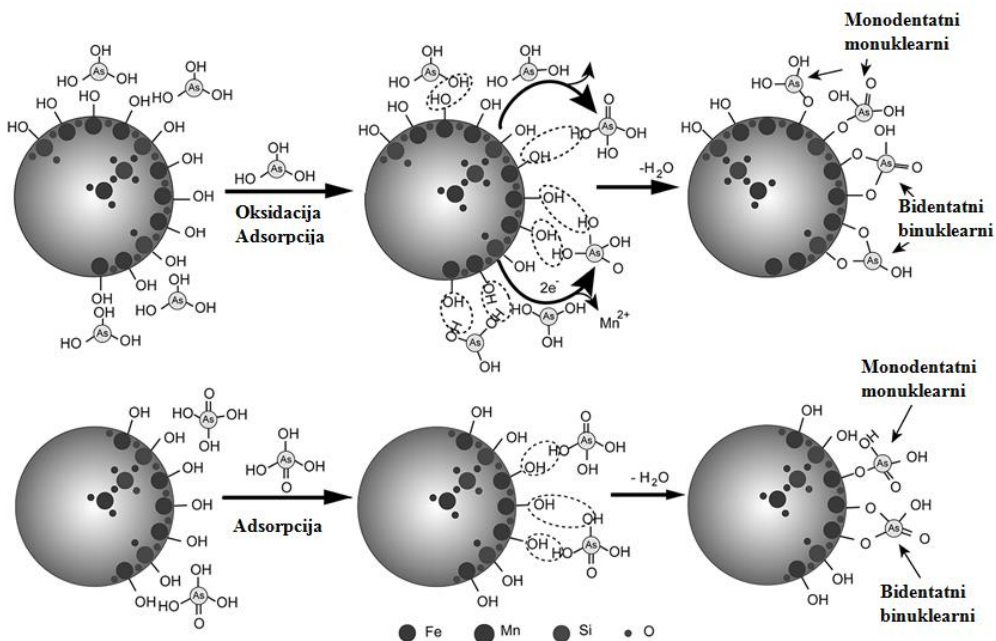
Primenom spektroskopskih tehnika, u većini slučajeva je potvrđeno da arsen sa oksidima gvožđa formira monodentatne ili bidentatne unutrašnje-sferne komplekse (slika 1). Smatra se da su bidentatni binuklearni kompleksi između arsena i površine oksida gvožđa termodinamički najstabilniji kompleksi, dok su monodentatni i bidentatni mononuklearni kompleksi termodinamički nestabilni. Pored unutrašnje-sfernih kompleksa, pojedini autori ukazuju da je u mehanizam sorpcije As(III) na oksidima gvožđa uključeno i formiranje spoljašnje-sfernih kompleksa (*Catalano i sar., 2010; Siddiqui i Chaudhry, 2017a*).

Grossl i sar. (1999) su na osnovu ispitivanja kinetike sorpcije/desorpcije As(V) na getitu (α -Fe₂O₃) zaključili da se sorpcija As(V) na datom sorbentu odigrava u dve faze. U prvoj inicijalnoj fazi, odvija se brza izmena liganada između oksianjona H₂AsO₄⁻ i OH grupa sa površine getita, pri čemu se formiraju unutrašnji sferni monodentatni kompleksi. Sledstveni sporiji korak uključuje reakciju spore izmene liganada, što dovodi do formiranja unutrašnjih-sfernih bidentatnih površinskih kompleksa. Do sličnih zaključaka su došli i Manning i sar. (1998). Oni su primenom EXFAS tehnike ustanovili da veći deo površine getita pokrivaju bidentatni binuklearni kompleksi, u kojima dva od četiri As-O grade kompleks sa atomom gvožđa, a preostala dva su prisutna kao neprotonovana i/ili protonovana, u zavisnosti od pH vrednosti. FTIR analizom je potvrđeno vezivanje Fe iz getita i As(V) preko kiseonika (As-O-Fe). U drugim istraživanjima je takođe potvrđeno formiranje unutrašnjih sfernih kompleksa As(V) i feroksita (*Faria i sar., 2014*). Ispitivanja sorpcije arsena na

ferihidratu, sugerišu da je formiranje bidentatnih površinskih kompleksa na površini gvožđe oksida, favorizovano u opsegu pH vrednosti od 4,6-8, dok pri $\text{pH} > 8$ dolazi do formiranja monodentatnih površinskih kompleksa (Jain i sar., 1999).

Manning i sar. (2002a) su proučavali mehanizam uklanjanja As(III) na sintetičkom birnezitu primenom EXAFS spektroskopije. Oksidacija As(III) birnezitom praćena je preko sorpcionih produkata, odnosno As(V) na čvrstoj fazi MnO_2 . Kako je utvrđeno da As(V)-Mn međuatomsko rastojanje iznosi 3,22 Å i za As(III) i As(V), autori su sugerisali na formiranje kompleksa As(V) na površini kristalnog MnO_2 . Smatra se da su najverovatnije u pitanju As(V)- MnO_2 bidentatno-binuklearni kompleksi koji se javljaju na MnO_2 kristalnim ivicama i međuslojnim oblastima. Dodatno, u istraživanjima je utvrđeno da se prilikom oksidacije As(III), odnosno reduktivnog rastvaranja MnO_2 stvaraju nova mesta za sorpciju As(V).

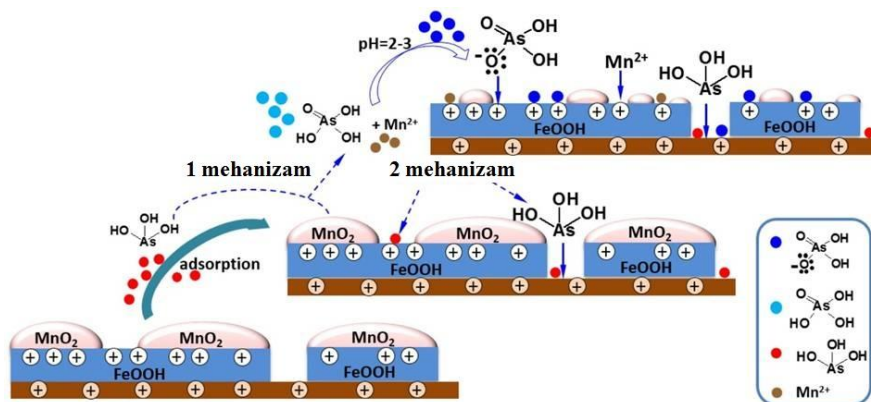
Kong i sar. (2014a) su ispitivali sorpcioni mehanizam As(III) i As(V) na zeolitu obloženim sa nano Fe-Mn binarnim oksidom (NIMZ) (slika 2).



Slika 2. Predloženi mehanizam oksidacije/sorpcije As(III) i sorpcije As(V) na NIMZ (Kong i sar., 2014a)

Autori sugerišu da se As(III) i As(V) vezuju za Fe-okside na NIMZ preko unutrašnjih sfernih kompleksa u kojima se OH grupe iz As(III) ili As(V) zamenjuje sa S-OH grupom koja je direktno koordinisana sa Fe(III) katjonom.

Xiong i sar. (2017) su predložili dva mehanizma uklanjanja As(III) na aktivnom uglju koji je obložen hidroksidom gvožđa i mangan dioksidom (FeMn-Sac) (slika 3). Prvi uključuje oksidaciju As(III) i uspostavljanje elektrostatičkih interakcija između oksidovanog As(V) i OH/COOH grupa na FeMn-Sac. Drugi mehanizam obuhvata formiranje helatnih kompleksa neoksidujućeg As(III) i Sac (uglja dobijenog iz pirinčane slame) i/ili površine oksida gvožđa.



Slika 3. Sorpcioni mehanizam As(III) na površini FeMn-Sac (Xiong i sar., 2017)

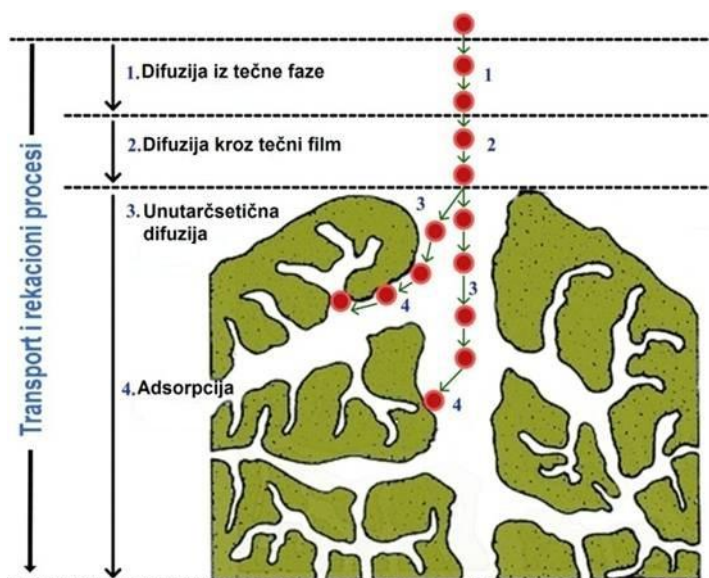
Na osnovu literaturnog pregleda, može se zaključiti da se sorpcija As(III) i As(V) na sorbentima koji pored oksida gvožđa, sadrže i okside mangana, odvija različitim mehanizmima. Naime, za razliku od sorpcije As(V) koja se ostvaruje u jednom stepenu, sorpcija As(III) na sorbentima ovog tipa, odvija se kroz dve sukcesivne reakcije. U prvoj reakciji posredstvom oksida mangana odvija se konverzija As(III) do As(V) dok se u drugoj, oksidovani As(V) adsorbuje na okside gvožđa.

3.2.2. Modeli za ispitivanje mehanizma sorpcije

Za opisivanje mehanizma sorpcije, pored instrumentalnih metoda, koriste se i modeli ravnotežnih eksperimenata, a koji se pak dobijaju proučavanjem sorpcione kinetike i kapaciteta sorpcije.

Proučavanjem kinetike određenog sorpcionog procesa, stiče se uvid o brzini i stepenu prenosa, odnosno stepenu akumulacije adsorbata na površini datog sorbenta. Pored toga, ispitivanjem kinetike, stiče se uvid u mehanizme i reakcione puteve, posredstvom kojih se razmatrani proces odvija. Dodatno, poznavanje vremena zadržavanja sorbata na površini sorbenta, značajno je u smislu određivanja da li će se dati proces finalizirati ili ne, kao i procene ukupnog stepena uklanjanja adsorbata iz posmatranog sistema.

U opštem slučaju, proces sorpcije se na površini čvrste materije, odvija kroz četiri koraka/faze (slika 4). Prvi korak (1) obuhvata transport adsorbata iz tečne faze do hidrodinamičkog graničnog sloja formiranog na površini adsorbenta (oko čestica adsorbenta) (poznato kao *bulk phase*). Druga faza (2) se odnosi na difuziju adsorbata kroz tečni film (eksterna difuzija), dok treća faza (3) uključuje difuziju molekula adsorbata (sa spoljne strane) u pore adsorbenta (unutarčestična difuzija). Poslednji korak (4) odnosi se na sorpciju adsorbata (hemisorpcija - jaka interakcija između adsorbenta i adsorbata zahvaljujući formiranju hemijskih veza ili fizisorpcija - slabije interakcije između adsorbenta i adsorbata zahvaljujući međumolekulskim privlačenjima, odnosno Van der Waals-ovim silama). Ova faza se obično odvija veoma brzo i zbog toga je njen uticaj na brzinu procesa bez većeg značaja (*Tran i sar., 2017*).



Slika 4. Proces i u transportu adsorbata na poroznom sorbentu (*Tran i sar., 2017*)

U slučaju sorbenata porozne strukture, korak, koji se od gore navedenih odlikuje najmanjom brzinom, određuje ukupnu brzinu uspostavljanja adsorbat-adsorbent interakcija, a samim tim i kinetiku posmatranog sorpcionog procesa. Ukoliko se korak (1) odlikuje najmanjom brzinom, sorpcija će biti transportno (fizički) ograničen proces, tako da interakcije koje se ostvaruju između adsorbata i adsorbenta nemaju presudnu ulogu u određivanju njegove sorpcione efikasnosti. Kada korak (2) odnosno (3) određuju brzinu adsorpcije, fizički proces difuzije adsorbata kroz tečni film odnosno unutar pora, utiče na ishod celokupnog procesa, a adsorpciona efikasnost adsorbenta, kao i u slučaju koraka (1), teško može biti unapređena. Dakle, samo kada se korak (4) odlikuje najmanjom brzinom, sorpcioni proces je hemijski kontrolisan, i u tom slučaju moguće je uticati na adsorpcionu efikasnost sorbenta kroz modifikaciju adsorbent-adsorbat interakcija.

U sistemima koji se karakterišu neefikasnim mešanjem (slab kontakt između adsorbenta i adsorbata), niskim koncentracijama adsorbata i česticama sorbenta malih dimenzija, korak (1) odnosno (2) obično imaju ograničavajuću ulogu. Nasuprot tome, kada razmatramo sisteme sa visokim koncentracijama adsorbata, sorbentima velikih dimenzija i porozne strukture, kao i obezbeđenim efikasnim mešanjem, karakter sorpcionog procesa u velikoj meri određen je brzinom difuzije u pore (3). Dakle brzina i stepen do koga će se odvijati sorpcija, određeni su osobinama adsorbenta, osobinama adsorbata, kao i uslovima koji vladaju u sistemu u kojem se oni nalaze.

Studije kinetike sprovode se u cilju boljeg razumevanja faktora koji utiču na brzinu odvijanja sorpcionih procesa. U tom smislu, ove studije podrazumevaju pažljivo razmatranje i nadgledanje određenih, u pogledu kinetike potencijalno određujućih eksperimentalnih uslova, čija modifikacija može voditi ka postizanju sorpcione ravnoteže u razumnom vremenskom periodu, tj. ka optimizaciji brzine izvođenja posmatranih sorpcionih procesa.

Informacije koje se dobijaju sprovođenjem studija kinetike sorpcionih procesa, osnova su za razvoj prikladnih matematičkih modela, namenjenih za opisivanje različitih sorpcionih mehanizama i interakcija. Pored boljeg razumevanja kompleksne dinamike sorpcionih procesa, poznavanje brzine kojom se date reakcije i procesi odigravaju, kao i određenih faktora zavisnosti, omogućava razvoj adsorbenata specifičnih osobina koje ih čine

pogodnim za primenu u različitim granama industrije, uključujući i tretmane voda.

Za opisivanje kinetike procesa sorpcije, primenjuju se najčešće model pseudo-prvog, model pseudo-drugog reda, Elovichev model i difuzioni Weber-Morrisov model, koji opisuju unutarčestičnu difuziju. Jednačine ovih modela i njihove karakteristike za opisivanje brzine sorpcionih procesa iz rastvora na čvrstim sorbentima prikazane su u tabeli 2.

Tabela 2. Kinetički modeli adsorpcije (*Tran i sar., 2017*)

Kinetički model	Matematička jednačina	Parametri modela
Pseudo-prvi red	Linearan oblik: $\ln(q_e - q_t) = \ln q_e - k_1 t$ Nelinearan oblik: $\frac{dq_t}{dt} = k_1 (q_e - q_t)$	k_1 – konstanta brzine sorpcije pseudo-prvog reda (1/min) q_e i q_t – sorpcioni kapacitet pri ravnotežnim uslovima i u vremenu t (mg/g) t – vreme kontakta adsorbata i adsorbenta (min)
Pseudo-drugi red	Linearan oblik: $\frac{1}{q_e - q_t} = \frac{1}{q_e} + k_2 t$ Nelinearan oblik: $\frac{dq_t}{dt} = k_2 (q_e - q_t)^2$	k_2 – konstanta brzine sorpcije pseudo-drugog reda (g/mg min)
Elovich	Linearan oblik: $\frac{dq_t}{dt} = \alpha \exp(-\beta q_t)$ Nelinearan oblik: $q_t = \beta \ln(\alpha\beta) + \beta \ln t$	α – početna brzina sorpcije (mg/g min) β – konstanta desorpcije (g/mg)
Weber-Morris	$q_t = k_i t^{0.5} + C_i$	k_i – konstanta brzine unutarčestične difuzije (mg/gmin ^{0.5}) C_i – konstanta koja daje informacije o debljini tečnog filma

Pseudo-prvi, kao i pseudo-drugi kinetički model, pretpostavljaju da interakcije koje se odvijaju između adsorbata i površine sorbenta (tranzicija iz slobodnog u adsorbovani oblik) predstavljaju kontrolišući mehanizam

brzine posmatranog adsorpcionog procesa, sa razlikom u pogledu broja adsorpcionih mesta koje prilikom adsorpcije zauzima jedan molekul datog adsorbata. Ovaj broj za navedena dva modela iznosi 1 i 2, redom. Pored navedenog, bitno je napomenuti da se jednačina pseudo-drugog reda smatra specifičnom interpretacijom Langmuir-ove kinetike, s obzirom na to da se zasniva na pretpostavkama da je koncentracija adsorbata u posmatranom vremenu konstantna i da je ukupan broj adsorpcionih mesta određen količinom adsorbata adsorbovanog pri ravnotežnim uslovima (*Lin i Wang, 2008*).

Elovich-ev model se u početku koristio za modelovanje hemisorpcije gasova na čvrstim adsorbentima. Međutim, ovaj model je kasnije uspešno primenjivan i na adsorpciju iz rastvora na čvrstom adsorbentu. Elovich-ev model pretpostavlja da se površine čvrstih adsorbenata odlikuju energetski heterogenom prirodom, kao i da proces desorpcije ili interakcije između adsorbovanih vrsta ne mogu značajno da utiču na kinetiku posmatranog sorpcionog procesa, kada je zastupljenost adsorbata na površini sorbenta niska (*Salam i sar., 2014*).

Modelovanje kinetike sorpcionih procesa u kojima učestvuju adsorbenti porozne strukture, zahteva pored do sada navedenog i razmatranje difuzije adsorbata unutar njihovih pora. Weber i Morris (*1963*) su definisali jednostavan model za određivanje konstante brzine unutarčestične difuzije. Matematički prikaz Weber-Morrisovog modela prikazan je u tabeli 2. Prema Weber-Morrisovom modelu, ukoliko prava koja se dobija crtanjem linearne zavisnosti sorpcionog kapaciteta, q_t od $t^{0.5}$ prolazi kroz koordinatni početak, tj. odlikuje se nultom vrednošću odsečka, unutarčestična difuzija predstavlja ograničavajući korak brzine posmatranog adsorpcionog procesa. U suprotnom, kada prava ne prolazi kroz koordinatni početak, smatra se da je kinetika procesa određena brzinom odvijanja neke druge pojave (npr. difuzije adsorbata kroz tečni film adsorbenta), ili pak simultano uslovljena brzinama odvijanja više različitih pojava (*Salam i sar., 2014*).

Za kvantitavni opis sorpcionog procesa, pored kinetičkih modela, primenjuju se i matematički modeli empirijske ili teorijske prirode odnosno sorpcione izoterme. Generalno, sorpcione izoterme predstavljaju zavisnost količine vezanog adsorbata po jedinici mase adsorbenta (q_e) i ravnotežne koncentracije datog adsorbata u posmatranj sredini (C_e), pri konstantnoj

temperaturi ($q_e = f(C_e)$). Navedena zavisnost je relevantna samo ukoliko je u sistemu uspostavljeno stanje adsorpcione ravnoteže kao i ukoliko su svi ostali fizičko-hemijski parametri sredine u kojoj se odvija proces adsorpcije konstantni (npr. pH vrednost) (Ncibi, 2008).

Za korelaciju adsorpcione ravnoteže određene komponente u tečnoj fazi, primenjuju se različiti modeli, uključujući model ravnotežne raspodele, Langmuir-ov, Freundlich-ov, Brunauer-Emmett-Teller-ov, Redlich-Piterson-ov, Dubin-Raduhkevich-ev, Tempkin-ov, Toth-ov, Koble-Corrigan-ov, Sips-ov, Hill-ov Khan-ov, Flory-Huggins-ov i Radke-Prausnitz-ov (Foo i Hameed, 2010). Za modelovanje sorpcije arsena najčešće se primenjuju dvoparametarske izoterme, Freundlich-ova i Langmuir-ova izoterma (Shan i Thong, 2013; Qi i sar, 2015; Rye i sar, 2016; Lin i sar., 2017). U tabeli 3 dat je matematički prikaz Langmuir-ove i Freundlich-ove sorpcione izoterme.

Tabela 3. Najčešće primenjivani modeli sorpcionih izotermi (Foo i Hameed, 2010)

Model	Linearan oblik	Nelinearan oblik	Parametri modela
Freundlich	$\log q_e = \log K_F + \frac{1}{n} \log C_e$	$q_e = K_F C_e^{1/n}$	C_e – ravnotežna koncentracija adsorbata u rastvoru (mg/l) K_F – Freundlich-ova konstanta(mg/g)/(mg/l) ⁿ $1/n$ – Freundlich-ov eksponent
Langmuir	$\frac{1}{q_e} = \frac{1}{K_L q_m C_e} + \frac{1}{q_m}$	$q_e = \frac{q_{max} K_L C_e}{1 + K_L C_e}$	K_L – Langmuir-ova konstanta (l/mg) q_{max} – maksimalni sorpcioni kapacitet (mg/g)

Konstanta u Freundlich-ovoj adsorpcionoj izotermi, K_F je funkcija kapaciteta sorpcije posmatranog sorbenta i što je ova vrednost veća to je kapacitet adsorpcije datog adsorbenta prema određenom adsorbatu veći. Vrednost odsečka $1/n$ je mera sorpcionog afiniteta između adsorbenta i adsorbata odnosno mera heterogenosti površine. Razlikuju se tri slučaja:

1. Kada je vrednosti $1/n = 1$, izoterma je linearna i slobodna energija sorpcije je ista pri svim koncentracijama sorbata,

2. kada je $1/n < 1$, izoterma je konkavna, a sa porastom koncentracije sorbata opada slobodna energija sorpcije, i
3. kada je $1/n > 1$, izoterma je konveksna, a sa porastom koncentracije sorbata raste slobodna energija za dalju sorpciju.

Konstante u Freundlich-ovoj izotermi se mogu odrediti direktnom nelinearnom regresijom eksperimentalnih podataka prema jednačini modela ili linearnom regresijom korišćenjem linearizovanog oblika (tabela 3).

U slučaju kada se sorpcija arsena opisuje Freundlich-ovom izotermom (ako je $1/n$ značajno različit od 1), vrednost koeficijenta raspodele, K_d (odnos koncentracije sorbata vezanog za čvrstu fazu i njegove koncentracije u vodi u stanju ravnoteže (l/kg)) se može primeniti samo za datu koncentraciju arsena (jednačina 1):

$$K_d = K_F C_e^{1/n-1} \quad (1)$$

Opisivanje procesa sorpcije Freundlich-ovom izotermom, odlikuje se određenim nepravilnostima, koje mogu biti veoma značajne, pri čemu se osnovna mana ovog modela ispoljava kada posmatrani sistem dostiže stanje zasićenosti. Naime, posmatrajući Freundlich-ovu jednačinu (nelinearan oblik) jasno je da će q_e nastaviti da raste sa porastom C_e , što u realnim uslovima nije relevantno kada dati sistem dostigne stanje zasićenosti (u zasićenom sistemu q_e je konstantno i ne zavisi od promene C_e). Dodatno, pouzdanost opisivanja sistema u kojima je adsorbat prisutan u koncentracijama manjim od potrebne da dođe do zasićenja adsorbenta, nije na visokom nivou, što je posledica empirijske prirode Freundlich-ovog modela.

Nasuprot Freundlich-ovom modelu, Langmuir-ov model podrazumeva formiranje monosloja adsorbata na uniformnoj i homogenoj površini sorbenta, a koja se pak karakteriše tačno definisanim i ograničenim brojem dostupnih sorpcionih mesta. Prema modelu, sva sorpciona mesta na površini sorbenta poseduju identičan afinitet prema komponentama adsorbata. Dodatno, model pretpostavlja da vrste adsorbovane u okviru pomenutog monosloja ne stupaju ni u kakav oblik međusobnih interakcija, niti imaju mogućnost da se kreću i menjaju mesta na površini adsorbenta. Dakle, jednom kada adsorbat zauzme određeno adsorpciono mesto, proces sorpcije na tom konkretnom mestu se više ne može odvijati. Ovo ukazuje na

činjenicu da će u jednom trenutku površina adsorbenta dostići tačku zasićenja, kada će sva sorpciono dostupna mesta na njoj biti zauzeta.

Langmuir-ova konstanta K_L povezana je sa energijom sorpcionog procesa (opisuje afinitet između adsorbenta i adsorbata) (l/mg), a q_{max} je maksimalni kapacitet sorpcije, koji odgovara potpunoj popunjenosti monosloja datog sorbenta (mg/g). Vrednosti K_L i q_{max} mogu se odrediti direktnom nelinearnom regresijom eksperimentalnih podataka prema jednačini ili iz odsečka i nagiba prave dobijene linearnom regresijom podataka (tabela 3). Značajna karakteristika Langmuir-ove izoterme je i bezdimenziona konstanta, poznata pod nazivom ravnotežni parametar ili separacioni faktor (R_L) (jednačina 2):

$$R_L = \frac{1}{1 + K_L C_0} \quad (2)$$

Vrednost konstante R_L ukazuje na prirodu sorpcionog procesa, koja može biti nefavorizovana (značajan stepen sorpcije postiže se tek pri visokim koncentracijama adsorbata u rastvoru; $R_L > 1$, kriva ima konkavan oblik), linearna (stepen sorpcije direktno je proporcionalan koncentraciji adsorbata u rastvoru; $R_L=1$), favorizovana (pri niskim koncentracijama adsorbata u rastvoru postiže se visok stepen sorpcije, koji postepeno opada kako koncentracija adsorbata u rastvoru raste; $0 < R_L < 1$ - kriva ima konveksan oblik) ili ireverzibilna (stepen sorpcije ostaje konstantan u širokom opsegu koncentracija adsorbata, tako da praktično nije uslovljen promenom njegove koncentracije $R_L = 0$) (Foo i Hameed, 2010; Ayawei i sar., 2017).

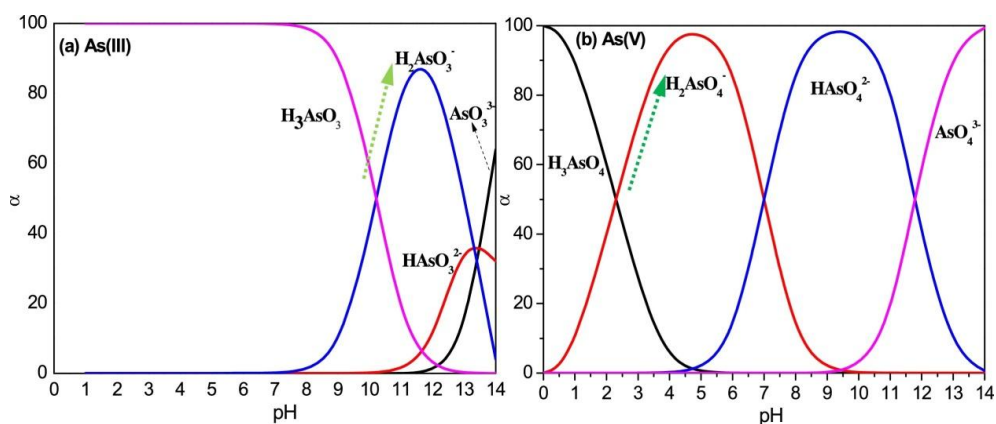
3.3. Faktori koji utiču na sorpciju arsena

Sorpcija arsena je kompleksna funkcija više parametara: koncentracije arsena, pH vrednosti vode, prisustva kompetirajućih jona, prisustva različitih oblika arsena i dr.

3.3.1. Uticaj pH vrednosti na sorpciju arsena

Sorpcioni kapacitet sorbenta uslovljen je brojnim parametrima, među kojima posebno mesto zauzima i pH vrednost vodenog matriksa. Stepem jonizacije i oblici arsena, kao i površinsko naelektrisanje sorbenta uslovljeni

su pH vrednošću vodenog rastvora. Na slici 5 prikazana je specijacija odnosno predominacija molekula i jona arsena u zavisnosti od pH vrednosti.



Slika 5. Prisustvo različitih vrsta a) As(III) i b) As(V) u vodenom rastvoru u zavisnosti od pH vrednosti

U zavisnosti od pH vrednosti vodenog matriksa, As(V) može postojati u različitim oblicima: H_3AsO_4 , H_2AsO_4^- , HAsO_4^{2-} i AsO_4^{3-} . Slično tome, As(III) se javlja u četiri forme: H_3AsO_3 , H_2AsO_3^- , HAsO_3^{2-} i AsO_3^{3-} . Ono što je od posebnog značaja, kada je u pitanju uklanjanje As, je činjenica da se pri pH vrednostima koje su karakteristične za većinu podzemnih voda (6,5-8,5), As(III) nalazi u obliku neutralnog molekula H_3AsO_3 , dok je As(V) prisutan u jonskom obliku (H_2AsO_4^- , HAsO_4^{2-}) (Wan i sar., 2010). Kako se negativno naelektrisane vrste mnogo lakše adsorbuju i uklanjaju iz vode, oksidacioni predtretman, kojim se As(III) prevodi u As(V) je obično potreban ili se pak primenjuju materijali koji poseduju oksidacioni i adsorpcioni potencijal. Ovo je ujedno najveći razlog, zbog kojeg je uklanjanje As(III) iz vode kompleksnije od oksidovanog oblika.

Pored uticaja na specijaciju arsena, kako je napred navedeno pH vrednost utiče i na naelektrisanje površine. Naime, oksidi gvožđa i mangana sadrže hidroksilne grupe, koje će u zavisnosti od pH vrednosti sredine biti pozitivno ili pak negativno naelektrisane, kao što je prikazano sledećim reakcijama:





Povećanjem koncentracije H^+ jona ravnoteža reakcija 10 i 11 pomera se u levo tako da će pri niskim, kiselim pH vrednostima, dominirati pozitivne i neutralne funkcionalne grupe, čineći površinu oksida pozitivno naelektrisanom. Suprotno tome, smanjenje sadržaja H^+ jona u sistemu, pomera ravnotežu reakcije 12 odnosno 13 u desno, tako da će pri baznim pH vrednostima dominirati negativne i neutralne funkcionalne grupe, a ukupno naelektrisanje površina će u tom slučaju biti negativno. Uopšteno, pozitivne, negativne i neutralne funkcionalne grupe mogu da koegzistiraju na površini sorbenta pri svakoj pH vrednosti, ali u kom odnosu, zavisi od tačke nultog naelektrisanja sorbenta (pH_{pzc}) (Aredes i sar., 2012).

Tačka nultog naelektrisanja sorbenta (*eng. point of zero charge*, pH_{pzc}) odgovara pH vrednosti pri kojoj je naelektrisanje njegove površine jednako nuli. Pri pH vrednostima $< \text{pH}_{\text{pzc}}$, dominiraće pozitivno naelektrisane funkcionalne grupe ($\text{Fe}(\text{OH}_2)^+$, $\text{Mn}(\text{OH})_2^+$), ukupno naelektrisanje površine biće pozitivno, pa će i privlačenje oksianjona As(V) biti favorizovano. Suprotno tome, pri pH vrednostima $> \text{pH}_{\text{pzc}}$ povećava se broj negativnih grupa (FeO^- , MnO^-) što rezultuje ukupnim negativnim naelektrisanjem površine i manjem stepenu sorpcije oksianjona arsena.

U istraživanjima Chowdhury i Yanful (2011) ispitivan je uticaj pH vrednosti na sorpciju As(V) na nanočesticama smeše magnetit-magemit. Ustanovljeno je da je sorpcija As(V) mnogo osetljivija na promenu pH vrednosti u poređenju sa As(III). Ovakvo sorpciono ponašanje As(V), objašnjeno je prisustvom različitih arsenovih vrsta, u rastvoru, zavisno od pH vrednosti matriksa i naelektrisanjem površine sorbenta. Naime veći stepen uklanjanja As(V) koji je zabeležen pri pH vrednostima manjim od pH_{pzc} ovog materijala ($\text{pH}_{\text{pzc}} = 8,3$) autori su pripisali elektrostatičkim privlačnim silama koje se uspostavlja između pozitivno naelektrisane površine sorbenta i anjona arsena. Suprotno tome, niži stepen uklanjanja As(V) koji je zabeležen pri pH vrednostima koje su veće od pH_{pzc} pripisao se negativno naelektrisanjoj površini sorbenta i rezultujućem elektrostatičkom odbijanju.

Slična zapažanja zabeležena su u radu autora Rye i sar. (2017). U datom istraživanju, sorpcija As(V) na granulovanom aktivnom uglju koji je

obložen sa Fe-Mn binarnim oksidom (IMIGAC), bila je favorizovana pri pH vrednostima manjim od pH_{pzc} ovog sorbenta ($\text{pH}_{\text{pzc}}=3,1$), obzirom da je pri datim uslovima bilo favorizovano uspostavljanje privlačnih elektrostatičkih interakcija između anjona As(V) i površine IMIGAC. Pri pH vrednostima većim od pH_{pzc} , zabeležen je znatno niži stepen uklanjanja As(V), kao posledica elektrostatičkih repulzivnih sila između površine IMIGAC i anjona As(V).

Za razliku od sorpcije As(V), u većini slučajeva je ustanovljeno da se sorpcija As(III) na sorbentima na bazi gvožđa i mangana značajnije smanjuje pri pH vrednostima većim od 9 (Zhang i sar., 2007b; Chang i sar., 2009; Wu i sar., 2013). U poređenju sa naelektrisanim As(V), neutralni oblik As(III) (H_3AsO_3) je kao što je prikazano i dijagramom specijacije (slika 5), dominantan pri pH vrednostima manjim od 9,2 dok pri pH vrednostima većim od 9, dominiraju negativne vrste As(III), H_2AsO_3^- i HAsO_3^{2-} . Uzimajući u obzir da su tačke nultog naelektrisanja većine sorbenata na bazi gvožđa i mangana u opsegu od $\text{pH}_{\text{pzc}}=6-8$, nizak stepen uklanjanja As(III) pri $\text{pH} > 9$ većina autora pripisuje elektrostatičkom odbijanju, ali i kompeticiji OH jona, koji dominiraju u baznim uslovima (Roy i sar., 2013; Shan i Tong, 2013; Wu i sar., 2013).

3.3.2. Uticaj anjona na sorpciju arsena

Efikasnost primenjenog sorpcionog procesa je pored pH vrednosti vodenog matriksa, u velikoj meri uslovljena i prisustvom različitih jona u vodi, obzirom da različiti joni koji su obično prisutni u podzemnoj vodi mogu da kompetiraju sa arsenom za dostupna sorpciona mesta na površini sorbenta, čak i da menjaju elektrostatički naboj površine sorbenta. Među glavnim anjonima koji su obično prisutni u podzemnoj vodi i koji mogu da stupe u kompeticiju sa arsenom su svakako fosfati (PO_4^{3-}), silikati (SiO_3^{2-}), karbonati i bikarbonati (HCO_3^- i CO_3^{2-}), sulfati (SO_4^{2-}) i huminska kiselina (HK), kao glavna strukturna komponenta prirodne organske materije (POM) (Hsu i sar., 2008b). Smatra se da i drugi anjoni prisutni u vodi, kao što su nitrati (NO_3^-) i hloridi (Cl^-), mogu uticati na efikasnost sorpcionog procesa.

U narednim odeljcima uticaj pojedinih anjona (fosfata, silikata, karbonata, sulfata, nitrata, hlorida i huminske kiseline) na sorpciju arsena na sorbentima na bazi gvožđa i mangana, biće sagledan kroz literaturni pregled.

U radu Hsu i sar. (2008b) ispitivan je uticaj različitih anjona na sorpciju As(V) na IOCS. Ustanovljeno je da najveći negativni uticaj na uklanjanje arsena imaju PO_4^{3-} , dok je uticaj Cl^- na uklanjanje arsena bio bez većeg značaja. Uopšteno, uticaj ispitivanih anjona na uklanjanje arsena na IOCS opadao je u sledećem nizi: $\text{PO}_4^{3-} > \text{SiO}_3^{2-} > \text{HCO}_3^- > \text{HA} > \text{SO}_4^{2-} > \text{Cl}^-$. Sličan trend u pogledu uticaja anjona na sorpciju As(III) i As(V) zabeležen je u istraživanjima Zhang i sar. (2010a). U datom radu, najveći uticaj na sorpciju oba oblika As na magnetnim koprecipitovanim bimetalnim sorbentima, MnFe_2O_4 i CoFe_2O_4 , ispoljili su PO_4^{3-} i SiO_3^{2-} , a zatim CO_3^{2-} . Uticaj SO_4^{2-} na sorpciju oba oblika arsena na datim materijalima, bio je bez većeg značaja.

Uticaj PO_4^{3-} , CO_3^{2-} i SO_4^{2-} na uklanjanje As(III) i As(V) primenom Fe-Cu binarnog oksida ispitivan je u istraživanjima Zhang i sar. (2013a), pri čemu je uticaj anjona na sorpciju oba oblika opadao na sledeći način: $\text{PO}_4^{3-} > \text{HCO}_3^- > \text{SO}_4^{2-}$. Do sličnih zapažanja došli su i Qi i sar. (2015). Ustanovljeno je da se uklanjanje As(III) i As(V) primenom Chitosana modifikovanim Fe-Mn binarnim oksidom (FMCB), značajnije smanjuje u prisustvu PO_4^{3-} dok SO_4^{2-} nisu negativno uticali na sorpciju arsena. Sa druge strane manji inhibicioni efekat zabeležen je u prisustvu SiO_3^{2-} i HCO_3^- .

Negativni uticaj fosfata i silikata na sorpciju arsena koji je primećen u gore pomenutim, ali i u velikom broju drugih istraživanja autori pripisuju kompetitivnom efektu, a koji se pak javlja zbog slične molekulske strukture arsena i fosfora (Yiran i sar., 2010). Naime, arsen i fosfor se nalaze u istoj grupi periodnog sistema i molekulska struktura fosfora je slična strukturi arsena. Kao i arsenatni joni, fosfati su u rastvoru prisutni kao tetraedarski anjoni zbog čega mogu da reaguju sa hidrosilnim grupama na površini gvožđe oksida i slično arsenu, formiraju površinske sferne komplekse (Mamindy-Pajanyi sar., 2011). Zhong i sar. (2007) ukazuju da se adsorpcija fosfata na getitu, slično arsenu, odvija prevashodno formiranjem unutrašnjih sfernih bidentatnih kompleksa $(\text{FeO})_2\text{PO}_2(\text{H})$ u opsegu pH od 3,5-8, dok se pri većim pH vrednostima uglavnom formiraju monodentatni kompleksi $\text{FeOPO}_3(\text{H})$.

Silikati su uobičajeni konstituenti prirodnih voda čija koncentracija varira u opsegu od 0,45-14 mg/l. Zbog tetraedarske strukture i visokog afiniteta ka oksidima gvožđa, silikati se pored fosfata smatraju drugim

velikim kompetitivnim inhibitorima sorpcije arsena (*Meng i sar., 2000; Doelsch i sar., 2001, 2003*). Štaviše, sorpcijom silikata na površinu oksida gvožđa i mangana, ne samo da se redukuje broj dostupnih mesta za arsen već se povećava i negativni naboj površine što naposljetku dovodi i do elektrostatičkog odbijanja između arsena i površine sorbenta. Naime, pri većim koncentracijama silikata i većim pH vrednostima, favorizovano je stvaranje polimernih oblika silikata. Sorpcija polimera na površinu sorbenta, sa jedne uzrokuje sterne smetnji, dok se sa druge strane, javlja negativni naboj površine koji uzrokuje elektrostatička odbijanja između sorbenta i arsena (*Moller i Silvester, 2008; Tuutijarvi i sar., 2012*). Iz tog razloga, smatra se da je sorpcija As(V) u prisustvu silikata efikasnija pri nižim pH vrednostima, jer je u tom slučaju monomer (Si(OH)_4) dominantan oblik silikata, njegov afinitet ka pozitivno naelektrisanjoj površini sorbenta je mnogo slabiji, a time je i njegov uticaj na uklanjanje arsena manji (*Gebreyowhannes, 2009*).

U odnosu na fosfate i silikate, negativni uticaj karbonata prisutnih u vodi na sorpciju As(III) i As(V) obično je manji ili je pak neznatan. Štaviše, ustanovljeno je da karbonati pre mogu kompetirati sa As(III) zbog sličnih trigonalnih molekulskih struktura. Pored toga, manji stepen uklanjanja oba oblika arsena u prisustvu većih koncentracija karbonata, može da se pripíše formiranju stabilnih arseno-karbonatnih kompleksa, uključujući $\text{As(CO}_3\text{)}^{2-}$, $\text{As(CO}_3\text{)(OH)}_2^-$ i AsCO_3^+ što naposljetku sprečava formiranje unutrašnje sfernih kompleksa arsena na površini adsorbenta odnosno njegovo uklanjanje iz vode (*Han i sar., 2007; Zhang i sar., 2010a*).

Sulfati su važni konstituenti podzemne vode, koji obično ne utiču na sorpciju arsena ili je taj uticaj bez većeg značaja. *Meng i sar. (2000)* su pokazali da čak ni 300 mg/l sulfata nije uticalo na uklanjanje As(V) primenom FeCl_3 pri pH vrednosti oko 6,8 i zaključili da je afinitet sulfata prema hidroksidima gvožđa mnogo manji od afiniteta As(V). Slična zapažanja zabeležena su u istraživanjima *Hsu i sar. (2008b)*, u kojima je i pri koncentraciji sulfata većoj od 250 mg/l, uklanjanje As(V) bilo efektivno, u opsegu pH vrednosti 5-8 (86-93%).

Nitrati mogu dospeti u površinske i podzemne vode usled brojnih poljoprivrednih aktivnosti, nekontrolisanog ispuštanja otpadnih voda, oksidacije azotnog otpada uključujući septičke jame i dr. (*WHO, 2008*). U

pogledu uticaja na sorpciju arsena, u nekoliko istraživanja pokazano je da ovi anjoni, ne utiču u velikoj meri na sorpciju arsena na sorbentima na bazi gvožđa i mangana (*Jeong i sar., 2007; Shan i Tong, 2013*). Smatra se da hloridi i nitrati, za razliku od arsena, formiraju samo spolašnje sferne komplekse sa gvožđe(hidro)oksidima (*Meng i sar., 2000; Sparks, 2003; Cumbal i Sengupta, 2005*), zbog čega ne kompetiraju sa arsenom za ista mesta na površini sorbenta.

Pored napred navedenih anjona, pre svega fosfata i silikata, značajan uticaj na sorpciju arsena imaju i prirodne organske materije (POM). U vodenim resursima POM se mogu naći u različitim koncentracijama (1-60 mg DOC/l) u obliku rastvorenih molekula ili koloidnih čestica (*Xenopoulos i sar., 2003; Wilding i sar., 2005*). U pogledu sastava, najveći procentualni udeo u prirodnim organskim materijama imaju huminske materije (huminske kiseline, fulvo kiseline i humini), 80-95% dok 5-20% čine ugljeni hidrati, proteini, masne kiseline.

Huminske kiseline sadrže veliki broj funkcionalnih grupa, poput karboksilne, fenolne, alkoholne, zahvaljujući kojima mogu da stupe u reakciju sa površinskim funkcionalnim grupama sorbenta, ali i da stupe u reakciju sa samim arsenom (*Liu i sar., 2011b; Mikutta i sar., 2011; Hoffmann i sar., 2011*). Ustanovljeno je da se sorpcija huminske kiseline na oksidima gvožđa, slično sa arsenom, ostvaruje kroz reakcije ligandne izmene, koje se pak odvijaju između karboksilnih/hidroksilnih grupa i funkcionalnih grupa na površini gvožđe oksida (*Saito i sar., 2004; Yean i sar., 2005*).

U istraživanjima Mak i sar. (2011) ispitivano je uklanjanje As(V) primenom IOCS, pri čemu je manji stepen uklanjanja As(V), zabeležen u prisustvu huminske kiseline. Negativni uticaj huminske kiseline na sorpciju As(V) na IOCS autori su pripisali kompetirajućem efektu, obzirom da se vezivanjem huminske kiseline na površinu sorbenta, smanjuje broj raspoloživih sorpcionih mesta za arsen. Do sličnih zapažanja došli su i Redman i sar. (2002) prilikom ispitivanja adsorpcije As(III) i As(V) na hematitu (Fe_2O_3). Pored kompetirajućeg uticaja autori su ustanovili da se oksianjonske forme arsena kompleksiraju sa anjonskim POM (karboksilatnim i fenolatnim funkcionalnim grupama) preko metalnih jona kao što je Fe(III).

U drugim istraživanjima, pokazano je da huminska kiselina ne utiče u velikoj meri na sorpciju arsena na sorbentima na bazi gvožđa i mangana

(Zhang i sar., 2007b; Shan i Tong, 2013; Cui i sar., 2014). U istraživanjima Zhang i sar. (2007b) huminska kiselina pri koncentracijama manjim od 6,3 mg DOC/l nije imala uticaja na sorpciju As(III) i As(V) na Fe-Mn binarnom oksidu (sa Fe:Mn odnosom 3:1). Razlog visokog stepena uklanjanja As(III) i As(V) u prisustvu huminske kiseline autori pripisuju visokim sorpcionim kapacitetom Fe-Mn binarnog oksida za oba oblika arsena. U radu autora Cui i sar. (2014) sorpcija As(III) na magnetnim poroznim nanocevima, koje su modifikovane Fe-Mn binarnim oksidom, takođe nije bila smanjena u prisustvu nižih koncentracija huminske kiseline (<2 mg TOC/l) dok je pri većim koncentracijama HK (> 2 mg TOC/l) uočeno manje uklanjanje arsena.

3.4. Regeneracija sorbenta

Regeneracija iskorišćenog sorbenta je veoma važna sa ekonomskog aspekta i ima za cilj obnavljanje sorpcionog kapaciteta sorbenta i njegovu ponovnu upotrebu. Adsorpcija katjona je zanemarljiva u jako kiseljoj sredini, dok je adsorpcija anjona obično jako mala u jako baznoj sredini. Stoga, podešavanjem pH vrednosti rastvora, može doći do desorpcije adsorbovanih vrsta i regeneracije sorbenata. Kao desorpcioni agensi, obično se primenjuju jake baze ili jake kiseline. Za desorpciju arsena, najčešće se primenjuju NaOH i HCl.

U istraživanjima Lin i sar. (2012), čestice magemita koje su primenjivane za uklanjanje As(III) i As(V) regenerisane su primenom 1,0 M NaOH. Ustanovljeno je da ove čestice, nakon 6 ciklusa sorpcije-regeneracije, zadržavaju preko 40% početnog sorpcionog kapaciteta za arsen. Primenom 1,0 M rastvora NaOH, 89% arsena je desorbovano sa granulovanog Fe-Ce hidroksida (GFC). Nakon regeneracije, GFC je sa istom efikasnošću ponovo primenjen za uklanjanje As(V) (Zhang i sar., 2010b).

U istraživanjima Zhang i sar. (2013a), 0,5 M rastvor NaOH se takođe pokazao efikasnim regeneracionim agensom za Fe-Cu binarni oksid. Nakon četiri ciklusa sorpcije-desorpcije, sorpcioni kapaciteti ovog sorbenta za As(III) i As(V) smanjili su se za 10,6 i 6,2 % respektivno. Primenom 0,5 M rastvora NaOH je regenerisan i Chitosan obložen Fe-Mn binarnim oksidom. Utvrđeno je da se kapaciteti sorbenta za As(III) i As(V) smanjuju sa brojem

sorpcionih ciklusa, međutim, visok stepen uklanjanja oba oblika je zadržan i nakon petog sorpcionog ciklusa (iznad 85% i 83%) (*Qi i sar., 2015*).

U istraživanjima Li i sar. (2012) polistiren anjonski izmenjivač obložen Fe-Mn binarnim oksidom je regenerisan smešom koja se sastojala od 0,5 M NaOH, 0,1 M NaCl i 0,01 M NaClO i ponovno upotrebljen bez značajnijeg smanjenja u kapacitetu. Primenom datog regeneracionog sredstva, As je uspešno desorbovan sa površine sorbenta, a Mn(II) je oksidovan u prvobitni Mn(IV). Primenom iste smeše efikasno su regenerisane i magnetne čestice modifikovane sa Fe-Mn binarnim oksidom. Štaviše, sa povećanjem broja sorpcionih ciklusa, značajnije smanjenje u sorpcionom kapacitetu nije zabeleženo (*Shan i Thong, 2013*).

Regeneracijom sorbenata ujedno se otvara novi problem njegove povećane koncentracije u otpadnoj vodi i mulju koji zaostaje nakon adsorpcionog tretmana. Pored toga, sorbenti zasićeni arsenom, koji se ne mogu regenerisati ili pak iziskuju skupu i kompleksnu regeneraciju, predstavljaju čvrst otpad, kojim se takođe na odgovarajući način mora upravljati.

U slučaju razmatranja opcija za adekvatno upravljanje nastalim čvstim otpadom neophodno je najpre čvrst otpad podvrgnuti testovima izluživanja, među kojima se najčešće primenjuje TCLP test (*eng. Toxicity Characteristic Leaching Procedure, TCLP*). Ovaj test razvijen je od strane Američke agencije za zaštitu životne sredine (USEPA) i koristi se u većini zemalja pri karakterisanju otpada i donošenju daljih odluka o upravljanju otpadom (USEPA, 1996). U testu se simuliraju kiseli uslovi na sanitarnim deponijama. Ukoliko je TCLP testom ustanovljeno izluživanje arsena ispod granične vrednosti od 5 mg/l, propisane Pravilnikom o kategorijama, ispitivanju i klasifikaciji otpada („*Sl. glasnik RS*“, br. 56/2010), koji je u saglasnosti sa odredbom 40 CFR §261.24 (*U.S. Federal Register*), Zakona o zaštiti i obnavljanju resursa (*Resource Conservation and Recovery Act*), otpad se karakteriše kao neopasan i moguće ga je odlagati na deponije komunalnog otpada ili na zemljište. Primena otpada na zemljište (specijalizovano za ovu namenu) je ograničena količinom arsena prisutnog u rezidualu. Reziduali koji sadrže manje od 41 mgAs/kg, mogu se primeniti na zemlju bez ograničenja, dok reziduali koji sadrže do 75 mgAs/kg se mogu primenjivati na zemljište u ograničenim količinama (USEPA, 2003).

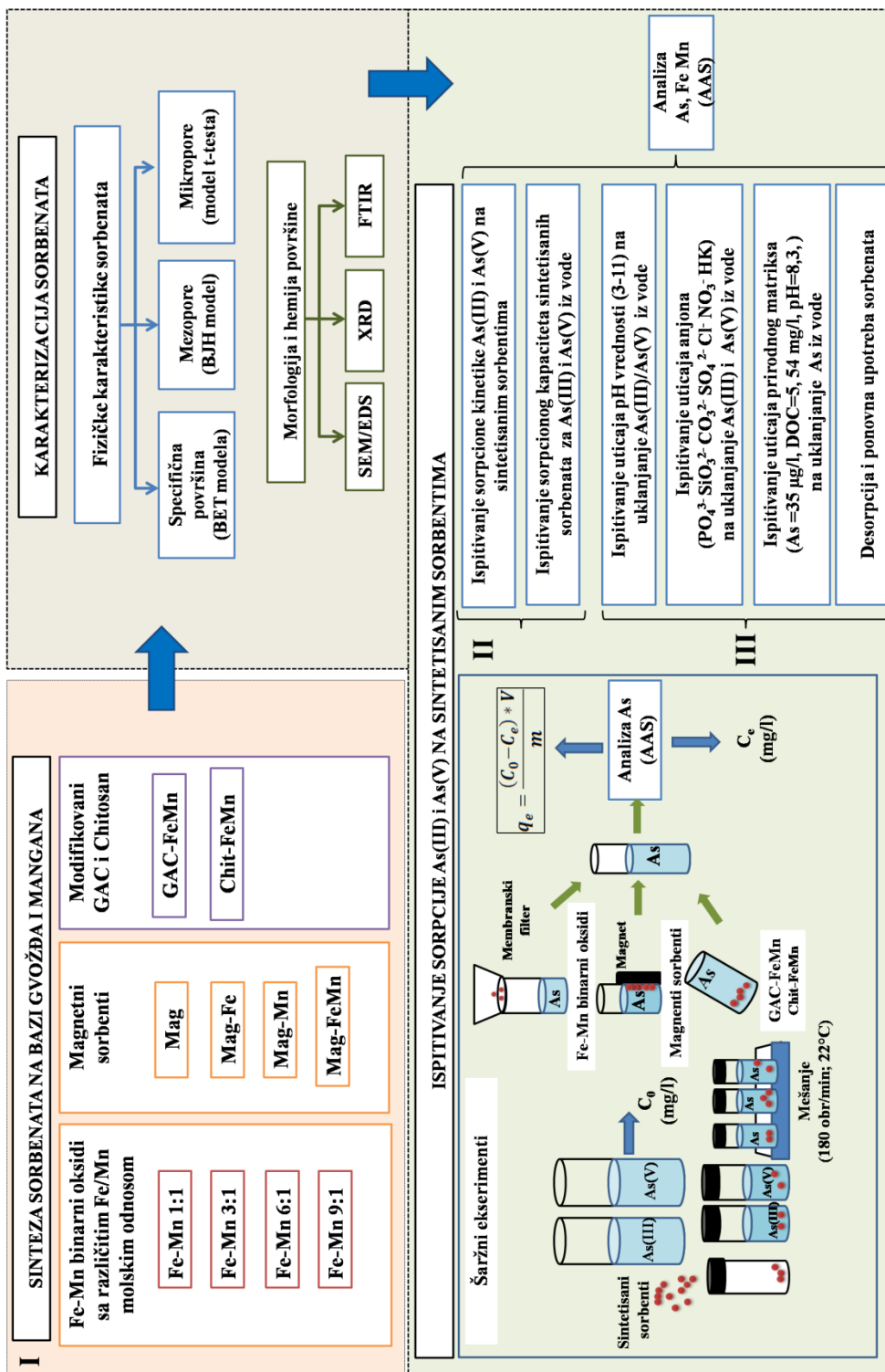
U slučaju da TCLP test ukaže da je izluživanje arsena veće od 5 mg/l, otpadni materijal smatra se opasnim otpadom i zahteva dalju obradu i/ili odlaganje na specijalnim deponijama (*USEPA, 2003*). Transport i odlaganje opasnog otpada je strogo uređeno zakonskim propisima ("*Sl. glasnik RS*", br. *125/2014*) i obično iziskuje visoke troškove. Alternativno, arsen može da se regeneriše iz ovakvog otpada i upotrebi u proizvodnim procesima, pre svega proizvodnji bakar-hrom-arsen konzervanasa za zaštitu drveta, proizvodnji stakla i dr. (*USEPA, 2002*).

4. EKSPERIMENTALNI DEO

Predmet istraživanja ove doktorske disertacije bio je usmeren na razvoj novih efikasnijih i ekonomičnih sorbenata na bazi gvožđa i mangana i ispitivanje njihovog sorpcionog potencijala za uklanjanje As(III) i As(V) u tretmanu vode za piće.

U skladu sa predmetom i ciljevima ove doktorske disertacije, eksperimentalna istraživanja su sprovedena u tri faze prema šemi prikazanoj na slici 6.

U prvoj fazi, vršena je sinteza i karakterizacija različitih sorbenata na bazi oksida gvožđa i mangana, odnosno Fe-Mn binarnog oksida. U cilju određivanja optimalnog Fe:Mn molskog odnosa u Fe-Mn binarnom oksidu, za uklanjanje As(III) i As(V) iz vode, najpre su sintetisani Fe-Mn binarni oksidi sa Fe:Mn molskim odnosom 1:1, 3:1, 6:1 i 9:1. U nastavku, vršena je sinteza magnetne kore (Mag) a njenom daljom modifikacijom sa Fe-Mn binarnim oksidom (sa Fe:Mn molskim odnosom 3:1) razvijen je i magnetni kompozit obložen ovim oksidom (Mag-FeMn). Sa ciljem da se istovremeno ispita sinergizam oksida gvožđa i mangana, sintetisani su i drugi magnetni materijali, magnetni kompozit obložen oksidom Fe (Mag-Fe) odnosno magnetni kompozit obložen oksidom Mn (Mag-Mn). Na kraju, modifikacijom granulovanog aktivnog uglja (GAC) i biopolimera Chitosana (Chit) sa Fe-Mn binarnim oksidom (sa Fe:Mn molskim odnosom 3:1) dobijena su i preostala dva sorbenta, GAC-FeMn i Chit-FeMn. Karakterizacija sintetisanih sorbenata, uključujući i nemodifikovane materijale, GAC i Chitosan, obuhvatila je određivanje tačke nultog naelektrisanja (pH_{pzc}), određivanje teksturalnih karakteristika (specifične površine, zapremine pora), morfologije i hemije površine. Za određivanje morfologije, kvalitativni i semikvantitativni elementarni sastav površine primenjene su skenirajuća elektronska mikroskopija (SEM) sa energetska disperzionom spektroskopijom (EDS), dok je rendgenska difrakciona analiza (XRD) korišćena za određivanje faznog sastava sintetisanih sorbenata. FTIR spektroskopija primenjena je za identifikaciju funkcionalnih grupa na površini sorbenata i odgovarajućih interakcija sa arsenom.



Slika 6. Šematski prikaz izvedenih eksperimenata

U drugoj fazi, sa ciljem da se dobiju informacije o mehanizmu sorpcije i pronađe veza između karakteristika sintetisanih sorbenata i odgovarajućih parametara sorpcije ispitivana je kinetika sorpcije As(III) i As(V) i sorpcioni kapacitet sintetisanih materijala.

U trećoj fazi, ispitivan je uticaj različitih faktora (pH vrednosti, odabranih anjona (fosfata, silikata, sulfata, karbonata, nitrata i hlorida i huminske kiseline)) na sorpciju arsena na sintetisanim sorbentima. Pored toga, kako bi se sagledao i uticaj prirodnog vodenog matriksa, sorpcija arsena je pored napred navedenih eksperimenata na sintetičkom matriksu ispitivana i na podzemnoj vodi koja se koristi za vodosnabdevanje grada Kikinde. Na kraju, ispitana je mogućnost regeneracije i ponovna upotreba sintetisanih sorbenata.

4.1. Reagensi

Svi reagensi koji su primenjeni u radu bili su odgovarajuće čistoće i korišćeni su bez daljeg prečišćavanja. Tokom izrade eksperimentalnog dela, primenjeni su sledeći reagensi:

Gvožđe-sulfat heptahidrat, $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ (POCH, p.a.) primenjen je u postupku sinteze sorbenata.

Gvožđe-hlorid heksahidrat, $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (POCH, p.a.) primenjen je u postupku sinteze sorbenata.

Mangan-sulfat, $\text{MnSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (Sigma Aldrich, p.a.) primenjen je u postupku sinteze sorbenata.

Kalijum-permanganat, KMnO_4 (Centrohém) primenjen je u postupku sinteze sorbenata.

Natrijum-hidroksid, NaOH (Sigma Aldrich, p.a.) primenjen je tokom sinteze sorbenata, kao i za pripremu rastvora za podešavanje pH vrednosti rastvora.

Koncentrovana azotna kiselina, HNO_3 (Fluka, ultra čista) primenjena je za pripremu rastvora za podešavanje pH vrednosti.

Arsen-trioksid, As_2O_3 (Alfa AesarTM, 99,9%) je primenjen za pripremu osnovnog rastvora As(III). Osnovni rastvor As(III) koncentracije

1 g/l, pripremljen je prema metodi USEPA 206.2. 0,1320 g As_2O_3 rastvoreno je u baznoj sredini pomoću 0,1 M NaOH. Rastvor je potom zakišelen sa 2 ml ccHNO_3 i dopunjen destilovanom vodom do 100 ml. Razblaživanjem osnovnog rastvora As(III) na dan izvođenja eksperimenta, dobijeni su radni rastvori As(III) određenih koncentracija (od 0,1-50 mg/l).

Arsen-petoksid, As_2O_5 (Alfa AesarTM, 99,5%) je primenjen za pripremu osnovnog rastvora As(V). Osnovni rastvor As(V) koncentracije 1 g/l, pripremljen je rastvaranjem 0,1365 g As_2O_5 u dejonizovanoj vodi. Razblaživanjem osnovnog rastvora As(V) na dan izvođenja eksperimenta, dobijeni su odgovarajući radni rastvori As(V) željenih koncentracija (od 0,1 do 50 mg/l).

Natrijum-dihidrogenfosfat, NaH_2PO_4 (Sigma Aldrich, p.a) primenjen je za pripremu osnovnog rastvora fosfata koncentracije 1 g/l, prilikom ispitivanja uticaja anjona na sorpciju arsena. Razblaživanjem osnovnog rastvora fosfata na dan izvođenja eksperimenta, dobijeni su rastvori fosfata odgovarajuće koncentracije (od 0,1 M do 1 M odnosno od 9,5 mg/l do 95 mg/l).

Natrijum-silikat, Na_2SiO_4 (Sigma Aldrich, p.a.) primenjen je za pripremu osnovnog rastvora silikata koncentracije 1 g/l, prilikom ispitivanja uticaja anjona na sorpciju arsena. Razblaživanjem osnovnog rastvora silikata na dan izvođenja eksperimenta, dobijeni su rastvori silikata odgovarajuće koncentracije (od 0,1 M do 1 M odnosno od 7,6 mg/l do 76 mg/l).

Natrijum-karbonat, Na_2CO_3 (Sigma Aldrich, p.a.) primenjen je za pripremu osnovnog rastvora silikata koncentracije 1 g/l, prilikom ispitivanja uticaja anjona na sorpciju arsena. Razblaživanjem osnovnog rastvora karbonata na dan izvođenja eksperimenta dobijeni su rastvori karbonata odgovarajuće koncentracije (od 0,1 M do 1 M odnosno od 6 mg/l do 60 mg/l).

Natrijum-sulfat, Na_2SO_4 (Sigma Aldrich, p.a.) je primenjen za pripremu osnovnog rastvora sulfata koncentracije 1 g/l, prilikom ispitivanja uticaja anjona na sorpciju arsena. Razblaživanjem osnovnog rastvora sulfata na dan izvođenja eksperimenta, dobijeni su rastvori sulfata odgovarajuće koncentracije (od 0,1 M do 1 M odnosno od 9,6 mg/l do 96 mg/l).

Natrijum-nitrat, NaNO_3 (Sigma Aldrich, p.a.) je primenjen za pripremu osnovnog rastvora nitrata koncentracije 1 g/l, prilikom ispitivanje uticaja anjona na sorpciju arsena. Razblaživanjem osnovnog rastvora nitrata na dan izvođenja eksperimenta dobijeni su rastvori nitrata odgovarajuće koncentracije (od 0,1 M do 1 M odnosno od 6,2 mg/l do 62 mg/l).

Natrijum-hlorid, NaCl (Sigma Aldrich, p.a.) je primenjen za pripremu osnovnog rastvora hlorida koncentracije 1 g/l, prilikom ispitivanje uticaja anjona na sorpciju arsena. Razblaživanjem osnovnog rastvora hlorida na dan izvođenja eksperimenta dobijeni su rastvori nitrata odgovarajuće koncentracije (od 0,1 M do 1 M odnosno od 3,5 mg/l do 35 mg/l).

Osnovni rastvor huminske kiseline (HK), koncentracije 473 mg C/l, dobijen je rastvaranjem komercijalne huminske kiseline proizvođača Fluka u dejonizovanoj vodi, prema proceduri datoj u literaturi (*Mosteo i sar., 2009*). 0,1 g komercijalne huminske kiseline, rastvoreno je u 250 ml dejonizovane vode, u kojoj je prethodno pH vrednost rastvora podešena na 10. Rastvor je potom postavljen na magnetno mešanje tokom 24 h. Po isteku vremena, rastvor je filtriran kroz stakleni filter (veličina pora < 1 μm), a zatim i kroz membranski filter (veličina pora 0,45 μm). Koncentracija dobijene huminske kiseline je određena na TOC analizatoru LIQUI TOC II (Elementar). Razblaživanjem ovako dobijenog rastvora huminske kiseline na dan izvođenja eksperimenta, dobijeni su rastvori sa odgovarajućom koncentracijom huminske kiseline (4 -12 mg DOC/l).

Svi rastvori pripremani su sa dejonizovanom vodom. Dejonizovana voda dobijena je pomoću sistema za prečišćavanje (LABCONCO, WaterPro RO/PS Station) i prema karakteristikama pripada ASTM tip I (0,55 $\mu\text{S/cm}$ i < 0,5 mg C/l).

4.2. Sorbenti

4.2.1. Sinteza Fe-Mn binarnih oksida

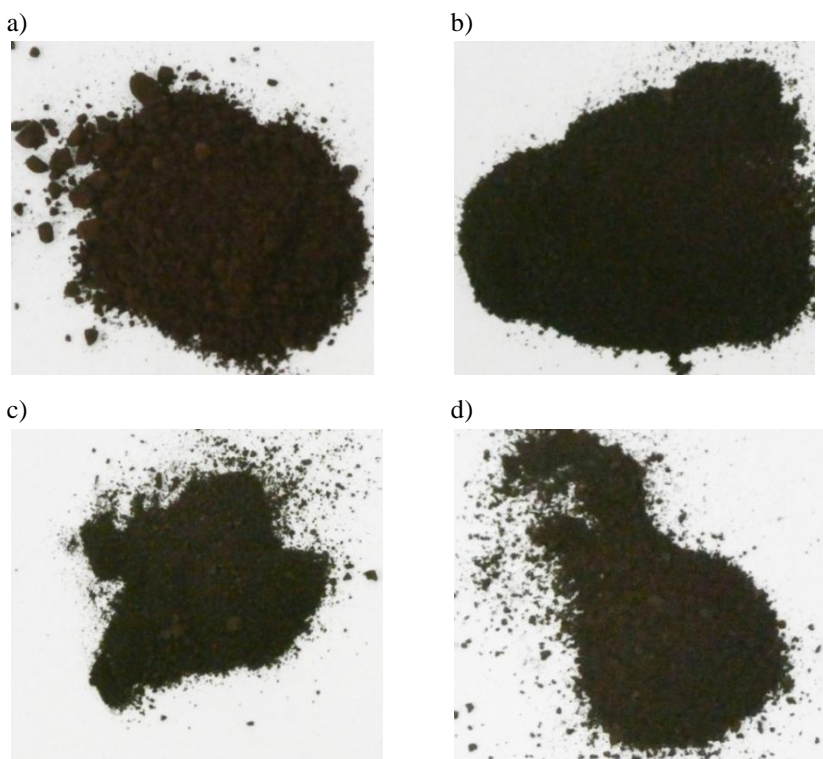
Sinteza Fe-Mn binarnih oksida, sa različitim Fe:Mn molskim odnosom (1:1, 3:1, 6:1 i 9:1) izvedena je simultanim procesima oksidacije i koprecipitacije, prema modifikovanoj metodi autora Zhang i sar. (2007b). Sinteza Fe-Mn binarnih oksida sa različitim Fe:Mn molskim odnosom izvedena je na sledeći način: u 200 ml rastvora KMnO_4 , koji je prethodno

postavljen na magnetnu mešalicu, dodato je 200 ml smeše $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ i $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$. Koncentracije primenjenih reagenasa date su u tabeli 4.

Tabela 4. Reagensi korišćeni za pripremu Fe-Mn binarnih oksida

Adsorbent	KMnO_4 (g/l)	$\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ (g/l)	$\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (g/l)
Fe-Mn 1:1	23,7	20,8	20,3
Fe-Mn 3:1	23,7	62,6	60,8
Fe-Mn 6:1	23,7	125,1	121,6
Fe-Mn 9:1	23,7	187,7	182,4

Doziranjem 5 M rastvora NaOH, pH vrednost smeše je podešena na pH 7,5, nakon čega je suspenzija kontinualno mešana 1 h. Po isteku vremena, suspenzija je ostavljena na sobnoj temperaturi tokom 24 h. Sledilo je ispiranje dejonizovanom vodom do neutralne pH vrednosti, filtriranje i sušenje na 110°C tokom 4h. Sintetisani Fe-Mn binarni oksidi prikazani su na slici 7.



Slika 7. Fe-Mn binarni oksidi a) Fe-Mn 1:1 b) Fe-Mn 3:1
c) Fe-Mn 6:1 d) Fe-Mn 9:1

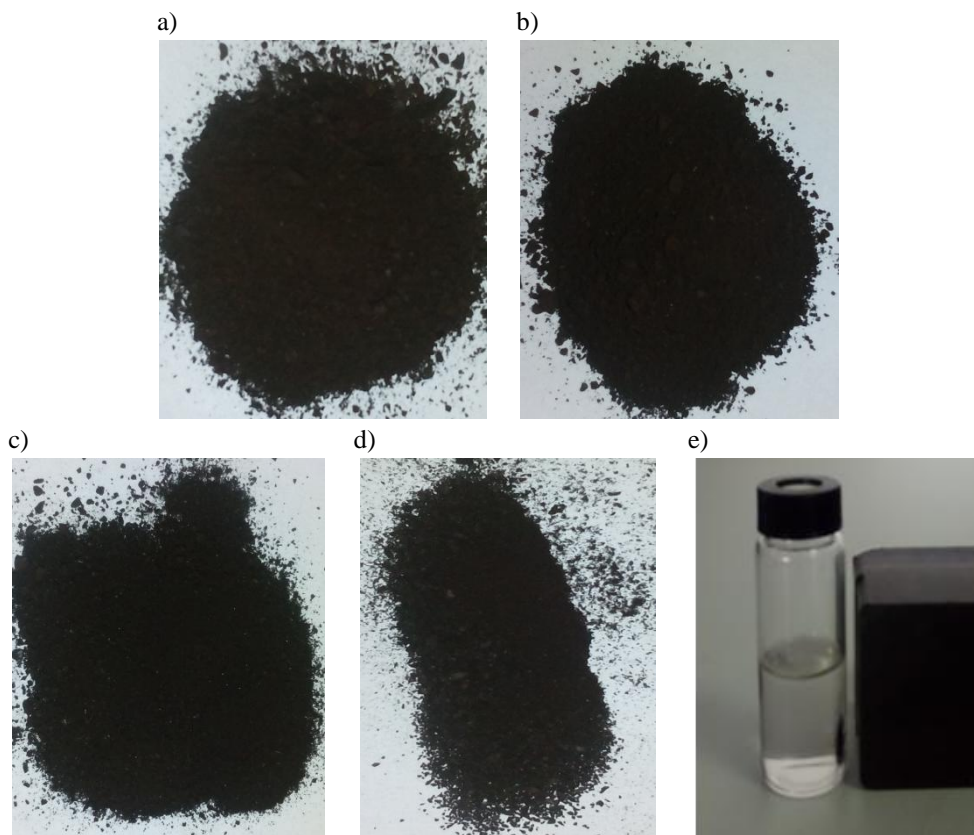
4.2.2. Sinteza magnetnih kompozita

Priprema magnetnih sorbenata, Mag, Mag-Fe, Mag-Mn, Mag-FeMn (slika 8), izvedena je prema modifikovanoj proceduri autora (*Shan i Tong, 2013*) na sledeći način: U prvom delu, konvencionalnom precipitacionom metodom vršena je sinteza magnetne kore (Mag). U staklenu čašu od 500 ml koja je prethodno postavljena na magnetnu mešalicu, dodato je 200 ml binarnog rastvora 0,15 M FeCl₃ i 0,10 M FeSO₄. U cilju optimizacije pH vrednosti, u rastvor je kap po kap doziran 2 M rastvor NaOH, a nakon dostizanja pH vrednosti 10 i pojave crnog precipitata, smeša je energično mešana još 30 minuta. Crni precipitat je potom izdvojen iz rastvora eksternim magnetom i ispiran dejonizovanom vodom sve do neutralne pH vrednost supernatanta. Na ovaj način pripremljena je magnetna kora (Mag) (slika 8a). U narednim koracima, dobijena magnetna kora je kombinacijom heterogene nukleacione tehnike i precipitacije, modifikovana sa Fe-Mn binarnim oksidom (sa Fe:Mn molaskim odnosom 3:1, koji je izabran kao optimalan za uklanjanje oba oblika As), oksidom Fe (Mag-Fe) odnosno oksidom Mn (Mag-Mn).

Sorpcionim testovima, koji su prethodili sintezi ovih materijala, utvrđeno je da je najoptimalniji Fe:Mn molaski odnos u Fe-Mn binarnom oksidu za uklanjanje toksičnijeg oblika As(III), molaski odnos 3:1, dok se kao najoptimalnijim Fe:Mn molaskim odnosom za As(V) pokazao Fe:Mn molaski odnos 6:1 (*Nikić i sar., 2016*). Kako je kapacitet sorpcije Fe-Mn binarnog oksida sa Fe:Mn odnosom 3:1 za As(V), takođe visok (veći od preostala dva binarna oksida (Fe-Mn 1:1 i Fe-Mn 9:1)), ovaj molaski odnos gvožđa i mangana je izabran za modifikaciju magnetne kore (Mag), ali i drugih nosača (GAC i Chitosana) (*Nikić i sar., 2018a;b*).

Modifikacija magnetne kore sa Fe-Mn binarnim oksidom, odnosno oksidom gvožđa/mangana izvedena je prema sledećoj proceduri. Na ultrazvučnom kupatilu, magnetna kora (Mag) dispergovana je u 200 ml vode a u dobijenu suspenziju je prvo postepeno dodato 2 ml polietilen glikola 200, a nakon toga, pri snažnom mešanju, u suspenziju je istovremeno dodato 50 ml prekusorskog rastvora (0,9 M FeCl₃ i 0,3 M MnSO₄) i 50 ml rastvora 3 M NaOH. Nakon 20 minuta mešanja, dobijene čestice su ispirane više puta sa dejonizovanom vodom i ponovno dispergovane u 300 ml vode. Sa ciljem da se MnO oksiduje do MnO₂, u suspenziju je postepeno dodato 15 ml NaClO.

Nakon 20 min mešanja, dobijeni precipitat je izdvojen iz rastvora primenom magneta, ispran dejonizovan vodom do pH vrednosti 7, centrifugiran i na kraju sušen na 110°C. Dobijeni materijal označen je kao Mag-FeMn (slika 8d).



Slika 8. Magnetni sorbenti a) Mag b) Mag-Fe c) Mag-Mn d) Mag-FeMn i e) njihova separacija iz rastvora primenom eksternog magneta

Kako bi se ispitaio sinergizam oksida gvožđa i mangana u Fe-Mn binarnom oksidu u pogledu uklanjanja arsena, u daljem radu, magnetna kora je modifikovana samo oksidom gvožđa odnosno oksidom mangana, pri čemu su dobijena i preostala dva sorbenta (Mag-Fe) (slika 8b) i (Mag-Mn) (slika 8c). Dati sorbenti pripremljeni su na sličan način kao i Mag-FeMn. Razlika u pripremi odnosila se na različite prekursorske rastvore (0,9 M MnSO_4 za Mag-Mn i 0,9 M FeCl_3 za Mag-Fe). Nakon sušenja, sva četiri sorbenta čuvana su u polietilenskim bocama do upotrebe.

4.2.3. Sinteza granulovanog aktivnog uglja i Chitosana obloženog Fe-Mn binarnim oksidom (GAC-FeMn i Chit-FeMn)

Modifikacija Chitosana (Sigma Aldrich) (slika 9a) i komercijalnog granulovanog aktivnog uglja (NoritRow 0,8 Supra) (slika 9b) sa Fe-Mn binarnim oksidom (sa Fe:Mn moljskim odnosom 3:1) izvedena je u jednom stepenu konvencionalnom precipitacionom metodom. U 200 ml rastvora KMnO_4 (0,075 mol/l), koji je postavljen na mešalicu, dodato je 10 g GAC ili Chitosana, nakon čega je dodato i 200 ml rastvora $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ (0,225 mol/l). Doziranje 5 M rastvora NaOH, pH vrednost smeše je podešena na pH 7,5. Suspenzija je kontinualno mešana 1 h, nakon čega je ostavljena na sobnoj temperaturi 24 h. Sledilo je ispiranje deionizovanom vodom do neutralne pH vrednosti, filtriranje i sušenje na 110°C tokom 4 h. Dobijeni sorbenti označeni Chit-FeMn i GAC-FeMn prikazani su na slici 9c i d.



Slika 9. a) Chitosan b) GAC c) Chit-FeMn d) GAC-FeMn

4.3. Tehnike izvođenja sorpcionih eksperimenata

4.3.1. Sorpciona kinetika As(III) i As(V) na sintetisanim sorbentima

U cilju određivanja vremena potrebnog da sistem adsorbent-adsorbat postigne ravnotežno stanje izvedeni su kinetički eksperimenti. Sorpciona kinetika As(III) i As(V) na Fe-Mn binarnim oksidima i magnetnim sorbentima (Mag, Mag-Fe, Mag-Mn i Mag-FeMn) ispitivana je primenom šaržnih eksperimenata, na sobnoj temperaturi ($22 \pm 1^\circ\text{C}$). U vijale od 40 ml, na analitičkoj vagi odmereno je po $10,0 \pm 0,2$ mg sorbenta nakon čega je u iste dodato i 20 ml sintetičkog vodenog matriksa jonske jačine 0,01 M, koji je sadržao As(III) odnosno As(V) ($C_0 = 10$ mg/l). Odnos mase sorbenata i zapremine rastvora tokom eksperimenta podešen je tako da se sorpcija As(III) odnosno As(V) u ravnotežnim uslovima datih sistema kretala u intervalu od 20 do 80%. Doziranje 0,1 M NaOH i 0,1 M HNO₃, pH vrednost matriksa je podešena na $\text{pH} = 7,0 \pm 0,2$. Vijali sa suspenzijama su nakon odmeravanja postavljeni na mešalicu (IKA-Werke KS501) na 180 obr/min. Po isteku određenih vremenskih intervala (15 min, 30 min, 45 min, 60 min, 120 min, 240 min, 420 min, 540 min, 720 min, 960 min, 1440 min), supernatanti su odvojeni od Fe-Mn binarnih oksida filtriranjem preko membranskog filtera (0,45 μm) odnosno primenom magneta kod magnetnih kompozita. Uzorci su dalje zakišeljani sa 70% HNO₃ ($\text{pH} < 2$) i analizirani na sadržaj ukupnog arsena. Sorpciona kinetika As(III) i As(V) na Chitosanu-FeMn i GAC-FeMn ispitivana je prema gore opisanoj proceduri s tom razlikom što je početna koncentracija As(III)/As(V) u sintetičkom matriksu iznosila 0,5 mg/l i što su nakon sorpcionog procesa supernatanti odvajani od sorbenata dekantovanjem. U svim eksperimentima, sintetički vodeni matriks je podrazumevao primenu dejonizovane vode u kojoj je rastvorena određena odvaga NaNO₃ (tako da se dobije vodeni matriks jonske jačine 0,01 M) i u koju je sledstveno spajkovana određena zapremina radnih rastvora As(III) odnosno As(V) (kako bi se dobile željene početne koncentracije arsena). Korišćeni radni rastvori As(III) odnosno As(V) su dobijeni razblaživanjem osnovnog rastvora As(III) i As(V) od 1 g/l.

4.3.2. Sorpcione izoterme As(III) i As(V) na sintetisanim sorbentima

Nakon utvrđivanja vremenskog perioda neophodnog za uspostavljanje sorpcione ravnoteže, sorpcione izoterme su određene promenom početne koncentracije As(III) odnosno As(V) pri konstantnom odnosu masa sorbenta/zapremina rastvora. U vijale od 40 ml, odmereno je po $10,0 \pm 0,2$ mg sintetisanog sorbenta i u svaki je dodato po 20 ml prethodno pripremljenog sintetičkog matriksa tako da je koncentracija arsena u vodi bila u opsegu od 0,2-50 mg/l. Vijali sa suspenzijama su zatim podvrgnuti kontinualnom mešanju (180 obr/min; $22 \pm 1^\circ\text{C}$) tokom 1200 min (20h) (odabranih na osnovu rezultata kinetičkih eksperimenata). Nakon završenog uravnotežavanja supernatanti su odvojeni od sorbenata na napred opisan način i dalje analizirani na sadržaj arsena. Sorpcione izoterme As(III) i As(V) na Chitosanu-FeMn i GAC-FeMn ispitivane su prema napred opisanoj proceduri s tim što su se početne koncentracije As(III)/As(V) kretale u opsegu od 0,1-1,0 mg/l a nakon uspostavljanja ravnoteže, supernatanti su odvojeni od sorbenata dekantovanjem, konzervisani sa HNO_3 i dalje analizirani.

4.3.3. Uticaj pH vrednosti na sorpciju As(III) i As(V) na sintetisanim sorbentima

Uticaj pH vrednosti na sorpciju arsena na sintetisanim sorbentima ispitan je pri različitim pH vrednostima vodenog matriksa (pH=3-11). Eksperimenti su izvedeni pri konstantnim početnim koncentracijama As(III) odnosno As(V) od 0,2 mg/l, a odgovarajuće pH vrednosti vodenog matriksa su podešene doziranjem 1 M HNO_3 odnosno NaOH. Nakon odmeravanja sorbenata ($10,0 \pm 0,2$ mg) i sintetičkog matriksa (20 ml), vijali sa suspenzijama su postavljeni na mešanje (180 obr/min) tokom 20 sati. Početna koncentracija arsena od 0,2 mg/l, odabrana je kako bi se pokrio širok opseg koncentracija arsena koje se mogu naći u podzemnim vodama, koje se koriste za vodosnabdevanje stanovništva u Republici Srbiji.

4.3.4. Uticaj anjona na sorpciju As(III) i As(V) na sintetisanim sorbentima

Uticaj odabranih anjona (fosfata, silikata, sulfata, karbonata, nitrata i hlorida) i huminske kiseline (HK), na sorpciju As(III) i As(V) na sintetisanim

sorbentima, ispitivan je u jednokomponentnom sistemu kako bi se pratio pojedinačni uticaj određenog anjona. Eksperimenti su izvedeni pri konstantnim početnim koncentracijama As(III) odnosno As(V) od 0,2 mg/l, pH vrednosti od $7,0 \pm 0,2$ i različitim početnim koncentracijama anjona (0,01 M, 0,05 M i 1 M) (tabela 5).

Tabela 5. Koncentracije ispitivanih anjona u sintetičkom vodenom matriksu

Ispitivani anjoni (mg/l)	Koncentracije ispitivanih anjona (mg/l)		
	0,1 M	0,5 M	1 M
PO ₄ ³⁻	9,5	48	95
SiO ₃ ³⁻	7,6	38	76
CO ₃ ²⁻	6,0	30	60
SO ₄ ²⁻	9,6	48	96
NO ₃ ⁻	6,2	31	62
Cl ⁻	3,5	18	35
HK	4,0	8,0	12

4.3.5. Uticaj prirodnog matriksa na sorpciju As(III) i As(V) na sintetisanim sorbentima

U cilju ispitivanja uticaja prirodnog matriksa i procene potencijala odabranih sorbenata (Fe-Mn binarnog oksida sa Fe:Mn molaskim odnosom 3:1, Mag-FeMn, Chit-FeMn i GAC-FeMn) za uklanjanje arsena iz realnog sistema, istraživanja su sprovedena na podzemnoj vodi, koja se koristi za vodosnabdevanje grada Kikinde, a koju karakteriše visok sadržaj As (35 µg/l). U erlanmajere od 300 ml, odmerena je određena masa odabranih sorbenata (0,01 - 0,09 g) nakon čega je u iste dodato 100 ml uzorka podzemne vode. Suspenzije su kontinualno mešane tokom 20 h, a nakon toga su sorbenti odvojeni od supernatanta filtracijom (Fe-Mn binarni sorbent), dekantovanjem (Chit-FeMn i GAC-FeMn) odnosno primenom magneta (Mag-FeMn), konzervisani sa HNO₃ i analizirani na sadržaj arsena.

4.3.6. Regeneracija i ponovna upotreba sorbenata

Regeneracija sorbenata i mogućnost njihove ponovne upotrebe je ispitana kroz pet uzastopnih ciklusa sorpcije-desorpcije. Sorpcioni eksperimenti su izvedeni na sledeći način: u erlenmajere od 300 ml, odmereno je po $10,0 \pm 0,2$ mg sintetisanog sorbenta i u svaki je dodato po 100 ml pripremljenog sintetičkog vodenog matriksa, koji je sadržao $0,2$ mg As/l. Suspenzije su podvrgnute mešanju (180 obr/min; $22 \pm 1^\circ\text{C}$) tokom 20 h, nakon čega su supernatanti odvojeni od sorbenata i dalje analizirani na sadržaj arsena. Regeneracija sorbenata je izvedena sa 100 ml regeneracionog sredstva, pri istim uslovima kao i sorpcioni eksperiment. Fe-Mn binarni oksidi, Mag-Mn, Mag-FeMn su regenerisani smešom koja se sastojala od $0,5$ M rastvora NaOH, $0,1$ M rastvora NaCl i $0,01$ M rastvora NaClO. Uloga NaOH i NaCl u pomenutoj smeši je da desorbuju vezani As, dok se primenom NaClO, Mn(II) oksiduje u Mn(IV) (*Li i sar., 2012*). Regeneracija Mag, Mag-Fe i GAC-FeMn izvedena je primenom $0,1$ M rastvora NaOH, dok je Chit-FeMn regenerisan primenom $0,5$ M rastvora NaOH. Pre svakog narednog ciklusa sorpcije-desorpcije, sorbenti su ispirani dejonizovanom vodom do neutralne pH vrednosti i postupak je ponovljen sa novom količinom sveže pripremljenog matriksa.

4.4. Metode karakterizacije sintetisanih sorbenata

Fizičko-hemijska karakterizacija sintetisanih sorbenata, uključujući i nemodifikovane materijale, GAC i Chit, obihvatila je:

- Određivanje teksturalnih karakteristika (specifične površine, zapremine i veličine pora)
- Određivanje morfologije i hemije površine (SEM/EDS, FTIR, XRD)
- Određivanje tačke nultog naelektrisanja (pH_{pzc})

4.4.1. Određivanje specifične površine i strukturna analiza pora

Specifične površine, zapremine pora i srednja veličina pora sintetisanih sorbenata određene su primenom adsorpcije azota na 77K pomoću analizatora za određivanje specifične površine i veličine pora

(AutosorbTM iQ, Quantochrome Instruments, USA). Uzorci ispitivanih sorbenata su pre sorpcije degazirani u vakuumu, na temperaturi od 110°C tokom 2 h. Specifične površine sintetisanih sorbenata određene su pri $p/p_0 = 0,998$ (gde je p/p_0 odnos ravnotežnog pritiska i pritiska zasićenja azota na temperaturi sorpcije) iz linearnog dela adsorpcione izoterme azota primenom multi-point BET (Brunauer-Emmett-Teller) modela (*Gregg i Sing, 1982*). Zapremina mikropora izračunata je primenom modela t -testa, dok je zapremina mezopora određena modelom BJH (Barrett-Joyner-Halenda) iz desorpcionog dela izoterme (*Barrett i sar., 1951*).

4.4.2. Skenirajuća elektronska mikroskopija (SEM) sa energetskom disperzionom spektroskopijom X-zraka (EDS)

Skenirajuća elektronska mikroskopija (SEM) je jedna od najčešće korišćenih tehnika za karakterizaciju površine materijala. SEM uređaji vrše uvećanja od 10 do preko 500.000 puta, a osim morfologije ispitivanog materijala (topografija) u mogućnosti su da pruže preciznu informaciju o hemijskom sastavu materijala na njegovoj površini (*Radović, 2017*).

Kod skenirajuće elektronske mikroskopije fokusirani elektronski snop elektrona visoke energije (obično od 0,5 do 40 keV) interaguje sa površinom uzorka proizvodeći različite signale na osnovu kojih se stiču informacije o morfologiji čestica i teksturi uzorka. Kombinacija SEM uređaja sa energetsko-disperzionim spektrometrom, koji meri broj i energiju X-zraka koji su emitovani iz uzorka, predstavlja osnov za metodu energetske disperzije X-zraka (EDX ili EDS). Primenom EDS, koja je u većini slučajeva sastavni deo elektronskog mikroskopa, mogu se dobiti informacije o kvalitativnom ili semikvantitativnom sastavu površine uzorka. Osnovni uslovi koji moraju biti ispunjeni da bi se dati uzorak mogao snimati skenirajućom elektronskom mikroskopijom su da je uzorak neisparljiv kako bi bilo moguće postići i održati visoki vakuum unutar mikroskopa i da je uzorak elektroprovodljiv. Uzorke koji imaju malu elektroprovodljivost neophodno je pre snimanja naporiti nekim od provodnih materijala kao što su zlato, ugljenik ili neki drugi provodni metal ili legura (*Radović, 2017*).

Morfološke karakteristike sintetisanih sorbenata analizirane su pomoću skenirajućeg elektronskog mikroskopa (SEM), dok je energetsko disperzionom spektrometrijom (EDS) ispitan kvalitativni i semikvantitativni

elementarni sastav površine sintetisanih sorbenata. SEM/EDS ispitivanja su vršena na aparatu Hitachi TM3030, Japan.

4.4.3. Rendgenska difrakciona analiza (XRD)

Rendgenska difrakciona analiza je nedestruktivna metoda koja se koristi za identifikaciju kristalnih faza prisutnih u materijalu i za određivanje strukturnih svojstava (stanje naprezanja, veličine kristalita, oblika kristalita, fazni sastav, prioritete orijentacije i defektne strukture) ovih faza. Analiza pomoću rendgenskih X-zraka se zasniva na prodiranju X zraka kroz kristalnu rešetku i difrakciji od strukturnih jedinica kristala (atoma, jona, molekula).

Merenjem intenziteta difraktovanog zračenja, određenim korakom i ekspozicijom u različitom opsegu ugla 2θ , dobijaju se različite vrednosti refleksije zračenja sa kristalne rešetke. Svako kristalno jedinjenje ima karakteristične položaje refleksija, na osnovu kojih može da se identifikuje, iz podataka dobijenih merenjem i upoređivanjem sa bazom podataka (*Veličković, 2013*).

Stepen kristaliniteta, tj. veličina kristalita može se odrediti iz širine difrakcionih maksimuma na difraktogramu primenom Scherrer-ove jednačine (*Scherrer, 1918*):

$$\tau = \frac{K\lambda}{\lambda \cos\theta} \quad (3)$$

gde su τ prosečna dimenzija kristalita u pravcu normalnom na niz ravni sa kojih difraktuju rendgenski zraci (nm); K je konstanta kubne strukture (0,9); λ je talasna dužina upotrebljenog rendgenskog zračenja (1,4506 nm); β je širina difrakcione linije na poluvisini najintezivnijeg pika nastala samo usled strukturnih faktora (veličine kristalita i mikronaprezanja); θ je Bragov ugao refleksije (ugao najintezivnijeg pika iz difraktograma).

Rendgenska difrakciona analiza sintetisanih sorbenata je vršena na Philips PW difraktometru sa fokusirajućim primarnim monohromatorom ($\text{CuK}\alpha$ zračenja, $\lambda = 1,5406 \text{ \AA}$). Merenja su rađena u opsegu 2θ od $10-90^\circ$, sa korakom od $0,02^\circ$ i ekspozicijom 10 s po koraku. Identifikacija jedinjenja na dobijenim difraktogramima izvršena je primenom biblioteke Pcpdwin. Version 2.4 JCPDS-ICDD.

4.4.4. Infracrvena spektroskopija sa Furijeovom transformacijom (FTIR)

Infracrvena spektroskopija sa Furijeovom transformacijom (FTIR) je instrumentalna metoda koja se primenjuje za detekciju, odnosno identifikaciju funkcionalnih grupa prisutnih u molekulu. Zasniva se na činjenici da molekuli apsorbuju Infracrveno zračenje određene frekvence pretvarajući ga u vibracionu energiju. U opštem slučaju, ako je frekvencija IR zračenja različita od frekvencije kojom molekul osciluje, IR zračenje se neće apsorbovati. Međutim, ako je frekvencija IR zračenja jednaka frekvenciji kojom osciluje molekul duž svoje veze, doći će do rezonancije i molekul će apsorbovati IR zračenje. Na taj način, na frekvencijama koje odgovaraju pojedinim energijama veze u molekulu, očekuje se pojava pika, karakterističnog za datu funkcionalnu grupu. Različiti pikovi u spektru odgovaraju različitim fenomenima hemijske veze u molekulu. Tako valencione vibracije (γ) (simetrične i asimetrične), potiču od promene dužine, dok deformacione vibracije (δ) potiču od promena uglova hemijske veze (Griffith i De Haseth, 2007).

FTIR spektri sintetisanih sorbenata (pre i nakon sorpcije As(III) i As(V)) su snimljeni u transmisionom modu, između 400-4000 cm^{-1} , korišćenjem infracrvenog spektrofotometra sa Furijeovom transformacijom (FTIR Nexus 670, Thermo Nicolet, USA). Uzorci za FTIR spektroskopiju su pripremljeni mešanjem određene mase uzorka i KBr (spektroskopske čistoće). Dobijena smeša je homogenizovana i pripremljene su tablete. Slepa proba se sastojala od KBr čuvanog pod istim uslovima kao i smeše uzoraka i KBr. Sva FTIR snimanja vršena su na sobnoj temperaturi.

4.4.5. Određivanje tačke nultog naelektrisanja (pH_{pzc})

Tačka nultog naelektrisanja Fe-Mn binarnih oksida (Fe-Mn 1:1, Fe-Mn 3:1, Fe-Mn 6:1, Fe-Mn 9:1) i magnetnih sorbenata (Mag, Mag-Fe, Mag-Mn i Mag-FeMn) određena je prema metodi Zhang i sar. (2012). U vijale od 40 ml odmereno je po 10 mg sorbenta, u svaki je dodato po 20 ml 0,01 M rastvora NaNO_3 . Primenom 0,1 M rastvora NaOH odnosno 0,1 M rastvora HNO_3 , pH vrednost elektrolita je podešena u opsegu od pH 2,0 do 11,0 za svaki sorbent. Vijali sa suspenzijama su potom postavljeni na mešanje (22 ± 1 °C, 180 obr/min) tokom 60 minuta nakon čega su rastvori filtrirani

kroz membranski filter (0,45 μm) i u njima je izmerena početna pH vrednost ($\text{pH}_{\text{početna}}$). Sledstveno, u suspenzije je dodato po 0,6 g NaNO_3 , i vijali su ponovo postavljeni na mešanje tokom 3h ($22\pm 1^\circ\text{C}$, 180 obr/min). Po isteku vremena u rastvorima je izmerena finalna pH vrednost ($\text{pH}_{\text{finalna}}$). Kada se rezultati prikažu grafički kao funkcija ΔpH ($\Delta\text{pH} = \text{pH}_{\text{finalna}} - \text{pH}_{\text{početna}}$) u zavisnosti od $\text{pH}_{\text{finalna}}$, tačka nultog naelektrisanja, pH_{pzc} , dobija se iz preseka sa X osom, kada je $\Delta\text{pH}=0$.

4.5. Ostale analitičke metode

Sadržaj arsena u ispitivanim uzorcima određen je na atomskom apsorpcionom spektrofotometru (*Perkin Elmer AAnalyst 700*), tehnikom grafitne peći, prema metodi EPA 7010 (2007). Detekcioni limit metode (MDL) i praktična granica kvantitacije (PQL) iznosili su 1,28 i 2,6 $\mu\text{g/l}$, respektivno.

Koncentracija gvožđa i mangana u vodi određena je na atomskom apsorpcionom spektrofotometru (*Perkin Elmer AAnalyst 700*), plamenom tehnikom, prema metodi EPA 7000b (2007). MDL za Fe i Mn iznosili su 0,068 i 0,034 mg/l, dok su PQL iznosile 0,14 i 0,069 mg/l.

pH vrednost uzoraka merena je na pH-metru 340i, WTW, SenTix^{®21} elektroda, prema metodi SRPS H.Zi.111:1987.

Elektroprovodljivost uzorka podzemne vode određena je pomoću konduktometra Hanna model HI 933000.

Alkalitet vode (p- i m- alkalitet) je određen volumetrijski prema standardnoj metodi (*APHA, 2012*).

Sadržaj ukupnog (TOC) i rastvorenog organskog ugljenika (DOC) u vodi je određen na aparatu Elementar LiquiTOCII nakon filtracije uzorka vode kroz 0,45 μm membranski filter, prema metodi SRPS ISO 8245:2007.

Određivanje tvrdoće vode je vršeno titrimetrijski sa EDTA, prema Standardnoj Metodi za vode i otpadne vode 2340 (*APHA, 2012*).

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 jodometrijskom metodom koja se zasniva na taloženju sulfatnog jona viškom barijum-hromata i određivanju viška hromatnog jona u rastvoru jodometrijskom titracijom sa rastvorom natrijum-tiosulfata.

Sadržaja nitrata u vodi određen je spektrofotometrijski 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.

4.6. Analiza podataka

Podaci dobijeni u kinetičkim eksperimentima modelovani su primenom modela pseudo-prvog reda, pseudo-drugog reda, Elovich-evog i Weber-Morris-ovog modela unutarčestične difuzije (tabela 2). U svrhu modelovanja korišćen je kompjuterski program OriginPro 8.0. Sve tačke na konstruisanim graficima su linearno „fitovane“, a parametri primenjenih kinetičkih modela dobijeni su iz nagiba i odsečaka jednačina prave. Podaci dobijeni prilikom konstruisanja izoterma, modelovani su primenom Freundlich-ovog i Langmuirov-og modela pri čemu su parametri modela (K_F , $1/n$, q_{max} , K_L) dobijeni direktnim nelinearnim fitovanjem sorpcionih podataka. Vrednosti koeficijenta raspodele, K_d , za odabrane ravnotežne koncentracije arsena ($C_e=5 \mu\text{g/l}$, $100 \mu\text{g/l}$ i $200 \mu\text{g/l}$) izračunate su korišćenjem parametara Freundlich-ovog modela (tabela 3) i jednačine 1 (poglavlje 3.2.2).

5. REZULTATI I DISKUSIJA

5.1. Karakterizacija sintetisanih sorbenata

Karakterizacija sintetisanih sorbenata na bazi gvožđa i mangana obuhvatila je određivanje teksturalnih karakteristika (specifične površine sorbenata, zapremine i veličine pora), morfologije i hemije površine (SEM/EDS, XRD i FTIR analizu) i određivanje tačke nultog naelektrisanja (pH_{pzc}).

5.1.1. Specifična površina i zapremina pora

Vrednosti specifične površine, zapremine mezopora i mikropora, srednji prečnici pora sintetisanih sorbenata, koje su dobijene primenom odgovarajućih modela na eksperimentalno dobijene rezultate (BET, BJH i modela-testa), prikazane su u tabeli 6.

Tabela 6. Fizičke karakteristike sintetisanih sorbenata

Sorbent	Specifična površina (m^2/g)	Mikropore t-test (cm^3/g)	Mezopore BJH metod (cm^3/g)	Srednji prečnik pora (nm)	Tačka nultog naelektrisanja (pH_{pzc})
Fe-Mn 1:1	300	0,021	0,403	2,32	6,16
Fe-Mn 3:1	250	0,040	0,338	3,30	6,54
Fe-Mn 6:1	203	0,034	0,232	3,29	6,74
Fe-Mn 9:1	109	0,009	0,144	3,31	6,82
Mag	72,1	0	0,301	8,19	6,11
Mag-Fe	58,0	0	0,284	9,72	5,60
Mag-Mn	82,8	0	0,432	10,4	5,14
Mag-FeMn	109	0	0,478	8,72	6,50
Chitosan	0,577	0	0,005	15,5	7,34
Chit-FeMn	1,99	0	0,014	14,2	5,81
GAC	1073	0,425	0,070	0,88	7,44
GAC-FeMn	996	0,374	0,062	0,92	6,71

Specifične površine sintetisanih sorbenata bile su u opsegu od 1,99 do 300 m^2/g , pri čemu su najveće vrednosti specifičnih površina

zabeležene kod Fe-Mn binarnih oksida ($109\text{-}300\text{ m}^2/\text{g}$), odnosno najmanje kod Chit i Chit-FeMn ($0,577$ i $1,99\text{ m}^2/\text{g}$). Pored specifične površine Fe-Mn binarni oksid sa Fe:Mn molaskim odnosom 1:1 karakterisao se i najvećom zapreminom mezopora, dok je najmanja zapremina mezopora, kao i u slučaju specifične površine uočena kod Chit-FeMn. Najveće zapremine mikropora uočene su kod GAC i GAC-FeMn, dok prisustvo ovih pora nije uočeno u strukturi magnetnih materijala, Chit i Chit-FeMn. Razlike između sintetisanih sorbenata, u pogledu specifične površine i udela pora, se u prvom redu mogu pripisati različitim načinima sinteze ovih materijala.

Specifične površine Fe-Mn binarnih oksida bile su u opsegu od $109\text{-}300\text{ m}^2/\text{g}$, dok su zapremine mezopora ovih sorbenata bile u opsegu od $0,144$ do $0,403\text{ cm}^3/\text{g}$. Najveća specifična površina i zapremina mezopora zabeležena je kod binarnog oksida sa Fe:Mn odnosom 1:1, dok je najmanja zapremina mezopora zabeležena kod sorbenta sa Fe:Mn odnosom 9:1. Primenom modela t-testa ustanovljeno je da sva četiri Fe-Mn binarna oksida poseduju i mikropore ($0,009\text{-}0,040\text{ cm}^3/\text{g}$), pri čemu su zapremine mikropora Fe-Mn binarnih oksida sa Fe:Mn molaskim odnosom 3:1 odnosno 6:1, bile približno 2 do 4 puta veće od zapremine mikropora binarnih oksida sa Fe:Mn molaskim odnosom 1:1 i 9:1. Srednji prečnici pora sva četiri Fe-Mn binarna oksida bili su u opsegu $2,30\text{-}3,31\text{ nm}$, što je date materijale, u skladu sa IUPAC-ovom klasifikacijom, svrstalo u mezoporozne sorbente (IUPAC, 1997). Naime, prema IUPAC-ovoj klasifikaciji, materijali čiji se prečnik pora nalazi u opsegu od 2 do 50 nm, mogu se smatrati mezoporoznim sorbentima.

U istraživanjima, koja su sprovedi Zhang i sar. (2012), specifične površine sintetisanih Fe-Mn binarnih oksida sa Fe:Mn odnosom 3:1 i 6:1 iznosile su $265\text{ m}^2/\text{g}$ i $224\text{ m}^2/\text{g}$ i slične su sa vrednostima dobijenim u ovom radu, dok se vrednosti specifičnih površina kod binarnih oksida sa Fe:Mn odnosom 1:1 i 9:1 ($192\text{ m}^2/\text{g}$ odnosno $208\text{ m}^2/\text{g}$) znatno razlikuju. Pored toga, u datim istraživanjima, najveća zapremina mezopora zabeležena je kod sorbenta sa Fe:Mn odnosom 6:1 ($0,62\text{ cm}^3/\text{g}$) dok je suprotno ovom radu, najmanja zapremina pora zapažena kod sorbenta sa Fe:Mn 1:1 ($0,31\text{ cm}^3/\text{g}$). Pomenute razlike u specifičnim površinama i zapreminama pora verovatno su posledica modifikacije u postupku sinteze sorbenata. Naime, priprema Fe-Mn binarnih oksida u istraživanjima Zhang i sar. (2012) obuhvatala je sušenje na

60°C, dok je u ovom radu postupak sinteze obuhvatio sušenje sorbenta na temperaturi od 110°C.

Specifične površine Fe-Mn binarnih sorbenata sintetisanih u ovom radu ne razlikuju se značajnije od vrednosti koje su dobijene za druge strukturno slične materijale, poput Fe-Cu binarnog oksida (282 m²/g) (*Zhang i sar., 2013a*) i amornog Zr-Mn binarnog oksida (213 m²/g) (*Zhang i sar., 2013b*). Međutim, u poređenju sa zeolitom koji je obložen nano Fe-Mn binarnim oksidom (126 m²/g) (*Kong i sar., 2014a*) kao i Fe-Ce binarnim oksidom (104 m²/g) (*Basu i sar., 2013*), Fe-Mn binarni oksidi poseduju veće specifične površine (tabela 6). Slično, sintetisani Fe-Mn oksidi, poseduju znatno veće specifične površine i od prirodnih Fe-Mn minerala (17 m²/g do 40 m²/g) (*Deschamps i sar., 2005*).

Specifične površine magnetnih sorbenata kretale su se u opsegu od 72,1-109 m²/g. Najveća specifična površina zabeležena je kod Mag-FeMn, dok je najmanja specifična površina zabeležena kod Mag-Fe. U poređenju sa specifičnom površinom mezoporoznog magementa (35,7 m²/g) (*Lin i sar., 2012*), svi sintetisani magnetni kompoziti poseduju 2-3 puta veću specifičnu površinu. Specifične površine magnetnih nanocevi obloženih sa Fe-Mn binarnim oksidom sa Fe/Mn odnosom 1:1, 1:2 odnosno 1:3, koje su sintetisali Cui i sar. (2014) iznosile su 79,2, 60,9 i 57,6 m²/g, redom. Date vrednosti specifičnih površina ne razlikuju se značajnije od specifičnih površina sintetisanih Mag, Mag-Fe i Mag-Mn. Međutim, dobijene vrednosti specifičnih površina manje su od specifične površine Mag-FeMn.

Zapremine mezopora magnetnih sorbenata bile su u opsegu od 0,284-0,478 cm³/g. Slično sa specifičnom površinom, utvrđeno je da se u odnosu na preostale sintetisane magnetne materijale, Mag-FeMn karakteriše i najvećom zapreminom mezopora. Zapremina mezopora ovog sorbenta slična je sa zapreminom mezopora Mag-Mn odnosno 1,5-1,7 puta je veća od mezoporozne zapremine Mag i Mag-Fe. Ako se u obzir uzmu rezultati t-testa, koji ukazuju da svi magnetni sorbenti (Mag, Mag-Fe, Mag-Mn i Mag-FeMn) ne sadrže mikropore i imajući u vidu da srednji prečnici pora iznose 8,19, 9,72, 10,4 i 8,72 nm, redom, ove materijale, kao i Fe-Mn binarne okside možemo klasifikovati u mezoporozne sorbente (tabela 6).

Specifična površina Chit-FeMn iznosi 1,99 cm³/g i približno je ~ 4 puta veća od površine nemodifikovanog Chit (0,577 cm³/g). U istraživanjima

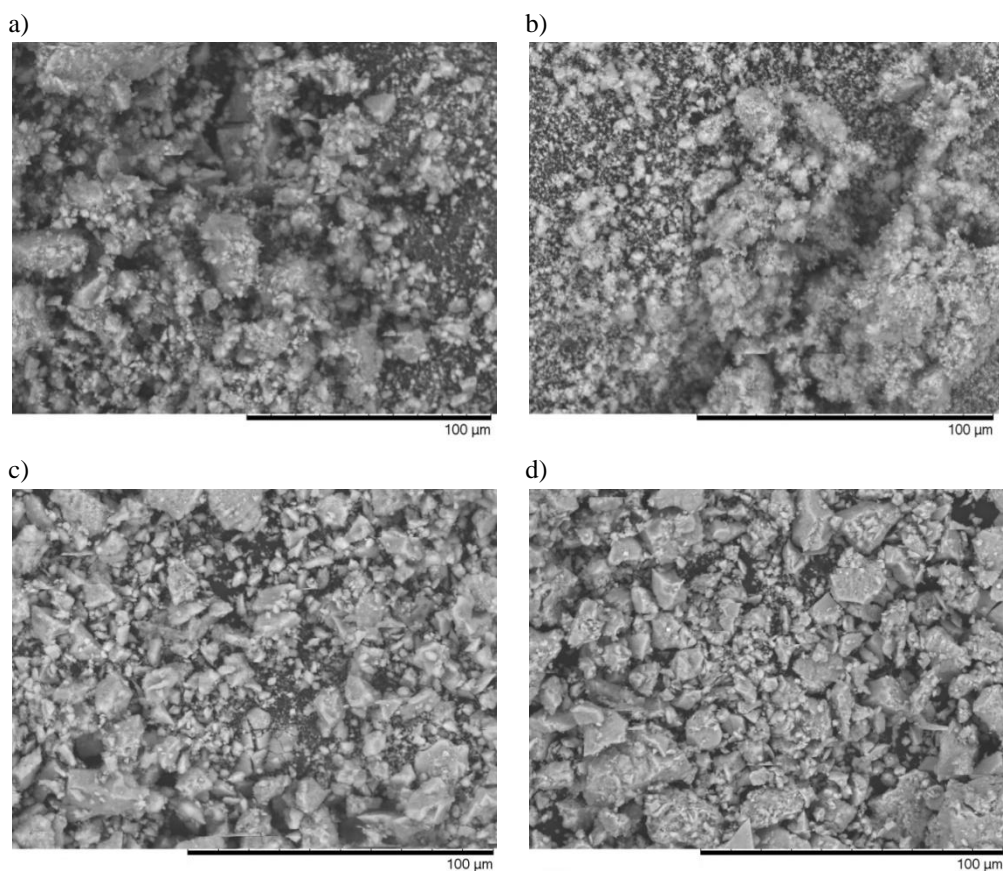
Gupta i sar. (2009a) specifična površina Chitosana koji je obložen oksidom gvožđa (ICF) iznosila je 1,44 m²/g odnosno 1,48 m²/g (Gupta i Sankararamakrishnan, 2010), što je uporedivo sa vrednostima dobijenim u ovom radu za Chit-FeMn. Slično sa specifičnom površinom, zapremina mezopora obloženog Chitosana (0,014 cm³/g) bila je ~3 puta veća od zapremine mezopora neimpregniranog sorbenta (0,58 m/g), dok mikropore nisu identifikovane na površini ovih materijala. Srednji prečnici Chit i Chit-FeMn iznosili su 15,5 i 14,2 nm, redom, što ih je kao i Fe-Mn binarne okside i magnetne sorbente, klasifikovalo u mezoporozne sorbente (Nikić i sar., 2018a).

Specifične površine GAC i GAC-FeMn iznosile su 1073 i 996 m²/g, redom i prema očekivanjima bile su daleko veće od specifičnih površina ostalih sintetisanih sorbenata. Međutim, u odnosu na ostale materijale, GAC i GAC-FeMn su se karakterisali najmanjom zapreminom mezopora (0,070 i 0,062 cm³/g). Pored toga, ustanovljeno je da impregnacija GAC sa Fe-Mn binarnim oksidom, za razliku od Chitosana, nije doprinela povećanju specifične površine. Štaviše, ustanovljeno je da je precipitacija čestica Fe-Mn binarnog oksida na GAC odgovorna za smanjenje specifične površine i zapremine pora modifikovanog uglja (tabela 6). Drugi autori su takođe ukazali da se specifične površine i zapremine pora GAC smanjuju nakon modifikacije sa oksidima gvožđa (Tuna i sar., 2013; Mondal i sar., 2013b). U odnosu na ostale sintetisane sorbente (pre svega magnetne materijale, Chit i Chit-FeMn, koji ne sadrže mikropore), rezultati t-testa su ukazali da GAC i GAC-FeMn poseduju mikropore, a kako su srednji prečnici pora ovih materijala < 2,0 nm, ovi materijali se u skladu sa IUPAC-ovom klasifikacijom mogu uvrstiti u mikroporozne sorbente (IUPAC, 1997).

5.1.2. SEM i EDS analiza

U cilju ispitivanja morfoloških karakteristika sintetisanih sorbenata, uključujući i kvantitativnu i semikvalitativnu analizu površine, primenjena je skenirajuća elektronska mikroskopija sa energetski disperzionom spektroskopijom X-zraka (SEM/EDS). Mikrografski snimci Fe-Mn binarnih oksida različitih Fe:Mn molskih odnosa, magnetnih kompozita odnosno, Chit, Chit-FeMn, GAC i GAC-FeMn, prikazani su na slikama 10, 11 i 12, redom. U tabeli 7 prikazani su rezultati EDS analize sintetisanih sorbenata.

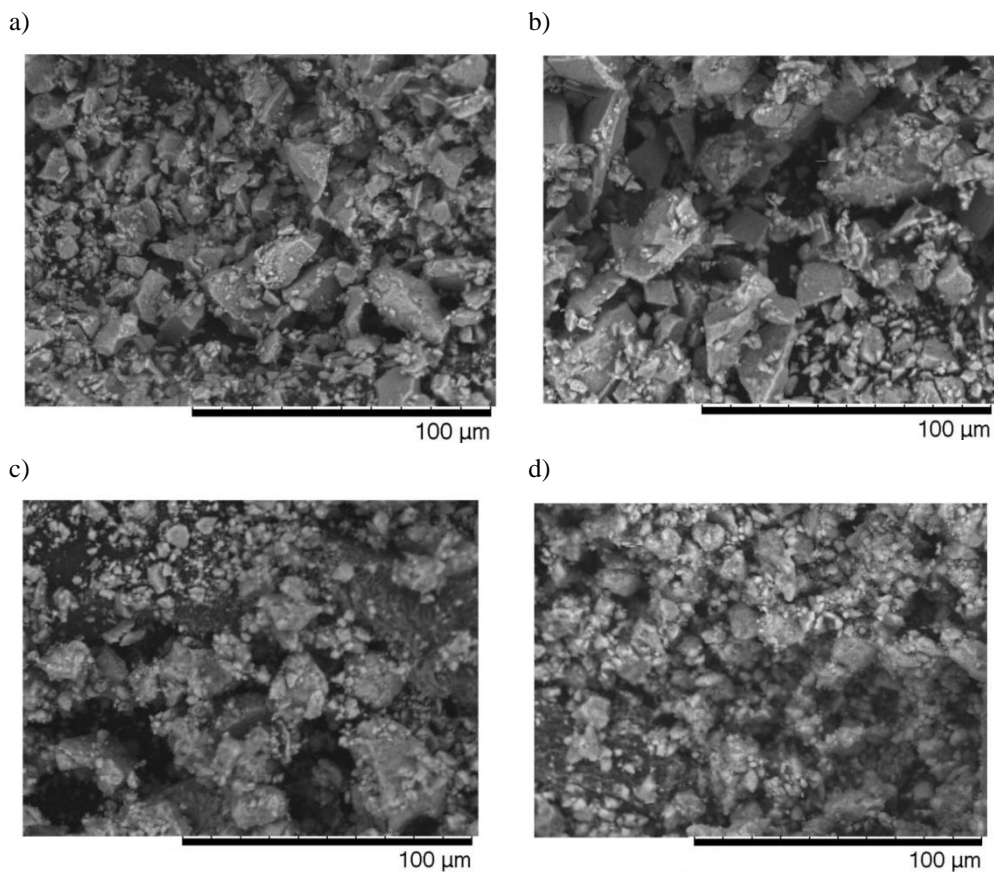
SEM mikrografije Fe-Mn binarnih oksida, ukazuju da su površine ovih sorbenata, neuređene, sačinjene od velikog broja aglomerisanih čestica, nepravilnog oblika. Ako se uporede SEM mikrografije ovih oksida, može se uočiti da Fe-Mn binarni oksidi sa Fe:Mn moljskim odnosom 1:1 i 3:1 (slike 10a i b) imaju sličnu morfologiju, koja se u poređenju sa preostala dva binarna oksida (slika 10c i d) karakteriše daleko većom poroznošću. Navedena zapažanja su u dobroj korelaciji sa rezultatima koji su dobijeni BET modelom i strukturnom analizom pora. Naime, manja poroznost Fe-Mn binarnih oksida sa Fe:Mn moljskim odnosom 6:1 i 9:1 odgovorna je i za manju specifičnu površinu i zapreminu pora ovih sorbenata (tabela 6).



Slika 10. SEM mikrografije Fe-Mn binarnih oksida sa Fe:Mn moljskim odnosom
a) 1:1 b) 3:1 c) 6:1 d) 9:1

SEM mikrografije magnetnih kompozita ukazuju da su površine ovih materijala grube i prekrivene velikim brojem agregata sitnih čestica. U

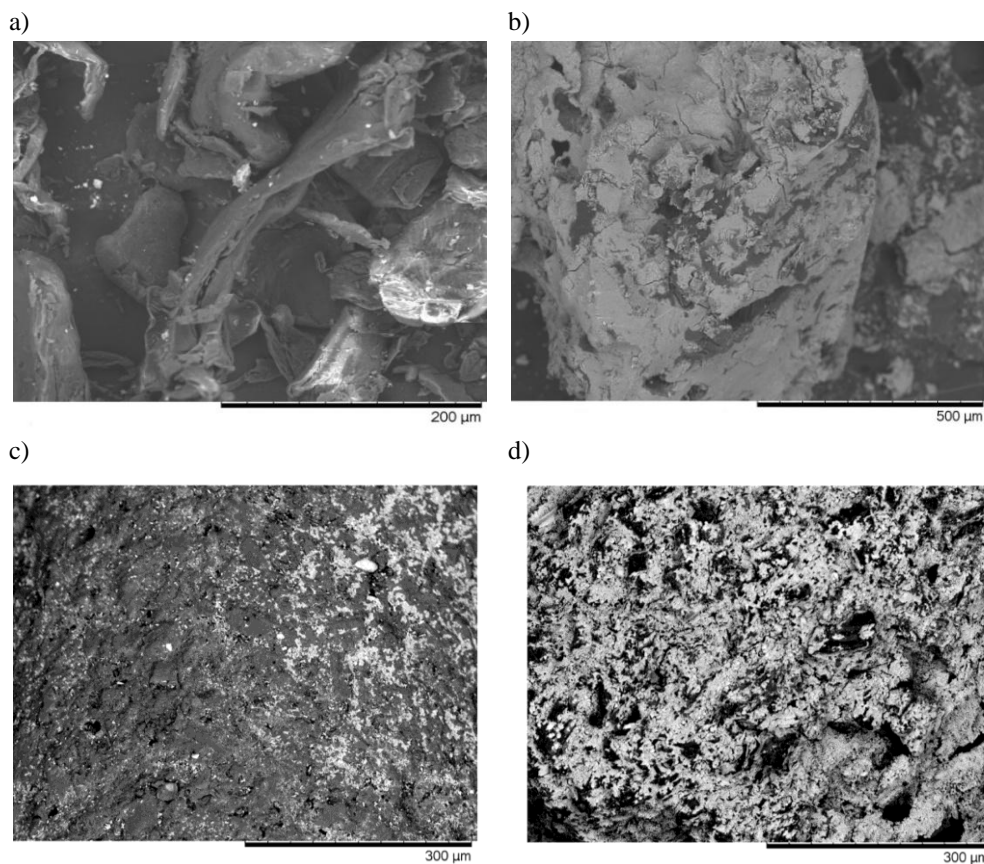
odnosu na Mag i Mag-Fe (slika 11a i b), poroznija struktura uočena je kod Mag-Mn i Mag-FeMn (slika 11c i d). Veća poroznost ovih sorbenata, kao i u slučaju Fe-Mn binarnih oksida, može biti odgovorna za njihove veće specifične površine (tabela 6) i može doprineti povećanju sorpcionog kapaciteta ovih sorbenata za arsenom.



Slika 11. SEM mikrografije magnetnih sorbenata a) Mag b) Mag-Fe
c) Mag-Mn d) Mag-FeMn

Ukoliko se porede SEM mikrografije Chit i Chit-FeMn (slika 12a i b) može se uočiti da je površina Chit relativno glatka dok je površina Chit-FeMn pokrivena velikim brojem agregata Fe-Mn binarnog oksida. Ova zapažanja navode na pretpostavku da su se tokom sinteze, čestice Fe-Mn binarnog oksida dobro dispergovale na površini Chit, što naposljetku rezultuje materijalu (Chit-FeMn) sa većim brojem aktivnih sorpcionih mesta.

SEM mikrografije GAC potvrdile su razvijenu mikroporoznu strukturu ovog materijala (slika 12c). Slično sa Chit-FeMn, nakon modifikacije GAC uočeno je prisustvo amornog sloja formiranog od velikog broja čestica Fe-Mn binarnog oksida (slika 12d). Može se pretpostaviti da je prisustvo ovog amornog sloja na površini GAC, odgovorno za manju specifičnu površinu GAC-FeMn (tabela 6). Drugi autori takođe sugerišu da je prisustvo amornog sloja, koji se formira nakon modifikacije GAC sa Fe^{3+} odgovorno za smanjenje specifične površine GAC-Fe, u odnosu na nemodifikovani GAC (Mondal i sar., 2008).



Slika 12. SEM mikrografije a) Chit b) Chit-FeMn c) GAC d) GAC-FeMn

EDS analiza Fe-Mn binarnih oksida i magnetnih materijala je prema očekivanjima, pokazala da su gvožđe, kiseonik i mangan glavni elementi u sastavu površine ovih sorbenata, dok je prisustvo ugljenika kod ovih materijala pripisano adsorbovanom CO_2 iz vazduha (tabela 7). Dodatno,

analiza je potvrdila da je Fe:Mn odnos na površini Fe-Mn binarnih oksida iznosio 1,07, 3,14, 6,01 i 9,24, redom, što je vrlo blisko sa željenim stehiometrijskim Fe:Mn odnosima.

Kod magnetnih materijala sadržaj Fe na površini, opadao je u sledećem nizu: Mag-Fe > Mag-FeMn > Mag > Mag-Mn, dok se sadržaj Mn, na površini Mag-Mn i Mag-FeMn nije razlikovao u većoj meri (tabela 7). Veći sadržaja gvožđa u Mag-Fe, u odnosu na ostale sorbente, može ukazati na veći afinitet ovog sorbenta prema As(V). Suprotno tome, nizak sadržaj gvožđa i prisustvo mangana u strukturi Mag-Mn može doprineti manjem afinitetu ovog sorbenta prema As(V). U pogledu uklanjanja As(III), prisustvo mangana u strukturi Mag-Mn odnosno Mag-FeMn može imati pozitivan uticaj, obzirom na visok potencijal ovog oksida za konverziju As(III) u As(V) (*Zhang i sar., 2012*).

Tabela 7. EDS analiza sintetisanih materijala

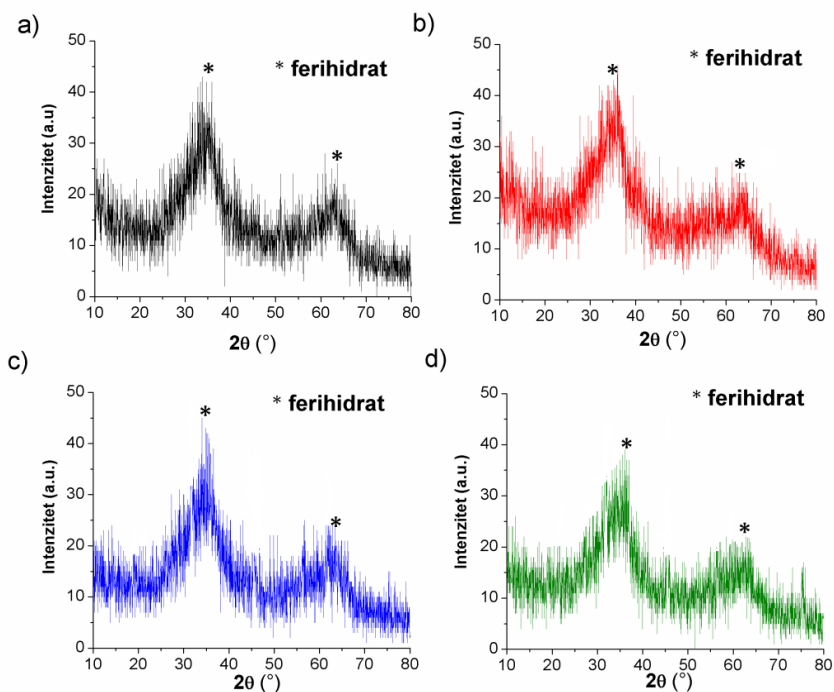
Sorbenti	Elementi Wt (%)					
	Fe	Mn	O	C	N	S
Fe-Mn 1:1	34,76	32,36	23,62	9,268	-	-
Fe-Mn 3:1	50,02	15,93	27,57	6,481	-	-
Fe-Mn 6:1	59,55	9,761	22,93	7,761	-	-
Fe-Mn 9:1	62,78	25,43	6,794	4,994	-	-
Mag	41,65	-	43,15	15,19	-	-
Mag-Fe	60,00	-	34,25	5,750	-	-
Mag-Mn	33,45	18,55	31,51	16,42	-	-
Mag-FeMn	53,15	15,03	28,53	3,290	-	-
Chit	-	-	29,34	48,68	21,98	-
Chit-FeMn	24,00	8,544	41,88	23,24	2,332	-
GAC	-	-	4,727	94,63	-	0,646
GAC-FeMn	11,18	3,820	28,05	55,79	-	1,180

Na površini Chit, ustanovljeno je prisustvo kiseonika, ugljenika i azota (48,68, 29,34 i 21,98 wt%, redom). Nakon modifikacije Chit sa Fe i Mn, sadržaj kiseonika je povećan na 41,88%, što je potvrdilo formiranje čestica Fe-Mn binarnog oksida. Pored toga, analizom površine Chit-FeMn ustanovljeno je da su Fe i Mn prisutni u Fe:Mn molaskom odnosu 2,81:1, što

je u skladu sa očekivanim Fe:Mn molskim odnosom 3:1. Na površini GAC sadržaj kiseonika i ugljenika iznosio je 4,727 i 94,63 wt.%, respektivno, dok je sumpor bio prisutan u tragovima. Kao i kod Chit-FeMn, nakon modifikacije GAC, sa Fe-Mn binarnim oksidom, sadržaj kiseonika se povećao na 28,05% što je ukazalo na formiranje Fe-Mn binarnog oksida na površini GAC (Tabela 7).

5.1.3. XRD analiza

U cilju određivanja faznog sastava sintetisanih sorbenata, primenjena je rendgenska difrakciona analiza (XRD). Difraktogrami Fe-Mn binarnih oksida, magnetnih sorbenata, GAC, GAC-FeMn, Chit i Chit-FeMn, prikazani su na slikama 13, 14 i 15, redom.



Slika 13. XRD difraktogram Fe-Mn binarnih oksida sa različitim Fe:Mn molskim odnosom a) Fe:Mn 1:1 b) 3:1 c) 6:1 i d) 9:1

Na XRD difraktogramima Fe-Mn binarnih oksida uočena su dva široka pika na $2\theta=34,4^\circ$ i $62,8^\circ$ (Fe:Mn 1:1); $2\theta=34,6^\circ$ i $61,2^\circ$ (Fe:Mn 3:1), $2\theta=34,7^\circ$ i $62,1^\circ$ (Fe:Mn 6:1) i $2\theta=34,6^\circ$ i $63,5^\circ$ (Fe:Mn 9:1). Uzimajući u obzir činjenicu da XRD difraktogram ferihidrata poseduje takođe dva široka

pika na $2\theta=34,4^\circ$ i $2\theta=62,1^\circ$ (d-vrednosti = 0,260 i 0,149 nm, respektivno), može se sugerisati da je fazna struktura sintetisanih Fe-Mn binarnih oksida slična ferihidratu (*Zhang i sar., 2012*). Ovim se ujedno mogu objasniti i velike specifične površine Fe-Mn binarnih oksida, obzirom da se specifične površine ferihidrata nalaze u opsegu od 200-300 m²/g (*Schwertmann i Cornell, 2003*).

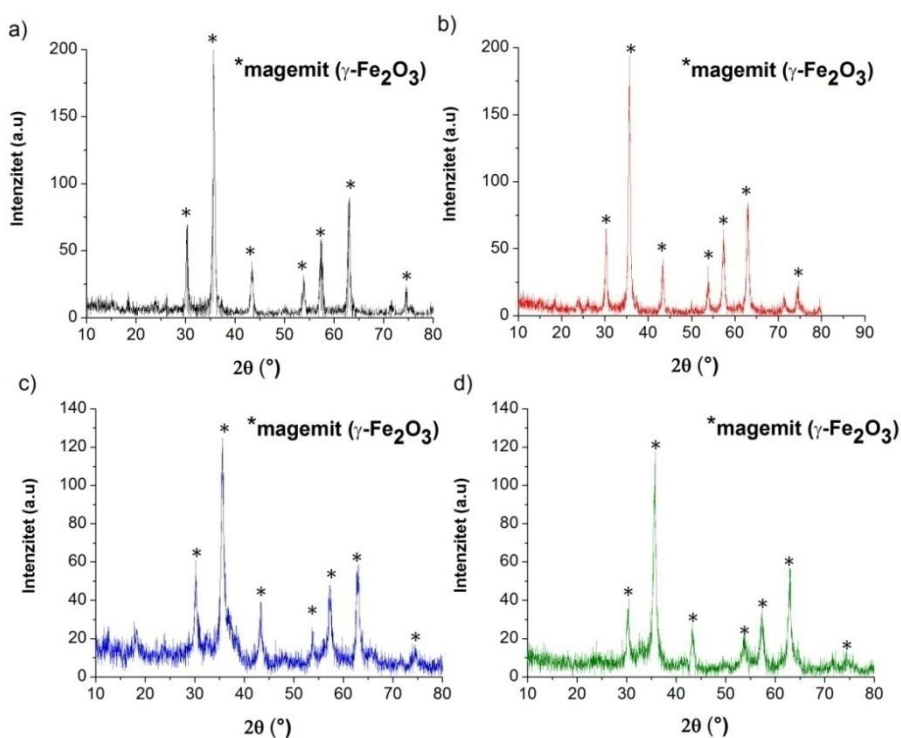
Pored navedenog, rezultati XRD analize ukazali su da su oksid gvožđa i oksid mangana u binarnom oksidu u amorfnom obliku obzirom da kod sintetisanih materijala nisu identifikovani oštri kristalni pikovi, već široki maksimumi, karakteristični za amorfnu fazu (slika 13). Amorfna struktura sintetisanih binarnih oksida može da objasni kako je napred već pomenuto veliku specifičnu površinu ovih sorbenata s obzirom da se amorfni oksidi gvožđa kakav je i ferihidrat karakterišu velikom specifičnom površinom i velikim brojem površinskih aktivnih mesta, a koja se pak značajno smanjuju sa porastom udela kristalnih faza. U većini slučajeva, amorfni gvožđe (hidro) oksidi se transformišu u kristalne gvožđe(III) okside, međutim, čini se da se tokom pripreme Fe-Mn binarnih oksida, ova fazna transformacija nije odigrala, premda je postupak sinteze obuhvatio i sušenje na 110°C tokom 4h. Shodno tome, smatra se da je formiranje kristalnih faza Fe(III) i Mn oksida bilo blokirano najverovatnije usled njihovog istovremenog prisustva u binarnom oksidu (*Zhang i sar., 2007b*).

Veličine kristalita Fe-Mn binarnih oksida koje su određene primenom Scherrer-ove jednačine (jednačina 3) i odgovarajućih difrakcionih maksimuma, bile su u opsegu od 16-36 nm.

Fazna struktura sva četiri magnetna materijala pokazala je dobro slaganje sa faznom strukturom magemita ($\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$), obzirom da je na difraktogramima ovih sorbenata uočeno prisustvo oštarih kristalnih pikova na $2\theta=30,35^\circ$, $35,77^\circ$, $43,37^\circ$, $53,82^\circ$, $57,35^\circ$, $62,93^\circ$, $74,34^\circ$ (slika 14), karakterističnih za magemit (*Cornell i Schertmann, 2003*). Pored toga na difraktogramima Mag-Fe, Mag-Mn odnosno Mag-FeMn, nisu uočeni dodatni oštri Fe-O i/ili Mn-O pikovi, što navodi na zaključak da su oksidi gvožđa i mangana na magnetnoj kori (Mag) u amorfnom obliku (slika 14b-d). Do sličnih zapažanja došli su i Luo i sar. (2012) koji su ispitivali sorpciju arsena na grafenu modifikovanom sa Fe₃O₄ i MnO₂. U njihovom radu, nakon

modifikacije grafena sa MnO_2 na XRD difraktogramu nije uočena pojava karakterističnog oštrog pika Mn-O što ukazuje na amorfnu strukturu MnO_2 .

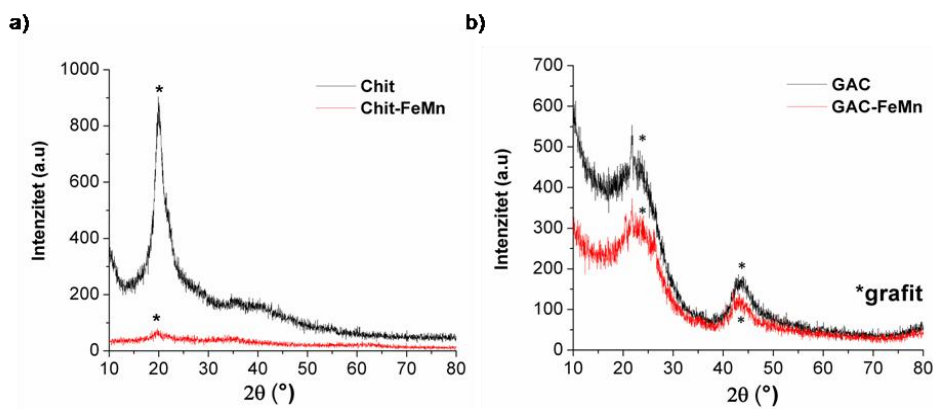
Srednje veličine kristalita ovih sorbenata, koje su određene pomoću Scherrer-ove jednačine (jednačina 3) i iz karakteristika difrakcionog maksimuma na $2\theta \sim 36^\circ$ iznosili su 21-27 nm. U skladu sa time, kao i u slučaju Fe-Mn binarnih oksida može se sugerisati na nanostrukturne kompozite. Međutim, dodatna potvrda (npr. transmisiona elektronska mikroskopija, TEM) je neophodna kako bi se sa sigurnošću moglo reći da se radi o nanomaterijalima.



Slika 14. XRD difraktogram magnetnih sorbenata a) Mag b) Mag-Fe
c) Mag-Mn i d) Mag-FeMn

Najznačajnija razlika koja je uočena na difraktogramima Chit i Chit-FeMn je slabljenje intenziteta kristalnog pika (na $2\theta = 19,9^\circ$) odnosno smanjenje sadržaja kristalne faze, nakon modifikacije Chit sa Fe-Mn binarnim oksidom (slika 15a). Naime, na difraktogramu Chitosana oštar pik na $2\theta = 19,9^\circ$, odgovara kristalnoj fazi biopolimernog lanca nastaloj usled pakovanja polimernih lanaca i njihovih međusobnih interakcija (Zhang i sar.,

2005; Neto i sar., 2013). Nakon modifikacije Chitosana sa Fe-Mn binarnim oksidom, ovaj oštar difrakcioni pik postao je širi i značajno slabijeg intenziteta, zbog čega se može zaključiti da Chit-FeMn ne poseduje kristalnu strukturu odnosno da se čestice Fe-Mn binarnog oksida nalaze u amorfnom obliku. Slična zapažanja zabeležena su u radu Neto i sar. (2013) koji su pokazali da Chitosan obložen jonima gvožđa ima slabiji indeks kristaliniteta (manji sadržaj kristalne faze u odnosu na amorfnu) od Chitosana.



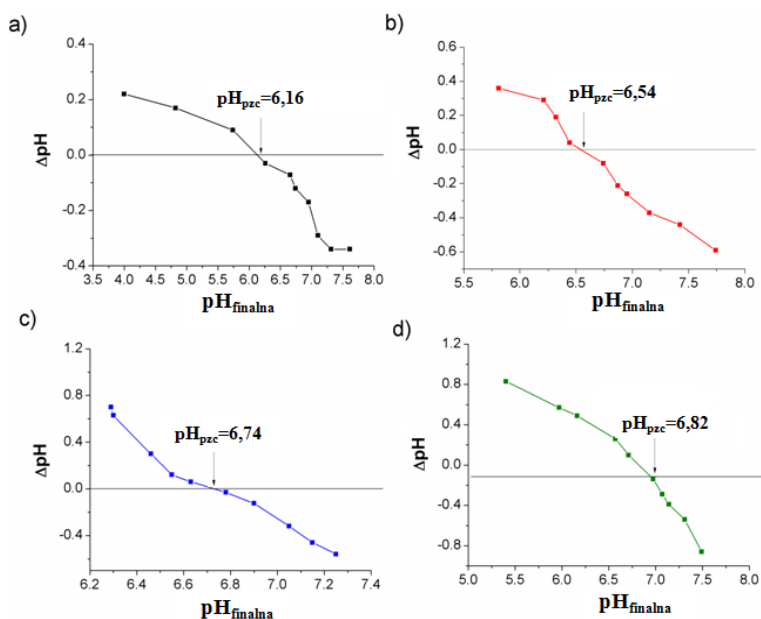
Slika 15. XRD difraktogram a) Chit i Chit-FeMn b) GAC i GAC-FeMn

Na XRD difraktogramima GAC i GAC-FeMn (slika 15b) uočeni su pikovi na $2\theta=23^\circ$ i $43,5^\circ$ karakteristični za grafit (Girgis i sar., 2007; Tuna i sar., 2013). Nakon modifikacije GAC sa Fe-Mn binarnim oksidom nisu zabeležene značajnije razlike, sugerišući na amorfnu strukturu Fe-Mn binarnog oksida ili su pak čestice Fe-Mn binarnog oksida bile suviše male da vrše difrakciju X zraka (slika 15b). Na slična zapažanju upućuju i drugi autori (Gu i sar., 2005; Fierro i sar., 2009; Muniz i sar., 2009).

5.1.4. Tačka nultog naelektrisanja (pH_{pzc})

Tačka nultog naelektrisanja je izuzetno važna karakteristika sorbenata koja u velikoj meri, kako je ranije već objašnjeno, utiče na naelektrisanje površine. Naime, pri pH vrednostima koje su manje od pH_{pzc} površina sorbenta je pozitivno naelektrisana usled čega je sorpcija negativno naelektrisanih anjona favorizovana. Nasuprot tome, pri pH vrednostima koje su veće od pH_{pzc} površina sorbenta je negativno naelektrisana što dovodi do elektrostatičkih repulzija između površine sorbenta i anjona arsena.

Vrednosti pH_{pzc} Fe-Mn binarnih oksida sa Fe:Mn molskim odnosom 1:1, 3:1, 6:1 i 9:1 bile su $pH_{pzc} = 6,16, 6,54, 6,74, 6,82$, redom (tabela 6 slika 16). Prema literaturnim podacima, tačke nultog naelektrisanja većine oksida gvožđa kreću se u opsegu pH 7-9, dok se za MnO_2 nalaze u opsegu 2-3 (Masue i sar., 2007). U skladu sa time, niže pH_{pzc} vrednosti koje su dobijene kod Fe-Mn binarnih oksida sa Fe:Mn molskim odnosom 1:1 i Fe:Mn molskim odnosom 3:1, mogu biti posledica većeg udela magana u Fe-Mn binarnom oksidu, u odnosu na preostala dva binarna oksida (Fe-Mn binarnog oksida sa Fe:Mn 6:1 i Fe:Mn odnosom 9:1).

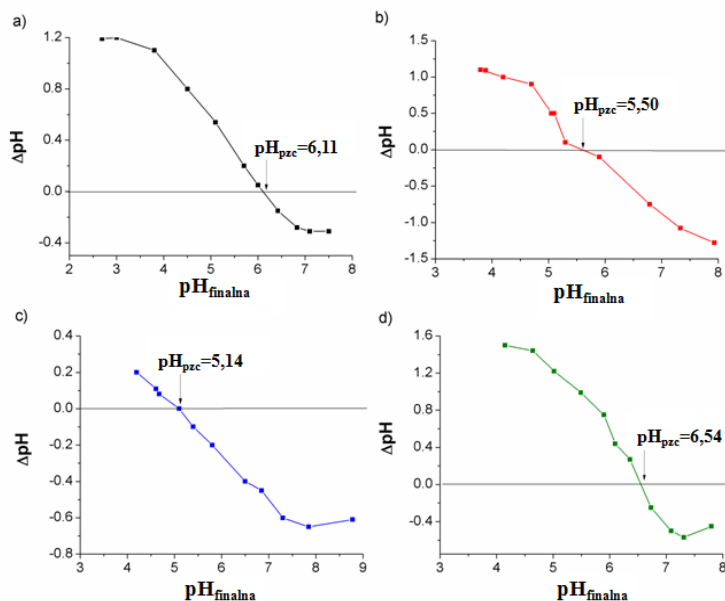


Slika 16. Tačke nultog naelektrisanja Fe-Mn binarnih oksida a) Fe-Mn 1:1 b) Fe-Mn 3:1 c) Fe-Mn 6:1 d) Fe-Mn 9:1

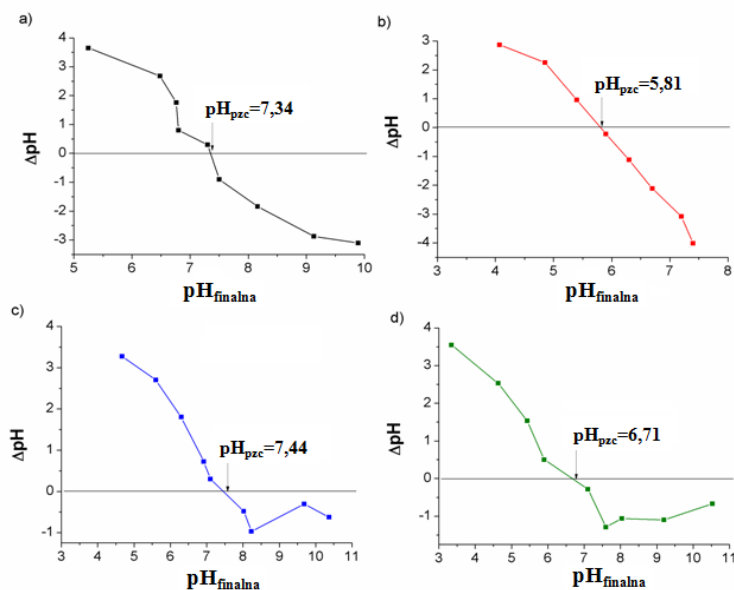
Tačke nultog naelektrisanja magnetnih materijala, Mag, Mag-Fe, Mag-Mn i Mag-FeMn bile su $pH_{pzc} = 6,11, 5,60, 5,14, i 6,54$, redom (tabela 6, slika 17). Dobijene vrednosti su uporedive sa vrednostima koje su zabeležene kod magnetita ($pH_{pzc} = 6$) (Cornell i Schwertmann, 2003), bimetalnog magnetnog sorbenta ($pH_{pzc} = 6,2$) (Shan i Tong, 2013) i Fe-Mn binarnog oksida FMBO ($pH_{pzc} = 6$) (Zhang i sar., 2009).

Tačke nultog naelektrisanja Chit i Chit-FeMn, iznosile su $pH_{pzc} = 7,34$ i $pH_{pzc} = 5,81$, odnosno $pH_{pzc} = 7,44$ i $pH_{pzc} = 6,71$, za GAC i GAC-FeMn (tabela 6, slika 18). Prema literaturnim podacima tačke nultog naelektrisanja kod

uglja modifikovanim gvožem (GAC-Fe), kreću se u opsegu od 8,2 do 8,7 (Reed i sar., 2000). Niže pH_{pzc} od 6,43 i 6,70 uočene su kod ugljeva koji su impregnirani solima Fe(II) i Fe(III), respektivno, a koji su prethodno oksidovani primenom HNO_3 (Muniz i sar., 2009).



Slika 17. Tačke nultog naelektrisanja a) Mag b) Mag-Fe c) Mag-Mn d) Mag-FeMn



Slika 18. Tačke nultog naelektrisanja a) Chit b) Chit-FeMn c) GAC d) GAC-FeMn

Generalno, dobijeni rezultati ukazuju da se vrednosti tačke nultog naelektrisanja većine sintetisanih materijala nalaze u opsegu od 6,20-6,80. Niže vrednosti pH_{pzc} zabeležene su kod Mag-Mn ($pH_{pzc}=5,14$), Mag-Fe ($pH_{pzc}=5,60$) i Chit-FeMn ($pH_{pzc}=5,81$) dok su najveće pH_{pzc} vrednosti zabeležene kod GAC ($pH_{pzc}=7,44$) i Chitosana ($pH_{pzc}=7,34$). Kako je površina sorbenata pozitivno naelektrisana pri $pH < pH_{pzc}$, uspostavljanje elektrostatičkih interakcija koje bi doprinele sorpciji anjona As(V) iz vode je favorizovano u kiselim uslovima. Budući da su svi sorpcioni eksperimenti u radu izvedeni pri pH vrednostima $7,0 \pm 0,2$, površine većine sintetisanih sorbenata (izuzev GAC i Chit) biće negativno naelektrisane pa se očekuje da će doprinos elektrostatičkih interakcija u sorpciji As(V) na ovim materijalima biti neznatan. Prema očekivanjima, doprinos elektrostatičkih interakcija u sorpciji As(III) na sintetisanim materijalima, biće takođe bez većeg značaja, obzirom da se pri pomenutoj pH vrednosti, As(III) nalazi u neutralnom obliku, kao H_3AsO_3 .

5.2. Sorpciona kinetika As(III) i As(V) na sintetisanim sorbentima

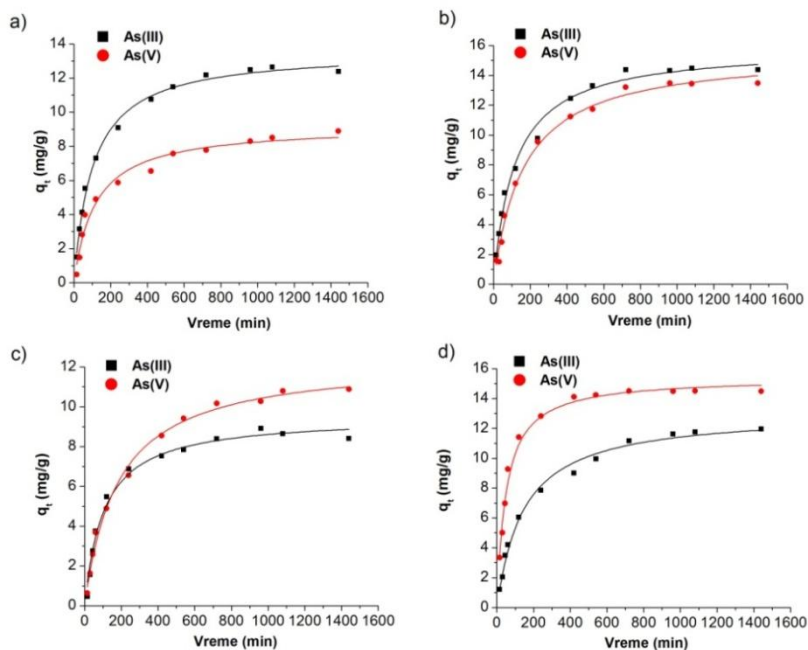
Proučavanjem kinetike sorpcionog procesa, stiče se uvid o brzini i stepenu transfera, odnosno stepenu akumulacije adsorbata na površini datog sorbenta. Pored toga, primenom odgovarajućih kinetičkih modela, moguće je steći informacije o mehanizmu uklanjanja i koracima odnosno procesima koji određuju brzinu sorpcionog procesa.

5.2.1. Uticaj vremena kontakta na sorpciju As(III) i As(V) na sintetisanim sorbentima

U cilju određivanja vremena potrebnog za uspostavljanje sorpciono-desorpcione ravnoteže As(III) i As(V) na sintetisanim sorbentima, brzina sorpcije je praćena tokom 1440 min (24 h), u okviru kojih su uzorci uzimani u određenim vremenskim intervalima (15, 30, 45, 60, 90, 120, 240, 420, 540, 720, 960, 1080, 1440 min). Dobijeni rezultati prikazani su kao promena sorpcionog kapaciteta sorbenta u vremenu t (q_t) u zavisnosti od vremena kontakta t (slike 19-21).

U zavisnosti od primenjenog Fe-Mn binarnog oksida, adsorbovano je 50-81% As(III) odnosno 60-70% As(V) tokom prvih 240 min (4 h) kontakta.

Nakon brze faze usledila je sporija faza uklanjanja arsena, odnosno period uravnotežavanja. Sorpciona ravnoteža As(III) i As(V) na Fe-Mn binarnim oksidima uspostavila se nakon 960 min (16 h) kontakta. Nakon ovog perioda, promena količine sorbovanog As(III) odnosno As(V) na Fe-Mn binarnim oksidima bila je zanemarljiva ($< 3\%$) (slika 19).

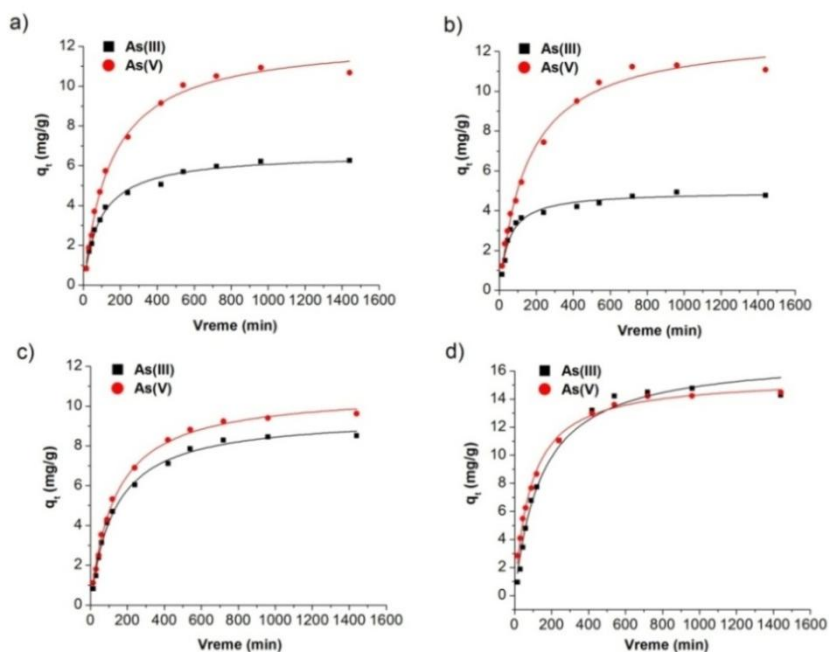


Slika 19. Uticaj vremena kontakta na sorpciju As(III) i As(V) na
 a) Fe-Mn 1:1 b) Fe-Mn 3:1 c) Fe-Mn 6:1 d) Fe-Mn 9:1
 ($C_0(\text{As}) = 10 \text{ mg/l}$; doza sorbenta = $0,5 \text{ g/l}$; $\text{pH} = 7,0 \pm 0,2$)

Ovaj fenomen može da se objasni osnovnim mehanizmima sorpcije i hidrodinamikom sistema. Na početku procesa, broj sorpcionih mesta i koncentracija arsena u rastvoru su maksimalni, pa je i pokretačka sila sorpcionog procesa takođe maksimalna. Dodatno, mešanjem se obezbeđuje energija koja je neophodna za transport arsena kroz tečni film do aktivnih mesta na sorbentu, odnosno smanjuje se otpor pri masenom transferu između tečne faze i adsorbenta. Shodno tome, sve tri navedene činjenice: prisustvo velikog broja aktivnih mesta, velika pokretačka sila i manji otpor pri masenom transferu uslovljen mešanjem, pospešuju sorpciju (Mondal i sar., 2009). Dalje tokom vremena, usled akumulacije arsena na površini sorbenata

i rezultujućeg smanjenja koncentracionog gradijenta, brzina sorpcije arsena se smanjuje, dostižući stanje ravnoteže.

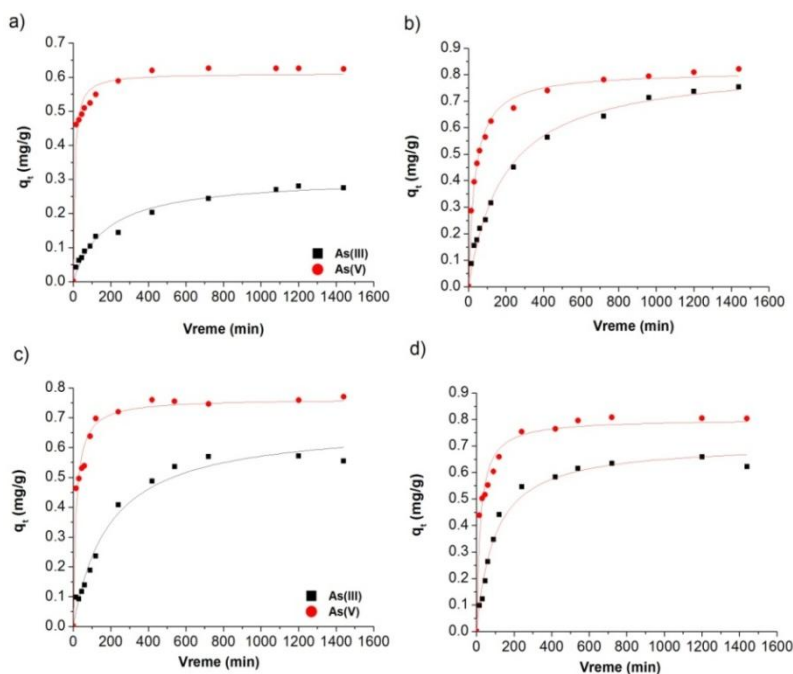
Sorpcija As(III) i As(V) na magnetnim sorbentima, se slično Fe-Mn binarnim oksidima, odvijala u dve faze, brze i sporije (slika 20). U odnosu na ukupnu količinu adsorbovanog arsena, tokom prvih 120 min (2 h), adsorbovalo se 54-76% As(III) odnosno 53-70% As(V), zavisno od primenjenog magnetnog kompozita. Tokom vremena, brzina sorpcije As(III) i As(V) na ovim materijalima se smanjivala, da bi se nakon 720 min (12 h) kontakta uspostavila adsorpciono-desorpciona ravnoteža (slika 20). Slična zapažanja zabeležena su u istraživanjima autora Lunge i sar. (2014). U datom radu, sorpciona ravnoteža As(III) i As(V) na magnetnom nanomaterijalu uspostavila se nakon 12 h kontakta. Slično, sorpciona ravnoteža As(III) i As(V) na koprecipitovanom bimetalnom nanomaterijalu uspostavila se takođe nakon 12 h kontakta (Zhang i sar., 2010a).



Slika 20. Uticaj vremena kontakta na sorpciju As(III) i As(V) na a) Mag b) Mag-Fe
c) Mag-Mn d) Mag-FeMn
($C_0(\text{As}) = 10 \text{ mg/l}$; doza sorbenta = 0,5 g/l; $\text{pH} = 7,0 \pm 0,2$)

U odnosu na količinu arsena koja je adsorbovana tokom posmatranog perioda od 1440 min (24 h), primenom Chit i Chit-FeMn je tokom brze faze koja je trajala 240 min (4 h), uklonjeno 17% i 45% As(III) odnosno 52% i

94% As(V). Nakon ovog perioda, usledilo je znatno sporije usvajanje arsena od strane ovih sorbenata pri čemu je u slučaju sorpcije As(III) i As(V) na Chit ravnoteža uspostavljena nakon 720 min (12 h). U pogledu sorpcije As(III) i As(V) na Chit-FeMn ravnoteža je uspostavljena nakon 1080 min (18 h), (slika 21a i b). Vreme potrebno za uspostavljanje ravnoteže oba oblika arsena na Chit-FeMn bilo je kraće od onog uočenog kod Chitosana koji je u dvostepenom procesu modifikovan sa Fe-Mn binarnim oksidom (36 h) (*Qi i sar., 2015*) odnosno Chitosana koji je impregniran sa TiO₂ (185 h) (*Miller i Zimmerman, 2010*). U slučaju Chitosana koji je impregniran oksidom gvožđa sorpcioni proces završen je za 6 h (*Liu i sar., 2011a*) ili kraće (2 h) (*Gang i sar., 2010*) u zavisnosti od načina pripreme sorbenata.



Slika 21. Uticaj vremena kontakta na sorpciju As(III) i As(V) na
 a) Chit b) Chit-FeMn c) GAC d) GAC-FeMn
 ($C_0(As) = 0,5 \text{ mg/l}$; doza sorbenta = $0,5 \text{ g/l}$; $pH = 7,0 \pm 0,2$)

Pored navedenog, uočeno je da je vreme kontakta potrebno za uspostavljanje sorpcione ravnoteže As(III) i As(V) na Chit i Chit-FeMn duže od ravnotežnog vremena za sorpciju As(III) i As(V) na Fe-Mn binarnim oksidima i magnetnim materijalima. Razlog za brže uspostavljanje adsorpcione ravnoteže As(III) i As(V) na ovim sorbentima može bit

posledica bolje disperzivnosti i veće specifične površine ovih materijala (tabela 6).

U slučaju GAC i GAC-FeMn, sorpcija As(III) i As(V), kao i u prethodnim slučajevima započinje brзом inicijalnom fazom, koju potom sledi sporija faza (slika 21c i d). Slično sa Chit i Chit-FeMn, značajna promena kapaciteta, primećena je u prvih 120 min, nakon čega je usledila sporija sorpcija arsena. Sorpciona ravnoteža As(III) tj. As(V) na GAC i GAC-FeMn uspostavila se nakon 720 min (12 h). Nakon ovog perioda pa do 1440 min (24 h), promena količine adsorbovanog As(III) i As(V) na GAC i GAC-FeMn bila je < 4%.

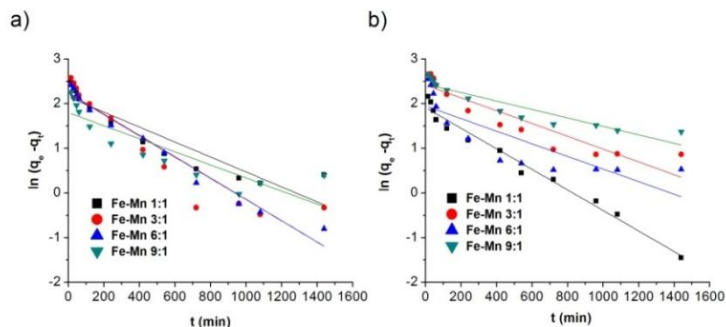
Uopšteno, vreme potrebno za uspostavljanje sorpcione ravnoteže As(III) i As(V) na sintetisanim sorbentima opadalo je u nizu: Mag=Mag-Fe=Mag-Mn=Mag-FeMn > Fe-Mn 1:1 = Fe-Mn 3:1 = Fe-Mn 6:1 = Fe-Mn 9:1 > GAC = GAC-FeMn > Chit = Chit-FeMn. Imajući u vidu da je vreme potrebno za uspostavljanje ravnoteže arsena bilo u opsegu od 10-16 h (zavisno od primenjenog sorbenta), ravnotežno vreme od 20 h je izabrano i primenjeno u svim ostalim šaržnim eksperimentima.

Pored navednih zapažanja, a vodeći se činjenicom da se sorpcija arsena na svim sintetisanim sorbentima, odvijala sporo (reda veličine u satima) može se sugerisati na specifičnu sorpciju arsena na ovim materijalima. Za razliku od specifične sorpcije (koja podrazumeva formiranje površinskih sfernih kompleksa), sorpcija koja se ostvaruje samo elektrostatičkim interakcijama je prema Zhang i sar. (2009) obično veoma brza (reda veličine u sekundama).

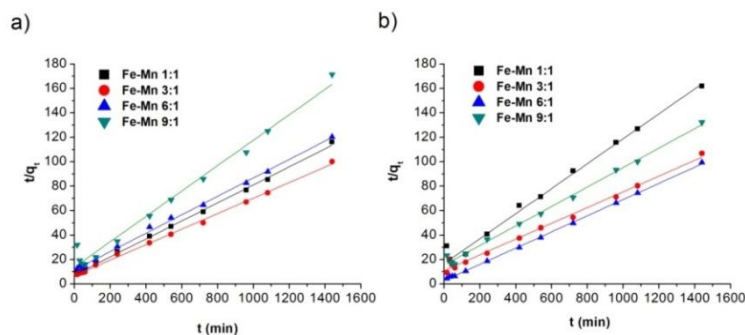
5.2.2. Modelovanje kinetike sorpcije As(III) i As(V) na sintetisanim sorbentima

Na osnovu podataka koji se dobijaju primenom kinetičkih eksperimenata i njihovim modelovanjem moguće je pretpostaviti prema kojem mehanizmu se dati sorpcioni proces odigrava. Iz tog razloga, u cilju opisivanja mehanizma i reakcionih puteva prema kojima se sorpcioni proces odvija i identifikacije koraka koji određuje brzinu ukupnog procesa sorpcije, eksperimentalni podaci su modelovani primenom nekoliko reakciono-adsorpcionih kinetičkih modela: Lagergren-ov model pseudo-prvog reda, model pseudo-drugog reda i Elovich-ev model, (slike 22-30). Parametri

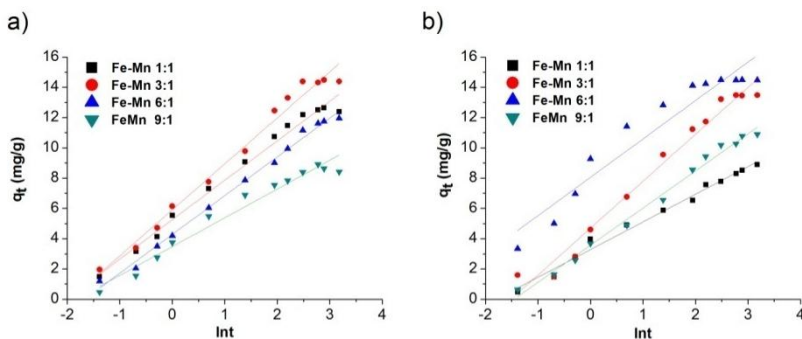
primenjenih kinetičkih modela kao i odgovarajući koeficijenti determinacije prikazani su u tabelama 8, 9 i 10.



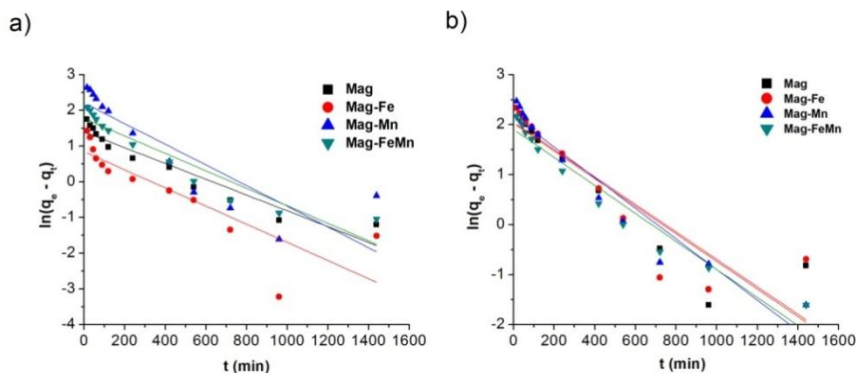
Slika 22. Grafički prikaz eksperimentalnih rezultata fitovanih po modelu pseudo-prvog reda za sorpciju a) As(III) i b) As(V) na Fe-Mn binarnim oksidima ($C_0(\text{As}) = 10 \text{ mg/l}$; doza sorbenta = 0,5 g/l; $\text{pH} = 7,0 \pm 0,2$)



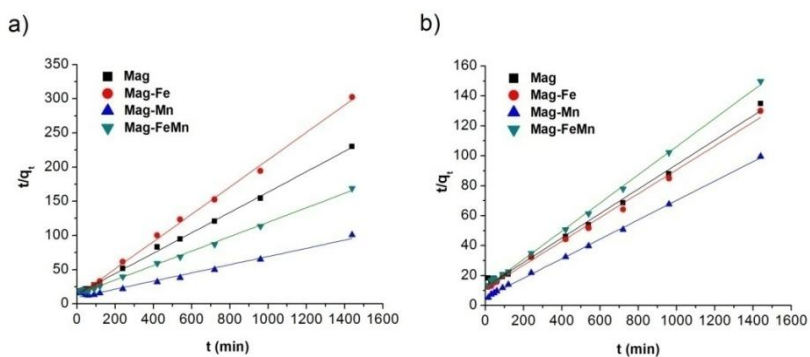
Slika 23. Grafički prikaz eksperimentalnih rezultata fitovanih po modelu pseudo-drugog reda za sorpciju a) As(III) i b) As(V) na Fe-Mn binarnim oksidima ($C_0(\text{As}) = 10 \text{ mg/l}$; doza sorbenta = 0,5 g/l; $\text{pH} = 7,0 \pm 0,2$)



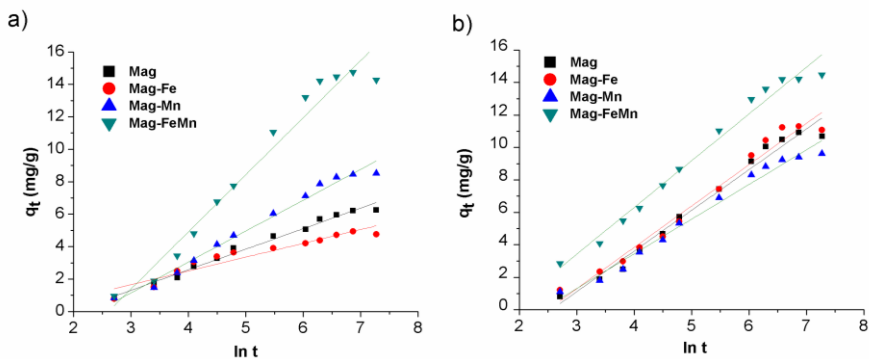
Slika 24. Grafički prikaz eksperimentalnih rezultata fitovanih po Elovich-evom modelu za sorpciju a) As(III) i b) As(V) na Fe-Mn binarnim oksidima ($C_0(\text{As}) = 10 \text{ mg/l}$; doza sorbenta = 0,5 g/l; $\text{pH} = 7,0 \pm 0,2$)



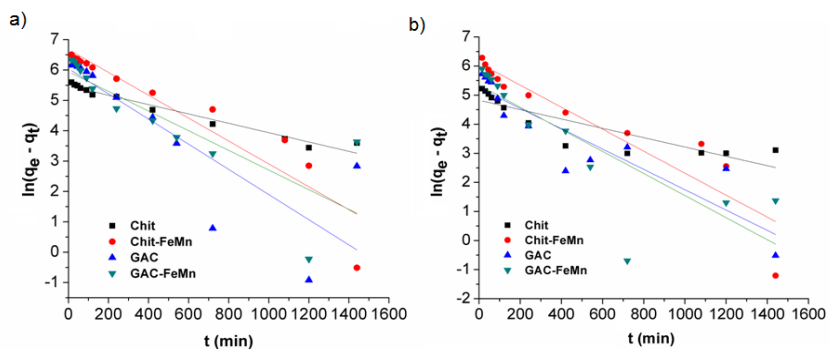
Slika 25. Grafički prikaz eksperimentalnih rezultata fitovanih po modelu pseudo-prvog reda za sorpciju a) As(III) i b) As(V) na magnetnim sorbentima ($C_0(As) = 10 \text{ mg/l}$; doza sorbenta = 0,5 g/l; $pH = 7,0 \pm 0,2$)



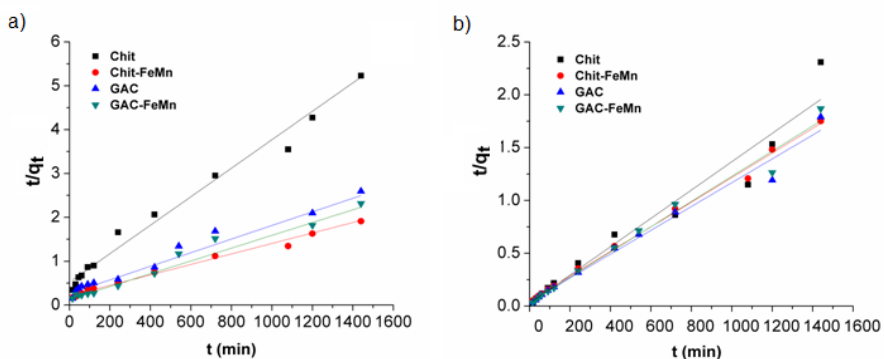
Slika 26. Grafički prikaz eksperimentalnih rezultata fitovanih po modelu pseudo-drugog reda za sorpciju a) As(III) i b) As(V) na magnetnim sorbentima ($C_0(As) = 10 \text{ mg/l}$; doza sorbenta = 0,5 g/l; $pH = 7,0 \pm 0,2$)



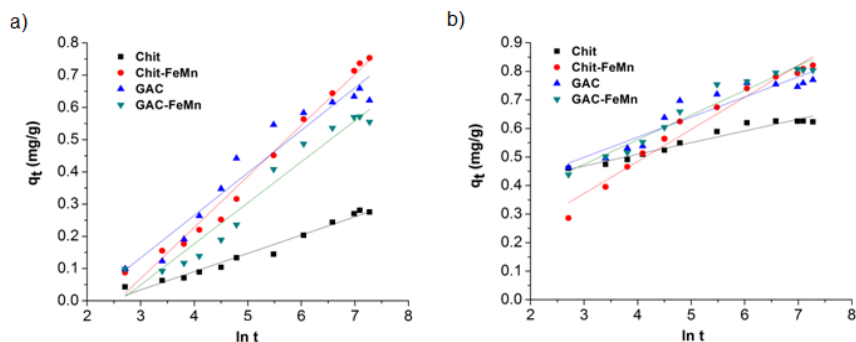
Slika 27. Grafički prikaz eksperimentalnih rezultata fitovanih po Elovich-evom modelu za sorpciju a) As(III) i b) As(V) na magnetnim sorbentima ($C_0(As) = 10 \text{ mg/l}$; doza sorbenta = 0,5 g/l; $pH = 7,0 \pm 0,2$)



Slika 28. Grafički prikaz eksperimentalnih rezultata fitovanih po modelu pseudo-prvog reda za sorpciju a) As(III) i b) As(V) na Chit, Chit-FeMn, GAC i GAC-FeMn ($C_0(As) = 0,5 \text{ mg/l}$; doza sorbenta = $0,5 \text{ g/l}$; $\text{pH} = 7,0 \pm 0,2$)



Slika 29. Grafički prikaz eksperimentalnih rezultata fitovanih po modelu pseudo-drugog reda za sorpciju a) As(III) i b) As(V) na Chit, Chit-FeMn, GAC i GAC-FeMn ($C_0(As) = 0,5 \text{ mg/l}$; doza sorbenta = $0,5 \text{ g/l}$; $\text{pH} = 7,0 \pm 0,2$)



Slika 30. Grafički prikaz eksperimentalnih rezultata fitovanih po Elovich-evom modelu za sorpciju a) As(III) i b) As(V) na Chit, Chit-FeMn, GAC i GAC-FeMn ($C_0(As) = 0,5 \text{ mg/l}$; doza sorbenta = $0,5 \text{ g/l}$; $\text{pH} = 7,0 \pm 0,2$)

Na osnovu dobijenih vrednosti koeficijenta determinacije (R^2) može se zaključiti da model pseudo-drugog reda najbolje opisuje sorpciju As(III) i As(V) na svim sintetisanim materijalima (tabela 8-10). Prikladnost modela pseudo-drugog reda za opisivanje sorpcije As(III) i As(V) na sintetisanim sorbentima potvrđena je i kroz najbolje slaganje eksperimentalno ($q_{e,exp}$) i teorijski određenih vrednosti adsorpcionog kapaciteta (q_e). U svim posmatranim slučajevima (izuzev sorpcije As(III) i As(V) na Chit, Chit-FeMn, GAC i GAC-FeMn), konstanta brzine drugog reda k_2 , bila je manja od početne brzine sorpcije (h), što znači da je sorpcije oba oblika arsena na ovim materijalima bila značajno brža na početku procesa. Naime, na početku procesa, inicijalno adsorbovan arsen pokriva površinu sorbenta, usled čega u narednoj sporijoj fazi sledi popunjavanje pora (*Chaudhry i sar., 2017*).

Uzimajući u obzir da se kinetika sorpcije As(III) i As(V) na svim sintetisanim sorbentima odvija po jednačini pseudo-drugog reda sugerise se da je u pitanju hemisorpcioni mehanizam. U radu autora Kong i sar. (*2014c*) bolje slaganje eksperimentalnih rezultata sa modelom pseudo drugog reda takođe sugerise da hemisorpcija u značajnoj meri kontroliše brzinu sorpcije As(III) i As(V) na zeolitu obloženim nano Fe-Mn binarnim oksidom. Dobra korelacija eksperimentalnih podataka sa modelom pseudo drugog reda zabeležena je i u istraživanjima kinetike sorpcije As(V) na lišću bora (*Shafique i sar., 2012*). Cui i sar. (*2014*) su takođe pokazali da se adsorpcija As(III) na magnetnim Fe-Mn nanocevima odvija po modelu drugog reda. Kinetika sorpcije As(III) na Chitosanu obloženim gvožđem takođe je pokazala najbolje slaganje sa modelom pseudo-drugog reda (*Gang i sar., 2010*).

Tabela 8. Parametri kinetičkih modela i koeficijenti determinacije za sorpciju As(III) i As(V) na Fe-Mn binarnim oksidima, pri pH vrednosti 7,0±0,2

Modeli	Parametri modela	As(III)				As(V)			
		Fe-Mn 1:1	Fe-Mn 3:1	Fe-Mn 6:1	Fe-Mn 9:1	Fe-Mn 1:1	Fe-Mn 3:1	Fe-Mn 6:1	Fe-Mn 9:1
Pseudo-prvi red	k_1 (1/min)	0,00167	0,00239	0,00238	0,00146	0,00234	0,00143	0,000957	0,00141
	q_e (mg/g)	6,75	11,2	6,96	11,4	6,76	11,2	11,4	6,96
	R^2	0,8405	0,8661	0,9698	0,7581	0,9776	0,8452	0,8576	0,6666
Pseudo-drugi red	k_2 (g/mg min)	0,000738	0,000597	0,000517	0,000798	0,000623	0,000381	0,000353	0,000412
	q_e	13,6	15,7	13,1	9,60	9,79	15,5	15,1	12,6
	$q_{e,exp}$ (mg/g)	12,4	14,4	11,9	8,40	8,90	13,5	14,5	10,9
	h (mg/g min)	0,137	0,147	0,0888	0,0735	0,0594	0,0913	0,0805	0,0651
	R^2	0,9994	0,9990	0,9990	0,9926	0,9876	0,9912	0,9994	0,9944
Elovich	α (mg/g min)	0,0482	0,0384	0,0348	2,508	0,0547	0,0244	0,0291	0,1574
	β (mg/g)	2,60	3,04	2,56	2,67	1,83	3,10	2,45	2,54
	R^2	0,9265	0,9490	0,9970	0,9326	0,9857	0,9749	0,9901	0,9150

Tabela 9. Parametri kinetičkih modela i koeficijenti determinacije za sorpciju As(III) i As(V) na magnetnim sorbentima, pri pH vrednosti 7,0±0,2

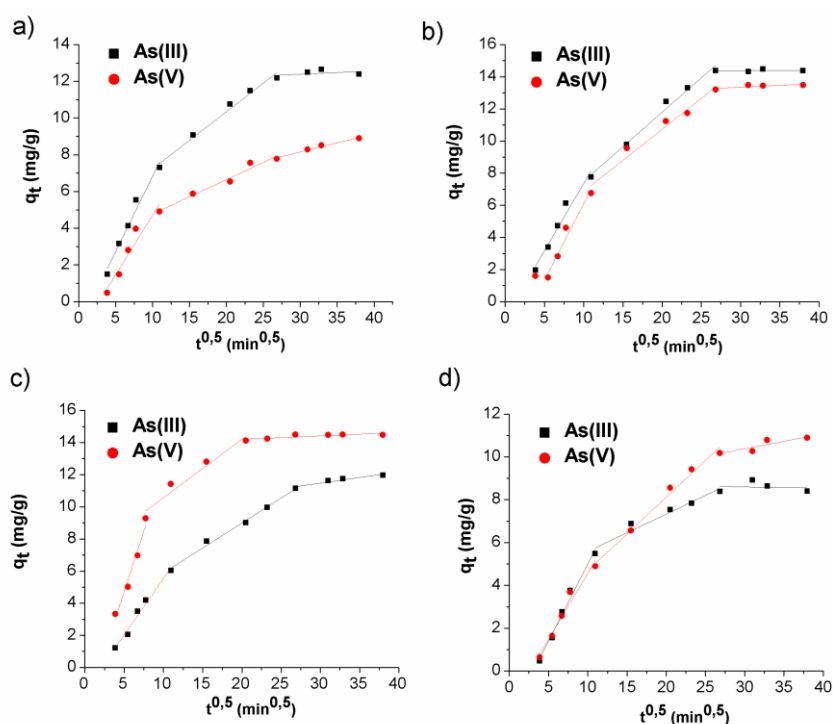
Modeli	Parametri modela	As(III)						As(V)					
		Mag	Mag-Fe	Mag-Mn	Mag-FeMn	Mag	Mag-Fe	Mag-Mn	Mag-FeMn	Mag	Mag-Fe	Mag-Mn	Mag-FeMn
Pseudo-prvi red	k_1 (1/min)	0,00221	0,00254	0,00244	0,00289	0,00276	0,00275	0,0028	0,00306				
	q_e (mg/g)	4,04	2,33	5,89	9,09	7,59	7,78	6,72	8,72				
	R^2	0,9061	0,7085	0,8954	0,7321	0,8332	0,8003	0,9431	0,9258				
	k_2 (g/mg min)	0,00152	0,00348	0,000802	0,000382	0,000537	0,000575	0,000741	0,000788				
Pseudo-drugi red	q_e (mg/g)	6,72	5,02	9,48	16,7	12,2	12,5	10,6	15,4				
	q_e, exp (mg/g)	6,26	4,76	8,51	14,3	11,1	11,6	9,8	14,7				
	h (mg/g min)	0,0686	0,0877	0,0721	0,106	0,0799	0,0898	0,0835	0,187				
	R^2	0,9987	0,9976	0,9978	0,9839	0,9944	0,9954	0,9989	0,9993				
Elovich	α (mg/g min)	0,1103	0,0388	0,0478	0,0210	0,0269	0,0325	0,0431	0,0568				
	β (mg/g)	1,27	0,85	1,90	3,52	2,31	2,55	2,13	2,88				
	R^2	0,9848	0,9085	0,9835	0,9625	0,9796	0,973	0,9800	0,9798				

Tabela 10. Parametri kinetičkih modela i koeficijenti determinacije za sorpciju As(III) i As(V) na Chit, Chit-FeMn, GAC i GAC-FeMn, pri pH vrednosti 7,0±0,2

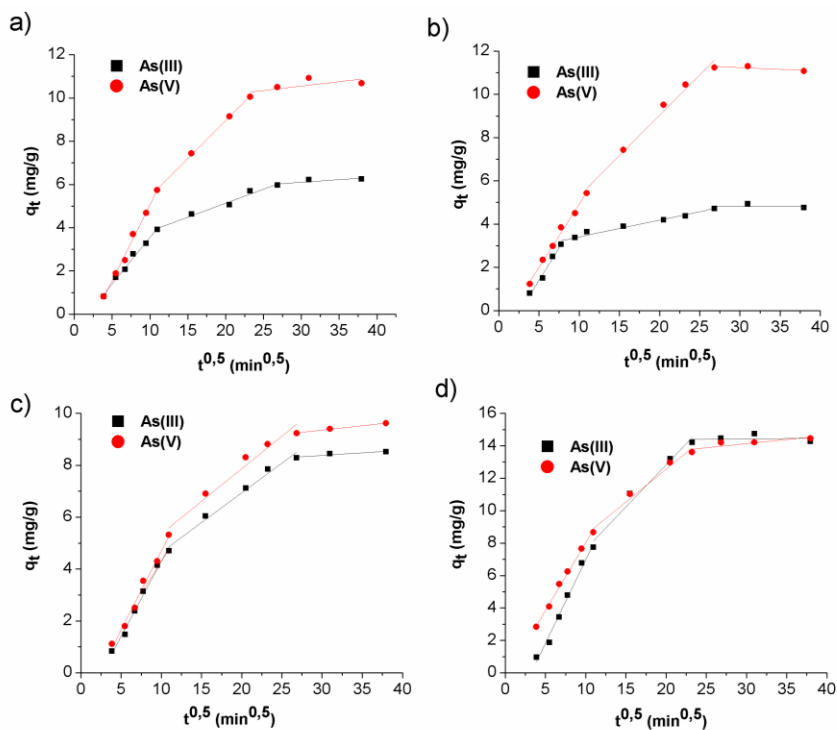
Modeli	Parametri modeli	As(III)			As(V)				
		Chit	Chit-FeMn	GAC	GAC-FeMn	Chit	Chit-FeMn	GAC	GAC-FeMn
Pseudo-prvi red	k_1 (1/min)	0,00169	0,00389	0,00414	0,00324	0,00641	0,00392	0,00328	0,004389
	q_e (mg/g)	0,239	0,807	0,420	381	124	457	189	209
	R^2	0,9537	0,8936	0,6918	0,6627	0,7456	0,8766	0,8149	0,6771
Pseudo-drugi red	k_2 (g/mg min)	0,0205	0,00671	0,00905	0,0146	0,00927	0,0288	0,0391	0,0309
	q_e (mg/g)	0,308	0,840	0,617	0,657	0,725	0,833	0,740	0,884
	$q_{e,exp}$ (mg/g)	0,312	0,754	0,572	0,660	0,646	0,822	0,711	0,808
	h (mg/g min)	0,00194	0,00473	0,00344	0,00630	0,00487	0,0200	0,0211	0,0241
	R^2	0,9990	0,9910	0,9755	0,9722	0,9642	0,9961	0,9817	0,9800
Elovich	α (mg/g min)	0,00160	0,000487	0,000548	0,000941	0,113	0,0122	0,580	0,111
	β (mg/g)	0,0560	0,158	0,131	0,136	0,0409	0,112	0,0735	0,0893
	R^2	0,9710	0,9827	0,9307	0,9346	0,9516	0,9678	0,8852	0,9441

Imajući u vidu da se primenom modela pseudo-prvog, pseudo-drugog reda i Elovich-evog modela, ne dobijaju informacije o procesu odnosno koraku koji utiče na ukupnu brzinu procesa sorpcije, kao i da je prilikom karakterizacije sorbenata utvrđeno da se radi o mikro odnosno mezoporoznim sorbentima (tabela 6), bilo je potrebno ispitati i uticaj unutarčestične difuzije.

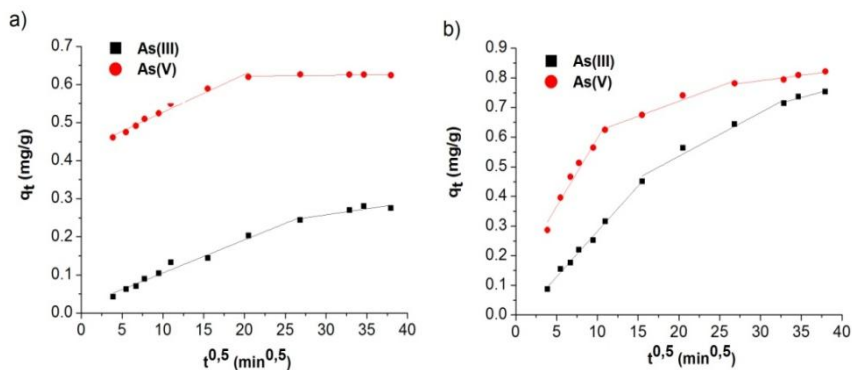
Uticaj unutarčestične difuzije na ukupnu brzinu sorpcije arsena na sintetisanim sorbentima, ispitan je primenom Weber-Morris-ovog difuziono-adsorpciono kinetičkog modela (*Weber i Morris, 1963*) pri čemu su odgovarajući parametri modela prikazani u tabeli 11. Grafički prikaz kinetičkog modela unutarčestične difuzije prikazan je na slikama 31-34.



Slika 31. Grafički prikaz eksperimentalnih rezultata fitovanih prema Weber-Morris-ovom modelu za sorpciju As(III) i As(V) na a) Fe-Mn 1:1 b) Fe-Mn 3:1 c) Fe-Mn 6:1 i d) Fe-Mn 9:1 ($C_0(\text{As}) = 10 \text{ mg/l}$; doza sorbenta = 0,5 g/l; $\text{pH} = 7,0 \pm 0,2$)



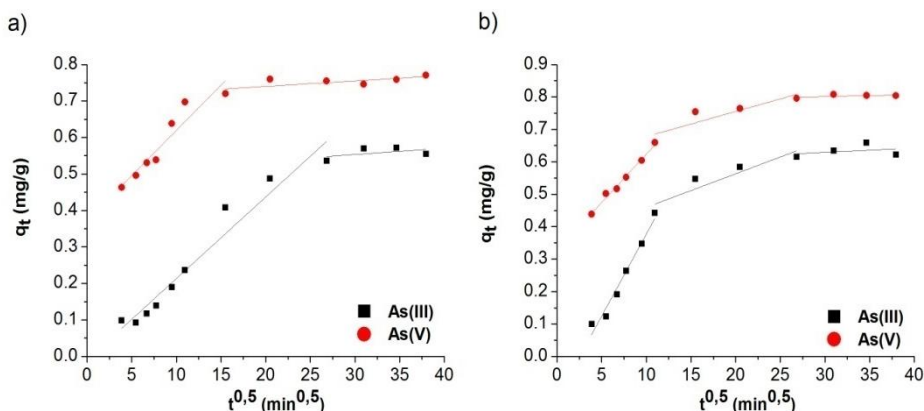
Slika 32. Grafički prikaz eksperimentalnih rezultata fitovanih prema Weber-Morris-ovom modelu za sorpciju As(III) i As(V) na a) Mag b) Mag-Fe c) Mag-Mn i d) Mag-FeMn ($C_0(As) = 10$ mg/l; doza sorbenta = 0,5 g/l; pH = 7,0 ± 0,2)



Slika 33. Grafički prikaz eksperimentalnih rezultata fitovanih prema Weber-Morris-ovom modelu za sorpciju As(III) i As(V) na a) Chit b) Chit-FeMn ($C_0(As) = 0,5$ mg/l; doza sorbenta = 0,5 g/l; pH = 7,0 ± 0,2)

Tabela 11. Parametri Weber-Morrisov-og model za sorpciju As(III) i As(V) na sintetisanim sorbentima, pri pH vrednosti 7,0±0,2

Sorbenti	As(III)			As(V)		
	K_i (mg/g min ^{0,5})	C_i (mg/g)	R^2	K_i (mg/g min ^{0,5})	C_i (mg/g)	R^2
Fe-Mn 1:1	0,580	0,720	0,9639	1,18	0,0618	0,9304
	0,291	3,23	0,9840	0,282	8,38	0,9950
	0,0707	9,35	0,8852	0,0211	13,8	0,5738
Fe-Mn 3:1	0,9065	0,206	0,9703	1,19	0,062	0,9430
	0,187	2,90	0,9611	8,37	0,282	0,9950
	0,100	5,15	0,9701	13,8	0,021	0,5738
Fe-Mn 6:1	0,837	0,0221	0,9539	0,732	0,221	0,9779
	0,493	3,21	0,9832	0,174	3,85	0,9413
	0,002	14,3	0,2628	0,006	8,77	0,4838
Fe-Mn 9:1	0,743	0,751	0,9610	0,775	0,471	0,9774
	0,313	4,70	0,9821	0,351	1,077	0,9915
	0,022	12,7	0,4138	0,069	8,28	0,6996
Mag	0,431	0,744	0,9873	0,703	1,96	0,9914
	0,135	2,45	0,9583	0,350	1,95	0,9989
	0,0373	4,92	0,7362	0,0412	9,31	0,2494
Mag-Fe	0,415	0,582	0,9078	0,584	0,919	0,9902
	0,0712	2,97	0,9991	0,411	0,994	0,9978
	0,0235	4,00	0,1052	0,0331	10,0	0,1716
Mag-Mn	1,026	3,30	0,9836	0,606	1,37	0,9864
	0,410	4,72	0,9973	0,287	2,29	0,9847
	0,00387	14,3	0,1850	0,0506	7,76	0,8376
Mag-FeMn	0,577	1,47	0,9877	0,835	0,328	0,9942
	0,252	2,00	0,9937	0,405	4,46	0,9741
	0,0198	7,78	0,6955	0,051	12,6	0,6603
Chit	0,0868	0,0186	0,9774	0,00994	0,427	0,9744
	0,00315	0,164	0,7134	0,000206	0,617	0,9742
	0,0307	0,0570	0,9932	0,0461	0,134	0,9656
Chit-FeMn	0,0164	0,0164	0,9629	0,0101	0,518	0,9681
	0,0057	0,0250	0,8629	0,00364	0,682	0,9938
	0,0265	0,145	0,9649	0,0335	0,313	0,9387
GAC	0,00433	0,413	0,6302	0,00220	0,688	0,6652
	0,0506	0,128	0,9673	0,0273	0,342	0,9870
	0,0134	0,311	0,9059	0,00502	0,672	0,8662
GAC-FeMn	0,000417	0,620	0,8723	0,000283	0,814	0,8702



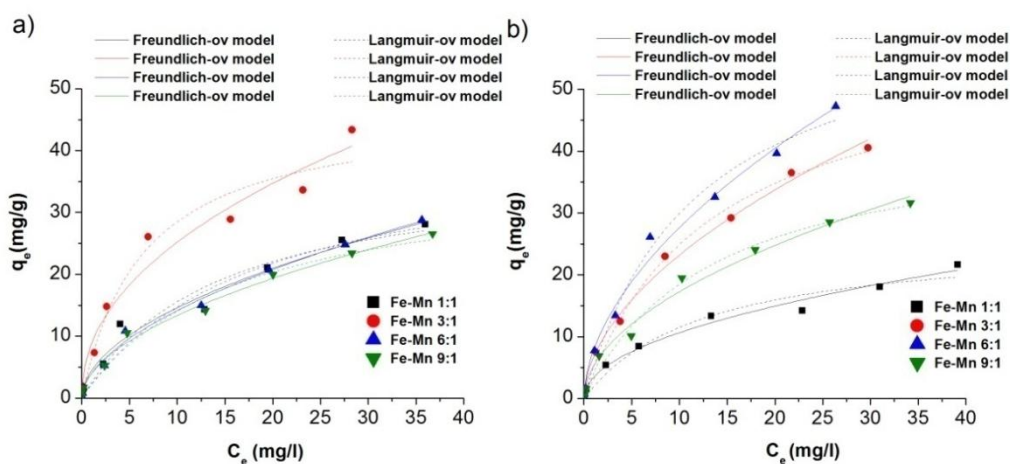
Slika 34. Grafički prikaz eksperimentalnih rezultata fitovanih prema Weber-Morris-ovom modelu za sorpciju As(III) i As(V) na a) GAC b) GAC-FeMn ($C_0(\text{As}) = 0,5 \text{ mg/l}$; doza sorbenta = $0,5 \text{ g/l}$; $\text{pH} = 7,0 \pm 0,2$)

Na osnovu zavisnosti q_t od $t^{0,5}$, uočava se da dobijene prave ne prolaze kroz koordinatni početak u svim ispitivanim slučajevima, već imaju odgovarajuće vrednosti odsečaka na y osi ($C_i=0,021-14,3$ za As(III) i $C_i=0,068-13,8$ za As(V)) (tabela 11, slike 31-34). Štaviše, svaki grafik q_t od $t^{0,5}$ se karakteriše multilnearnošću tj. prisustvom dve, odnosno, tri prave koje se pak mogu pripisati određenim procesima uključenim u sorpciju arsena. Prvi segment (inicijalni strmi deo krive) odgovara brznoj difuziji arsena kroz vodeni matriks prema spoljašnjoj površini adsorbenta (eksterna difuzija). Drugi segment opisuje postepenu sorpciju u kojoj ukupna brzina sorpcije zavisi od unutarčestične difuzije. Treća prava, sa najmanjim nagibom, koja je zabeležena kod svih sintetisanih sorbenta izuzev GAC i Chit, odgovara stanju sorpcione ravnoteže, kada brzina sorpcionog procesa značajno usporava, zbog sve niže koncentracije arsena u vodi. U skladu sa time, prva dva koraka, brza sorpcija arsena iz vodenog rastvora koja odgovara eksternoj difuziji i sporija sorpcija arsena, uslovljena unutarčestičnom difuzijom, ograničavaju ukupnu brzinu sorpcionog procesa na sintetisanim adsorbentima. Pored toga, vrednosti koeficijenata determinacije, koji su dobijeni modelovanjem podaka primenom Weber-Morris-ovog unutarčestičnog modela, u svim ispitivanim slučajevima, niži su od R^2 vrednosti dobijenih za druge modele, što još jednom upućuje na činjenicu da unutarčestična difuzija, mada veoma spor proces, nije jedini faktor koji ograničava ukupnu brzinu sorpcionog procesa.

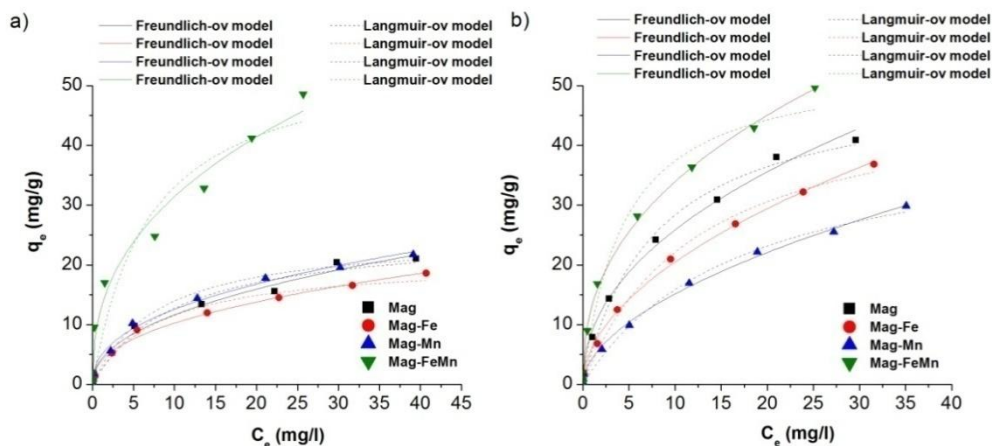
Uzimajući u obzir dobro slaganje eksperimentalnih podataka sa modelom pseudo-drugog reda, ali i rezultate Weber-Morrisovog modela, sugerirše se da je kinetika sorpcije As(III) i As(V) na sintetisanim sorbentima kontrolisana, kako površinskim interakcijama koje se uspostavljaju između arsena i sorbenata (hemisorpcijom), tako i unutarčestičnom difuzijom.

5.3. Sorpcione izoterme As(III) i As(V) na sintetisanim sorbentima

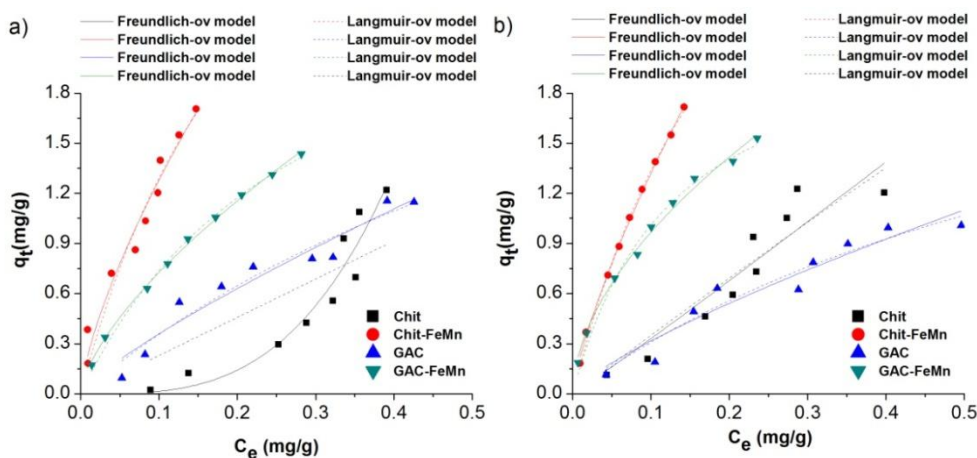
Ispitivanje afiniteta sorpcije sintetisanih sorbenata za As(III) i As(V) vršeno je primenom šaržnih eksperimenata, u ravnotežnim uslovima. Dobijeni eksperimentalni podaci su modelovani primenom Freundlich-ove i Langmuir-ove sorpcione izoterme (slike 35-37), a odgovarajući parametri primenjenih modela prikazani su u tabelama 12 i 13.



Slika 35. Grafički prikaz Freundlich-ove i Langmuir-ove adsorpcione izoterme
a) As(III) i b) As(V) na Fe-Mn binarnim oksidima
($C_0(\text{As}) = 0,2-50 \text{ mg/l}$; doza sorbenta = $0,5 \text{ g/l}$; $\text{pH} = 7,0 \pm 0,2$)



Slika 36. Grafički prikaz Freundlich-ove i Langmuir-ove adsorpcione izoterme a) As(III) i b) As(V) na magnetnim sorbentima ($C_0(As) = 0,2-50$ mg/l; doza sorbenta = 0,5 g/l; $pH = 7,0 \pm 0,2$)



Slika 37. Grafički prikaz Freundlich-ove i Langmuir-ove adsorpcione izoterme a) As(III) i b) As(V) na Chit, Chit-FeMn, GAC i GAC-FeMn ($C_0(As) = 0,1-1$ mg/l; doza sorbenta = 0,5 g/l; $pH = 7,0 \pm 0,2$)

Tabela 12. Parametri Freundlich-ovog modela za sorpciju As(III) i As(V) na sintetisanim sorbentima

Sorbenti		K_F (mg/g)/(mg/l) ⁿ	$1/n$	K_d (0,005 mg/l)	K_d (0,10 mg/l)	K_d (0,20 mg/l)	R^2
Fe-Mn 1:1	As(III)	4,41	0,520	12,7	3,02	2,17	0,9802
	As(V)	3,45	0,562	10,2	2,74	2,02	0,9870
Fe-Mn 3:1	As(III)	8,71	0,461	17,4	3,46	2,38	0,9677
	As(V)	6,68	0,541	11,4	2,88	2,09	0,9945
Fe-Mn 6:1	As(III)	3,91	0,534	11,8	2,92	2,12	0,9926
	As(V)	5,23	0,519	12,8	3,03	2,17	0,9904
Fe-Mn 9:1	As(III)	3,94	0,555	10,6	2,79	2,05	0,9931
	As(V)	7,81	0,549	10,9	2,82	2,07	0,9929
Mag	As(III)	4,11	0,452	18,2	3,53	2,42	0,9880
	As(V)	8,96	0,460	17,5	3,47	2,38	0,9953
Mag-Fe	As(III)	3,83	0,428	20,7	3,73	2,51	0,9922
	As(V)	6,18	0,521	12,7	3,01	2,16	0,9979
Mag-Mn	As(III)	4,81	0,412	22,5	3,87	2,58	0,9031
	As(V)	4,33	0,543	11,3	2,86	2,09	0,9978
Mag-FeMn	As(III)	12,6	0,397	24,4	4,01	2,64	0,9827
	As(V)	13,2	0,401	23,9	3,97	2,62	0,9982
Chit	As(III)	2,64	3,25	6,65E-6	5,62E3	0,03	0,9114
	As(V)	3,58	1,036	0,826	0,920	0,94	0,8607
Chit-FeMn	As(III)	6,61	0,713	4,58	1,94	1,59	0,9613
	As(V)	7,55	0,757	3,62	1,75	1,48	0,9980
GAC	As(III)	2,33	0,813	2,69	1,54	1,35	0,9319
	As(V)	1,88	0,774	3,31	1,68	1,44	0,9139
GAC-FeMn	As(III)	3,39	0,669	5,78	2,14	1,70	0,9981
	As(V)	3,44	0,659	6,09	2,19	1,73	0,9931

Tabela 13. Parametri Langmuir-ovog modela za sorpciju As(III) i As(V) na sintetisanim sorbentima

Sorbenti		K_L (l/mg)	q_{max} (mg/g)	R_L	R^2
Fe-Mn 1:1	As(III)	0,0702	37,8	0,22-0,99	0,9639
	As(V)	0,0798	25,9	0,20-0,98	0,9684
Fe-Mn 3:1	As(III)	0,154	46,9	0,11-0,97	0,9656
	As(V)	0,0763	57,6	0,21-0,99	0,9933
Fe-Mn 6:1	As(III)	0,0609	41,6	0,27-0,98	0,9813
	As(V)	0,0736	64,9	0,19-0,98	0,9897
Fe-Mn 9:1	As(III)	0,0551	37,1	0,18-0,98	0,9814
	As(V)	0,0856	43,6	0,21-0,99	0,9903
Mag	As(III)	0,102	25,5	0,17-0,99	0,9774
	As(V)	0,130	50,9	0,14-0,98	0,9914
Mag-Fe	As(III)	0,131	20,8	0,13-0,97	0,9842
	As(V)	0,080	49,33	0,20-0,98	0,9937
Mag-Mn	As(III)	0,131	25,1	0,13-0,97	0,9899
	As(V)	0,060	42,9	0,25-0,99	0,9929
Mag-FeMn	As(III)	0,141	55,9	0,13-0,97	0,9236
	As(V)	0,222	54,1	0,08-0,96	0,9786
Chit	As(III)	0,315	1,45	0,99-1,00	0,6005
	As(V)	0,847	1,88	0,99-1,00	0,8052
Chit-FeMn	As(III)	3,75	4,52	0,20-0,71	0,9443
	As(V)	3,06	4,59	0,44-0,89	0,9264
GAC	As(III)	2,37	1,53	0,47-0,90	0,9369
	As(V)	2,83	1,75	0,44-0,89	0,9264
GAC-FeMn	As(III)	4,59	2,30	0,13-0,60	0,9872
	As(V)	4,81	2,87	0,22-0,74	0,9952

Koeficijenti determinacije dobijeni modelovanjem podataka prema Freundlich-ovom i Langmuir-ovom modelu, za sorpciju As(III) i As(V) na sintetisanim sorbentima, bili su u opsegu 0,9613-0,9982 i 0,6005-0,9952, respektivno (tabela 12 i 13). U svim posmatranim slučajevima (izuzev sorpcije As(III) i As(V) na GAC), Freundlich-ov model je pokazao nešto bolje slaganje sa eksperimentalnim podacima. Bolje slaganje eksperimentalnih podataka sa Freundlich-ovim modelom može se generalno pripisati heterogenoj površini sorbenata i višeslojnoj sorpciji uključujući i redoks reakcije As(III) (oksidaciju As(III) sa MnO_2) koje se odvijaju na površini sorbenata (Zhang i sar., 2009; Chaundry i sar., 2017). Za razliku od Freundlich-ovog modela, Langmuir-ov model opisuje monoslojnu sorpciju i ne uključuje odigravanje hemijskih reakcija adsorbata sa površinom sorbenta. Kako se uklanjanje As(III) na sorbentima koji pored oksida gvožđa sadrže i okside mangana (Fe-Mn binarni oksidi, Mag-FeMn, Mag-Mn, Chit-FeMn i GAC-FeMn) odvija spregom sorpcionih i redoks reakcija, koje se odvijaju između adsorbata i površine sorbenta, bolje opisivanje sorpcije As(III) na ovim sorbentima sa Freundlich-ovim modelom je bilo i očekivano.

Vrednosti Freundlich-ove konstante, K_F , sintetisanih sorbenata nalazile su se u opsegu od 1,88-13,2 (mg/g)/(mg/l)ⁿ. Najveće K_F vrednosti, za sorpciju As(III) zabeležene su kod Mag-FeMn. Slično, najveći afinitet za sorpciju As(V) zabeležen je takođe kod Mag-FeMn. Najniže K_F vrednosti za As(III) i As(V) zabeležene su kod GAC. S obzirom da direktno poređenje K_F vrednosti nije moguće zbog njihovih različitih jedinica, a koje su posledica nelinearnosti sorpcionih izoterma, izračunati su koeficijenti raspodele, K_d za tri odabrane ravnotežne koncentracije arsena ($C_e = 0,005, 0,10$ i $0,20$ mg/l) primenom jednačine (1) i Freundlich-ovih parametara datih u tabeli 12. Vrednosti K_d kod Fe-Mn binarnih oksida za As(III) opadale su u nizu: Fe-Mn 3:1 > Fe-Mn 1:1 > Fe-Mn 6:1 > Fe-Mn 9:1, dok je afinitet Fe-Mn binarnih oksida za As(V) opadao na sledeći način: Fe-Mn 6:1 > Fe-Mn 3:1 > Fe-Mn 9:1 > Fe-Mn 1:1. Veći afinitet Fe-Mn binarnih oksida sa Fe:Mn molaskim odnosom 1:1 i 3:1 za As(III) u odnosu na preostala dva sorbenta (Fe-Mn 6:1 i Fe-Mn 9:1) mogu se pripisati većem sadržaju MnO_2 u ovim materijalima. Naime, prisustvo MnO_2 u binarnom oksidu može dvojako da utiče na sorpciju As(III). Sa jedne strane, uvođenjem MnO_2 , As(III) se oksiduje do As(V), dok se sa druge strane, redukcijom MnO_2 , stvaraju nova

sorpciona mesta na površini sorbenta, čime se favorizuje sorpcija oksidovanog As(V). Dalje, nizak afinitet oksida mangana za As(V) i njegov najveći sadržaj u binarnom oksidu sa Fe:Mn molskim odnosom 1:1 može da objasni najmanji kapacitet ovog sorbenta za As(V) (Zhang i sar., 2012).

Kod magnetnih materijala, K_d vrednosti za As(III) pokazale su sledeći trend: Mag-FeMn > Mag-Mn > Mag > Mag-Fe odnosno za As(V): Mag-FeMn > Mag > Mag-Fe > Mag-Mn. Razlog većeg afiniteta sorpcije kod Mag-FeMn za As(III) i za As(V), u poređenju sa Mag, Mag-Fe i Mag-Mn, ukazuju na sinergistički efekat dva oksida odnosno na značajan doprinos Fe-Mn binarnog oksida magnetnoj kori (Mag), u pogledu uklanjanja, pre svega toksičnijeg oblika As(III) iz vode. Pored toga, veći afinitet Mag-FeMn za As(III) i As(V) u odnosu na ostale magnetne sorbente, može se pripisati i njegovoj poroznjoj strukturi odnosno većoj specifičnoj površini (tabela 6). U poređenju sa GAC i Chit, K_d vrednosti su bile daleko veće kod obloženih materijala i za As(III) i As(V), što potvrđuje da se modifikacijom materijala, u ovom slučaju sa Fe-Mn binarnim oksidom sorpcioni kapaciteti za As(III) i As(V) mogu značajno unaprediti (tabela 12).

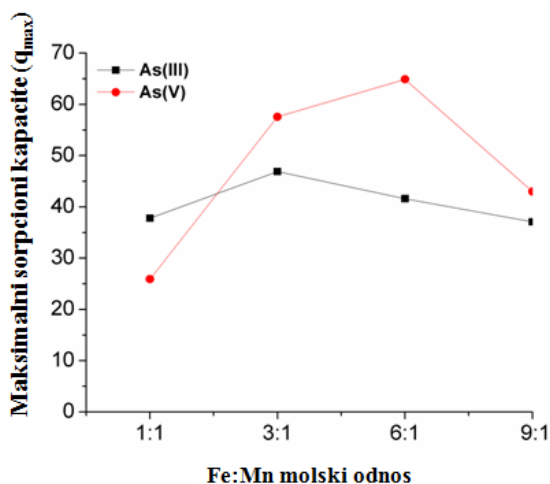
Svi ispitivani sorbenti pokazali su nelinearne izoterme ($1/n=0,397-0,813$), osim Chitosana gde su vrednosti eksponenata $1/n$ bile u opsegu od 1,04-3,25. Uopšteno, nelinearnost dobijenih izoterma ukazuje da afinitet sorbenata opada sa porastom koncentracije arsena. Vrednosti $1/n$ kod sorpcije As(III) opadale su u nizu: Mag-FeMn > Mag-Mn > Mag-Fe > Mag > Fe-Mn 3:1 > Fe-Mn 1:1 > Fe-Mn 6:1 > Fe-Mn 9:1 > GAC-FeMn > Chit-FeMn > GAC > Chit. U slučaju sorpcije As(V) na sintetisanim sorbentima zabeležen je sledeći trend: Mag-FeMn > Mag > Fe-Mn 6:1 > Mag-Fe > Fe-Mn 3:1 > Mag-Mn > Fe-Mn 9:1 > Fe-Mn 1:1 > GAC-FeMn > Chit-FeMn > GAC > Chit-FeMn.

Uopšteno, vrednosti eksponenta, $1/n$, kod većine ispitivanih materijala (izuzev GAC i Chit) ukazuju da je sorpcija As(III) i As(V) na posmatranim materijalima favorizovana i da je hemisorpcija dominantan mehanizam uklanjanja As na sintetisanim materijalima. Nasuprot tome, vrednosti $1/n > 1$ koje su zabeležene samo kod sorpcije arsena na Chit i GAC ukazuju na fizisorpciju (Foo i Hameed, 2010; Lin i sar., 2017).

U cilju poređenja maksimalnih sorpcionih kapaciteta (q_{max}) sintetisanih sorbenata, u daljem tekstu biće diskutovani i podaci dobijeni Langmuir-ovim modelom.

Maksimalni sorpcioni kapaciteti, q_{max} , sintetisanih sorbenata bili su u opsegu od 1,45-64,9 mg/g, pri čemu su najveće vrednosti sorpcionog kapaciteta za As(III) zabeležene kod Mag-FeMn odnosno kod Fe-Mn 6:1 za As(V). Najmanje q_{max} vrednosti za As(III) i As(V) zabeležene su kod Chit i GAC (tabela 13).

Kod Fe-Mn binarnih sorbenata je zapaženo da promena Fe:Mn molskog odnosa u Fe-Mn binarnom oksidu utiče na maksimalni sorpcioni kapacitet ovih sorbenata za As(III) odnosno As(V) kao što je predstavljeno na slici 38.



Slika 38. Uticaj Fe:Mn molskog odnosa na maksimalni adsorpcioni kapacitet Fe-Mn binarnih oksida

Povećanjem Fe:Mn molskog odnosa u Fe-Mn binarnom oksidu, sorpcioni kapacitet za As(III) povećava se sa 37,8 mg/g (Fe-Mn 1:1) na 46,9 mg/g (Fe-Mn 3:1), da bi se daljim porastom Fe:Mn molskog odnosa smanjio na 41,6 (Fe-Mn 6:1), tj. 37,1 mg/g (Fe-Mn 9:1). Kod sorpcije As(V), q_{max} Fe-Mn binarnog oksida sa Fe:Mn molskim odnosom 1:1 bio je 25,9 mg/g. Daljim povećanjem Fe:Mn molskog odnosa sorpcioni kapacitet se povećavao, dostižući maksimum od 64,9 mg/g pri Fe:Mn molskom odnosu 6:1. Daljim povećanjem Fe:Mn molskog odnosa sorpcioni kapacitet se smanjio na 43 mg/g (Fe/Mn 9:1) (tabela 13, slika 39). Shodno tome, može se zaključiti da je Fe:Mn molski odnos 3:1 najoptimalniji za sorpciju As(III),

dok se Fe.Mn molski odnos 6:1 pokazao kao najefikasniji za sorpciju As(V) (Nikić i sar., 2016).

Sorpcioni kapacitet magnetnih materijala za As(III) opadao je u nizu: Mag-FeMn > Mag > Mag-Mn > Mag-Fe odnosno za As(V): Mag-FeMn > Mag > Mag-Fe > Mag-Mn. Najveće q_{max} vrednosti za As(III) tj. As(V) od 55,9 mg/g i 54,1 mg/g, respektivno, dobijene su za Mag-FeMn. Obzirom da su kapaciteti datog materijala za As(III) i As(V) slični, može se sugerisati da je As(III) prvo oksidovan, a potom adsorbovan na ovom sorbentu.

Za razliku od ostalih sintetisanih materijala, eksperimentalni podaci sorpcije As(III) i As(V) na GAC pokazali su bolje slaganje sa Langmuirovim modelom. Veći sorpcioni kapacitet za oba oblika arsena zabeležen je kod modifikovanih materijala, što je u skladu i sa K_d vrednostima koje su dobijene primenom Freundlich-ovog modela. Doprinos Fe-Mn binarnog oksida bio je izraženiji kod Chitosana, gde se nakon impregnacije sorpcioni kapacitet za As(III) odnosno As(V) povećao sa 1,45 na 4,52 mg/g i 1,88 na 4,59 mg/g, respektivno (tabela 13). Gang i sar. (2010) su takođe pokazali da se sorpcioni kapacitet Chitosana za As(III) znatno unapređuje nakon modifikacije Chitosana oksidima gvožđa.

Vrednosti Langmuirov-og sorpcionog koeficijenta, K_L , kod Fe-Mn binarnih oksida i magnetnih materijala bile su u opsegu od 0,0551-0,154 l/mg, odnosno 0,060-0,222, respektivno. Veće K_L vrednosti zapažene su kod sorpcije As(III) i As(V) na Chit, Chit-FeMn, GAC, GAC-FeMn (0,315-4,81 l/mg). U svim slučajevima, za posmatrani koncentracioni opseg ove vrednosti bile su relativno niske, što može ukazati da sintetisani sorbenti imaju visoke afinitete za sorpciju arsena.

U cilju određivanja prirode sorpcionog procesa, primenom K_L vrednosti i jednačine 2, izračunate su vrednosti separacionog faktora (R_L). Uočeno je da su vrednosti separacionog faktora, R_L , u svim ispitivanim slučajevima, izuzev sorpcije arsena na GAC i Chit, bile manje od 1 (tabela 13). što ukazuje da je sorpcija As(III) i As(V) na datim sorbentima bila favorizovana (odnosno da stepen adsorpcije arsena opada sa porastom njegove koncentracija u rastvoru). Slična zapažanja zabeležena su pri ispitivanju sorpcije arsena na drugim sličnim sorbentima, Chitosanu obloženim gvožđem (Boddu i sar., 2008), granulovanom aktivnom uglju

obloženim gvoždem (*Anatna i sar., 2015*), biouglju obloženim Fe-Mn binarnim oksidom (*Lin i sar., 2017*) i drugim sličnim materijalima.

5.4. Poređenje sorpcionog kapaciteta sintetisanih sorbenata sa komercijalno dostupnim i drugim *low-cost* sorbentima

Maksimalni sorpcioni kapaciteti (q_{max}), određeni Langmuir-ovim modelom se veoma često koriste za upoređivanje performansi različitih sorbenata. Sa ciljem da se utvrdi da li sorbenti sintetisani u ovom radu mogu da konkurišu komercijalno dostupnim i drugim *low-cost* sorbentima, vršeno je poređenje sa literaturnim podacima. U tabeli 14 dat je pregled različitih komercijalno dostupnih i *low-cost* sorbenata, koji se primenjuju za uklanjanje arsena iz vode.

Tabela 14. Sorbenti koji se primenjuju za uklanjanje arsena iz vode, njihovi sorpcioni kapaciteti i uslovi eksperimenta

Sorbenti	Početna koncentracija (mg/l)	pH	q_{max} As(III) (mg/g)	q_{max} As(V) (mg/g)	Referenca
Komercijalni sorbenti					
Aktivni ugalj	0,025-0,2	5	-	3,08	Chuang i sar. (2005)
Aktivirani aluminijum oksid	0-4,9	6,9 5,2	3,48	15,9	Lin i Wu (2001)
TiO ₂ (Degusa P25)	<0,0015M	4	3,45	4,65	Lenoble i sar. (2002)
TiO ₂ (Hombikat UV 1000)	<0,0015M	4	22,7	22,5	Dutta i sar. (2004)
GAC	0,1-30	4,7	-	0,038	Gu i sar. (2005)
Granulovani feri hidroksid (GFH)	0,1	7	-	8	Badruzzaman i sar. (2004)
Low cost sorbenti					
Sorbenti na bazi gvožđa					
Ferihidrat	0,325	7,4	-	0,29	Thirunavukkarasu i sar. (2001)
Ferihidrat	0-150	7	-	68,8	Lafferty i sar. (2005)

Nastavak tabele 14

Sorbenti	Početna koncentracija (mg/l)	pH	q _{max} As(III) (mg/g)	q _{max} As(V) (mg/g)	Referenca
Getit	0-60	9	22	4	Lenoble i sar. (2002)
Hematit	0,3-100	6	1,25	4,6	Luther i sar. (2012)
Hematit obložen Fe ₃ O ₄ česticama	0,1	7	0,001	0,0021	Simeonidis i sar. (2011)
HFO	0-60	9	28	7	Lenoble i sar. (2002)
Kristalni HFO	50	7	33	25	Manna i sar. (2003)
Nano čestice magemita	1-11	3	-	50	Tuutijärvi i sar. (2009)
Magemit	0,5-50	7,0 3,0	49,8	44,1	Zhang i sar. (2010a)
Magnetit-magemit	1-7	6	2,9	3,1	Song i sar. (2013)
Magnetit (komercijalni)	1-7	6	8,1	8,8	
Magemit (komercijalni)	1-7	6	6,6	7,4	
Komercijalne nanočestice magnetita-magemita	1,5	2	3,69	3,71	Chowdhury i Yanful (2011)
Askorbinska kiselina obložena sa magnetnim Fe ₃ O ₄ nanočesticama	0,1	7	46,06	16,56	Feng i sar. (2012)
Nano nula valentno gvožđe		7	2,67	-	Kanel i sar. (2005)
Nano nula valentno gvožđe	1-100	7	-	38,2	Yuan i Lien (2006)
Grafen oksid modifikovan nano nula valentnim gvoždem (NZVI-RGO)	1-15	4,0	35,8	29,0	Wang i sar. (2014)
GAC-Fe	0,1-30	4,7	-	2,96	Gu i sar. (2005)
GAC-Fe-O ₂	0,1-30	4,7	-	1,92	
GAC-Fe-H ₂ O ₂	0,1-30	4,7	-	3,94	
GAC-Fe-NaClO	0,1-30	4,7	-	6,57	
GAC-Fe	0,1-5,2	6,81	-	1,66	Chang i sar. (2010)
GAC-Fe	0,2-3,2	7,1	0,097	0,154	Mondal i sar. (2009)

Nastavak tabele 14

Sorbenti	Početna koncentracija (mg/l)	pH	q _{max} As(III) (mg/g)	q _{max} As(V) (mg/g)	Referenca
GAC-Fe	0,24-0,36	3,3	3,88	-	Sigrist i sar. (2014)
GAC obložen oksidom Fe	0,5-0,35	7,5	1,17		Ananta i sar. (2015)
Sorbenti na bazi mangana					
MnO ₂	0,1-50	6,0	9,7	7,5	Lenoble i sar. (2004)
MnO ₂	1	7,9	-	0,172	Ouvrard i sar. (2002)
Sorbenti na bazi gvožđa i mangana					
Fe-Mn minerali	0,12 (As(III)) 0,19 (As(V))	6,3 6,5	0,54	15,8	Chakravarty i sar. (2002)
Fe-Mn minerali	0,1-100	3 5,5	14,7 12	8,5 6,75	Deschamps i sar. (2005)
Mn ₃ O ₄ /Fe ₃ O ₄	1-50		14	-	Silva i sar. (2012)
Magnetni bimetalni nanomaterijal MnFe ₂ O ₄	0,5-50	7,0 3,0	94	90	Zhang i sar. (2010a)
Magnetne nanočestice modifikovane Fe-Mn binarnim oksidom	1-15	7,0	47,8	-	Shan i Thong (2013)
Magnetni mezoporozni Fe-Mn bimetalni sorbent (MIMM)	1-50	3,0	-	35,4	Wen i sar. (2015)
Diatomit obložen Fe-Mn binarnim oksidom	0,05-50	7,0	1,68	-	Chang i sar. (2009)
D201 obložena Fe-Mn binarnim oksidom	1-50	7,0	44,9	13,17	Li i sar. (2012)
Zeolit obložen Fe-Mn binarnim oksidom	2-100	7,0	296	201	Kong i sar. (2014a)
Grafen modifikovan Fe-Mn binarnim oksidom (FeMnOx/RGO)	0,2-7	7,0	47	49	Jin i sar. (2015)

Nastavak tabele 14

Sorbenti	Početna koncentracija (mg/l)	pH	Q _{max} As(III) (mg/g)	Q _{max} As(V) (mg/g)	Referenca
Grafen oksid nanokompozit modifikovan sa Fe ₃ O ₄ i MnO ₂ (3:8)	0,01-10	7,0	14,4	12,2	Luo i sar. (2012)
Biougalj modifikovan Fe-Mn binarnim oksidom	0,2-50	7,0	8,25		Lin i sar. (2017)
GAC-FeMn	1-600	4,0	18,4	16,0	Ryu i sar. (2017)
Chit-FeMn	0-24	7,0	54,2		Qi i sar. (2015)
<i>Ostali bimetalni sorbenti</i>					
Fe-Zr binarni oksid	0-49	7,0	120	46,1	Ren i sar. (2011)
Fe-Cu binarni oksid	0-60	7,0	122	83	Zhang i sar. (2013a)
Fe-Ti binarni oksid	5-250	7,0	85	14,3	Gupta i Ghosh (2009)
Ce-Ti binarni oksid	0,02-20	6,5	6,8	7,5	Li i sar. (2010b)
Granulovani Fe-Ce hidroksid	0,1-1,0	-	18,2	11,8	Zhang i sar. (2010b)
Magnetne čestice modifikovane Fe-Al binarnim oksidom (MBOP)	1	7,0	16,9	-	Dhoble i sar. (2011)
<i>Biosorbenti</i>					
Chitosan	-	-	1,83	-	Chen i Chung (2006)
Chitosan	0,01-0,50	5,0	-	0,425	Gerente i sar. (2005)
Granule Chitosana obložene gvožđem (ICB)	1-25	7,0	2,32	2,24	Gupta i sar. (2009a)
Chitosan obložen gvožđem (ICF)	1-25	7,0	16,2	22,5	
Chitosan obložen gvožđem	0,3-1	8,0	6,48	-	Gang i sar. (2010)
Chitosan obložen sa nano magnetitom	17-336	3-9	5,90	-	Cho i sar. (2012)

Nastavak tabele 14

Sorbenti	Početna koncentracija (mg/l)	pH	q_{max} As(III) (mg/g)	q_{max} As(V) (mg/g)	Referenca
Chitosan obložen sa Fe(III)	1-160	7,0	21,2	27,6	Neto i sar. (2013)
Biougalj obložen gvožđem (IBC)	0,1-55	5,8	1,5	2,16	Hu i sar. (2015)
Minerali zemljiša i drugi low-cost sorbenti					
Klinoptiolit	0,1	7,0	-	0,00157	Baskan i Pala (2011)
Zeolit obložen gvožđem (ICZ)	20,1	4,0 7,0	-	0,68 0,60	Jeon i sar. (2009)
Pesak obložen oksidom gvožđa (IOCS)	0,1	7,6	0,041	0,043	Thirunavukkarasu i sar. (2003)
Pesak obložen Fe-Zr binarnim oksidom	125	7,0	-	84,8	Chaudhry i sar. (2017)
Stena obložena oksidom gvožđa (IOCNR)	0,04	7,5	-	0,36	Maji i sar. (2011)
Cement obložen oksidom gvožđa (IOCC)	0,5-10	7,0	-	6,43	Kundu i Gupta (2006a; 2006b)
Sunder obložen oksidom gvožđa (IOCSp)	5	-	4,2	4,6	Nguyen i sar. (2010)

Poređenjem q_{max} sintetisanih sorbenata sa kapacitetima drugih materijala koji se primenjuju za uklanjanje arsena iz vode, uočeno je sledeće:

Sva četiri sintetisana Fe-Mn binarna oksida poseduju veći soprcioni kapacitet za As(III) i As(V) od komercijalno dostupnih sorbenata, aktiviranog aluminijum oksida (11-13 puta veći za As(III) i 1,5-4 puta veći za As(V)), TiO₂ (Degusa) (10-11 puta veći za As(III) i 5,5-14 puta veći za As(V)). Veće q_{max} vrednosti binarnih oksida za As(V) uočene su i u odnosu na aktivni ugallj (8,3-21 puta veće), GFH (3-8 puta veće). Pored toga, sintetisani Fe-Mn binarni oksidi poseduju veći adsorpcioni kapacitet za As(III) i As(V) i od pojedinačnih oksida gvožđa (getita (1,7-2,1 puta veće q_{max} za As(III) i 6,4-16 puta veće q_{max} za As(V)), hematita (30-37 puta veće q_{max} za As(III) i 5,6-14 puta veće q_{max} za As(V)), oksida mangana (3,8-4,8 puta veće q_{max} za As(III) i 3,4-8,6 puta veće q_{max} za As(V)), prirodnih Fe-Mn minerala (70-88 puta veće q_{max} za As(III) i 1,6-4 puta veće q_{max} za As(V)). U odnosu na druge low-cost sorbente, poput IOCS, IOCSp, IOCC, biosorbente i dr.,

sintetisani binarni oksidi se odlikuju takođe većim q_{max} vrednostima (9-11 puta većim za As(III), odnosno 4-10 puta većim za As(V)). U odnosu na strukturno slične bimetalne sorbente (Fe-Al, Fe-Ce binarni oksid, diatomitom koji je obložen Fe-Mn binarnim oksidom, grafen oksid nanokompozit koji je modifikovan sa Fe_3O_4 i MnO_2 (3:8), GAC-FeMn i dr.) sintetisani Fe-Mn binarni sorbenti poseduju veće q_{max} i za As(III) i za As(V). U odnosu na Fe-Mn binarne okside, veće q_{max} vrednosti za As(III) zabeležene su kod Fe-Cu, Fe-Zr i Fe-Ti binarnog oksida.

Magnetni kompoziti Mag, Mag-Fe, Mag-Mn i Mag-FeMn pokazali su slično Fe-Mn binarnim oksidima, veći sorpcioni kapacitet za As(III) i As(V) od AA (5-16 puta veći sorpcioni kapacitet za As(III) i 3-6 puta veći sorpcioni kapacitet za As(V)), TiO_2 (6-16 puta veći sorpcioni kapacitet za As(III) i 9-11 puta veći sorpcioni kapacitet za As(V)), biosorbenata, biouglja obloženog Fe-Mn binarnim oksidom i dr. Maksimalni adsorpcioni kapacitet magnetnih sorbenata veći su od komercijalnog magnetita (2,5-7 puta veći za As(III) i 2-6 puta veći za As(V)), magemita (3-8 puta veći za As(III) i 5-7 puta veći za As(V)), grafen oksid nanokompozita koji je modifikovanim sa Fe_3O_4 i MnO_2 (3:8) (1,4 puta veći za As(III) i 3,5 puta veći za As(V)) i dr. Kapacitet Mag-FeMn kao najefikasnijeg sintetisanog magnetnog sorbenta za As(III) i As(V), bio je veći i od drugih strukturno sličnih sorbenata (nanočestica magemita, magnetnih čestica koje su modifikovane sa Fe-Al binarnim oksidom, magnetit-redukovanog grafen oksid kompozita, grafena koji je modifikovan sa Fe-Mn binarnim oksidom ($FeMnO_x/RGO$) i dr. Kapacitet Mag-FeMn za As(III) i As(V) bio je ~2 puta manji, odnosno ~1,5 manji od magnenog bimetalnog nanomaterijala, $MnFe_2O_4$ i zeolita koji je obložen nanočesticama Fe-Mn binarnog oksida (5,4 puta manji za As(III) i 3,6 puta manji za As(V)).

Maksimalni sorpcioni kapaciteti Chit-FeMn za As(III) i As(V) uporedivi su sa komercijalnim AC, AA i TiO_2 . Adsorpcioni kapaciteti Chit-FeMn za As(V) bili su uporedivi sa q_{max} getita i hematita. Suprotno tome, q_{max} vrednosti magnetita za As(III) i As(V) su oko 12 i 9 puta veće od q_{max} Chit-FeMn. Maksimalni sorpcioni kapaciteti sintetisanog Chit-FeMn za As(III) i As(V), su 12 i 8 puta manji od sorpcionog kapaciteta Chitosana koji je u dvostepenom procesu modifikovan Fe-Mn binarnim oksidom. U odnosu na druge *low-cost* materijale kapacitet Chit-FeMn za oba oblika arsena bio je

100 puta veći od maksimalnog adsorpcionog kapaciteta IOCS, granulovanog Chitosana koji je obložen oksidom gvožđa (ICB) (oko 2 puta) i dr. Maksimalni adsorpcioni kapaciteti Chitosana obloženog titanijum dioksidom (TICB) i Chitosana impregniranog sa molibdenom (MICB) bili su oko dva puta manji za oba oblika arsena, u odnosu na Chit-FeMn, koji je sintetisan u ovom radu.

Kapaciteti GAC-FeMn za As(III) i As(V) manji su od komercijalnih sorbenata (1,5 i 5 puta od q_{max} AA odnosno 1,6 i 1,5 puta manji od q_{max} TiO₂, redom), *low-cost* materijala poput IOCC, IOCSp, IOCNR, biougla koji je modifikovan Fe-Mn binarnim oksidom. Maksimalni adsorpcioni kapaciteti GAC-FeMn za As(III) i As(V) su 24 i 19 puta veći od q_{max} vrednosti GAC-Fe. U odnosu na slične sorbente, sintetisani GAC-FeMn ima veći adsorpcioni kapacitet za As(III) od diatomita koji je obložen Fe-Mn binarnim oksidom. Veći maksimalni adsorpcioni kapacitet GAC-FeMn za arsenom zabeležen je i od pojedinih biosorbenata, poput Chitosana, biomase, Chitosana obloženog gvožđem odnosno titanijum dioksidom (TICB).

Na osnovu svega izloženog može se zaključiti da sorbenti sintetisani u ovom radu, preventivno Fe-Mn binarni oksidi i magnetni materijali (posebno Mag-FeMn), mogu da konkurišu komercijalno dostupnim i drugim *low-cost* sorbentima, koji se primenjuju za uklanjanje arsena. Zbog nižih sorpcionih kapaciteta može se pretpostaviti da Chit-FeMn i GAC-FeMn ne mogu u potpunosti da konkurišu komercijalno dostupnim sorbentima. Međutim, ovi materijali u pogledu sorpcionog kapaciteta, mogu biti alternativa strukturno sličnim i drugim *low-cost* sorbentima.

5.5. Sorpcioni mehanizam As(III) i As(V) na sintetisanim sorbentima

Sorpcioni eksperimenti i primenjeni matematički modeli, koji su detaljno razmotreni u prethodnim poglavljima (5.2. i 5.3.) ukazali su da se sorpcija As(III) i As(V) na sintetisanim sorbentima ostvaruje najvećim delom površinskim interakcijama. Iz tog razloga, u cilju identifikacije funkcionalnih grupa na površini sintetisanih sorbenata uključenih u interakcije sa arsenom odnosno dobijanja detaljnijih informacija o mehanizmu sorpcije As(III) i As(V) na sintetisanim sorbentima, primenjena je infracrvena spektroskopija

sa Furijeovom transformacijom. Pregled apsorpcionih traka sa FTIR spektara sorbenata pre i posle sorpcije As(III) i As(V) na Fe-Mn binarnim oksidima, magnetnim materijalima, GAC-FeMn i Chit-FeMn dat je u tabelama 15, 16, 17, redom. Na slikama 39, 40 i 41, FTIR spektara sorbenata, pre i nakon sorpcije As(III) i As(V) dat je na slikama 39, 40 i 41, redom.

Tabela 15. Položaj apsorpcionih traka na FTIR spektrima Fe-Mn binarnih oksida pre i nakon sorpcije As(III) i As(V) i odgovarajuće funkcionalne grupe

Sorbenti	Talasni broj (cm ⁻¹)			Funkcionalna grupa
	Pre sorpcije	Nakon sorpcije		
		As(III)	As(V)	
Fe-Mn 1:1	3413	3431	3431	O-H valenciona vibracija hidroksilne grupe (iz H ₂ O)
	1630	1630	1630	O-H deformaciona vibracija hidroksilne grupe (iz H ₂ O)
	-	1400	1400	-OH deformaciona vibracija
	1112	-	-	-OH deformaciona vibracija (iz Fe-OH)
	-	-	825	
	-	810	-	As-O valenciona vibracija
	-	586	-	
	470	470	470	Fe-O/Mn-O asimetrično istežanje
Fe-Mn 3:1	3407	3407	3407	O-H valenciona vibracija hidroksilne grupe (iz H ₂ O)
	1629	1629	1629	O-H deformaciona vibracija hidroksilne grupe (iz H ₂ O)
	-	1400	1400	O-H deformaciona vibracija
	1126	-	-	
	1050	-	-	-OH deformaciona vibracija (iz Fe-OH)
	965	-	-	
	-	-	825	
	-	810	-	As-O valenciona vibracija
	-	586	-	
	470	470	470	Fe-O/Mn-O valenciona vibracija
Fe-Mn 6:1	3409	3376	3183	O-H valenciona vibracija hidroksilne grupe (iz H ₂ O)
	1627	1627	1627	O-H deformaciona vibracija hidroksilne grupe (iz H ₂ O)
	-	1400	1400	-OH deformaciona vibracija
	1126	-	-	
	1050	-	-	-OH deformaciona vibracija (iz Fe-OH)
	965	-	-	
	-	-	825	
	-	795	-	As-O valenciona vibracija
	-	586	-	
	470	470	470	Fe-O/Mn-O asimetrično istežanje
Fe-Mn 9:1	3405	3386	3174	O-H valenciona vibracija hidroksilne grupa (iz H ₂ O)
	1627	1627	1627	O-H deformaciona vibracija hidroksilne grupe (iz H ₂ O)
	-	1400	1400	-OH deformaciona vibracija
	1126	-	-	
	1050	-	-	-OH deformaciona vibracija (iz Fe-OH)
	965	-	-	
	-	-	825	
	-	795	-	As-O valenciona vibracija
	-	586	-	
	470	470	470	Fe-O/Mn-O asimetrično istežanje

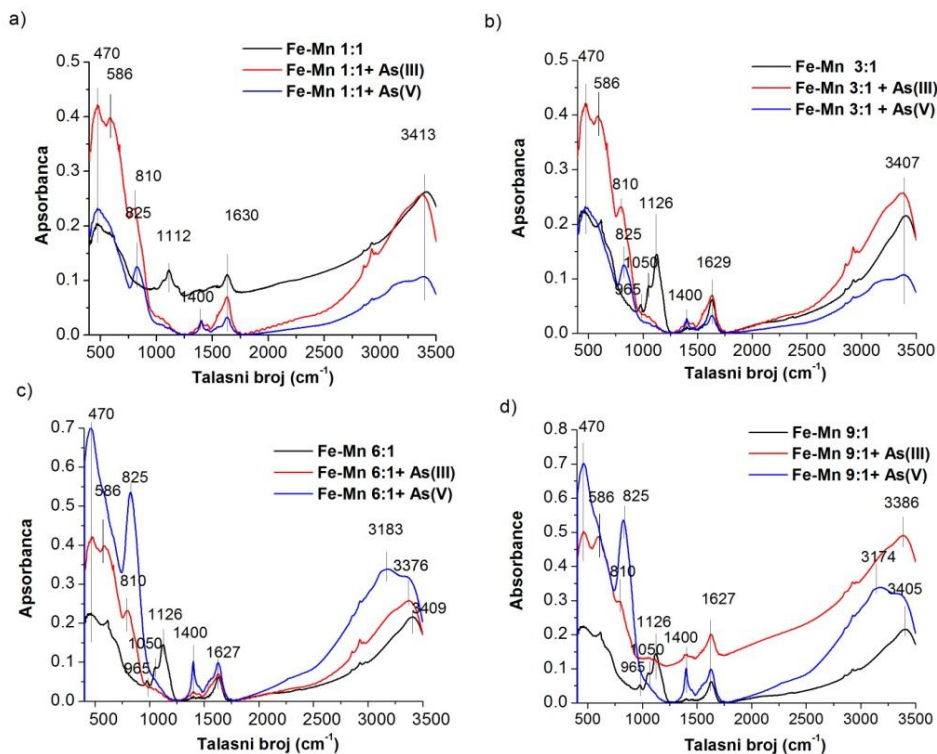
Tabela 16. Položaj apsorpcionih traka na FTIR spektrima magnetnih sorbenata pre i nakon sorpcije As(III) i As(V) i odgovarajuće funkcionalne grupe

Sorbenti	Talasni broj (cm ⁻¹)			Funkcionalna grupa
	Pre sorpcije	Nakon sorpcije As(III)	Nakon sorpcije As(V)	
Mag	3420	3420	3420	O-H valenciona vibracija hidroksilne grupe (iz H ₂ O)
	1630	1630	1630	O-H deformaciona vibracija hidroksilne grupe (iz H ₂ O)
	-	1384	-	-OH deformaciona vibracija
	1050	-	-	-OH deformaciona vibracija (iz Fe-OH)
	-	-	825	As-O valenciona vibracija (iz As-O-Fe)
	694	694	694	
	638	638	638	Fe-O-Fe valenciona vibracija (iz γ -Fe ₂ O ₃)
	560	560	560	
Mag-Fe	3420	3420	3420	O-H valenciona vibracija hidroksilne grupe (iz H ₂ O)
	1630	1630	1630	O-H deformaciona vibracija hidroksilne grupe (iz H ₂ O)
	-	1384	-	-OH deformaciona vibracija
	1050	-	-	-OH deformaciona vibracija (iz Fe-OH)
	-	-	825	As-O valenciona vibracija (iz As-O-Fe)
	694	694	694	
	638	638	638	Fe-O-Fe valenciona vibracija (iz γ -Fe ₂ O ₃)
	565	565	565	
Mag-Mn	3420	3420	3420	O-H valenciona vibracija hidroksilne grupe (iz H ₂ O)
	1630	1630	1630	O-H deformaciona vibracija hidroksilne grupe (iz H ₂ O)
	-	1384	-	-OH deformaciona vibracija
	1112	-	-	-OH deformaciona vibracija (iz Fe-OH)
	1056	-	-	
	-	825	825	As-O valenciona vibracija (iz As-O-Fe)
	694	694	694	
	638	638	638	Fe-O-Fe valenciona vibracija (iz γ -Fe ₂ O ₃)
565	565	565		
Mag-FeMn	3420	3420	3420	O-H valenciona vibracija hidroksilne grupe (iz H ₂ O)
	1630	1630	1630	O-H deformaciona vibracija hidroksilne grupe (iz H ₂ O)
	1120	-	-	-OH deformaciona vibracija (iz Fe-OH)
	1056	-	-	
	-	825	825	As-O valenciona vibracija (iz As-O-Fe)
	636	636	636	
	565	565	565	Fe-O-Fe valenciona vibracija (iz γ -Fe ₂ O ₃)

Tabela 17. Položaj apsorpcionih traka na FTIR spektrima Chit-FeMn i GAC-FeMn pre i nakon sorpcije As(III) i As(V) i odgovarajuće funkcionalne grupe

Sorbenti	Talasni broj (cm ⁻¹)			Funkcionalna grupa
	Pre sorpcije	Nakon sorpcije		
		As(III)	As(V)	
Chit-FeMn	3376	3434	3434	O-H valenciona vibracija
	2920	2920	2920	-CH valenciona vibracija
	1634	1634	1634	-NH valenciona vibracija (iz primarnih amida)
	1540	1540	1540	-NH valenciona vibracija (iz sekundarnih amida)
	1384	1384	1384	C-N deformaciona vibracija
	1320	1320	1320	simetrična deformacija metil grupe
	1070	1070	1070	-CO valenciona vibracija (izCOH)
	825	-	-	As-O valenciona vibracija (iz As-O-Fe)
	3434	3434	3434	O-H valenciona vibracija hidroksilne grupe (iz H ₂ O)
	2923	2923	2923	-CH valencione vibracije
GAC-FeMn	1632	1632	1632	O-H deformaciona vibracija hidroksilne grupe (iz H ₂ O)
	-	1386	1386	-OH deformaciona vibracija
	-	1203	1203	
	1120	-	-	-OH deformaciona vibracija
	1062	-	-	(iz Fe-OH)
	-	674	674	As-OH valenciona vibracija

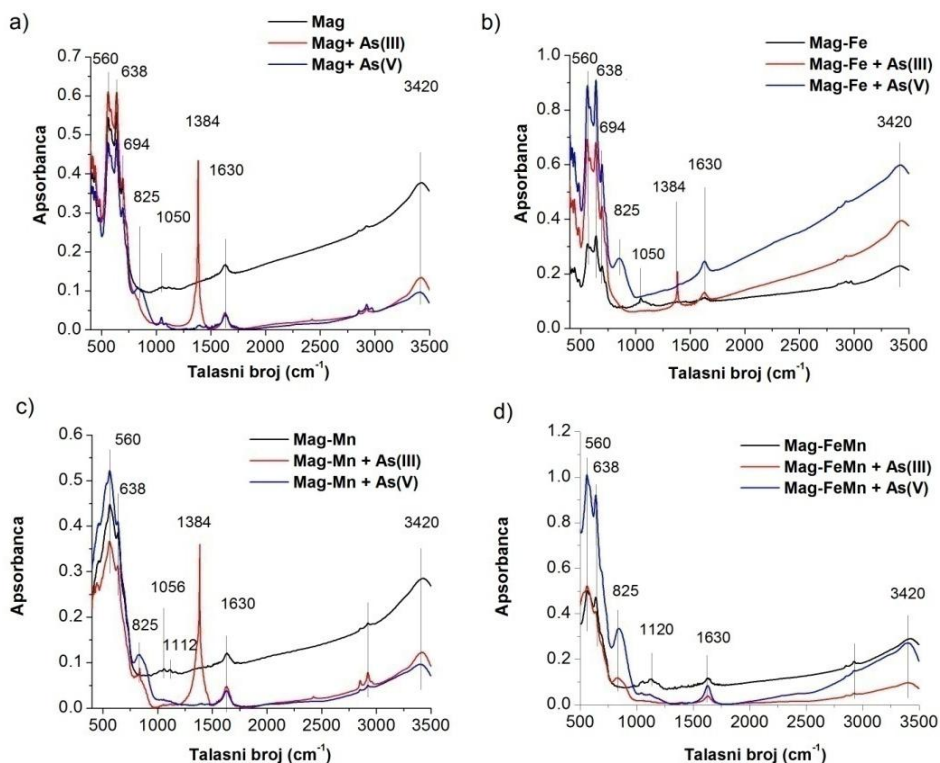
Na FTIR spektrima Fe-Mn binarnih oksida pre i nakon sorpcije As(III) i As(V) (slika 39), uočene su široke apsorpcione trake na 3376-3438 cm⁻¹ odnosno oštre trake na 1627-1630 cm⁻¹, koje odgovaraju O-H valencionim i deformacionim vibracijama hidroksilne grupe, respektivno, i koje ukazuju na fizisorbovane molekule vode (*Zhou i sar., 2011; Tang i sar., 2011; Wen i sar., 2015; Chaundhry i sar., 2016*). Na FTIR spektrima Fe-Mn binarnih oksida, pre sorpcije arsena, pored pomenutih apsorpcionih traka, uočene su i trake na 1112 cm⁻¹ (Fe-Mn 1:1), 965 cm⁻¹, 1050 cm⁻¹, 1126 cm⁻¹ (Fe-Mn 3:1, Fe-Mn 6:1 i Fe-Mn 9:1) koje potiču od deformacionih vibracija hidroksilne grupe (-OH), odgovorne za formiranje unutrašnjih sfernih površinskih kompleksa (*Wang i Mulligan, 2008; Kong i sar., 2014a*). Oštar pik koji je uočen na 457 cm⁻¹ potiče od valencione Fe-O ili Mn-O vibracije (*Chang i sar., 2009; Kong i sar., 2014b*).



Slika 39. FTIR spektri Fe-Mn binarnih oksida a) Fe-Mn 1:1 b) Fe-Mn 3:1 c) Fe-Mn 6:1 d) Fe-Mn 9:1 pre i nakon sorpcije As(III) i As(V) ($C_0(As) = 1 \text{ mg/l}$; doza sorbenta = 0,5 g/l; pH = 7,0±0,2)

Nakon sorpcije As(III) i As(V) na FTIR spektrima Fe-Mn binarnih oksida uočeno je da su apsorpcione trake na 1112 cm^{-1} (Fe-Mn 1:1), 1126 cm^{-1} (Fe-Mn 3:1), 965 cm^{-1} , 1060 cm^{-1} , 1126 cm^{-1} (Fe-Mn 6:1 i Fe-Mn 9:1), a koje se kako je napred pomenuto pripisuju vibraciji hidroksilne grupe, u potpunosti nestale. Kako su ove promene istovremeno bile praćene pojavom novih traka na 810 cm^{-1} odnosno na 825 cm^{-1} , a koje pak potiču od valencione vibracije As-O (iz Fe-O-As) (Zhang i sar., 2007a; Kong i sar., 2014b), može se zaključiti da OH grupa učestvuje u kompleksiranju sa jonima arsena odnosno da je u adsorpcioni mehanizam arsena na ovim materijalima uključena ligandna izmena u kojoj se hidroksilne grupe na površini Fe-Mn sorbenata zamenjuju sa jonima arsena. Osim pomenutih promena, na interakcije As(III) i Fe-Mn binarnih oksida upućuje i prisustvo nove trake na 1400 cm^{-1} , a koja pak odgovara –OH deformacionim vibracijama.

Uzimajući u obzir navedena zapažanja, a pre svega činjenicu da je apsorpciona traka na 825 cm^{-1} karakteristična prevashodno za sorpciju As(V) odnosno da je nakon sorpcije As(III) došlo do njenog pomeranja na 810 cm^{-1} , sugerise se da As(III) nije u potpunosti oksidovan do As(V). Štaviše, veći intenzitet pika na 810 cm^{-1} koji je uočen kod Fe-Mn binarnih oksida sa Fe:Mn odnosom 1:1 i 3:1, u poređenju sa Fe-Mn 6:1 odnosno 9:1, ukazuje da se usled većeg udela oksida mangana u ovim materijalima, ostvaruje veći stepen konverzije As(III) u As(V). Ova pretpostavka o delimičnoj konverziji As(III) do As(V) na Fe-Mn binarnim oksidima, dodatno je podržana prisustvom traka na 586 cm^{-1} a koje su prema Zhang i sar. (2007a) karakteristične prevashodno za vibraciju As(III). Imajući u vidu da se date apsorpcione trake na 586 cm^{-1} pojavljuju samo na spektrima Fe-Mn binarnih oksida nakon sorpcije As(III), a ne i nakon sorpcije As(V) sugerise se da se deo As(III) direktno vezao za ove sorbente, bez prethodne oksidacije (slika 40.)



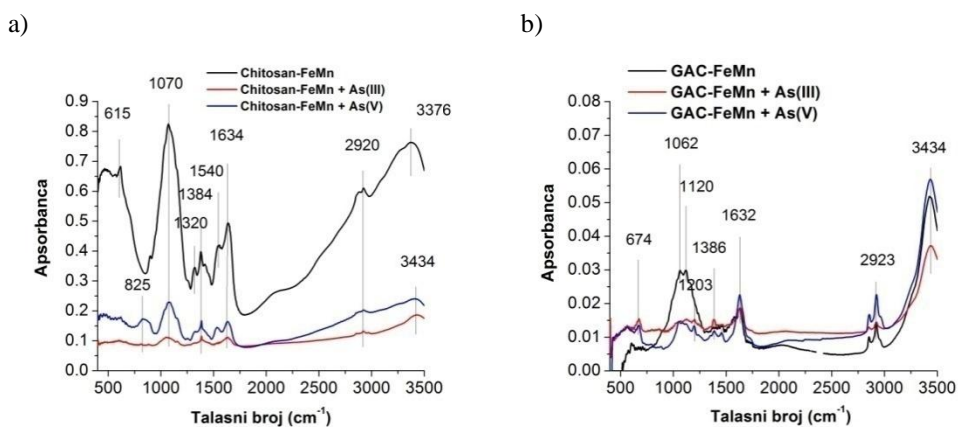
Slika 40. FTIR spektri magentnih materijala a) Mag b) Mag-Fe c) Mag-Mn d) Mag-FeMn pre i nakon sorpcije As(III) i As(V) ($C_0(\text{As}) = 1\text{ mg/l}$; doza sorbenta = $0,5\text{ g/l}$; $\text{pH} = 7,0 \pm 0,2$)

Na FTIR spektrima magnetnih materijala pre sorpcije arsena, pored apsorpcionih traka na 3420 cm^{-1} i 1630 cm^{-1} (koje odgovaraju valencionim i deformacionim vibracijama hidroksilne grupe), uočeno je prisustvo traka na 1050 cm^{-1} (Mag i Mag-Fe), 1056 cm^{-1} , 1112 cm^{-1} (Mag-Mn) i 1120 cm^{-1} (slika 41). Prisustvo ovih traka se kao i u slučaju Fe-Mn binarnih oksida pripisuje vibraciji hidroksilnih grupa, koje učestvuju u formiranju površinskih kompleksa. Pored toga, apsorpcione trake, koje se mogu uočiti na spektrima ovih sorbenata pre sorpcije arsena, na 694 cm^{-1} , 638 cm^{-1} i 560 cm^{-1} odgovaraju valencionoj vibraciji Fe–O–Fe veze, koja potiče od $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ (Vichery i sar., 2012). Uzimajući u obzir da na spektrima magnetnih sorbenata nije uočeno prisustvo uobičajenih pikova na 450 , 520 i 710 cm^{-1} , a koji bi pak odgovarali Mn-O vibracijama istezanja, sugerise se na amorfni oblik MnO_2 (Liu i sar., 2012). Ova zapažanja su u skladu sa rezultatima koji su dobijeni XRD analizom, a koji takođe ukazuju na amorfni oblik oksida mangana na ovim sorbentima (poglavlje 5.1.3.).

Nakon sorpcije As(III), na FTIR spektrima Mag i Mag-Fe, uočeno je da su trake na 1050 cm^{-1} potpuno nestale, dok je nova oštra traka uočena na 1384 cm^{-1} . Iz tog razloga, može se pretpostaviti da je As(III), ligandnom izmenom, stupio u reakciju sa hidroksilnim grupama koje su prisutne na ovim sorbentima. Slično, nakon sorpcije As(V), nestanak pikova na 1050 cm^{-1} bilo je praćeno prisustvom novih traka na 825 cm^{-1} , karakterističnih kako je ranije pomenuto za As-O vibraciju iz As-O-Fe grupe (slika 40a i b). Shodno tome, sugerise se da je između As(V) i površinskih hidroksilnih grupa na Mag i Mag-Fe, došlo do formiranja kompleksa, a ne njegove precipitacije na čvrstu fazu. Do sličnih zaključaka došli su i Kong i sar. (2014b), prilikom ispitivanja mehanizma sorpcije As na zeolitu koji je obložen nanostrukturnim Fe-Mn binarnim oksidom.

Nakon sorpcije As(V), na FTIR spektrima Mag-Mn i Mag-FeMn, uočeno je prisustvo novih traka na 825 cm^{-1} koje prema Zhang i sar. (2013b) odgovaraju vibraciji istezanja As–O veze. Pojava ovih traka je istovremeno bila praćena nestajanjem pikova, koji odgovaraju vibraciji OH grupe (trake na 1056 cm^{-1} i 1112 cm^{-1} (Mag-Mn), odnosno na 1120 cm^{-1} (Mag-FeMn)), što navodi na zaključak da je kao i kod Fe-Mn binarnih oksida, izmenom liganda (zamena hidroksilne grupe na površini sorbenta sa arsenatnim jonima), došlo do uspostavljanja površinskih kompleksa. Navedena zapažanja su u skladu su

istraživanjima autora Wen i sar. (2015), koji su takođe pokazali da je formiranje površinskih kompleksa odgovorno za uklanjanje As(V) na magentnom mezoporoznom Fe-Mn sorbentu (Wen i sar., 2015). Nakon sorpcije As(III), promene na FTIR spektrima Mag-FeMn su bile iste kao i nakon sorpcije As(V), što navodi na zaključak da je na datom sorbentu došlo do potpune konverzije As(III) u As(V). Kod Mag-Mn, nakon sorpcije As(III) pored trake na 825 cm^{-1} uočena je i traka na 1384 cm^{-1} , zbog čega se može pretpostaviti da se jedan deo As(III) nije u potpunosti oksidovao do As(V), već se delom direktno adsorbovao (slika 40c i d). Slična zapažanja zabeležena su nakon ispitivanja mehanizma sorpcije As(III) na Zr-Mn binarnom oksidu (Zhang i sar., 2013b).



Slika 41. FTIR spektri magentnih materijala a) Chit-FeMn b) GAC-FeMn pre i nakon sorpcije As(III) i As(V) ($C_0(\text{As}) = 1\text{ mg/l}$; doza sorbenta = $0,5\text{ g/l}$; $\text{pH} = 7,0 \pm 0,2$)

Na FTIR spektru Chit-FeMn, uočene su apsorpcione trake na 3376 cm^{-1} karakteristične za $-\text{OH}$ i $-\text{NH}$ valencione vibracije. Traka koja je uočena na 2920 cm^{-1} , odgovara $-\text{CH}$ valencionim vibracijama iz CH i CH_2 grupe. Apсорpcione trake na 1634 cm^{-1} i 1540 cm^{-1} potiču od $-\text{NH}$ valencione vibracije (iz primarnih i sekundarnih amida), respektivno, dok se pik na 1320 cm^{-1} , može pripisati C-N valencionoj vibraciji (slika 41a). Traka koja je uočena na 1384 cm^{-1} odgovara simetričnoj deformaciji metil grupe (Mandal i Ray, 2014), dok se traka na 1070 cm^{-1} pripisuje $-\text{CO}$ valencionoj vibraciji iz COH (Boddu i sar., 2008).

Na FTIR spektru Chit-FeMn, nakon sorpcije As(V), došlo je do slabljenja intenzitea gore pomenutih traka, uz istovremu pojavu trake na

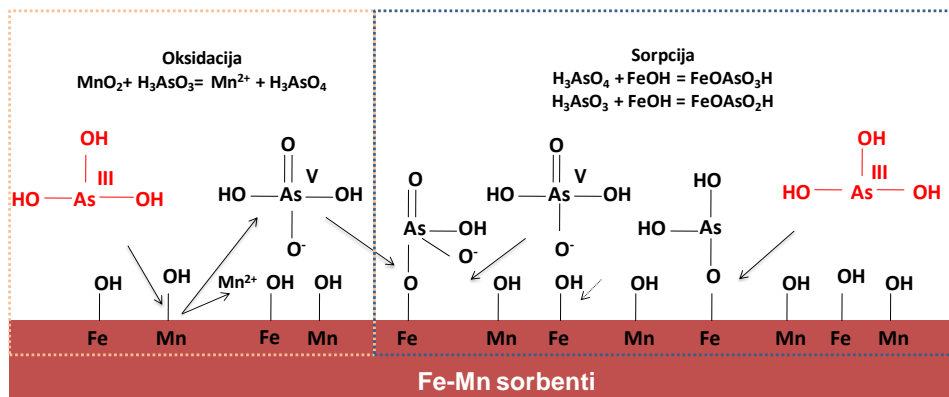
825 cm^{-1} . Promene u spektru nakon sorpcije As(III), bile su slične sa sorpcijom As(V), s tim što je intenzitet pika na 825 cm^{-1} , karakterističnog za As-O vibraciju (Pena i sar., 2006; Castaldi i sar., 2010; Jian i sar., 2015) bio značajno manji (slika 42a). Uzimajući u obzir navedene sličnosti na ovim spektrima, pre svega prisustvo i intenzitet apsorpcione trake na 825 cm^{-1} , a koja je kako je ranije pomenuto, karakteristična za sorpciju As(V) sugerise se da je deo As(III) prvo oksidovan do As(V), a potom adsorbovan na Chit-FeMn. Slična zapažanja zebeležena su istraživanjima autora An i Zhao (2012), prilikom ispitivanja mehanizma sorpcije As(III) na polisaharidu koji je obložen Fe-Mn binarnim oksidom.

Slično sa prethodnim sorbentima, trake na 3434 i 1632 cm^{-1} , koje su uočene na FTIR spektru GAC-FeMn, odgovaraju valencionim i deformacionim vibracijama hidroksilne grupe iz adsorbovanih molekula vode. Traka na 2925 cm^{-1} , odgovara -CH valencionim vibracijama, dok apsorpcione trake na 1062 cm^{-1} i 1120 cm^{-1} , odgovaraju deformacionim vibracijama hidroksilne grupe (Fe-OH) (Kong i sar., 2014a).

Nakon sorpcije As(III) i As(V), napred pomenute trake na 1062 odnosno na 1120 cm^{-1} , su nestale dok je istovremeno došlo do pojave novih pikova na 1203 i 1386 cm^{-1} (slika 41b). Ove promene, kao i kod prethodnih sorbenata upućuju da su površinske hidroksilne grupe uključene u adsorpcioni mehanizam arsena. Navedeni zaključak je dodatno podržan i činjenicom da je na FTIR spektrima nakon sorpcije i As(III) i As(V) uočena i traka na 674 cm^{-1} , a koja pak odgovara As-OH vibraciji istezanja (Jia i sar., 2007; Lin i sar., 2017). Uzimajući u obzir da je navedena traka karakteristična za sorpciju As(V) kao i da su promene na spektrima, nakon reakcije sa As(III), odnosno nakon sorpcije As(V), bile veoma slične, sugerise se da je As(III) konvertovan do As(V), a zatim adsorbovan na površinu GAC-FeMn (Nikić i sar., 2018b).

Na osnovu navedenih zapažanja može se pretpostaviti da se sorpcija As(III) i As(V) na sintetisanim sorbentima ostvaruje najvećim delom površinskim kompleksiranjem, odnosno, hemisorpcijom. Pored toga, na osnovu dobijenih rezultata se može pretpostaviti da se adsorpcija As(III) na sorbentima koji pored oksida gvožđa sadrže i okside mangana (Fe-Mn binarni oksidi, Mag-FeMn, Mag-Mn, Chit-FeMn i GAC-FeMn) odvija u dva sukcesivna koraka, pri čemu se u prvom koraku, As(III) oksidima mangana

oksiduje do As(V). U drugom koraku, oksidovani As(V) se adsorbuje na okside gvožđa mehanizmom ligandne izmene i formira unutrašnje sferne komplekse na površini sorbenata. Uzimajući u obzir da je potpuna konverzija As(III) do As(V) uočena samo kod Mag-FeMn, pretpostavlja se deo As(III) slično As(V), direktno vezuje za površinu sorbenta (slika 42).



Slika 42. Predloženi mehanizam uklanjanja As(III) i As(V) na sintetisanim Fe-Mn sorbentima

Slična zapažanja, zabeležena su u istraživanjima Kong i sar. (2014a). U datom radu, kao glavni mehanizam sorpcije As(III) i As(V) na zeolitu koji je modifikovan sa Fe-Mn binarnim oksidom, predloženo je formiranje monodentatnih i bidentatnih unutrašnje sfernih površinskih kompleksa ligandnom izmenom.

5.6. Uticaj vodenog matriksa na sorpciju As(III) i As(V) na sintetisanim sorbentima

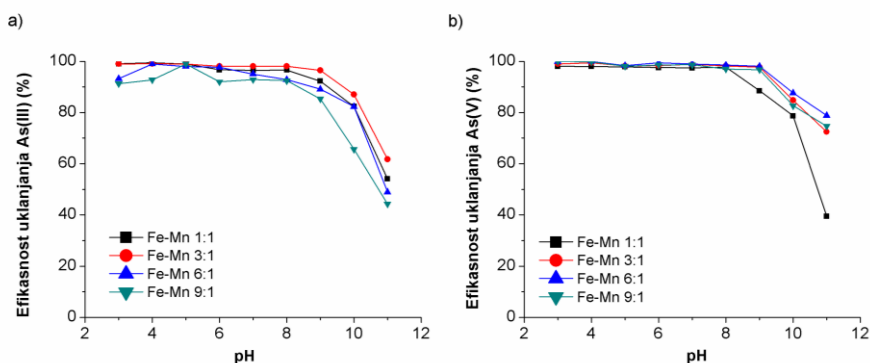
Sorpcija arsena je pored fizičko-hemijskih karakteristika samog sorbenta, u velikoj meri uslovljena drugim faktorima, među kojima su sa aspekta primene u tretmanu vode za piće, najznačajniji pH vrednost vodenog matriksa i prisustvo odgovarajućih anjona.

5.6.1. Uticaj pH vrednosti vodenog matriksa na sorpciju As(III) i As(V) na sintetisanim sorbentima

Opšte je poznato da je pH vrednost jedan od najznačajnijih parametara u procesu sorpcije obzirom da utiče kako na naelektrisanje

funkcionalnih grupa prisutnih na površini sorbenata i koncentraciju H^+ i OH^- jona tako i na specijaciju odnosno stepen jonizacije različitih oblika arsena.

Uticaj pH vrednosti vodenog matriksa na sorpciono ponašanje As(III) i As(V) na Fe-Mn binarnim oksidima, magnetnim materijalima, Chit-FeMn i GAC-FeMn ispitivan je pri pH vrednostima od 3 do 11, a na slikama 43, 44 i 45 predstavljena je zavisnost efikasnosti uklanjanja arsena od ispitivane pH vrednosti vodenog matriksa.

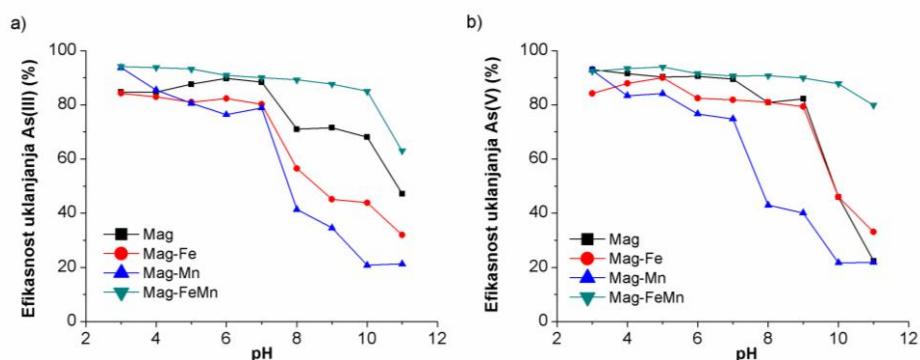


Slika 43. Uticaj pH vodenog matriksa na efikasnost uklanjanja a) As(III) i b) As(V) primenom Fe-Mn binarnih oksida ($C_0(As) = 0,2 \text{ mg/l}$; doza sorbenta = $0,5 \text{ g/l}$; $pH = 3-11$)

U opsegu pH vrednosti od pH 3-9, efikasnost uklanjanja As(III) primenom sva četiri Fe-Mn binarna oksida bila je iznad 85%. Daljim porastom pH vrednosti uklanjanje arsena se smanjilo i pri pH 11 kretalo se od 44-61%, zavisno od primenjenog sorbenta. Najveći stepen uklanjanja arsena (> 95%), kod svih Fe-Mn binarnih oksida zabeležen je u kiselim uslovima sredine (pH=3-5) (slika 43a).

Adsorpcija As(V) na ovim sorbentima pratila je sličan trend. Međutim, uočeno je da je primenom sorbenata sa većim molskim udelom gvožđa (Fe:Mn ≥ 3), postignut nešto veći stepen uklanjanja arsena pri svim pH vrednostima. U opsegu pH vrednosti 3-9, procenat uklanjanja As(V) primenom sva četiri sorbenta bio je iznad 90%. Daljim porastom pH vrednosti, uklanjanje As(V) primenom Fe-Mn oksida sa (Fe:Mn ≥ 3), se smanjilo na 73-79%, a u slučaju primene Fe-Mn binarnog oksida sa Fe:Mn molskim odnosom 1:1, na svega 39%, u odnosu na inicijalni sadržaj arsena u vodi (slika 43b).

U opsegu pH vrednosti od pH 3 do pH 7, stepen uklanjanja As(III) na Mag i Mag-Fe bio je iznad 80%. Daljim povećanjem pH vrednosti adsorpcija As(III) na ovim sorbentima se smanjivala tako da je pri pH 11 uklonjeno 47% i 31% arsena, respektivno. Značajniji uticaj pH vrednosti zabeležen je pri uklanjanju As(III) primenom Mag-Mn. Porastom pH vrednosti od pH 3 do pH 11 efikasnost uklanjanja As(III) od strane ovog sorbenta smanjila se sa 93% na 21%. Suprotno tome, visok stepen uklanjanja As(III) u opsegu pH od 3 do 10 (iznad 80%), zabeležen je prilikom primene Mag-FeMn. Porastom pH vrednosti na pH 11 procenat uklanjanja je opao na 63%, što je ujedno u odnosu na preostale sorbente, najviši procenat uklanjanja zabeležen pri ovoj pH vrednosti (slika 44a).

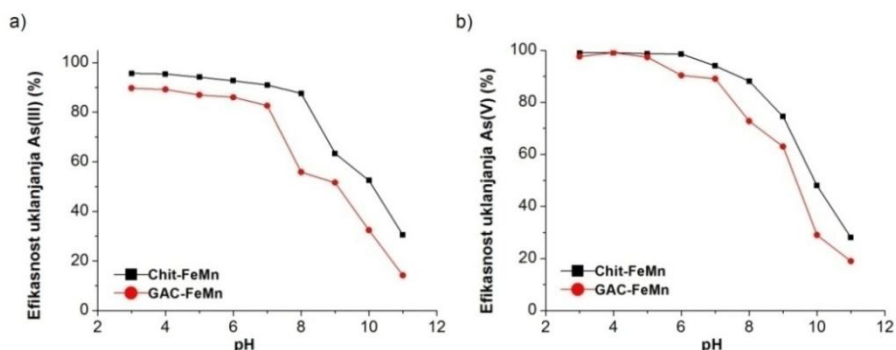


Slika 44. Uticaj pH vodenog matriksa na efikasnost uklanjanja a) As(III) i b) As(V) primenom Mag, Mag-Fe, Mag-Mn, Mag-FeMn ($C_0(\text{As}) = 0,2 \text{ mg/l}$; doza sorbenta = $0,5 \text{ g/l}$; pH = 3-11)

Uticaj pH vrednosti na efikasnost uklanjanja As(V) je bio sličan sa As(III), s tim što je u ispitivanom opsegu pH vrednosti, kod svih materijala zabeleženo veće usvajanje As(V). Primenom Mag i Mag-Fe, u opsegu pH vrednosti od pH 3 do pH 9, efikasnost uklanjanja As(V) kretala se iznad 80%, da bi se daljim porastom pH vrednosti efikasnost uklanjanja As značajno smanjila. Kao i kod sorpcije As(III), značajan uticaj pH vrednosti zabeležen je pri sorpciji As(V) na Mag-Mn, gde se sa porastom pH vrednosti od pH 3 do pH 11, procenat uklanjanja arsena smanjio sa 92% na 21%. Promena pH vrednosti matriksa nije imala većeg uticaja na sorpciju As(V) na Mag-FeMn, obzirom da se u opsegu pH vrednosti od pH 3 do pH 9 stepen uklanjanja As(V) kretao iznad 90%. Daljim porastom pH vrednosti do pH 10,

stepen uklanjanja arsena od strane ovog sorbenta se neznatno smanjio, dok je pri pH 11 primenom ovog sorbenta uklonjeno oko 80% arsena (slika 44b).

Ovi rezultati ukazuju da je u poređenju sa ostalim ispitivanim sorbentima magnetnih svojstava, Mag-FeMn superioran u uklanjanju i As(III) i As(V), obzirom da je u širokom opsegu pH vrednosti, a posebno onom, karakterističnim za podzemne vode (pH 6,5-8,5), njegovom primenom moguće ukloniti preko 90% oba oblika arsena.



Slika 45. Uticaj pH vodenog matriksa na efikasnost uklanjanja As(III) i b) As(V) primenom Chit-FeMn i GAC-FeMn ($C_0(\text{As}) = 0,2 \text{ mg/l}$; doza sorbenta = $0,5 \text{ g/l}$; $\text{pH} = 3-11$)

Uklanjanje As(III) i As(V) na Chit-FeMn i GAC-FeMn smanjivalo se sa porastom pH vrednosti od pH 3 do pH 11. Najveće uklanjanje As(III) od strane Chit-FeMn (oko 95%) zabeleženo je pri kiselim pH vrednostima sredine (pH 3-5). Visok stepen uklanjanja As(III) uočen je i pri pH 7 (oko 90%), da bi se porastom pH vrednosti stepen uklanjanja As(III) značajnije redukovao i pri pH 11 iznosio svega 30%. Promena pH vrednosti od pH 3 do pH 7, nije imala većeg uticaja na uklanjanje As(III) primenom GAC-FeMn. U datom opsegu pH vrednosti stepen uklanjanja As(III) bio je iznad 80%. Međutim, porastom pH vrednosti iznad pH 7, efikasnost uklanjanja arsena se značajnije smanjila, pri čemu je pri pH 11 iznosila svega 14% (slika 45a).

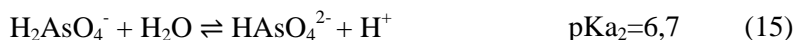
Uticaj pH vrednosti na sorpciju As(V) na Chit-FeMn je bio sličan sa sorpcijom As(III). Visok stepen uklanjanja As(V) zabeležen je pri opsegu pH vrednosti od pH 3-7, sa maksimumom sorpcije od 99% pri pH 3. U alkalnim uslovima sredine uočen je znatno manji stepen uklanjanja arsena (28% pri pH 11). Uticaj pH vrednosti na sorpciju As(V) na GAC-FeMn bio je takođe sličan sa sorpcijom As(III) na ovom materijalu. Kao i kod Fe-Mn binarnih

oksida i magnetnih materijala, u celom ispitivanom pH opsegu, stepen uklanjanja As(V) bio je veći, u odnosu na As(III), a kao optimalna pH vrednost pokazala se pH vrednost 4, pri kojoj je uklonjeno 97% arsena. Visok stepen uklanjanja As(V) zadržan je i do pH vrednosti 7 (oko 90%), da bi se daljim porastom pH vrednosti uklanjanje As(V) značajnije smanjilo. Pri pH vrednosti sredine od pH 11 uklonjeno je svega 19% arsena (slika 45b).

Uopšteno, rezultati pokazuju da se sorpcija As(III) i As(V) na svim sintetisanim materijalima, smanjuje sa povećanjem pH vrednosti i da se maksimalno uklanjanje oba oksidaciona oblika arsena postiže u kiselim uslovima sredine (pH=3-5). Dobijeni rezultati mogu da se objasne različitim mehanizmima uklanjanja arsena, uslovljenim prirodom naelektrisanja površine sorbenata i prisustvom različitih vrsta arsena u funkciji pH vrednosti.

Naime, tačka nultog naelektrisanja (pH_{pzc}) je fundamentalna u analizi naelektrisanja specifične površine adsorbenta i interakcija koje se mogu javiti između adsorbenta i adsorbata. Pri $pH < pH_{pzc}$, površina sorbenta je pozitivno naelektrisana pa je privlačenje anjona favorizovano. Suprotno tome, pri $pH > pH_{pzc}$ površina sorbenta je negativno naelektrisana, usled čega dolazi do elektrostatičkog odbijanja između površine sorbenta i anjona arsena (*Muniz i sar., 2009*). Tačke nultog naelektrisanja Fe-Mn binarnih oksida, magnetnih materijala, Chit-FeMn i GAC-FeMn nalaze se u opsegu 6,1-6,7 (tabela 6), što znači da će pri pH vrednostima vodenog matriksa, koje se nalaze u opsegu od pH=3-6, površine ovih sorbenata biti pozitivno naelektrisane, odnosno negativno naelektrisane pri neutralnim i alkalnim pH vrednostima.

Sa druge strane, imajući u vidu da konstante disocijacije H_3AsO_4 (pK_1 , pK_2 i pK_3) iznose 2,1, 6,7 i 11,2, redom, u rastvoru će u ispitivanom opsegu pH vrednosti (pH 3-11) biti prisustni različiti oblici As(V) (reakcije 14-16):

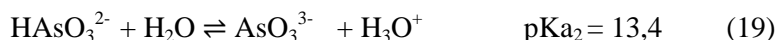
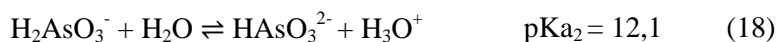
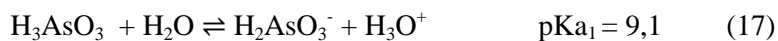


U skladu sa konstantama disocijacije H_3AsO_4 , u opsegu pH vrednosti od 2-6, $H_2AsO_4^-$ je dominantni oblik As(V), dok je $HAsO_4^{2-}$ predominantan u

opsegu pH 7-11, a arsenatni anjon, AsO_3^{3-} , na pH vrednosti iznad 11,5. Ako se uzme u obzir naelektrisanje As(V) pri ispitivanom opsegu pH vrednosti (3-11) i naelektrisanje površine sorbenata, veći stepen uklanjanja As(V) pri nižim, kiselim pH vrednostima (pH=3-5) se može pripisati elektrostatičkim interakcijama, koje se uspostavljaju između pozitivno naelektrisane površine sorbenata i anjona As(V) (H_2AsO_4^-).

Suprotno tome, niži stepen uklanjanja As(V), koji je zabeležen pri pH vrednostima koje su veće od pH_{pzc} ($\text{pH} > 6$) može biti posledica a) elektrostatičkih repulzije koje se javlja između negativno naelektrisane površine sorbenata i anjona arsena, HAsO_4^{2-} i b) kompetitivne sorpcije OH^- i HAsO_4^{2-} jona za ista sorpciona mesta na površini sorbenta u baznim uslovima sredine (*Gupta i sar., 2009b; Chen i sar., 2013*). Interesantno je da je kod Fe-Mn binarnih oksida i magnetnih materijala zabeležen visok stepen uklanjanja As(V) i pri $\text{pH} > \text{pH}_{\text{pzc}}$ što ukazuje da i drugi mehanizmi, kao što je na primer mehanizam ligandne izmene, imaju udela u ukupnom mehanizmu sorpcije arsena.

Specijacija arsenitnog jona u vodenom medijumu u opsegu pH vrednosti od 3-11 kontrolisana je takođe konstantama disocijacije H_3AsO_3 (reakcije 17-19).



Vrednost pK_1 iznosi 9,1, što znači da se As(III) pri $\text{pH} < 9,1$ predominantno nalazi u neutralnom obliku (kao H_3AsO_3) odnosno, kao anjon pri $\text{pH} > 9,1$. Uzimajući u obzir da je specifična površina većine sorbenata pozitivno naelektrisana pri pH vrednostima od pH 3-6 (izuzev Mag, Mag-Fe i Chit-FeMn kod kojih je površina pozitivno naelektrisana pri opsegu pH 3-5) i imajući u vidu oblik nalaženja As(III) pri $\text{pH} < 9$, mogućnost uspostavljanja privlačnih elektrostatičkih interakcija, koje bi doprinele sorpciji As(III) na svim sintetisanim sorbentima je malo verovatno. Shodno tome, pretpostavlja se da je ligandna izmena dominantan mehanizam sorpcije As(III) na novosintetisanim sorbentima pri $\text{pH} < 9$, dok su elektrostatičke interakcije bez značaja. Manje uklanjanje As(III) od strane svih sintetisanih sorbenata, pri pH vrednostima > 9 , može se pripisati elektrostatičkim repulzivnim

silama koje se uspostavljaju između anjona H_2AsO_3^- i negativno neelektrisane površine sorbenata. U istraživanjima Wu i sar. (2013), pH_{pzc} sorbenta (dobijenog tokom uklanjanja gvožđa u tretmanu otpadnih voda), koji je primenjen za uklanjanje arsena iz vode iznosila je $\text{pH}_{\text{pzc}}=7,7$ dok je najveći stepen uklanjanja As(III) bio pri pH vrednosti 8. Ovakvo sorpciono ponašanje, autori su takođe pripisali mehanizmu ligandne izmene obzirom da ostvarivanje elektrostatičkih interakcija, pri ovim uslovima, nije bilo moguće.

Tokom ovog eksperimenta, u cilju ispitivanja stabilnosti sintetisanih sorbenata, nakon sorpcije arsena, u rastvoru su određivane i koncentracije izluženog gvožđa i mangana (tabele 18 i 19).

Tabela 18. Koncentracije Fe i Mn u rastvoru nakon reakcije sa As(III) pri različitim pH vrednostima rastvora

Sorbent	pH vrednost								
	3	4	5	6	7	8	9	10	11
Fe (mg/l)^a									
Fe-Mn 1:1	0,061	<mdl	<mdl	<mdl	<mdl	<mdl	<mdl	<mdl	<mdl
Fe-Mn 3:1	0,092	0,060	<mdl	<mdl	<mdl	<mdl	<mdl	<mdl	<mdl
Fe-Mn 6:1	0,072	0,060	<mdl	<mdl	<mdl	<mdl	<mdl	<mdl	<mdl
Fe-Mn9:1	0,092	0,070	<mdl	<mdl	<mdl	<mdl	<mdl	<mdl	<mdl
Mag	0,086	0,069	<mdl	<mdl	<mdl	<mdl	<mdl	<mdl	<mdl
Mag-Fe	0,083	0,041	<mdl	<mdl	<mdl	<mdl	<mdl	<mdl	<mdl
Mag-Mn	0,074	0,026	<mdl	<mdl	<mdl	<mdl	<mdl	<mdl	<mdl
Mag-FeMn	0,160	0,073	0,042	<mdl	<mdl	<mdl	<mdl	<mdl	<mdl
Chit-FeMn	0,094	0,071	0,032	0,021	<mdl	<mdl	<mdl	<mdl	<mdl
GAC-FeMn	0,340	0,210	0,120	0,071	0,029	<mdl	<mdl	<mdl	<mdl
Mn (mg/l)^a									
Fe-Mn 1:1	1,80	0,29	0,048	<mdl	<mdl	<mdl	<mdl	<mdl	<mdl
Fe-Mn 3:1	1,30	0,26	0,035	<mdl	<mdl	<mdl	<mdl	<mdl	<mdl
Fe-Mn 6:1	0,87	0,12	<mdl	<mdl	<mdl	<mdl	<mdl	<mdl	<mdl
Fe-Mn 9:1	1,80	0,10	<mdl	<mdl	<mdl	<mdl	<mdl	<mdl	<mdl
Mag	<mdl	<mdl	<mdl	<mdl	<mdl	<mdl	<mdl	<mdl	<mdl
Mag-Fe	<mdl	<mdl	<mdl	<mdl	<mdl	<mdl	<mdl	<mdl	<mdl
Mag-Mn	1,50	0,13	0,018	<mdl	<mdl	<mdl	<mdl	<mdl	<mdl
Mag-FeMn	1,70	0,35	0,086	0,034	0,012	<mdl	<mdl	<mdl	<mdl
Chit-FeMn	1,80	1,40	0,075	0,042	<mdl	<mdl	<mdl	<mdl	<mdl
GAC-FeMn	1,80	0,78	0,130	0,082	0,042	<mdl	<mdl	<mdl	<mdl

^a mdl za Fe i Mn su 0,068 i 0,034 mg/l

Tabela 19. Koncentracije Fe i Mn u rastvoru nakon reakcije sa As(V) pri različitim pH vrednostima rastvora

Sorbent	pH vrednost								
	3	4	5	6	7	8	9	10	11
	Fe (mg/l)^a								
Fe-Mn 1:1	0,081	0,07	<mdl	<mdl	<mdl	<mdl	<mdl	<mdl	<mdl
Fe-Mn 3:1	0,13	0,08	<mdl	<mdl	<mdl	<mdl	<mdl	<mdl	<mdl
Fe-Mn 6:1	0,18	0,06	<mdl	<mdl	<mdl	<mdl	<mdl	<mdl	<mdl
Fe-Mn9:1	0,19	<mdl	<mdl	<mdl	<mdl	<mdl	<mdl	<mdl	<mdl
Mag	0,17	0,061	<mdl	<mdl	<mdl	<mdl	<mdl	<mdl	<mdl
Mag-Fe	0,084	0,027	<mdl	<mdl	<mdl	<mdl	<mdl	<mdl	<mdl
Mag-Mn	0,023	<mdl	<mdl	<mdl	<mdl	<mdl	<mdl	<mdl	<mdl
Mag-FeMn	<mdl	<mdl	<mdl	<mdl	<mdl	<mdl	<mdl	<mdl	<mdl
Chit-FeMn	0,087	0,031	0,015	0,011	<mdl	<mdl	<mdl	<mdl	<mdl
GAC-FeMn	0,410	0,320	0,150	0,082	0,053	<mdl	<mdl	<mdl	<mdl
	Mn (mg/l)^a								
Fe-Mn 1:1	0,770	0,051	<mdl	<mdl	<mdl	<mdl	<mdl	<mdl	<mdl
Fe-Mn 3:1	0,470	0,25	<mdl	<mdl	<mdl	<mdl	<mdl	<mdl	<mdl
Fe-Mn 6:1	0,570	0,031	<mdl	<mdl	<mdl	<mdl	<mdl	<mdl	<mdl
Fe-Mn 9:1	0,890	0,061	<mdl	<mdl	<mdl	<mdl	<mdl	<mdl	<mdl
Mag	<mdl	<mdl	<mdl	<mdl	<mdl	<mdl	<mdl	<mdl	<mdl
Mag-Fe	<mdl	<mdl	<mdl	<mdl	<mdl	<mdl	<mdl	<mdl	<mdl
Mag-Mn	1,10	0,091	0,081	<mdl	<mdl	<mdl	<mdl	<mdl	<mdl
Mag-FeMn	1,20	0,130	0,025	<mdl	<mdl	<mdl	<mdl	<mdl	<mdl
Chit-FeMn	0,098	0,065	0,021	<mdl	<mdl	<mdl	<mdl	<mdl	<mdl
GAC-FeMn	0,920	0,380	0,081	0,032	<mdl	<mdl	<mdl	<mdl	<mdl

^a mdl za Fe i Mn su 0,068 i 0,034 mg/l

Na osnovu priloženih rezultata, može se uvideti da je u gotovo svim ispitivanim slučajevima, izuzev sorpcije As(III) i As(V) na GAC-FeMn (pri opsegu pH vrednosti od pH 3-5) i sorpcije As(III) na Mag-FeMn (pri pH 3), koncentracija gvožđa bila ispod MDK od 0,1 mg/l (*"Sl. list SRJ", br. 42/98 i 44/99*).

Za razliku od gvožđa, u svim posmatranim slučajevima, pri opsegu pH vrednosti od pH 3-5 (odnosno pri opsegu pH vrednosti od pH 3-6 kod sorpcije arsena na GAC-FeMn), izluživanje mangana bilo je iznad MDK od 0,05 µg/l (*"Sl. list SRJ", br. 42/98 i 44/99*). Pri većim pH vrednostima koncentracija izluženog mangana bila je ispod granice detekcije metode

(0,034 mg/l), najverovatnije zbog odvijanja sledećih mehanizama: 1) deo As(III) se direktno adsorbovao bez prethodne oksidacije 2) ravnoteža redoks reakcije se nije pomerila u desno, u pravcu generisanja Mn^{2+} ili se pak 3) rastvoreni Mn^{2+} jon readsorbovao na površinu sorbenata (*Xu i sar., 2011*).

U odnosu na sorpciju As(V), u svim posmatranim slučajevima, izluživanje mangana bilo je veće nakon sorpcije As(III) na ovim sorbentima. Veće izluživanje mangana, koje je uočeno nakon sorpcije As(III) može da se objasni reakcijama oksidoredukcije. Naime, oksidacijom As(III), istovremeno dolazi do redukcije MnO_2 i oslobađanja redukovanog Mn(II) sa površine sorbenta u rastvor (reakcije 2 i 3).

U opštem slučaju, rezultati dobijeni ovim eksperimentima, pokazali su da svi sintetisani sorbenti, sa aspekta upotrebe u tretmanu voda, pokazuju veliki potencijal, obzirom da se u opsegu pH vrednosti koje su karakteristične za podzemne vode (pH=6-8), njihovom primenom može ukloniti 75-95% arsena, u odnosu na njegov inicijalni sadržaj u vodi. Osim toga, ako se uzme u obzir da su koncentracije izluženog gvožđa odnosno mangana pri pH vrednostima, relevantnim za podzemne vode, bile ispod MDK, sugeriše se na stabilnost sintetisanih materijala, njihov veliki potencijal za primenu u tretmanu voda, ali i veliki značaj u pogledu daljeg odlaganja i tretmana iskorišćenog sorbenta.

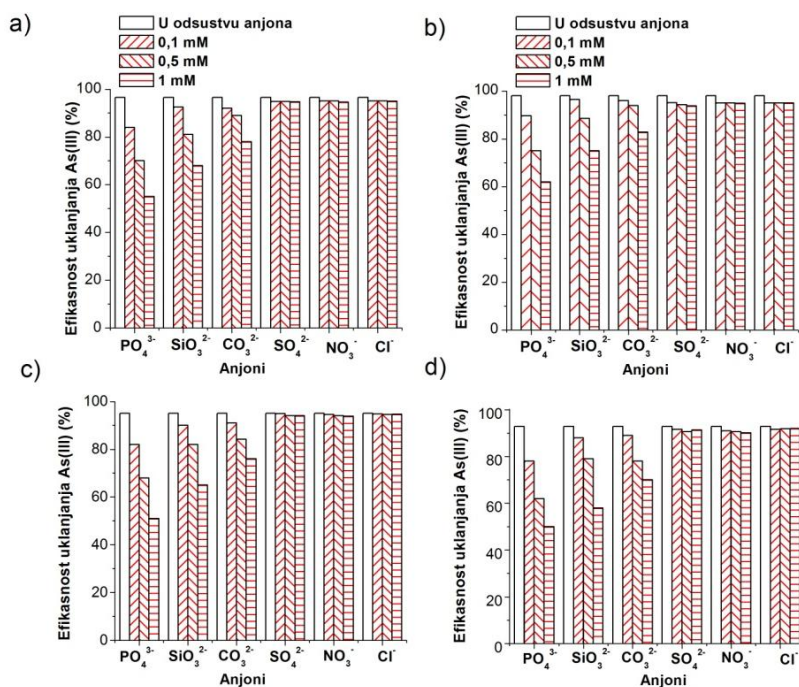
Pored navedenih zapažanja, slično sorpciono ponašanje As(III) i As(V) na sorbentima koji sadrže i okside gvožđa i okside mangana (Fe-Mn binarni oksidi, Mag-FeMn, Mag-Mn, Chit-FeMn i GAC-FeMn), tokom ovog eksperimenta sugeriše da je As(III) najpre oksidovan do As(V) a potom adsorbovan na oksidima gvožđa. Ova pretpostavka podržana je rezultatima FTIR analize, a kojima je pak ukazano na dvostepeni mehanizam uklanjanja As(III) na ovim sorbentima (poglavlje 5.5.)

5.6.2. Uticaj anjona na sorpciju As(III) i As(V) na sintetisanim sorbentima

Pored pH vrednosti vodenog matriksa, uklanjanje arsena sorpcijom, zavisi i od prisustva različitih jona, obzirom da različiti katjoni i anjoni, koji su obično prisutni u vodi, mogu pozitivno ili pak, negativno, da utiču na sorpciju arsena (*Zhu i sar., 2009b*). Među najznačajnijim anjonima koji mogu da kompetiraju sa arsenom za slobodna mesta na sorbentu su svakako

oksijanioni čija molekulska struktura liči na strukturu arsena (PO_4^{3-} , SiO_3^{2-} , SO_4^{2-} , CO_3^{2-}) i huminska kiselina. Pored toga u vodi su prisutni i drugi joni koji takođe mogu pozitivno ili pak negativno da utiču na uklanjanje arsena (NO_3^- i Cl^-).

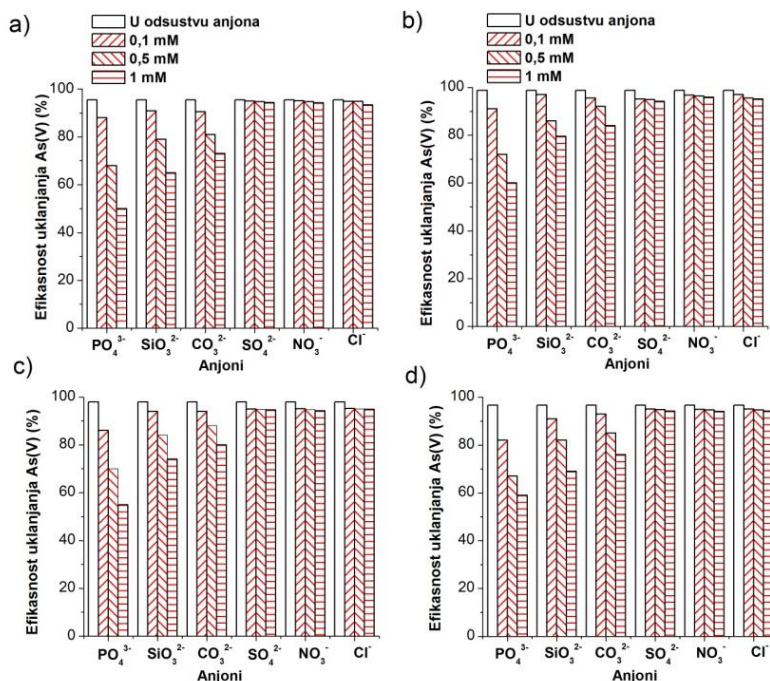
Uticaj različitih konkurentnih i ostalih jona koji se mogu detektovati u vodi, na sorpciju As(III) i As(V) na Fe-Mn binarnim oksidima, magnetnim materijalima i Chit-FeMn i GAC-FeMn, ispitan je u jednodimenzionalnom sistemu. Početna koncentracija As(III) odnosno As(V) bila je 0,2 mg/l dok su koncentracije anjona bile 0,1, 0,5 i 1 mM. pH vrednost ispitivanih vodenih matriksa bila je $7,0 \pm 0,2$. Dobijeni rezultati su prilazani na slikama 46-51.



Slika 46. Uticaj anjona na efikasnost uklanjanja As(III) primenom
 a) Fe-Mn 1:1 b) Fe-Mn 3:1 c) Fe-Mn 6:1 d) Fe-Mn 9:1
 ($C_0(\text{As}) = 0,2 \text{ mg/l}$; doza sorbenta = 0,5 g/l; $\text{pH} = 7 \pm 0,2$)

U svim posmatranim slučajevima, uočeno je da fosfati u najvećoj meri smanjuju efikasnost uklanjanja arsena, pri svim ispitivanim koncentracionim nivoima. Pored fosfata, značajan uticaj na uklanjanje As(III) i As(V) kod svih sintetisanih sorbenata, uočen je i u prisustvu silikata i karbonata, posebno pri većim koncentracijama. Uticaj hlorida, nitrata i

sulfata na sorpciju As(III) i As(V) na Fe-Mn binarnim oksidima i magnetnim materijalima, bio je bez većeg značaja. Slično, sorpcija As(III) i As(V) na Chit-FeMn i GAC-FeMn nije bila smanjena u prisutvu hlorida i nitrata, dok je negativni uticaj sulfata na uklanjanje arsena takođe uočen (slike 46-51).



Slika 47. Uticaj anjona na efikasnost uklanjanja As(V) primenom

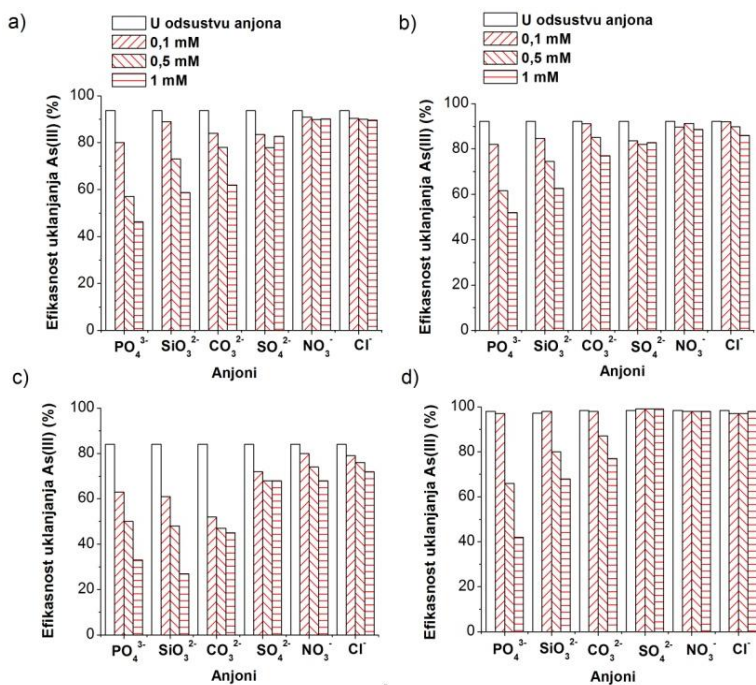
a) Fe-Mn 1:1 b) Fe-Mn 3:1 c) Fe-Mn 6:1 d) Fe-Mn 9:1

($C_0(\text{As}) = 0,2 \text{ mg/l}$; doza sorbenta = $0,5 \text{ g/l}$; $\text{pH} = 7 \pm 0,2$)

U zavisnosti od Fe-Mn binarnog oksida, uklanjanje As(III) u prisustvu najveće primenjene koncentracije fosfata od 1mM smanjeno je za 37-46%. Uklanjanje arsena u prisustvu 1 mM silikata, smanjeno je za 24-33%, dok se u prisustvu 1 mM karbonata, uklanjanje As(III) smanjilo za 16-24%, u zavisnosti od primenjenog Fe-Mn binarnog oksida (slika 46).

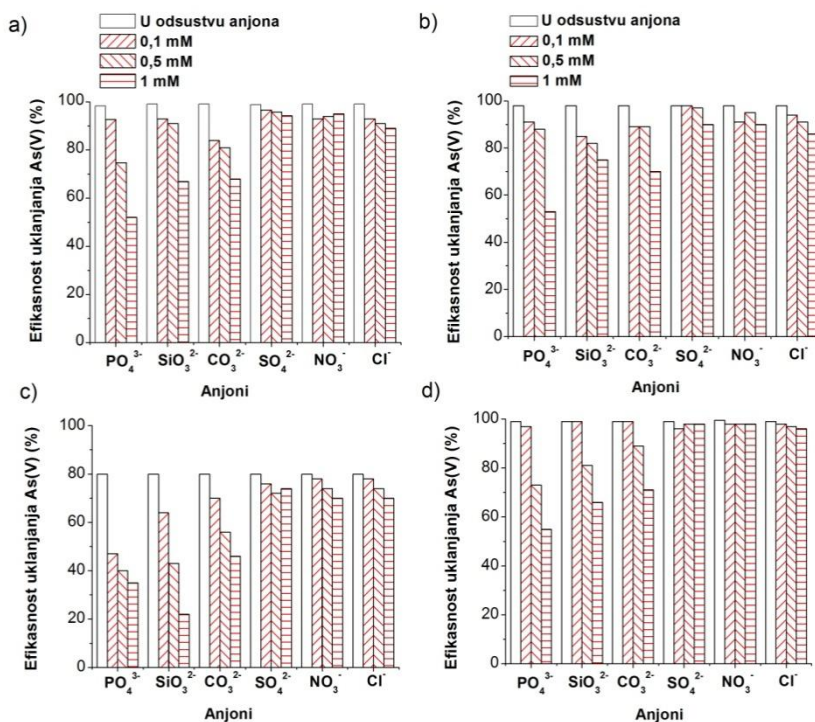
Slično As(III), fosfati u najvećoj meri interferiraju sa As(V) za sorpciona mesta na Fe-Mn sorbentima. Pri najvećoj ispitivanoj koncentraciji fosfata od 1 mM, usvajanje As(V) redukovano je za 38-47%, zavisno od primenjenog Fe-Mn oksida. Pored fosfata, smanjeno uklanjanje arsena je uočeno i u prisustvu karbonata i silikata. U prisustvu najveće primenjene koncentracije silikata (1 mM), uklanjanje As(V) primenom Fe-Mn oksida sa

Fe:Mn molskim odnosom 1:1, 3:1, 6:1 i 9:1 redukovalo se za 32%, 20%, 24% i 29%, respektivno. U poređenju sa fosfatima i silikatima, najmanji uticaj na uklanjanje As(V) pokazali su karbonati. U prisustvu 1 mM karbonata, uklanjanje As(V) primenom Fe-Mn binarnih oksida sa Fe:Mn molskim odnosom 1:1, 3:1, 6:1 i 9:1, smanjio se sa 95-73%, 98-84%, 97-80%, 96-76%, redom (slika 47).



Slika 48. Uticaj anjona na efikasnost uklanjanja As(III) primenom
 a) Mag b) Mag-Fe c) Mag-Mn d) Mag-FeMn
 ($C_0(\text{As}) = 0,2 \text{ mg/l}$; doza sorbenta = $0,5 \text{ g/l}$; $\text{pH} = 7 \pm 0,2$)

Slično sa Fe-Mn binarnim oksidima, povećanjem koncentracije fosfata sa 0,1 na 1 mM, uklanjanje As(III) i As(V) smanjilo se za 44-60% i 46-57%, respektivno, zavisno od primenjenog magnetnog sorbenta. Pored toga, značajniji uticaj silikata na sorpciju As(III) i As(V) uočen je pri koncentraciji od 1 mM. Naime, sorpcija As(III) i As(V) od strane najefikasnijeg magnetnog sorbenta, Mag-FeMn, se u prisustvu 1 mM silikata smanjila sa 98% na 68% tj. sa 99% na 66%, respektivno (slike 48 i 49).

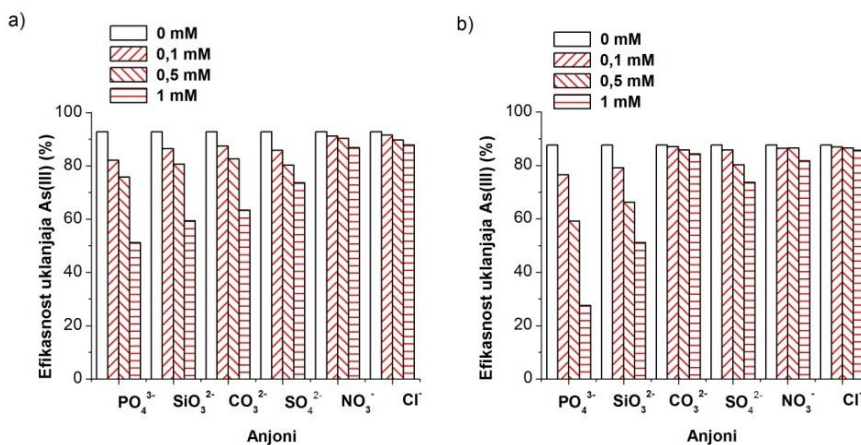


Slika 49. Uticaj anjona na efikasnost uklanjanja As(V) primenom
 a) Mag b) Mag-Fe c) Mag-Mn d) Mag-FeMn
 ($C_0(\text{As}) = 0,2 \text{ mg/l}$; doza sorbenta = $0,5 \text{ g/l}$; $\text{pH} = 7 \pm 0,2$)

Sličan trend u pogledu uticaja navedenih koegzistirajućih jona na sorpciju As(III) i As(V) zabeležen je u istraživanjima Zhang i sar. (2010a) u kojima je kao sorbent primenjen magnetni bimetalni nanomaterijal (MnFe_2O_4). U istraživanjima Cui i sar. (2014), u prisustvu fosfata uočeno je značajnije smanjenje sorpcije As(III) na magnetnim nanožicama modifikovanim sa Fe-Mn binarnim oksidom, dok je uticaj ostalih ispitivanih anjona (nitrata, hlorida i sulfata) bio takođe bez većeg značaja.

Kao i kod prethodnih sorbenata, fosfatni anjon je uzrokovao najveće smanjenje sorpcije As(III) na Chit-FeMn, a zatim slede silikati, karbonati i sulfati. Slično, kod sorpcije As(III) na GAC-FeMn uticaj anjona opadao je u nizu: fosfat > silikati > sulfati > karbonati. U prisustvu najveće ispitivane koncentracija fosfata od 1 mM, stepen uklanjanja As(III) primenom Chit-FeMn iznosio je 51%, dok je svega 28% As(III) uklonjeno na GAC-FeMn pri istim uslovima. U prisustvu silkata i karbonata uklanjanje As(III) primenom Chit-FeMn redukovalo se za 36% i 32%, redom, odnosno 42% i 36% pri

sorpciji As(III) na GAC-FeMn. U prisutstvu 1 mM sulfata, usvajanje As(III) od strane Chit-FeMn i GAC-FeMn smanjilo se za 21% i 16%, respektivno (slika 50).



Slika 50. Uticaj anjona na efikasnost uklanjanja As(III) primenom

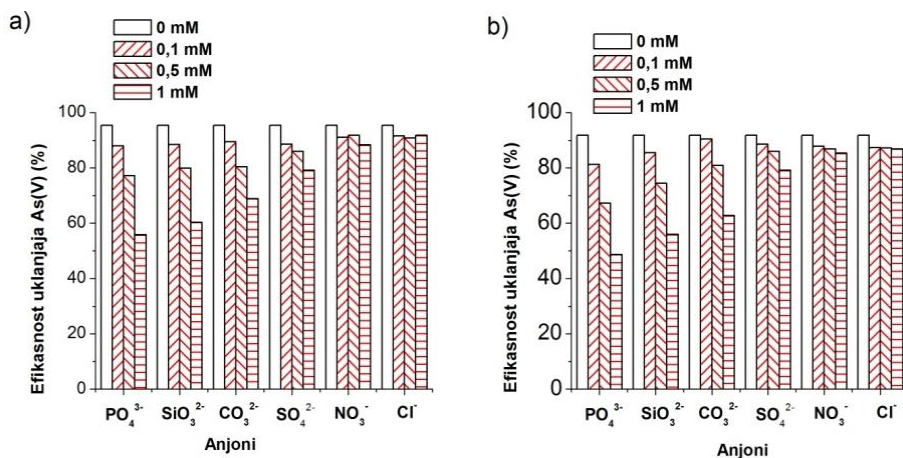
a) Chit-FeMn b) GAC-FeMn

($C_0(\text{As}) = 0,2 \text{ mg/l}$; doza sorbenta = $0,5 \text{ g/l}$; $\text{pH} = 7 \pm 0,2$)

Uticaj anjona na uklanjanje As(V) primenom Chit-FeMn i GAC-FeMn, bio je sličan sa sorpcijom As(III) i opadao je u nizu: fosfati > silikati > karbonati > sulfati. Fosfatni joni su kao i kod As(III) uzrokovali najveće smanjenje u uklanjanju arsena. Tako se porastom koncentracije fosfata sa 0,1 do 1 mM, efikasnost uklanjanja As(V) primenom Chit-FeMn, smanjila sa 96% na 56% dok se u slučaju GAC-FeMn, stepen uklanjanja As(V) smanjio sa 92% na 49%. U zavisnosti od koncentracije silikata stepen uklanjanje As(V) primenom Chit-FeMn i GAC-FeMn kretao se u opsegu od 95-60% i 92-56%, respektivno. U prisustvu 1 mM karbonata, primenom Chit-FeMn uklonjeno je 67% odnosno 63% As(V) prilikom primene GAC-FeMn. U odnosu na ostale anjone, sulfati su u manjoj meri uticali na uklanjanje arsena. Naime, sulfati su redukovali sorpciju As(V) na Chit-FeMn tj. GAC-FeMn za 16% odnosno 14%, respektivno (slika 51).

Slična zapažanja kada je u pitanju uticaj kompetirajućih jona zabeležena su u istraživanjima sorpcije arsena na Chitosanu koji je obložen oksidom gvožđa autora Gupta i sar. (2009a). U istraživanjima Neto i sar. (2013) fosfati su takođe ispoljili najveći negativni uticaj na sorpciju As(III) i

As(V) na Chitosanu obloženim sa Fe(III), a potom sulfati, nitrati i hloridi. U prisustvu fosfata i silikata znatna redukcija u sorpciji arsena zabeležena je i na uglju koji je modifikovan gvožđem (*Gu i sar., 2005*).



Slika 51. Uticaj anjona na efikasnost uklanjanja As(V) primenom

a) Chit-FeMn b) GAC-FeMn

($C_0(As) = 0,2 \text{ mg/l}$; doza sorbenta = $0,5 \text{ g/l}$; $pH = 7 \pm 0,2$)

U svim posmatranim slučajevima, nitrati i hloridi nisu imali većeg uticaja na sorpciju oba oksidaciona oblika As, dok je negativni uticaj sulfata zabeležen kod GAC-FeMn i Chit-FeMn. U opštem slučaju, uticaj ispitivanih anjona na sorpciju As(III) i As(V) na Fe-Mn binarnim oksidima, magnetnim materijalima, Chit-FeMn kao i na sorpciju As(V) na GAC-FeMn, opadao je u nizu: fosfati > silikati > karbonati > sulfati > nitrati > hloridi. Slično, uticaj ispitivanih anjona na sorpciju As(III) na GAC-FeMn je opadao na sledeći način: fosfati > silikati > sulfati > karbonati > nitrati > hloridi.

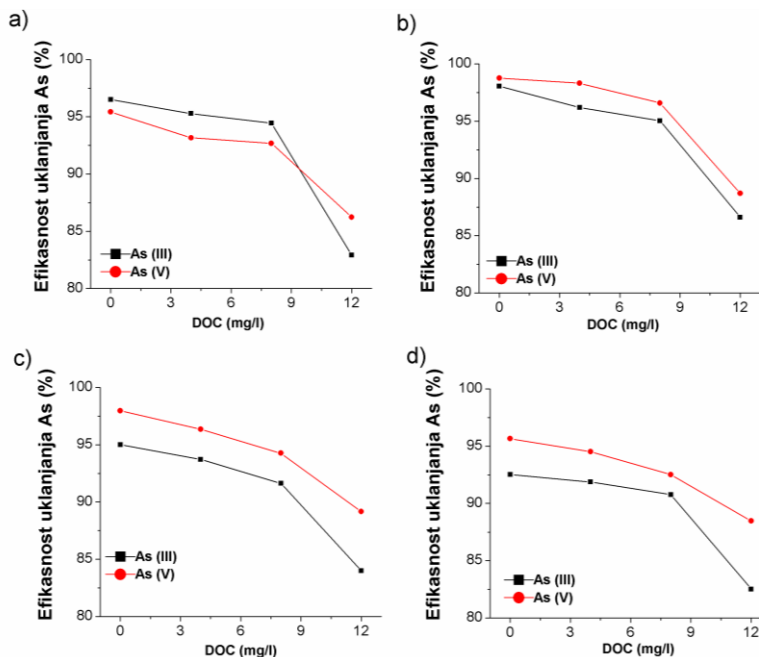
Uticaj ispitivanih anjona na sorpciju arsena može se objasniti različitim interakcijama koje se uspostavljaju između arsena i površine sintetisanih sorbenata. Opšte je poznato da hloridi i nitrati mogu da formiraju samo spoljašnje sferne komplekse sa gvožđe(hidro)oksidima (*Meng i sar, 2000; Sparks, 2003; Cumbal i Sengupta, 2005*), dok se sulfati u zavisnosti od eksperimentalnih uslova (pH vrednosti, koncentracije sulfata i dr.) mogu adsorbovati i preko spoljšanjih i preko unutrašnjih sfernih kompleksa (*Wilkie i Hering, 1996; Lefevre, 2004*). U skladu sa time, manji stepen uklanjanja As, u prisustvu sulfata, može biti posledica kompeticije za ista sorpciona mesta,

obzirom da oksianjoni arsena kao i sulfati formiraju jake unutrašnje sferne komplekse sa funkcionalnim grupama na površini sorbenata.

Niži stepen uklanjanja arsena u prisustvu fosfata i silikata može se takođe objasniti kompeticijom za sorpciona mesta. Naime, fosfati i silikati su tetraedarski anjoni koji slično arsenu mogu da formiraju unutrašnje sferne komplekse sa hidroksilnim grupama na površini sorbenta i na taj način smanjuju broj raspoloživih sorpcionih mesta za arsen a time i njegovo uklanjanje iz vode (*Khare i sar., 2005; Zeng i sar., 2008; Luxton i sar., 2008; Zhang i sar., 2009*). Još jedan razlog kojim se može objasniti najveći negativan uticaj fosfata na sorpciju arsena je taj da je fosfatni kompleks koji se formira sa Fe(III), kao što je dihidrofosfat ($\text{Fe}(\text{H}_2\text{PO}_4)_3$), stabilniji od kompleksa koji se formiraju sa drugim jonima (Cl^- , SO_4^{2-} , HCO_3^-) (*Wu i sar., 2013*). Dalje, niži stepen uklanjanja arsena u prisustvu karbonata može biti rezultat dva faktora: jako baznih uslova sredine nastalih usled dodatka Na_2CO_3 a koji pak nepovoljno utiču na sorpciju arsena i arseno-karbonatnih kompleksa koji se formiraju u prisustvu visokih koncentracija CO_3^{2-} jona u rastvoru, uključujući $\text{As}(\text{CO}_3)^{2-}$, $\text{As}(\text{CO}_3)(\text{OH})^-$ i AsCO_3^+ , a koji mogu sprečiti formiranje unutrašnjih sfernih kompleksa arsena na površini sorbenta (*Zhang i sar., 2010a*).

5.6.3. Uticaj huminske kiseline na sorpciju As(III) i As(V) na sintetisanim sorbentima

Prirodne organske materije, koje su obično prisutne u vodi, mogu takođe da stupe u kompeticiju sa arsenom za sorpciona mesta na površini sorbenta. Uzimajući u obzir da najveći procentualni udeo u POM, imaju huminske kiseline, njihov uticaj na sorpciju arsena na Fe-Mn binarnim oksidima, magnetnim kompozitima i Chit-FeMn i GAC-FeMn je ispitivan. Opseg koncentracija od 4-12 mg DOC/l, je odabran kako bi se se obuhvatio širok opseg koncentracija POM, koje se mogu naći u podzemnim vodama na teritoriji Srbije (*Tubić i sar., 2010; Molnar i sar., 2013; Agbaba i sar., 2015; Watson i sar., 2016*). Rezultati dobijeni ovim ispitivanjima, prikazani su na slikama 52, 53 i 54.

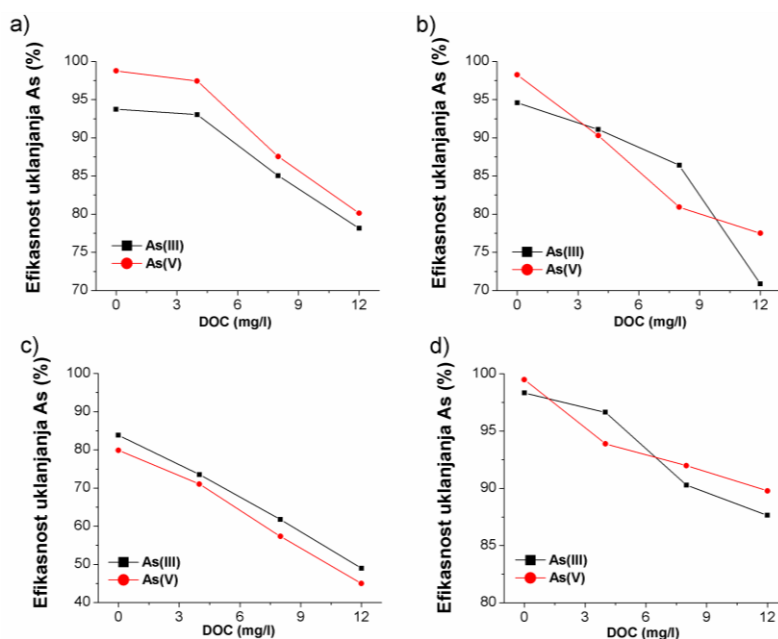


Slika 52. Uticaj huminske kiseline na efikasnost uklanjanja As(III) i As(V) primenom
 a) Fe-Mn 1:1 b) Fe-Mn 3:1 c) Fe-Mn 6:1 d) Fe-Mn 9:1
 ($C_0(\text{As}) = 0,2 \text{ mg/l}$; doza sorbenta = $0,5 \text{ g/l}$; $\text{pH} = 7 \pm 0,2$)

Prisutstvo huminske kiseline ($< 8 \text{ mg DOC/l}$), nije imalo većeg uticaja na uklanjanje As(III) i As(V) primenom Fe-Mn binarnih oksida i kretalo se iznad 90%. Pri većim koncentracijama huminskih kiselina ($> 8 \text{ mg DOC/l}$) zabeležena je nešto manja sorpcija arsena na ovim sorbentima ($> 80\%$ za As(III) i 85% za As(V)) (slika 52). U istraživanjima Zhang i sar. (2012), uticaj huminske kiseline (5 mg TOC/l) na sorpciju As(III) i As(V) na Fe-Mn binarnim oksidima (koji su sintetisani drugom metodom) bio je takođe bez većeg značaja. Nasuprot tome, u istraživanjima u kojima je HK prva sorbovana na Fe-Mn okside, zabeleženo je znatno manje usvajanje arsena (Chen i sar., 2006).

Slično Fe-Mn binarnim oksidima, huminska kiselina ($< 8 \text{ mg DOC/l}$), nije imala većeg uticaja na sorpciju As(III) i As(V) na magnetnim materijalima (Mag, Mag-Fe i Mag-FeMn). Izuzetak je predstavljala sorpcija arsena na Mag-Mn, obzirom da se u prisutvu 8 mg DOC/l efikasnost uklanjanja As(III) i As(V) na ovom sorbentu smanjila za 37% i 28%, respektivno (slika 53). Pri većim početnim koncentracijama HK

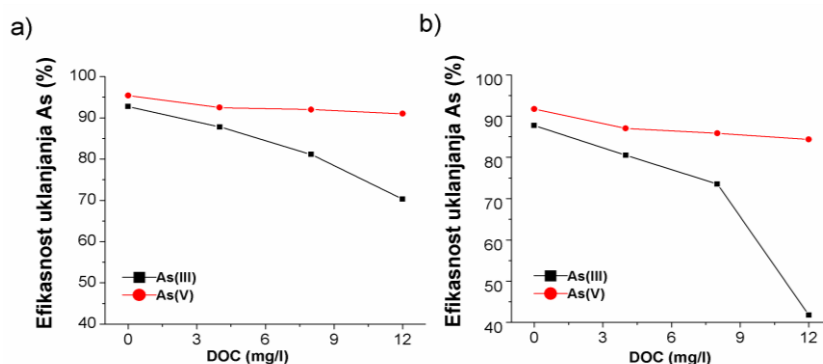
(> 8 mg DOC/l) uočeno je manje uklanjanje As(III) i As(V) primenom Mag i Mag-Fe. Tako se u prisustvu 12 mg DOC/l uklanjanje As(III) i As(V) primenom Mag smanjilo za 16% i 19%, respektivno u odnosu na vrednosti dobijene u odsustvu HK (slika 53a). Slično, u prisustvu 12 mg DOC/l, sorpcija As(III) i As(V) na Mag-Fe smanjila se za 94% na 70% odnosno sa 98% na 77% (slika 53b). U slučaju Mag-Mn, pri koncentraciji HK od 12 mg DOC/l, procenat uklanjanja As(III) i As(V) iznosio je svega 49% i 45%, respektivno (slika 53c). Suprotno tome, primenom Mag-FeMn uklonjeno je 87% As(III) i 90% As(V), pri istim uslovima (slika 53d). U istraživanjima sorpcije arsena na magnetnim nano-žicama koje su modifikovane sa Fe-Mn binarnim oksidom, negativni uticaj HK nije zabeležen pri nižim početnim koncentracijama HK (< 2 mg/l), dok je nešto niži stepen uklanjanja As(III) zabeležen u prisustvu većih koncentracija HK (> 2 mg/l). Tako je pri koncentraciji HK od 8 mg/l procenat uklanjanja iznosio oko 87% u odnosu na 98% koliko je zabeleženo u odsusutvu HK (Cui i sar., 2014).



Slika 53. Uticaj huminske kiseline na efikasnost uklanjanja As(III) i As(V) primenom
 a) Mag b) Mag-Fe c) Mag-Mn d) Mag-FeMn
 ($C_0(\text{As}) = 0,2 \text{ mg/l}$; doza sorbenta = $0,5 \text{ g/l}$; $\text{pH} = 7 \pm 0,2$)

Kao i kod prethodnih sorbenata, uticaj HK na sorpciju arsena na Chit-FeMn i GAC-FeMn povećavao se sa porastom njene početne koncentracije u rastvoru. Porastom koncentracije HK sa 4 na 12 mg DOC/l, stepen uklanjanja As(III) primenom Chit-FeMn smanjio se sa 92% na 70%. Prisustvo HK nije u većoj meri uticalo na uklanjanje As(V) primenom Chit-FeMn, obzirom da je pri 12 mg DOC/l, uklonjeno > 90% As (slika 54a). Manja redukcija u sorpciji As(V) na funkcionalizovanom citosanu (CTS-MG), u prisustvu HK je zabeležena i u radu autora Wie i sar. (2011).

U odnosu na sorpciju As(V), kao i kod Chit-FeMn, uticaj HK bio je izraženiji pri sorpciji As(III) na GAC-FeMn. Porastom koncentracije HK sa 4 na 12 mg DOC/l, procenat uklanjanja As(III) smanjio sa 87% na 41%, dok je sorpcija As(V) na ovom sorbentu bila efikasna i pri 12 mg DOC/l (> 85% adsorbovano) (slika 54b).



Slika 54. Uticaj huminske kiseline na efikasnost uklanjanja As(III) i As(V) primenom a) Chit-FeMn b) GAC-FeMn ($C_0(\text{As}) = 0,2 \text{ mg/l}$; doza sorbenta = $0,5 \text{ g/l}$; $\text{pH} = 7 \pm 0,2$)

Uticaj huminske kiseline, na sorpciju As(III) i As(V) koji je uočen kod svih sintetisanih sorbenata pri većim početnim koncentracijam HK (> 8 mg DOC/l), može se pripisati kompetirajućem efektu. Naime, HK sadrže veliki broj funkcionalnih grupa, uključujući fenolne i karboksilne, zahvaljujući kojima se mehanizmom ligandne izmene mogu adsorbovati na površinu oksida gvožđa. Vezivanjem HK za površinu sorbenta, smanjuje se broj dostupnih mesta za arsen, a time i njegovo uklanjanje iz vode.

U prisustvu HK (> 8 mg DOC/l) kao što je već navedeno, efikasnost uklanjanja As(III) i As(V) na svim sintetisanim sorbentima bila je smanjena.

Međutim, u slučaju sorpcije na Fe-Mn binarnim oksidima i Mag-FeMn, smanjenje u efikasnosti uklanjanja oba oblika arsena nije bilo veće od 10% zbog čega se može sugerisati da su ovi materijali prikladni za uklanjanje arsena iz voda, koje sadrže i značajne količine HK (> 8 mg DOC/l). Osim toga, može se pretpostaviti da je za visok stepen uklanjanja arsena na ovim materijalima pored visokog sorpcionog kapaciteta ovih sorbenata, delom odgovorno i formiranje kompleksa arsena i huminske kiseline. Prema Redman i sar. (2002), oksianjonske forme arsena kompleksiraju se sa anjonskim (karboksilatnim i fenolatnim) funkcionalnim grupama POM, preko metalnih jona kao što je Fe(III). Dodatno, isti autori ukazuju i na oksidacioni potencijal POM za konverziju As(III) u As(V).

5.6.4. Primena sintetisanih sorbenata za uklanjanje arsena iz podzemne vode

U cilju ispitivanja potencijala odabranih sorbenata (Fe-Mn binarnog oksida sa Fe:Mn molskim odnosom 3:1, Mag-FeMn, Chit-FeMn i GAC-FeMn) za uklanjanje arsena iz prirodnih uzoraka vode, eksperimenti su izvedeni na podzemnoj vodi, koja se koristi za vodosnabdevanje grada Kikinde. Karakteristike ispitivane pozemne vode date su u tabeli 20.

Treba napomenuti da je odabir sorbenata koji su primenjeni u ovom eksperimentu, izvršen na osnovu rezultata sorpcionih izoterma i rezultata drugih sorpcionih eksperimenata uključujući i ispitivanje uticaja pH vrednosti matriksa, kompetirajućih jona i huminske kiseline (poglavlja 5.3. i 5.6.1-5.6.3.), a kojima je pak, utvrđen visok sorpcioni kapacitet Fe-Mn binarnog oksida sa Fe:Mn molskim odnosom 3:1 i Mag-FeMn. Zbog potencijala za primenu u dinamičkim sistemima, pored navedenih materijala, odabrani su i ispitivani su i GAC-FeMn i Chit-FeMn.

Karakterizacijom podzemne vode utvrđeno je da se sirova podzemna voda odlikuje visokim sadržajem arsena ($35 \mu\text{g/l}$) i visokim sadržajem POM ($5,54$ mg DOC/l; UV_{254} apsorbanacija $0,209 \text{ cm}^{-1}$). Smatra se da su arsen i prirodne organske materije u ispitivanoj podzemnoj vodi geološkog porekla, budući da se Banat nalazi na jugoistočnom delu sedimentnog basena nekadašnjeg Panonskog mora. Uopšteno, ovakav kvalitet podzemne vode iz banatskog regiona direktna je posledica dugotrajnih i brojnih fizičkih i hemijskih procesa razmene i transporta mase između vode i stenovite

podloge akvifera (Nikić i Vidović, 2007). Pored visoke vrednosti POM i As, ispitivanu podzemnu vodu, karakterisala je i visoka vrednost ukupnog alkaliteta (745 mg CaCO₃/l), kao i i visoka električna provodljivost 1150 μS/cm.

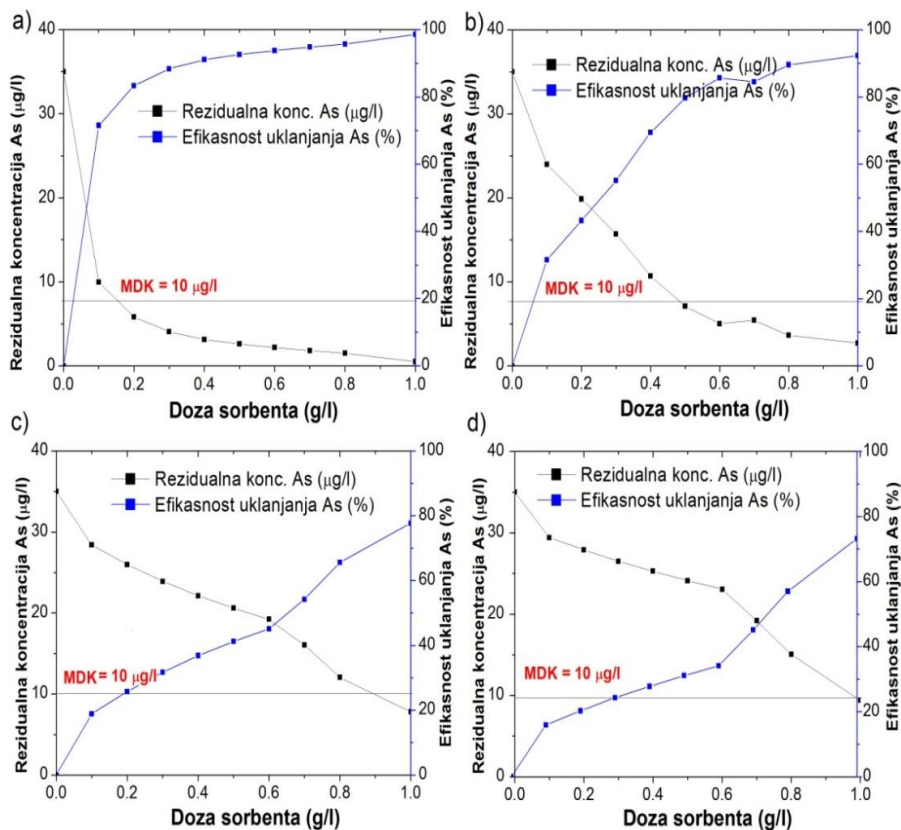
Tabela 20. Fizičko-hemijski parametri kvaliteta podzemne vode

Parametar	Vrednost
pH	8,27
Elektroprovodljivost	1150 μS/cm
Ukupni alkalitet	745 mg CaCO ₃ /l
Arsen	35 μg/l
Gvožđe	0,213 mg/l
Mangan	0,016 mg/l
Fosfati	0,391 mg/l
Sulfati	41,02 mg/l
Nitrati	0,168 mg NO ₃ /l
Hloridi	6,12 mg/l
DOC	5,54 mg/l
UV ₂₅₄	0,209 cm ⁻¹

Potencijal odabranih sorbenata za uklanjanje arsena iz podzemne vode, kao kompleksnog matriksa, ispitivan je u šaržnom sistemu, a dobijeni rezultati su prikazani na slici 55.

U svim ispitivanim slučajevima, stepen uklanjanja As iz realnog uzorka podzemne vode povećavao se sa povećanjem doze primenjenog sorbenta. Naime, primenom doze Fe-Mn binarnog oksida od 0,1 g/l, iz podzemne vode uklonjeno je 71% arsena što je zadovoljavajuće sa aspekta sadržaja As u vodi za piće (< 10 μg/l). Daljim porastom doze sorbenta, povećavao se i procenat uklanjanja As, pri čemu je primenom doze od 0,5 g/l uklonjeno > 90% arsena odnosno 98% pri najvećoj primenjenoj dozi od 1 g/l (slika 55a). Slično, primenom 0,5 g/l Mag-FeMn, arsen se efikasno uklanja iz ispitivane podzemne vode, na vrednost ispod maksimalno dozvoljene koncentracije od 10 μg/l. Pri datoj dozi sorbenta ostvareno je uklanjanje od 80%. Daljim povećanjem doze sorbenta, efikasnost uklanjanja arsena nije se

u većoj meri povećala, pri čemu je 92% arsena uklonjeno primenom najveće primenjene doze od 1 g/l (slika 55b). Uzimajući u obzir da su efikasnosti uklanjanja arsena, koje su dobijene prilikom ispitivanja na sintetičkom matriksu (poglavlja 5.6.1-5.6.3), slične ili pak nešto manje (za oko 10%) od vrednosti dobijenih tokom ovog eksperimenta, sugeriše se na neznatan uticaj matriksa na sorpciju As na Fe-Mn binarnom oksidu i Mag-FeMn odnosno ukazuje se na značajan potencijal ovih sorbenta za primenu u vodama sličnih fizičko-hemijskih karakteristika.



Slika 55. Sorpcija arsena iz realnih uzoraka podzemne vode na
a) Fe-Mn binarnom oksidu b) Mag-FeMn c) Chit-FeMn i d) GAC-FeMn

Nasuprot Fe-Mn binarnom oksidu i Mag-FeMn, smanjenje koncentracije arsena ispod MDK od 10 μg/l nije postignuto primenom manjih doza Chit-FeMn odnosno GAC-FeMn (slike 55c i d). Pretpostavlja se da je za ovakav rezultat jednim delom odgovoran niži sorpcioni kapacitet ovih materijala za arsen (2,3-4,5 mg/g) u odnosu na Fe-Mn binarni oksid i

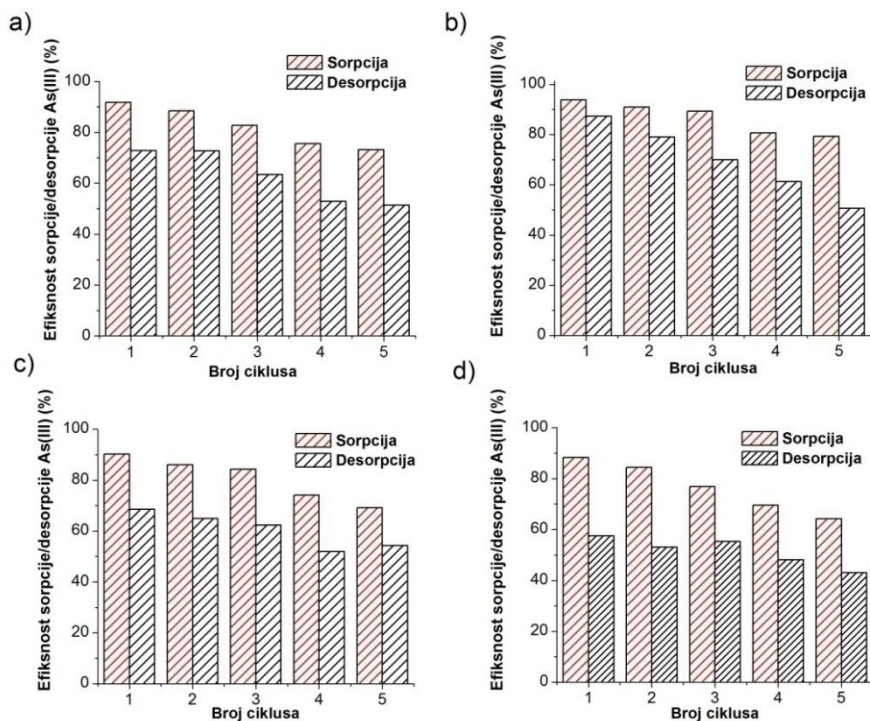
Mag-FeMn (46,9–57,6 mg/g) (poglavlje 5.3.), ali i značajan uticaj ovog kompleksnog matriksa na sorpciju arsena, a koji se pak može pripisati kumulativnom efektu visoke pH vrednosti, uticaju POM, fosfata i sulfata (tabela 17). Primenom najveće primenjene doze ovih sorbenata (od 1 g/l), sadržaj arsena u tretiranoj vodi, smanjen je ispod vrednosti od 10 µg/l (slika 55c i d).

Imajući u vidu da je uticaj kompleksnog vodenog matriksa, na sorpciju As na Fe-Mn binarnom oksida sa Fe:Mn molskim odnosom 3:1 i Mag-FeMn bio bez većeg značaja, kao i da je primenom ovih sorbenata sadržaj arsena u tretiranoj vodi efikasno smanjen ispod vrednosti propisane Pravilnikom o higijenskoj ispravnosti vode za piće (*"Sl. list SRJ", br. 42/98 i 44/99*), sugerise se na veliki potencijal ovih materijala u tretmanu vode za piće. Premda je uticaj matriksa bio od većeg značaja za sorpciju arsena na Chit-FeMn i GAC-FeMn, uočeno je da se i njihovom primenom, sadržaj arsena u vodi, takođe može smanjiti ispod propisane vrednosti od 10 µg/l.

5.7. Regeneracija i ponovna upotreba sintetisanih sorbenata

Potencijalna primena sintetisanih sorbenata za uklanjanje arsena iz vodenih rastvora pored visokog sorpcionog kapaciteta zavisi i od mogućnosti uklanjanja vezanih jona arsena sa površine sorbenata i njegove ponovne upotrebe.

U opštem slučaju, mogućnost regeneracije i potencijal ponovne upotrebe sorbenata su od velikog značaja za komercijalnu primenu, ali i za smanjenje i sprečavanje potencijalnog zagađenja životne sredine arsenom zasićenih sorbenata. Iz tog razloga, potencijal ponovne upotrebe sorbenata i mogućnost regeneracije, ispitan je kroz pet uzastopnih ciklusa sorpcije-desorpcije, a dobijeni rezultati prikazani su na slikama 56-61. U svrhu desorpcije vezanih jona arsena sa sintetisanih sorbenata, primenjeni su različiti regeneracioni reagensi. Fe-Mn binarni oksidi, Mag-Mn i Mag-FeMn su regenerisani smešom 0,5 M NaOH + 0,1 M NaCl + 0,01 M NaClO, dok su Mag, Mag-Fe i GAC-FeMn regenerisani primenom 0,1 M rastvora NaOH. Za desorpciju arsena sa površine Chit-FeMn primenjen je 0,5 M rastvor NaOH.

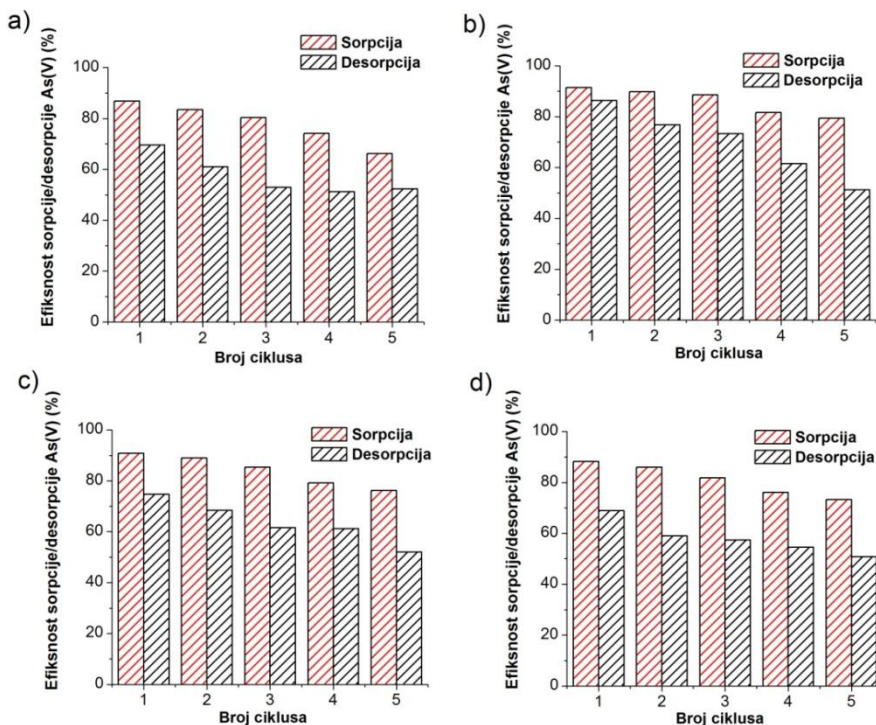


Slika 56. Procenat sorpcije i desorpcije As(III) u pet ciklusa sorpcije-desorpcije na a) Fe-Mn 1:1 b) Fe-Mn 3:1 c) Fe-Mn 6:1 d) Fe-Mn 9:1. Sorpcija ($C_0(\text{As})=0,2 \text{ mg/l}$; doza sorbenta = $0,1 \text{ g/l}$; $\text{pH}=7\pm 0,2$). Desorpcija (regeneraciono sredstvo $0,5 \text{ M NaOH}$ - $0,1 \text{ M NaCl}$ - $0,01 \text{ M NaClO}$; doza regeneracionog sredstva $0,1 \text{ l/g}$)

Rezultati prikazani na slikama 56-61 pokazuju da se u svim posmatranim slučajevima, uklanjanje oba oblika arsena smanjuje sa porastom broja regeneracionih ciklusa.

U slučaju Fe-Mn binarnih oksida, najmanje smanjenje u sorpciji As(III), tokom pet uzastopnih ciklusa sorpcije-desorpcije, uočeno je kod Fe-Mn binarnog oksida sa Fe:Mn odnosom 3:1. Naime, prilikom primene ovog sorbenta, procenat uklanjanja As(III) kretao se iznad 80%, dok se stepen desorpcije tokom pet ciklusa nalazio u opsegu od 51-87%. U slučaju Fe-Mn binarnih oksida sa Fe:Mn molskim odnosom 1:1 i 6:1, visok stepen uklanjanja As(III) (> 80%) uočen je u prva tri sorpciona ciklusa, da bi se u narednim ciklusima sorpcije procenat uklanjanja As(III) smanjio na 77% i 69%, respektivno. Stepenn desorpcije na ovim oksidima se tokom pet ciklusa kretao u opsegu od 54-68%. Uklanjanje As(III) na Fe-Mn binarnom oksidu sa

Fe:Mn odnosom 9:1, je tokom pet ciklusa bilo u opsegu od 64-88%, dok se stepen desorpcije kretao u opsegu od 43-58% (slika 56).



Slika 57. Procenat sorpcije i desorpcije As(V) u pet ciklusa sorpcije-desorpcije na a) Fe-Mn 1:1 b) Fe-Mn 3:1 c) Fe-Mn 6:1 d) Fe-Mn 9:1. Sorpcija ($C_0(\text{As})=0,2 \text{ mg/l}$; doza sorbenta= $0,1 \text{ g/l}$; $\text{pH}=7\pm 0,2$). Desorpcija (regeneraciono sredstvo $0,5 \text{ M NaOH}$ - $0,1 \text{ M NaCl}$ - $0,01 \text{ M NaClO}$; doza regeneracionog sredstva $0,1 \text{ l/g}$)

Slično sa As(III), tokom pet ciklusa sorpcije-desorpcije, primenom Fe-Mn binarnog oksida sa Fe:Mn molskim odnosom 3:1, stepen uklanjanja As(V) bio je iznad 80%, dok se stepen desorpcije na ovom sorbentu kretao u opsegu od 51-86%. Dalje, uočeno je da se tokom prva tri ciklusa sorpcije-desorpcije, efikasnost uklanjanja As(V) primenom Fe-Mn binarnih oksida sa Fe:Mn molskim odnosom 1:1, 6:1 i 9:1 nalazila iznad 80%. U narednim ciklusima sorpcije-desorpcije, procenat uklanjanja As(V) primenom ovih sorbenata smanjio se za 10-20%. Stepens desorpcije As(V) sa ovih sorbenata se tokom pet sorpciona-desorpciona ciklusa kretao u opsegu od 52-70% (slika 57).

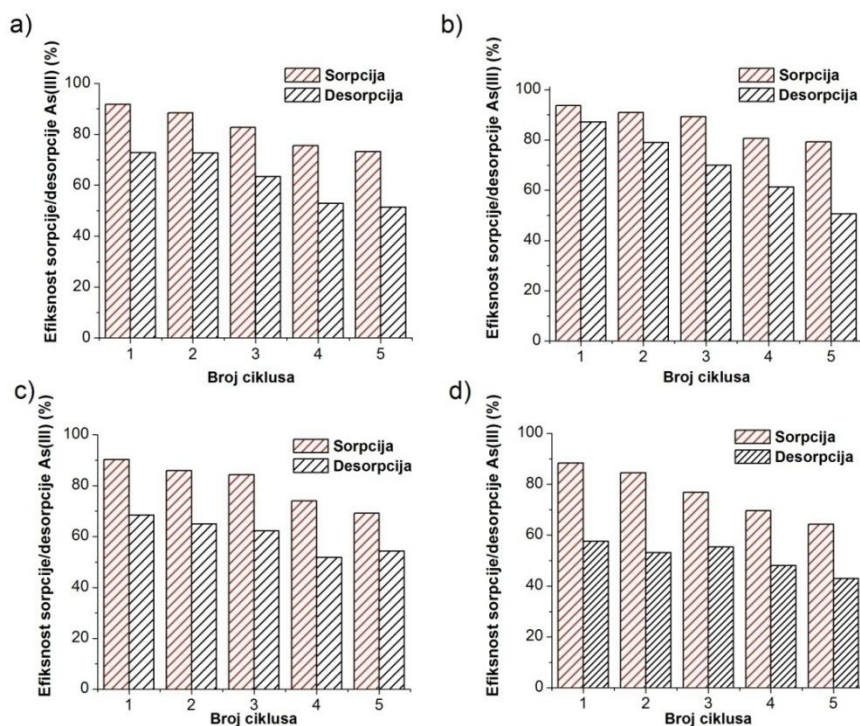
U opštem slučaju, navedeni rezultati pokazuju da se generalno sva četiri Fe-Mn binarna oksida mogu efikasno regenerisati i višestruko primeniti bez većeg smanjenja u sorpcionom kapacitetu. Najmanje smanjenje

sorpcionog kapaciteta za As(III) i As(V) nakon petog regeneracionog ciklusa od 16% odnosno 13%, respektivno, zabeleženo je kod Fe-Mn binarnog oksida sa Fe:Mn molaskim odnosom 3:1. Slična zapažanja zabeležena su u istraživanjima Zhang i sar. (2013a). U datom radu, nakon četvrtog ciklusa sorpcije-desorpcije, sorpcioni kapacitet Fe-Cu binarnog za As(III) i As(V), smanjio se za 11% i 6%, respektivno.

U poređenju sa vrednostima zabeleženim nakon prvog ciklusa sorpcije-desorpcije, uklanjanje As(III) primenom Mag i Mag-Fe se nakon petog ciklusa sorpcije-desorpcije smanjilo za 27% i 34%, respektivno. Stepen desorpcije As(III) sa Mag i Mag-Fe se tokom pet ciklusa kretao u opsegu od 80-89% i 74-84%, redom (slika 58a i b). U slučaju primene, Mag-Mn, procenat uklanjanja As(III) se tokom pet ciklusa kretao u opsegu od 39-80%, a stepen desorpcije od 48-84% (slika 58c). U odnosu na ostale sorbente magnetnih svojstava, uklanjanje As(III) bilo je iznad 80% tokom četiri sorpciona ciklusa, da bi se nakon petog ciklusa sorpcije-desorpcije uočio nešto niži stepen uklanjanja ovog oblika. Naime, efikasnost uklanjanja se nakon pet primenjenih ciklusa sorpcije-desorpcije, smanjila za 18% (slika 58d). Veće smanjenje u sorpciji As(III) nakon petog ciklusa sorpcije-desorpcije, zabeleženo je u istraživanjima Lunge i sar. (2014). U datoj studiji, efikasnost uklanjanja As(III) na nano česticama magnetita (Fe_3O_4) se nakon petog ciklusa sorpcije-desorpcije smanjila za čak 51%.

Slično sa sorpcijom As(III) na magnetnim materijalima, stepen uklanjanja As(V) smanjivao se u svakom narednom sorpcionom ciklusu. Tako se uklanjanje As(V) primenom Mag i Mag-Fe nakon petog ciklusa sorpcije-desorpcije smanjilo za 20% i 23%, respektivno, u odnosu na vrednost od 90% koja je zabeležena nakon prvog ciklusa sorpcije. Stepen desorpcije arsena sa ovih sorbenata se tokom pet ciklusa kretao u opsegu od 78-81% (slika 59a i b). Slična zapažanja zabeležena su i u istraživanjima sorpcije arsena na magnetnom kompozitu sa kojeg je primenom 0,1 M NaOH desorbovano oko 90% As(V) (Zhang i sar., 2010a). Efikasnost uklanjanja As(V) primenom Mag-Mn se tokom pet ciklusa sorpcije-desorpcije, kretala u opsegu od 35-77%, a stepen desorpcije od 44-74% (slika 59c). Kao i kod sorpcije As(III), najveći stepen uklanjanja As(V) tokom svih pet ciklusa zabeležen je kod Mag-FeMn. Naime, procenat uklanjanja As(V) je tokom pet ciklusa bio iznad 80%, a stepen desorpcije u opsegu od 71% do 90% (slika

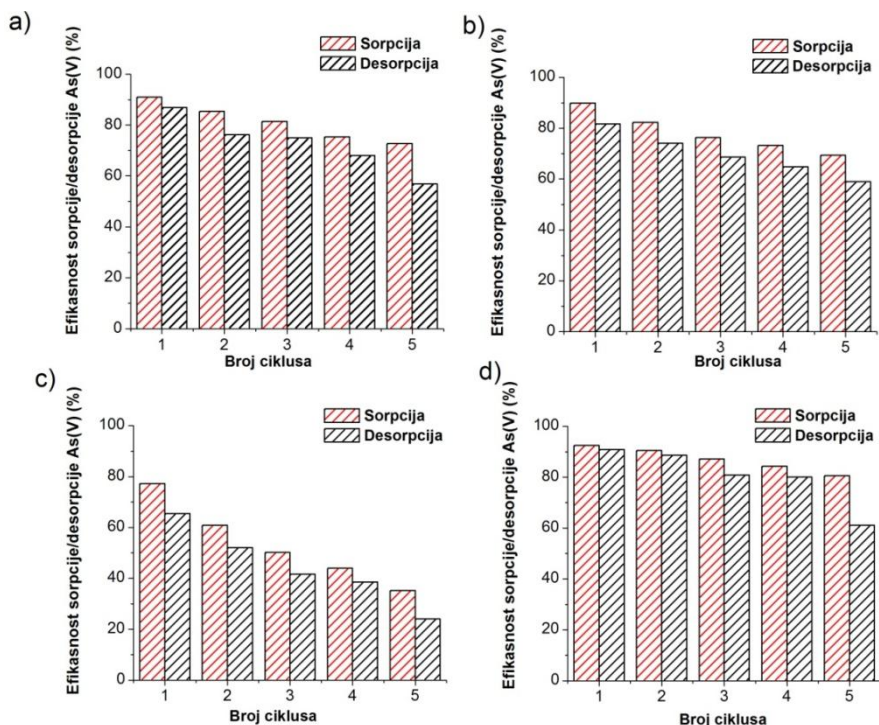
59d). U istraživanjima Wen i sar. (2015) sorpcioni kapacitet magnetnog bimetalnog mezoporoznog sorbenta (MMIA) za As(V) se nakon petog sorpcionog ciklusa redukovao za približno 9,5%.



Slika 58. Procenat sorpcije i desorpcije As(III) u pet ciklusa sorpcije-desorpcije na a) Mag b) Mag-Fe c) Mag-Mn d) Mag-FeMn. Sorpcija ($C_0(\text{As}) = 0,2 \text{ mg/l}$; doza sorbenta = $0,1 \text{ g/l}$; $\text{pH} = 7 \pm 0,2$). Desorpcija (regeneraciono sredstvo $0,1 \text{ M NaOH}$ za Mag i Mag-Fe; $0,5 \text{ M NaOH}$ - $0,1 \text{ M NaCl}$ - $0,01 \text{ M NaClO}$ za Mag-Mn i Mag-FeMn; doza regeneracionog sredstva $0,1 \text{ l/g}$)

U slučaju sorpcije As(III) na Chit-FeMn uočeno je da se efikasnost uklanjanja smanjuje sa 80%, koliko je zabeleženo nakon prvog ciklusa na 46% dobijenih nakon petog ciklusa sorpcije-desorpcije. Primenom $0,5 \text{ M}$ rastvora NaOH, sa datog sorbenta desorbovano je od 28% do 66% arsena (slika 60a). U poređenu sa Chit-FeMn, niži stepen uklanjanja As(III) primenom GAC-FeMn zabeležen je tokom svih pet ciklusa sorpcije-desorpcije. Efikasnost uklanjanja As(III) primenom GAC-FeMn iznosila je 64% nakon prvog odnosno 21% nakon petog ciklusa sorpcije-desorpcije, dok

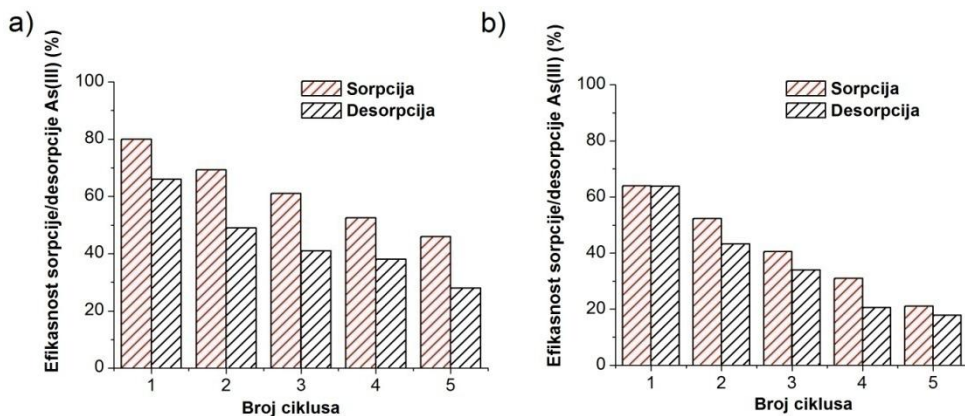
se stepen desorpcije tokom pet ciklusa kretao u opsegu od 17-63% (slika 60b).



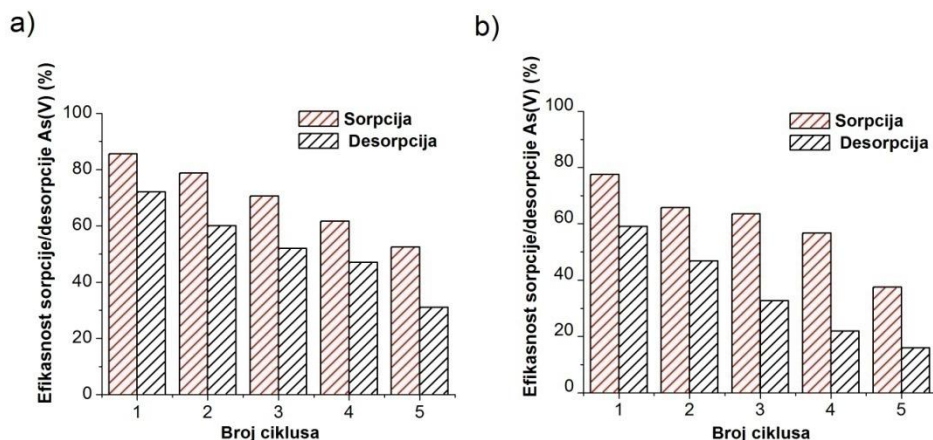
Slika 59. Procenat sorpcije i desorpcije As(V) u pet ciklusa sorpcije-desorpcije na a) Mag b) Mag-Fe c) d) Mag-Mn d) Mag-FeMn. Sorpcija ($C_0(\text{As}) = 0,2 \text{ mg/l}$; doza sorbenta = $0,1 \text{ g/l}$; $\text{pH} = 7 \pm 0,2$). Desorpcija (regeneraciono sredstvo $0,1 \text{ M NaOH}$ za Mag i Mag-Fe; $0,5 \text{ M NaOH}$ - $0,1 \text{ M NaCl}$ - $0,01 \text{ M NaClO}$ za Mag-Mn i Mag-FeMn; doza regeneracionog sredstva $0,1 \text{ l/g}$)

U poređenju sa sorpcijom As(III) na Chit-FeMn, veći procenat uklanjanja tokom svih pet ciklusa zabeležen je prilikom sorpcije As(V) na istom sorbentu. Naime, stepen uklanjanja As(V) kretao se u opsegu od 52-85%, dok se stepen desorpcije tokom pet ciklusa kretao u opsegu od 31-72% (slika 61a). U prvom ciklusu sorpcije-desorpcije, primenom GAC-FeMn uklonjeno je 77% As(V), da bi se nakon petog ciklusa uklonilo svega 37% arsena. Primenom $0,1 \text{ M}$ rastvora NaOH sa datog sorbenta se nakon prvog ciklusa desorbovalo 63% arsena odnosno 17%, nakon petog ciklusa (slika 61b)

Rezultati dobijeni ovim eksperimentima ukazuju da se primenom smeše 0,5 M NaOH + 0,1 M NaCl + 0,01 M NaClO, odnosno primenom 0,1 M i 0,5 M rastvora NaOH, sintetisani sorbenti mogu jednostavno i efikasno regenerisati i višestruko primeniti, što je od izuzetnog značaja sa ekološkog i ekonomskog aspekta.



Slika 60. Procenat sorpcije i desorpcije As(III) u pet ciklusa sorpcije-desorpcije na a) Chit-FeMn i b) GAC-FeMn. Sorpcija ($C_0(\text{As}) = 0,2 \text{ mg/l}$; doza sorbenta = $0,1 \text{ g/l}$; $\text{pH} = 7 \pm 0,2$); Desorpcija (regeneraciono sredstvo $0,5 \text{ M NaOH}$ za Chit-FeMn; $0,1 \text{ M NaOH}$ za GAC-FeMn; doza regeneracionog sredstva $0,1 \text{ l/g}$)



Slika 61. Procenat sorpcije i desorpcije As(V) u pet ciklusa sorpcije-desorpcije na a) Chit-FeMn i b) GAC-FeMn. Sorpcija $C_0(\text{As}) = 0,2 \text{ mg/l}$; doza sorbenta = $0,1 \text{ g/l}$; $\text{pH} = 7 \pm 0,2$); Desorpcija (regeneraciono sredstvo $0,5 \text{ M NaOH}$ za Chit-FeMn; $0,1 \text{ M NaOH}$ za GAC-FeMn; doza regeneracionog sredstva $0,1 \text{ l/g}$)

Generalno, povećanjem broja ciklusa sorpcije-desorpcije, efikasnost uklanjanja arsena se zavisno od primenjenog sorbenta, u većoj ili manjoj meri smanjila. Kako je najmanje smanjenje u uklanjanju As(III) i As(V) nakon pet ciklusa sorpcije-desorpcije, zabeleženo prilikom primene Fe-Mn binarnog oksida sa Fe:Mn molskim odnosom 3:1, odnosno kod Mag-FeMn, ovi materijali se, sa ekološkog i ekonomskog aspekta, mogu smatrati velikim potencijalom. Naime, efikasna i jednostavna regeneracija ovih sorbenata, mogućnost njihove ponovne upotrebe bez većeg smanjenja u kapacitetu, visok sorpcioni i oksidacioni potencijal, ukazuju na obećavajuće materijale u tretmanu voda, koje se karakterišu visokim sadržajem arsena.

Pored navedenog, dobijeni rezultati ukazuju i na reverzibilnu prirodu sorpcionog procesa i potvrđuju pretpostavku da ligandna izmena ima važan udeo u mehanizmu sorpcije As(III) i As(V) na sintetisanim sorbentima.

6. ZAKLJUČAK

U ovom radu vršena je sinteza i karakterizacija deset različitih sorbenata na bazi gvožđa i mangana odnosno Fe-Mn binarnog oksida, za uklanjanje As(III) i As(V) iz vode. Svi sintetisani sorbenti karakterisani su različitim tehnikama i metodama (SEM/EDS, XRD, FTIR, BET). U nastavku, u cilju procene potencijala sintetisanih sorbenata za uklanjanje arsena u tretmanu vode za piće, ispitivan je sorpcioni kapacitet sintetisanih sorbenata, mehanizam sorpcije As(III) i As(V) i uticaj faktora relevantnih za sorpciju arsena, uključujući i mogućnost regeneracije i potencijal ponovne upotrebe sintetisanih sorbenata. Na osnovu rezultata sprovedenih istraživanja izvedeni su sledeći zaključci:

- Metodom precipitacije, uspešno su sintetisana četiri Fe-Mn binarna oksida sa različitim Fe:Mn molskim odnosima 1:1, 3:1, 6:1 i 9:1. Kombinacijom heterogene nukleacione tehnike i precipitacije, sintetisana su i četiri sorbenta, magnetnih svojstava (Mag, Mag-Fe, Mag-Mn, Mag-FeMn). Modifikacijom biopolimera Chitosana i GAC sa Fe-Mn binarnim oksidom, metodom precipitacije, razvijena su preostala dva sorbenata Chit-FeMn, odnosno GAC-FeMn.
- Fizičko-hemijskom karakterizacijom sintetisanih sorbenata ustanovljeno je da se Fe-Mn binarni oksidi i magnetni materijali, karakterišu relativno velikim specifičnim površinama ($109\text{-}300\text{ m}^2/\text{g}$) i zapreminama mezopora ($0,144\text{-}0,403\text{ cm}^3/\text{g}$), dok je kod Chit-FeMn uočena najmanja specifična površina i zapremina mezopora ($1,99\text{ m}^2/\text{g}$; $0,014\text{ cm}^3/\text{g}$). Specifična površina i zapremina mikropora od $996\text{ m}^2/\text{g}$ i $0,394\text{ cm}^3/\text{g}$, respektivno, utvrđena je kod GAC-FeMn. Ustanovljeno je da je fazna struktura sintetisanih Fe-Mn binarnih oksida slična sa ferihidratom, dok je u strukturi magnetnih sorbenata utvrđeno prisustvo magemita ($\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$). Difrakcionom analizom Chit-FeMn i GAC-FeMn, je pokazano da je Fe-Mn binarni oksid na površini Chit odnosno GAC u amorfnom obliku.
- Ispitivanja kinetike sorpcionog procesa ukazala su da je mehanizam sorpcije As(III) i As(V) na sintetisanim sorbentima složena

kombinacija površinske hemisorpcije, koja se odvija kroz granični sloj čestica sorbenata i unutarčestične difuzije. Tome u prilog išli su i rezultati FTIR analize kojima je potvrđeno da se sorpcija arsena na sintetisanim sorbentima ostvaruje kroz interakcije hidroksilnih grupa gvožđa prisutnih na površini sorbenata i arsena. Dodatno, ustanovljeno je da se za razliku od sorpcije As(V), sorpcija As(III) na sorbentima koji pored oksida gvožđa sadrže i okside mangana (Fe-Mn binarni oksidi, Mag-FeMn, Mag-Mn, Chit-FeMn i GAC-FeMn) odvija u dva koraka. U prvom koraku As(III) se oksiduje do As(V), dok u drugom koraku, oksidovani As(V) mehanizmom ligandne izmene formira komplekse na površini ovih sorbenata.

- Afiniteti sorpcije Fe-Mn binarnih oksida (na osnovu K_d vrednosti) opadali su u nizu za As(III): Fe-Mn 3:1 > Fe-Mn 1:1 > Fe-Mn 6:1 > Fe-Mn 9:1 odnosno za As(V): Fe-Mn 6:1 > Fe-Mn 3:1 > Fe-Mn 9:1 > Fe-Mn 1:1. Kod magnetnih kompozita, K_d vrednosti za As(III), opadale su u nizu: Mag-FeMn > Mag-Mn > Mag > Mag-Fe. Slično, afinitet sorbenata za As(V), opadao je na sledeći način: Mag-FeMn > Mag > Mag-Fe > Mag-Mn. U poređenju sa neimpregniranim, K_d vrednosti bile su daleko veće kod obloženih materijala, Chit-FeMn i GAC-FeMn, što je ukazalo na značajan doprinos Fe-Mn binarnog oksida sorpcionom kapacitetu neimpregniranih medija za As(III) i As(V). Vrednosti Freundlich-ovog eksponenta, $1/n$, bile su manje od 1, u svim posmatranim slučajevima (izuzev sorpcije As(III) i As(V) na Chit i GAC), što je ukazalo da je na datim materijalima hemisorpcija bila dominantan mehanizam uklanjanja arsena.
- Sorpcija As(III) i As(V) na sintetisanim sorbentima se pri kiselim pH vrednostima ostvaruje elektrostatičkim interakcijama odnosno mehanizmom ligandne izmene, pri neutralnim i slabo alkalnim uslovima sredine. Svi sintetisani sorbenti, sa aspekta upotrebe u tretmanu voda, pokazali su veliki potencijal, obzirom da je u opsegu pH vrednosti koje su karakteristične za podzemne vode (pH=6,5-8,5), primenom istih moguće ukloniti 75-95% arsena.
- U odnosu na ostale ispitivane anjone, najveći negativni uticaj na sorpciju oba oblika arsena na svim sintetisanim sorbentima uočen je kod fosfata, dok je uticaj nitrata i hlorida, u svim slučajevima bio bez

većeg značaja. Uticaj anjona na sorpciju As(III) i As(V) na Fe-Mn binarnim oksidima, magnetnim materijalima, Chit-FeMn kao i na sorpciju As(V) na GAC-FeMn, opadao je u nizu: fosfati > silikati > karbonati > sulfati > nitrati > hloridi. Slično, uticaj ispitivanih anjona na sorpciju As(III) na GAC-FeMn je opadao na sledeći način: fosfati > silikati > sulfati > karbonati > nitrati > hloridi.

- Uticaj huminske kiseline, kao glavne strukturne komponente POM, na sorpciju As(III) i As(V) na Fe-Mn binarnim oksidima (posebno na Fe-Mn binarnom oksidu sa Fe:Mn molskim odnosom 3:1), odnosno na magnetnom kompozitu modifikovanim ovim oksidom, (Mag-FeMn), bio je bez većeg značaja. Značajan uticaj HK ustanovljen je pri sorpciji As(III) na Chit-FeMn i GAC-FeMn, dok uticaj HK na ovim sorbentima nije uočen pri sorpciji As(V).
- Ispitivanjima sorpcije arsena iz realnog uzorka podzemne vode, koju je pored arsena karakterisao i visok sadržaj prirodne organske materije (35 µg As/l; 5,54 mg DOC/l) ustanovljen je veliki potencijal Fe-Mn binarnog oksida sa Fe:Mn molskim odnosom 3:1 i Mag-FeMn. Suprotno tome, manji potencijal za sorpciju arsena ustanovljen je pri sorpciji arsena na Chit-FeMn i GAC-FeMn.
- Primenom smeše NaCl-NaOH-NaOCl odnosno primenom 0,1 M i 0,5 M rastvora NaOH, sintetisani sorbenti se mogu jednostavno i efikasno regenerisani i višestruko primeniti, što je od izuzetnog značaja sa ekološkog i ekonomskog aspekta. Najmanje smanjenje sorpcionog kapaciteta i za As(III) i za As(V), nakon pet ciklusa sorpcije-desorpcije, ustanovljeno je kod binarnog oksida sa Fe:Mn molskim odnosom 3:1 i Mag-FeMn. Suprotno ovim sorbentima, povećanjem broja sorpciono-desorpcionih ciklusa, kapaciteti GAC-FeMn i Chit-FeMn za As(III) i za As(V) su se značajnije smanjili.

Na osnovu svega navedenog može se zaključiti da sorbenti sintetisani u ovom radu, Fe-Mn binarni oksidi i magnetni kompoziti, posebno Mag-FeMn, mogu biti efikasna i ekonomična alternativa skupim komercijalnim sorbentima i drugim sofisticiranim tehnologijama. Visok oksidacioni i sorpcioni kapacitet ovih materijala, koji obezbeđuje

istovremeno uklanjanje oba oksidaciona oblika arsena daje veliku prednost ovim sorbentima i čini ih veoma atraktivnim i obećavajućim u tretmanu voda. Dodatni benefit sintetisanih magnetnih sorbenata, pre svega Mag-FeMn, ogleda se u njegovoj jednostavnoj separaciji iz vodenog medijuma i recirkulaciji u sistemu. Glavna prednost sintetisanih Chit-FeMn i GAC-FeMn, pored već pomenutog potencijala za konverziju As(III), ogleda se u mogućnosti njihove primene kao efikasne filtracione ispune. Međutim, kako bi se u potpunosti sagledao potencijal ovih materijala za primenu u tehnološkim linijama pripreme vode, dalja istraživanja je svakako potrebno sprovesti u dinamičkim uslovima, ali i na široj skali.

7. LITERATURA

1. Abdul, M.K.S., Jayasingheb, S.S., Chandanaa, E.P.S., Jayasumanac, C., Mangala, P., De Silva, C.S. (2015) Arsenic and human health effects: A review. *Environmental Toxicology and Pharmacology* **40**, 828–846.
2. Adamczuk, A., Kołodynska, D. (2015) Equilibrium, thermodynamic and kinetic studies on removal of chromium copper, zinc and arsenic from aqueous solutions onto fly ash coated by chitosan. *Chemical Engineering Journal* **274**, 200–212.
3. Agbaba, J., Dalmacija, B. (2013) Moguća rešenja vodosnabdevanja Bačke, Severnog i Srednjeg Banata na bazi mikro i makro-regionalnih sistema. Univerzitet u Novom Sadu, Prirodno-matematički fakultet, Departman za hemiju, bihemiju i zaštitu životne sredine. Novi Sad.
4. Agbaba, J., Dalmacija, B., Bečelić-Tomin, M., Tubić, A. (2014) Kvalitet vode za piće. Univerzitet u Novom Sadu, Prirodno-matematički fakultet, Novi Sad.
5. Agbaba, J., Molnar, J., Tubić, A., Watson, M., Maletić, S., Dalmacija B. (2015) Effects of water matrix and ozonation on NOM fractionation and corresponding DBPs formation. *Water Science and Technology: Water Supply* **15**, 75–83.
6. Agency for Toxic Substances and Disease Registry (2005) Toxicological profile for arsenic. Draft for public comment. Update. US Department of Health and Human Services, Public Health Service.
7. Agency for Toxic Substances and Disease Registry (2007) Toxicological profile for arsenic. Atlanta, GA: US Department of Health and Human Services, Public Health Service.
8. Agusa, T., Fujihara, J., Takeshita, H., Iwata, H. (2011) Individual Variations in Inorganic Arsenic Metabolism Associated with AS3MT Genetic Polymorphisms. *International Journal of Molecular Science* **12**(4), 2351–2382.
9. Akin, I., Arslan, G., Tor, A., Ersoz, M., Cengeloglu, Y. (2012) Arsenic(V) removal from underground water by magnetic nanoparticles synthesized from waste red mud. *Journal of Hazardous Materials* **235**, 62–68.
10. An, B., Zhao, D. (2012) Immobilization of As(III) in soil and groundwater using a new class of polysaccharide stabilized Fe–Mn oxide nanoparticles. *Journal of Hazardous Materials* **211–212**, 332–341.
11. Ananta, S., Saumen, B., Vijay, V. (2015) Adsorption Isotherm, Thermodynamic and Kinetic Study of Arsenic (III) on Iron Oxide Coated Granular Activated Charcoal. *International Research Journal of Environment Sciences* **4**, 64–77.

12. Anđelković, I. (2013) Sinteza i optimizacija novih sorbenata na bazi oksidnih materijala za uklanjanje arsena, Doktorska disertacija, Hemijski fakultet, Univerzitet u Beogradu, Beograd.
13. Aposhian, H.V., Aposhian, M.M. (2006) Arsenic toxicology: five questions. *Chemical Research in Toxicology* **19**, 1–15.
14. Aredes, S., Klein, B., Pawlik, M. (2012) The removal of arsenic from water using natural iron oxide minerals. *Journal of Cleaner Production* **29-30**, 208–213.
15. AWWA-APHA-WEF, Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater, American Public Health Association/American Water Works Association/Water Environment Federation, 20th edn, Washington, DC, 2012.
16. Ayawei, N., Ebelgi, A.N., Wankasi, D. (2017) Modeling and Interpretation of Adsorption Isotherms. *Journal of Chemistry* **2017**, 1–11.
17. Babu, C.M., Palanisamy, B., Sundaravel, B., Palanichamy, M., Murugesan, V. (2013) A novel magnetic Fe₃O₄/SiO₂ core-shell nanorods for the removal of arsenic. *Journal of Nanoscience and Nanotechnology* **13**, 2517–2527.
18. Badruzzaman, M., Westerhoff, P., Knappe, D.R.U. (2004) Intraparticle diffusion and adsorption of arsenate onto granular ferric hydroxide (GFH). *Water Research* **38**, 4002–4012.
19. Banerjee, K., Amy, G.L., Prevost, M., Nour, S., Jekel, M., Gallagher, P.M., Blumenschein, C.D. (2008) Kinetic and thermodynamic aspects of adsorption of arsenic onto granular ferric hydroxide (GFH). *Water Resesarch* **42**, 3371–3378.
20. Barret, E.P., Joyner, L.G., Halenda, P.P. (1951) The determination of pore volume and area distribution in porous substances. I. Computations from nitrogen isotherms. *Journal of American Chemical Society* **73**, 373–380.
21. Barros, M.A.S.D., Arroyo, P.A., Silva, E.A. (2013) General Aspects of Aqueous Sorption Process in: Fixed Beds, Mass Transfer - Advances in Sustainable Energy and Environment Oriented Numerical Modeling (Ed. Hironori Nakajima).
22. Baskan, M.B., Pala, A. (2011) Removal of arsenic from drinkingwater using modified natural zeolites. *Desalination* **281**, 396–403.
23. Basu, T., Ghosh, U.C. (2013) Nano-structured iron(III)-cerium(IV) mixed oxide: synthesis, characterization and arsenic sorptionkinetics in the presence of co-existing ions aiming toapply for high arsenic groundwater treatment. *Applied Surface Science* **283**, 471–481.
24. Boddu, V.M., Abburi, K., Talbott, J.L., Smith, E.D., Haasch, R. (2008) Removal of arsenic (III) and arsenic (V) from aqueous medium using Chitosan-coated biosorbent. *Water Research* **42**, 633–642.

25. Castaldi, P., Silvetti, M., Enzo, S., Melis, P. (2010). Study of sorption process and FTIR analysis of arsenate sorbed onto red muds. *Journal of Hazardous Materials* **175**, 172–178.
26. Catalano, J.G., Park, C., Fenter, P., Zhang, Z. (2008) Simultaneous inner- and outer-sphere arsenate adsorption on corundum and hematite. *Geochimica et Cosmochimica Acta* **72**, 1986–2004.
27. Chakravarty, S., Dureja, V., Maity, S., Bhattacharjee, S. (2002) Removal of arsenic from groundwater using low cost ferruginous manganese ore. *Water Research* **36**, 625–632.
28. Chandra, V., Park, J., Chun, Y., Lee, J.W., Hwang, I.C., Kim, K.S. (2010) Water-dispersible magnetite-reduced graphene oxide composites for arsenic removal. *ACS Nano* **4**, 3979–398.
29. Chang, F.F., Qu, J.H., Liu, H., Liu, R., Zhao, X. (2009) Fe-Mn binary oxide incorporated into diatomite as an adsorbent for arsenite removal: preparation and evaluation. *Journal of Colloid and Interface Science* **338**, 353–358.
30. Chaudhry, S.A., Ahmed, M., Siddiqui, S.I., Ahmed, S. (2016) Fe(III)–Sn(IV) mixed binary oxide-coated sand preparation and its use for the removal of As(III) and As(V) from water: Application of isotherm, kinetic and thermodynamics. *Journal of Molecular Liquids* **224**, 431–441.
31. Chaudhry, S.A., Zaidi, Z., Siddiqui, S.I. (2017) Isotherm, kinetic and thermodynamics of arsenic adsorption onto Iron-Zirconium Binary Oxide-Coated Sand (IZBOCS): modelling and process optimization. *Journal of Molecular Liquids* **229**, 230–240.
32. Chen C.C., Chung Y.C. (2006) Arsenic removal using a biopolymer chitosan sorbent. *Journal of Environmental Science and Health A* **41**, 645–658.
33. Chen, Z., Kim, K.M., Zhu, Y.G., Mc Laren, R., Liu, F., He, J.Z. (2006) Adsorption (AsIII,V) and oxidation (AsIII) of arsenic by pedogenic Fe–Mn nodules. *Geoderma* **136**, 566–572.
34. Chen, C.J., Wang, S.L., Chiou, J.M., Tseng, C.H., Chiou, H.Y., Hsueh, Y.M., Chen, S.Y., Wu, M.M., Lai, M.S. (2007a) Arsenic and diabetes and hypertension in human populations: A review. *Toxicology and Applied Pharmacology* **222**, 298–304.
35. Chen, W., Parette, R., Zou, J., Cannon, F.S., Dempsey, B.A. (2007b) Arsenic removal by iron modified activated carbon. *Water Research* **41**, 1851–1858.
36. Chen, C.Y., Chang, T.H., Kuo, J.T., Chen, Y.F., Chung, Y.C. (2008) Characteristics of molybdate-impregnated chitosan beads (MICB) in terms of arsenic removal from water and the application of a MICB-packed column to remove arsenic from wastewater. *Bioresource Technology* **99**, 7487–7494.

37. Chen, B., Zhu, Z., Ma, J., Qiu, Y., Chen, J. (2013) Surfactant assisted Ce–Fe mixed oxide decorated multiwalled carbon nanotubes and their arsenic adsorption performance. *Journal of Materials Chemistry A* **1**, 11355–11367.
38. Cho, D.W., Jeon, B.H., Chon, C.M., Kim, Y., Schwartz, F.W., Lee, E.S., Song, H. (2012). A novel chitosan/clay/magnetite composite for adsorption of Cu(II) and As(V). *Chemical Engineering Journal* **200-202**, 654–662.
39. Choong, T.S.Y., Chuah, T.G., Robiah, Y., Gregory Koay, F.L., Azni, I. (2007) Arsenic toxicity, health hazards and removal techniques from water: an overview. *Desalination* **217**, 139–166.
40. Chowdhury S., Yanful, E. (2011) Arsenic removal from aqueous solutions by adsorption on magnetite nanoparticles. *Water and Environmental Journal* **25**, 429–437.
41. Clifford, D. (1999) Ion exchange and inorganic adsorption. In: A. Letterman [Ed.] *Water Quality and Treatment*, American Water Works Association, McGrawHill, New York.
42. Cornell, R.M., Schwertmann, U. (2003) *The Iron Oxides: Structure, Properties, Reactions, Occurrences and Uses*. Wiley-VCH, Weinheim.
43. Cui, H.J., Cai, J.K., Zhao, H., Yuan, B., Ai, C.L., Fu, M.L. (2014) Fabrication of Magnetic porous Fe-Mn Binary Oxide Nanowires with Superior capability for removal of As(III) from water. *Journal of Hazardous Materials* **279**, 26–31.
44. Cumbal, L., Sengupta, A.K. (2005) Arsenic removal using polymer supported hydrated iron(III) oxide nanoparticles: role of Donnan membrane effect. *Environmental Science and Technology* **39**, 6508–6515.
45. Dalmacija, B. i Agbaba J. (urednici) (2008) Zagađujuće materije u vodenom ekosistemu i remedijacioni procesi, Prirodno-matematički fakultet, Univerzitet u Novom Sadu, Novi Sad.
46. Dennis, R., Simms, J. (2004) USEPA tests arsenic removal technologies. Dostupno na: <https://www.waterworld.com/articles/wwi/print/volume-19/issue5/features/us-epa-tests-arsenic-removal-technologies.html>, pristupljeno 10.02.2018.
47. Deschamps, E., Ciminelli, V.S.T, Ho, W.H. (2005) Removal of As(III) and As(V) from water using a natural Fe and Mn enriched sample. *Water Research* **39**, 5212–5220.
48. Dhoble, R.M., Lunge, S., Bhole, A.G., Rayalu, S. (2011) Magnetic binary oxide particles (MBOP): A promising adsorbent for removal of As (III) in water. *Water Research* **45**, 4769–4781.
49. Dodd, M., Vu, N., Ammann, A., Le, V., Kissner, R., Pham, H., Gunten, U. (2006) Kinetics and mechanistic aspects of As(III) oxidation by aqueous

- chlorine, chloramines, and ozone: Relevance to drinking water treatment. *Environmental Science and Technology* **40**, 3285–3292.
50. Doelsch, E., Stone, W.E.E., Petit, S., Masion, A., Rose, J., Bottero, J.Y., Nahon, D. (2001) Speciation and crystal chemistry of Fe(III) chloride hydrolyzed in the presence of SiO₄ ligands. 2. Characterization of Si–Fe aggregates by FTIR and Si-29 solid-state NMR. *Langmuir* **17**, 1399–1405.
 51. Doelsch, E., Masion, A., Rose, J., Stone, W.E.E., Bottero, J.Y., Bertsch, P.M. (2003) Chemistry and structure of colloids obtained by hydrolysis of Fe(III) in the presence of SiO₄ ligands. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering. Aspects* **217**, 121–128.
 52. Donia, A.M., Atia, A.A., Mabrouk, D.A. (2011) Fast kinetic and efficient removal of As (V) from aqueous solution using anion exchange resins. *Journal of Hazardous Materials* **191**, 1–7.
 53. Dutta, P.K., Ray, A.K., Sharma, V.K., Millero F.J. (2004) Adsorption of arsenate and arsenite on titanium dioxide suspensions. *Journal of Colloidal Interfaces Science* **278**, 270–275.
 54. Farahbakhsh, K., Svrcek, C., Guest, R.K., Smith, D.W. (2004) A review of the impact of chemical pretreatment on low-pressure water treatment membranes. *Journal of Environmental Engineering and Science* **3**, 237–253.
 55. Faria, M.C.S., Rosemberg, R.S., Bomfeti, C.A., Monteiro, D.S., Barbosa, F., Oliveira, L.C.A., Rodriguez, M. (2014) Arsenic removal from contaminated water by ultrafine ferrihydrite adsorbents. *Chemical Engineering Journal* **237**, 47–57.
 56. Feng, L., Cao, M., Ma, X., Zhu, Y., Hu, C. (2012) Super paramagnetic high-surface-area Fe₃O₄ nanoparticles as adsorbents for arsenic removal. *Journal of Hazardous Materials* **217–218**, 439–446.
 57. Fierro, V.V., Muniz, G., Gonzalez-Sánchez, G., Ballinas, M.L., Celzarda, A. (2009) Arsenic removal by iron-doped activated carbons prepared by ferric chloride forced hydrolysis. *Journal of Hazardous Materials* **168**, 430–437.
 58. Figoli, A., Cassano, A., Criscuoli, A., Mozumder, M.S.I., Uddin, M.T., Islam, M.A., Drioli, E. (2010) Influence of operating parameter on the arsenic removal by nanofiltration. *Water Research* **44**, 97–104.
 59. Foo, K.Y., Hameed, B.H. (2010) Insights into the modeling of adsorption isotherm systems. *Chemical Engineering Journal* **156**, 2–10.
 60. Gaid, K. (2005) The removal of arsenic from drinking water. *Journal Europeen d'Hydrologie* **36**, 145–165.
 61. Gang, D., Deng, B., Lin, L.S. (2010) As(III) removal using an iron-impregnated chitosan sorbent. *Journal of Hazardous Materials* **182**, 156–161.
 62. Gebreyowhannes, Y.B. (2009) Effect of Silica and pH on Arsenic Removal by Iron-Oxide Coated Sand, M.S.c Research Thesis, UNESCO-IHE Institute for

- Water Education, Delft, Netherlands. Dostupno na: www.unesco-ihc.org/.../Effect-of-Silica-and-pH-on-Arsenic-Removal, pristupljeno 20.04.2018.
63. Gerente, C., Mc Kay, G., Andrès, Y., Le Cloreic, P. (2005) Interactions of Natural Aminated Polymers with different species of arsenic at low concentrations: Application in Water Treatment. *Adsorption* **11**, 859–863.
 64. Giles, D.E., Mohapatra, M., Issa, T.B., Anand, S., Singh, P. (2011) Iron and aluminium based adsorption strategies for removing arsenic from water. *Journal of Environmental Management* **92**, 3011–3022.
 65. Gimenez, J., Martinez, M., Pablo, J., Rovira, M., Duro, L. (2007) Arsenic sorption onto natural hematite, magnetite and goethite. *Journal of Hazardous Materials* **141**, 575–580.
 66. Girgis, B.S., Temerk, Y.M., Gadelrab, M.M., Abdullah, I.D. (2007) X-ray Diffraction Patterns of Activated Carbons Prepared under Various Conditions. *Carbon Science* **8**, 95–100.
 67. Goldberg, S. (2002) Competitive adsorption of arsenate and arsenite on oxide sand clay minerals. *Soil Science Society of American Journal* **66**, 413–421.
 68. Gregg, S.J., Sing, K.S.W. (1982) Adsorption, surface area and porosity. London: Academic Press, 35–120.
 69. Griffiths, P.R., De Haseth, J.A. (2007) *Fourier transform infrared spectrometry*, Wiley-Interscience, New Jersey.
 70. Grossl, P.R., Eick, M., Sparks, D.L., Goldberg, S., Ainsworth, C. (1997) Arsenate and chromate retention mechanisms on goethite 2. Kinetic evaluation using a pressure-jump relaxation technique. *Environmental Science and Technology* **31**, 321–326.
 71. Gu, Z., Deng, B., Fang, J. (2005) Preparation and evaluation of GAC-based iron-containing adsorbents for arsenic removal. *Environmental Science and Technology* **39**, 3833–3843.
 72. Guan, X.H., Wang, J., Chusuei, C.C. (2008) Removal of Arsenic from Water Using Granular Ferric Hydroxide: Macroscopic and Microscopic Studies. *Journal of Hazardous Materials* **156**, 178–185.
 73. Guo, X., Chen, F. (2005) Removal of arsenic by bead cellulose loaded with iron oxyhydroxide from groundwater. *Environmental Science and Technology* **39**, 6808–6818.
 74. Gupta, K., Ghosh, U.C. (2009) Arsenic removal using hydrous nanostructure iron(III) titanium(IV) binary. *Journal of Hazardous Materials* **161**, 884–892.
 75. Gupta, A., Chauhan, V.S., Sankararamkrishnan, P.N. (2009a) Preparation and evaluation of iron-chitosan composites for removal of As(III) and As(V) from arsenic contaminated real life groundwater. *Water Research* **43**, 3862–3870.

76. Gupta, K., Basu, T., Ghosh, U.C. (2009b) Sorption characteristics of arsenic(V) for removal from water using agglomerated nanostructure iron(III)-zirconium(IV) bimetal mixed oxide. *Journal of Chemical and Engineering Data* **54**, 2222–2228.
77. Gupta, A., Sankararamakrishnan, N. (2010) Column studies on the evaluation of novel spacer granules for the removal of arsenite and arsenate from contaminated water. *Bioresource Technology* **101**, 2173–2179.
78. Halim, M.A., Majumder, R.K., Nessa, S.A., Hiroshiro, Y., Uddin, M.J., Shimada, J., Jinno, K. (2009) Hydrogeochemistry and arsenic contamination of groundwater in the Ganges Delta Plain, Bangladesh. *Journal of Hazardous Materials* **165**, 1335–1345.
79. Han, M.J., Hao, J., Christodoulatos, C., Korfiatis, L.J.W. Meng, X. (2007) Direct evidence of arsenic (III)-carbonate complexes obtained using electrochemical scanning tunneling microscopy. *Analytical Chemistry* **79**, 3615–3622.
80. Higgins, M.R., Olson, T.M. (2009) Life-cycle case study comparison of permeable reactive barrier versus pump-and-treat remediation. *Environmental Science and Technology* **43**, 9432–9438.
81. Hoffmann, M., Mikutta, C., Kretzschmar, R. (2013) Arsenite binding to natural organic matter: spectroscopic evidence for ligand exchange and ternary complex formation. *Environmental Science and Technology* **47**, 12165–12173.
82. Höll, W.H. (2010) Mechanisms of arsenic removal from water. *Environmental Geochemistry and Health* **32**, 287–290.
83. Hong, Y.S., Song, K.H., Chung, J.Y. (2014) Health effects of chronic arsenic exposure. *Journal of Preventive Medicine and Public Health* **47**, 245–252.
84. Hsu, J., Lin, C., Liao, C., Chen, S. (2008a) Evaluation of the multiple-ion competition in the adsorption of As(V) onto reclaimed iron-oxide coated sands by fractional factorial design. *Chemosphere* **72**, 1049–1055.
85. Hsu, J., Lin, C., Liao, C., Chen, S. (2008b) Evaluation of the multiple-ion competition in the adsorption of As(V) onto reclaimed iron-oxide coated sands by fractional factorial design. *Chemosphere* **72**, 1049–1055.
86. Hughes, M.F., Beck, B.D., Chen, Y., Lewis, A.S., Thomas, D.J. (2011) Arsenic exposure and toxicology: a historical perspective. *Toxicological Science* **123**, 305–332.
87. International Agency for Research on Cancer. (2004) IARC monographs on the evaluation of carcinogenic risks to humans. Vol. 84. Some drinking-water disinfectants and contaminants, including arsenic, WHO, World Health Organization, Geneva.

88. IUPAC (1997) Compendium of Chemical Terminology, 2nd ed. (the "Gold Book"). Compiled by A. D. McNaught and A. Wilkinson. Blackwell Scientific Publications, Oxford.
89. Jain, A., Raven, K.P., Loeppert, R.H. (1999) Arsenite and Arsenate Adsorption on Ferrihydrite: Surface Charge Reduction and Net OH-Release Stoichiometry. *Environmental Science and Technology* **33**, 1179–1184.
90. Jeong, Y., Maohong, F., Leeuwen, J.V., Belczyk, J.F. (2007) Effect of competing solutes on arsenic(V) adsorption using iron and aluminum oxides. *Journal of Environmental Sciences* **19**, 910–919.
91. Jia, Y.F., Xu, L.Y., Wang, X., Demopoulos, G.P. (2007) Infrared spectroscopic and X-ray diffraction characterization of the nature of adsorbed arsenate on ferrihydrite. *Geochimica et Cosmochimica Acta* **71**, 1643–1654.
92. Jian, M., Liu, B., Zhang, G., Liu, R., Zhang, X. (2015) Adsorptive removal of arsenic from aqueous solution by zeoliticimidazolate framework-8 (ZIF-8) nanoparticles. *Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects* **465**, 67–76.
93. Jin, Z., Zimo, L., Yu, L., Ruiqi, F., Shams, A.B., Xinhua, X. (2015) Adsorption behavior and removal mechanism of arsenic on graphene modified by iron-manganese binary oxide (FeMnOx/RGO) from aqueous solutions. *Royal Society of Chemistry Advances* **5**, 67951–67961.
94. Johnston, R., Heijnen, H. (2001) Safe water technology for arsenic removal In: Technologies for arsenic removal from drinking water, (Eds. Ahmed, M.F. et al.). Bangladesh University of Engineering and Technology, Dhaka, Bangladesh.
95. Jovanović, B., Ljubisavljević, D. (2011) Uklanjanje arsena iz vode sorpcijom na nekonvencionalnim materijalima. *Vodoprivreda* **43**, 127–150.
96. Kanel, S.R., Manning, B., Charlet, L., Choi, H. (2005) Removal of arsenic(III) from groundwater by nanoscale zero-valent iron. *Environmental Science and Technology* **39**, 1291–1298.
97. Kim, Y., Kim, C., Choi, I., Rengaraj, S., Yi, J. (2004) Arsenic removal using mesoporous alumina prepared via a templating method. *Environmental Science and Technology* **38**, 924–931.
98. Kiurski-Milošević, J. (2015) Model procene kvaliteta podzemne vode sa povećanim sadržajem arsena primenom fazi logike. Doktorska disertacija, Fakultet tehničkih nauka, Novi Sad.
99. Ko, L., Davis, A.P., Kim, J.Y., Kim, K.W. (2007) Arsenic removal by a colloidal iron oxide-coated sand. *Journal of Environmental Engineering* **133**, 891–898.

100. Kolbe, F., Weiss, H., Morgenstern, P., Wennrich, R., Lorenz, W., Schurk, K., Stanjek, H., Daus, B. (2011) Sorption of aqueous antimony and arsenic species onto akaganeite. *Journal of Colloidal Interface Science* **357**, 460–465.
101. Kong, S., Wang, Y., Zhan, H., Yuan, S., Yu, M., Liu, M. (2014a) Adsorption/Oxidation of Arsenic in Groundwater by Nanoscale Fe-Mn Binary Oxides Loaded on Zeolite. *Water Environment Research* **86**, 147–155.
102. Kong, S., Wang, Y., Zhan, H., Liu, M., Liang, L., Hu, Q. (2014b) Competitive adsorption of humic acid and arsenate on nanoscale iron–manganese binary oxide-loaded zeolite in groundwater. *Journal of Geochemical Exploration* **144**, 220–225.
103. Kong, S., Wang, Y., Hua, Q., Olusegun, A. (2014c) Magnetic nanoscale Fe–Mn binary oxides loaded zeolite for arsenic removal from synthetic groundwater. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects* **457**, 220–227.
104. Kundu, S., Gupta, A.K. (2007) Adsorption characteristics of As(III) from aqueous solution on iron oxide coated cement (IOCC). *Journal of Hazardous Materials* **142**, 97–104.
105. Kwok, K.C., Koong, L.F., Chen, G., McKay, G. (2014) Mechanism of arsenic removal using chitosan and nanochitosan. *Journal of Colloid and Interface Science* **416**, 1–10.
106. Kwon, J.H., Wilson, L.D. (2010) Surface modified activated carbon with β -cyclodextrin—Part I. Synthesis and characterization. *Journal of Environmental Science and Health A* **45**, 1775–1792.
107. Lacković, J.A., Nikolaidis, N.P., Dobbs, G.M. (2000) Inorganic arsenic removal by zero valent iron. *Environmental Engineering and Science* **177**, 29–39.
108. Lafferty, B.J., Loeppert, R.H. (2005) Methyl arsenic adsorption and desorption behavior on iron oxides. *Environmental Science and Technology* **39**, 2120–2127.
109. Lafferty, B.J., Ginder-Vogel, M., Sparks, D.L. (2010) Arsenite oxidation by a poorly crystalline manganese oxide 1. Stirred-flow experiments. *Environmental Science and Technology* **44**, 8460–8466.
110. Lage, C.R., Nayak, A., Kim, C.H. (2006) Arsenic ecotoxicology and innate immunity. *Integrative and Comparative Biology* **46**, 1040–1054.
111. Lakshmipathiraj, P., Narasimhan, B.R.V., Prabhakar, S., Bhaskar, G.R. (2006) Adsorption of arsenate on synthetic goethite from aqueous solutions. *Journal of Hazardous Materials* **136**, 281–287.
112. Lata, S., Samadder, S.R. (2016) Removal of arsenic from water using nano adsorbents and challenges: A review. *Journal of Environmental Management* **166**, 387–406.

113. Lefevre, G. (2004) In situ Fourier-transform infrared spectroscopy studies of inorganic ions adsorption on metal oxides and hydroxides. *Advances in Colloid and Interface Science* **107**, 109–123.
114. Lenoble, V., Bouras, O., Deluchat, V., Serpaud, B., Bollinger, J.C. (2002) Arsenic adsorption onto pillared clays and iron oxides. *Journal of Colloidal and Interface Science* **255**, 52–58.
115. Lenoble, V., Laclautre, C., Serpaud, B., Deluchat, V., Bollinger, J.C. (2004) As(V) retention and As(III) simultaneous oxidation and removal on a MnO₂-loaded polystyrene resin. *Science and Total Environmental* **326**, 197–207.
116. Li, X.J., Liu, C.S., Li, F.B. (2010a) The oxidative transformation of sodium arsenite at the interface of α -MnO₂ and water. *Journal of Hazardous Materials* **173**, 675–681.
117. Li, Z.J., Deng, S.B., Yu, G., Huang, J., Lim, V.C. (2010b) As(V) and As(III) removal from water by a Ce–Ti oxide adsorbent: behavior and mechanism. *Chemical Engineering Journal* **161**, 106–113.
118. Li, W., Cao, C.Y., Wu, L.Y., Ge, M.F., Song, W.G. (2011) Superfluoride and arsenic removal performance of highly ordered mesoporous aluminas. *Journal of Hazardous Materials* **198**, 143–150.
119. Li, X., He, K., Pan, B., Zhang, S., Lu, L., Zhang, W. (2012) Efficient As(III) removal by macroporous anion exchanger-supported Fe–Mn binary oxide: behavior and mechanism. *Chemical Engineering Journal* **193-194**, 131–138.
120. Lievremont, D., Bertin, P.N., Lett, M.C. (2009) Arsenic in contaminated waters: Biogeochemical cycle, microbial metabolism and biotreatment processes. *Biochimie* **91**, 1229–1237.
121. Lin, T.F., Wu, J.K. (2001) Adsorption of arsenite and arsenate within activated alumina grains: equilibrium and kinetics. *Water Research* **35**, 2049–2057.
122. Lin, C.I., Wang, L.H. (2008) Rate equations and isotherms for two adsorption models. *Journal of the Chinese Institute of Chemical Engineers* **39**, 579–585.
123. Lin, S., Lu, D., Liu, Z. (2012) Removal of arsenic contaminants with magnetic-Fe₂O₃ nanoparticles. *Chemical Engineering Journal* **211-212**, 46–52.
124. Lin, Y.F., Chen, J.L. (2013) Synthesis of mesoporous maghemite (γ -Fe₂O₃) nanostructures with enhanced arsenic removal efficiency. *RSC Advances* **3**, 15344–15349.
125. Lin, L., Qiu, W., Wang, D., Huang, Q., Song, Z., Chau, H.V. (2017) Arsenic removal in aqueous solution by a novel Fe–Mn modified biochar composite: Characterization and mechanism. *Ecotoxicology and Environmental Safety* **144**, 514–521.

126. Liu, Z., Zhang, F.S. Sasai, R. (2010) Arsenate removal from water using Fe₃O₄-loaded activated carbon prepared from waste biomass. *Chemical Engineering Journal* **160**, 57–62.
127. Liu, B., Wang, D., Li, H., Xu, Y., Zhang, L. (2011a) As(III) removal from aqueous solution using α -Fe₂O₃ impregnated chitosan beads with As(III) as imprinted ions. *Desalination* **272**, 286–292.
128. Liu, G., Fernandez, A., Cai, Y. (2011b) Complexation of arsenite with humic acid in the presence of ferric iron. *Environmental Science and Technology* **45**, 3210–3216.
129. Liu, B., Lv, X., Wang, D., Xu, Y., Zhang, L., Li, Y. (2012) Adsorption Behavior of As(III) onto Chitosan Resin with As(III) as Template Ions. *Journal of Applied Polymer Science* **125**, 246–253.
130. Lunge, S., Singh, S., Sinha A. (2014) Magnetic iron oxide (Fe₃O₄) nanoparticles from tea waste for arsenic removal. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials* **356**, 21–31.
131. Luo, X., Wang, C., Luo, S., Dong, R., Tu, X., Zeng, G. (2012) Adsorption of As (III) and As (V) from water using magnetite Fe₃O₄-reduced graphite oxide–MnO₂ nanocomposites. *Chemical Engineering Journal* **187**, 45–52.
132. Luther, S., Borgfeld, N., Kim, J., Parsons, J.G. (2012) Removal of arsenic from aqueous solution: A study of the effects of pH and interfering ions using iron oxide nanomaterials. *Microchemical Journal* **101**, 30–36.
133. Luxton, T.P., Eick, M.J., Rimstidt, D.J. (2008) The role of silicate in the adsorption/desorption of arsenite on goethite. *Chemical Geology* **252**, 125–135.
134. Maji, S.K., Kao, Y.H., Liu, C.W. (2011) Arsenic removal from realarsenic-bearing groundwater by adsorption on iron-oxide-coated natural rock (IOCNR). *Desalination* **280**, 72–79.
135. Mak, M.S.H., Rao, P.H., Lo, I.M.C. (2009) Effects of hardness and alkalinity on the removal of arsenic(V) from humic acid-deficient and humic acid-rich groundwater by zero-valent iron. *Water Research* **43**, 4296–4304.
136. Mak, M.S.H., Rao, P., Lo, I.M.C. (2011) Zero-valent iron and iron oxide-coated sand as a combination for removal of co-present chromate and arsenate from groundwater with humic acid. *Environmental Pollution* **159**, 377–382.
137. Maliyekkal, S.M., Philip, L., Pradeep, T. (2009) As(III) removal from drinking water using manganese oxide-coated-alumina: Performance evaluation and mechanistic details of surface binding. *Chemical Engineering Journal* **153**, 101–107.
138. Mamindy-Pajany, Y., Hurel, C., Marmier, N., Romeo, M. (2009) Arsenic adsorption onto hematite and goethite. *Comptes Rendus Chimie* **12**, 876–881.

139. Mamindy-Pajany, Y., Hurel, C., Marmier, N., Romeo, M. (2011) Arsenic (V) adsorption from aqueous solution onto goethite, hematite, magnetite and zero-valent iron: effects of pH, concentration and reversibility. *Desalination* **281**, 93–99.
140. Mandal, B., Ray, S.K. (2014) Swelling, diffusion, network parameters and adsorption properties of IPN hydrogel of chitosan and acrylic copolymer. *Materials Science and Engineering C* **44**, 132–143.
141. Manna, B.R., Dey, S., Debnath, S., Ghosh, U.C. (2003) Removal of arsenic from groundwater using crystalline hydrous ferric oxide (HFO). *Water Quality Research Journal of Canada* **38**, 193–210.
142. Manning, B.A., Fendorf, S.E., Goldberg, S. (1998) Surface structures and stability of arsenic(III) on goethite: spectroscopic evidence for inner-sphere complexes. *Environmental Science and Technology* **32**, 2383–2388.
143. Manning, B.A., Fendorf, S.E., Bostick, B., Suarez, D.L. (2002a) Arsenic(III) oxidation and arsenic(V) adsorption reactions on synthetic birnessite. *Environmental Science and Technology* **36**, 976–981.
144. Manning, B.A., Hunt, M.L., Amrhein, C., Yarmoff, J.A. (2002b) Arsenic(III) and Arsenic(V) Reactions with Zero valent Iron Corrosion Products. *Environmental Science and Technology* **36**, 5455–5461.
145. Masue, X., Loeppert, R.H., Kramer, T.A. (2007) Arsenate and Arsenite Adsorption and Desorption Behavior on Coprecipitated Aluminum:Iron Hydroxides. *Environmental Science and Technology* **41**, 837–842.
146. Meng, X., Bang, S., Korfiatis, G.P. (2000) Effects of silicate, sulfate, and carbonate on arsenic removal by ferric chloride. *Water Research* **34**, 1255–1261.
147. Meng, X.G., Korfiatis, G.P., Bang, S.B., Bang, K.W. (2002) Combined effects of anions on arsenic removal by iron hydroxides. *Toxicology Letters* **133**, 103–111.
148. Mikutta, C., Kretzschmar, R. (2011) Spectroscopic evidence for ternary complex formation between arsenate and ferric iron complexes of humic substances. *Environmental Science and Technology* **45**, 9550–9557.
149. Miller, S.M., Zimmerman, J.B. (2010) Novel, bio-based, photoactive arsenic sorbent TiO₂-impregnated chitosan bead. *Water Research* **44**, 5722–5729.
150. Mitch, W.A., Sedlak, D.L. (2002) Formation of N-Nitrosodimethylamine (NDMA) from Dimethylamine during Chlorination. *Environmental Science Technology* **36**, 588–595.
151. Mohan, D., Pittman, C.U.Jr. (2007) Arsenic removal from water/wastewater using adsorbents—a critical review. *Journal of Hazardous Materials* **142**, 1–53.

152. Mohapatra, D., Mishra, D., Roy Chaudhury, G., Das, R.P. (2007) Arsenic(V) adsorption mechanism using kaolinite, montmorillonite and illite from aqueous medium. *Journal of Environmental Science and Health A* **42**, 463–469.
153. Moller, T., Sylvester, P. (2008) Effect of silica and pH on arsenic uptake by resin/iron oxide hybrid media. *Water Research* **42**, 1760–1766.
154. Molnar, J., Agbaba, J., Dalmacija, B., Tubić, A., Krčmar, D., Maletić, S., Tomašević, D. (2013) The effects of matrices and ozone dose on changes in the characteristics of natural organic matter. *Chemical Engineering Journal* **222**, 435–344.
155. Mondal, P., Majumder, C.B., Mohanty, B. (2008) Effects of adsorbent dose, its particle size and initial arsenic concentration on the removal of arsenic, iron and manganese from simulated ground water by Fe³⁺ impregnated activated carbon. *Journal of Hazardous Materials* **150**, 695–702.
156. Mondal, P., Mohanty, B., Majumder, C.B. (2009) Removal of Arsenic from Simulated Groundwater by GAC-Fe: A Modeling Approach. *AIChE Journal* **55**, 1860–1871.
157. Mondal, P., Bhowmick, S., Chatterjee, D., Figoli, A., Van der Bruggen, B. (2013a) Remediation of inorganic arsenic in groundwater for safe water supply: A critical assessment of technological solutions. *Chemosphere* **92**, 157–170.
158. Mondal, P., Mohanty, B., Majumder, C.B. (2013b) Effect of pH and treatment time on the removal of Arsenic Species from Simulated Groundwater by Using Fe³⁺ and Ca²⁺ Impregnated Granular Activated Charcoals. *Chemical Engineering and Science* **1**, 27–31.
159. Mosteo, R., Miguel, N., Martin-Muniesa, S., Ormad, M.P., Ovelleiro, J.L. (2009) Evaluation of trihalomethane formation potential in function of oxidation processes used during the drinking water production process. *Journal of Hazardous Materials* **172**, 661–666.
160. Muniz, G., Fierro, V., Celzard, A., Furdin, G., Gonyales-Sanchez, G., Ballinas, M.L. (2009) Synthesis, characterization and performance in arsenic removal of iron-doped activated carbons prepared by impregnation with Fe(III) and Fe(II). *Journal of Hazardous Materials* **165**, 893–902.
161. Naidu, R., Bhattacharya, P. (2006) Chapter 18: Management and remediation of arsenic from contaminated water In: *Managing Arsenic in the Environment* (Eds. Naidu, R., Smith, E., Owens, G., Bhattacharya, P., Nadebaum, P.), CSIRO Publishing, Australia, Collingwood, 331–355.
162. Nakagawa, K., Mukai, S.R., Suzuki, T., Tamon, H. (2003) Gas adsorption on activated carbons from PET mixtures with a metal salt. *Carbon* **41**, 823–831.

163. Ncibi, M.C. (2008) Applicability of some statistical tools to predict optimum adsorption isotherm after linear and non-linear regression analysis. *Journal of Hazardous Materials* **153**, 207–212.
164. Nesnow, S., Roop, B.C., Lambert, G., Kadiiska, M., Mason, R.P., Cullen, W.R., Mass, M.J. (2002) DNA damage induced by methylated trivalent arsenicals mediated by reactive oxygen species. *Chemical Research in Toxicology* **15**, 1627–1634.
165. Neto, M.J., Bellato, C., Milagres, J., Pessoa, K., de Alvarenga, E. (2013) Preparation and Evaluation of Chitosan Beads Immobilized with Iron(III) for the Removal of As(III) and As(V) from Water. *Journal of the Brazilian Chemical Society* **24**, 121–132.
166. Nguyen, T.V., Vigneswaran, S., Ngo, H.H., Kandasamy, J. (2010) Arsenic removal by iron oxide coated sponge: experimental performance and mathematical models. *Journal of Hazardous Materials* **182**, 723–729.
167. Nicomel, N.N., Leus, K., Folens, K., De Voort, P.V., Laing, G.D. (2016) Technologies for Arsenic Removal from Water: Current Status and Future Perspectives. *International Journal of Environmental Research and Public Health* **13**, 1–24.
168. Nikić, Z., Vidović, M. (2007) Hydrogeological conditions and quality of ground waters in northern Banat, Pannonian basin. *Environmental Geology* **52**, 1075–1084.
169. Nikić, J., Agbaba, J., Watson, M., Maletić, S., Molnar Jazić, J., Dalmacija, B. (2016) Adsorption mechanism of As(V) and As(III) on Fe–Mn binary oxides in synthetic and real water matrices. *Water Science and Technology: Water Supply* **16** (4) 992–1001.
170. Nikić, J., Watson, M., Tubić, A., Kragulj Isakovski, M., Maletić, S., Mohora, E., Agbaba, J. (2018a) Arsenic removal from water using a one-pot synthesized low cost mesoporous Fe-Mn modified biosorbent. *Journal of Serbian Chemical Society* **83**, 1–15.
171. Nikić, J., Agbaba, J., Watson, M., Tubić, A., Šolić, M., Maletić, S., Dalmacija, B. (2018b) Arsenic Adsorption On Fe-Mn Modified Granular Activated Carbon (GAC-FeMn): Batch And Fixed-Bed Column Studies. *Journal of Environmental Science and Health Part A*. Datum prihvatanja: 26.10.2018. DOI: [10.1080/10934529.2018.1541375](https://doi.org/10.1080/10934529.2018.1541375).
172. Nikolaidis, N.P., Dobbs, G.M., Lacković, J.A. (2003) Arsenic removal by iron filings: field, laboratory and modeling studies. *Water Research* **37**, 1417–1425.
173. Obinaju, B.E. (2009) Mechanisms of arsenic toxicity and carcinogenesis. *African Journal of Biochemistry Research* **3**, 232–237.

174. Ocinski, D., Sobala, I.J., Mazur, P., Raczyk, J., Balawejder, E.K. (2016) Water treatment residuals containing iron and manganese oxides for arsenic removal from water-characterization of physicochemical properties and adsorption studies. *Chemical Engineering Journal* **294**, 210–221.
175. Ouvrard, S., Simonnot, S.M., Sardin, M. (2002) Behavior of Natural Manganese Oxides toward the Adsorption of Phosphate and Arsenate. *Industrial & Engineering Chemistry Research* **41** 2785-2791.
176. Pallier, V., Feuillade-Cathalifaud, G., Serpaud, B., Bollinger, J.C. (2010) Effect of organic matter on arsenic removal during coagulation/flocculation treatment. *Journal of Colloid and Interface Science* **342**, 26–32.
177. Parikh, S.J., Lafferty, B.J., Meade, T.G., Sparks, D.L. (2010) Evaluating environmental influences on AsIII oxidation kinetics by a poorly crystalline Mn-oxide. *Environmental Science and Technology* **44**, 3772–3778.
178. Payne, K.B., Abdel-Fattah, T.M. (2005) 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 A* **40**, 723–749.
179. Pena, M.E., Korfiatis, G.P., Patel, M., Lippincott, L., Meng, X. (2005) Adsorption of As(V) and As(III) by nanocrystalline titanium dioxide. *Water Research* **39**, 2327–2337.
180. Petruševski, B., Sharma, S., Schippers, J.C., Shordt, K. (2007) Arsenic in Drinking Water, Thematic Overview Paper 17.
181. Plavšić, F., Žuntar, I. (2006) Uvod u analitičku toksikologiju, Školska knjiga, Zagreb, 69–72.
182. Pokhrel, D., Viraraghavan, T. (2008) Arsenic removal from aqueous solution by iron oxide-coated biomass: common ion effects and thermodynamic analysis. *Separation Science Technology* **43**, 3545–3562
183. Pravilnik o higijenskoj ispravnosti vode za piće (1999) Službeni list SRJ, br. 42/98 i 44/99.
184. Pravilnik o načinu transporta opasnog tereta u drumskom saobraćaju „Službeni glasnik RS“, br. 125/2014.
185. Pravilnik o o kategorijama, ispitivanju i klasifikaciji otpada „Službeni glasnik RS“, br. 56/2010.
186. Qi, J., Zhang, G., Li, H. (2015) Efficient removal of arsenic from water using a granular adsorbent:Fe–Mn binary oxide impregnated chitosan bead. *Bioresource Technology* **193**, 243–249.
187. Radović, M. (2017) Magnetne nanočestice na bazi Fe₃O₄ obeležene radioaktivnim itrijumom za mogućnu primenu u hipertermijsko-radionuklidnoj terapiji tumora. *Doktorska disertacija*, Univerzitet u Beogradu, Fakultet za fizičku hemiju.

188. Rahaman, M.S., Basu, A., Islam, M.R. (2008) The removal of As(III) and As(V) from aqueous solutions by waste materials. *Bioresources Technology* **99**, 2815–2823.
189. Rajapaksha, A.U., Vithanage, M., Jayarathna, L., Kumara, C.K. (2011) Natural Red Earth as a Low Cost Material for Arsenic Removal: Kinetics and the Effect of Competing Ions. *Applied Geochemistry* **26**, 648–654.
190. Ramos, M.A.V., Yan, W., Li, X.Q., Koel, B.E., Zhang, W.X. (2009) Simultaneous oxidation and reduction of arsenic by zero-valent iron nanoparticles: understanding the significance of the core-shell structure. *Journal of Physical Chemistry C* **113**, 14591–14594.
191. Ratnaïke, R.N. (2006) Chapter 16: Arsenic in health and disease, In: *Managing Arsenic in the Environment* (Eds. Naidu, R., Smith, E., Owens, G., Bhattacharya, P., Nadebaum, P.), CSIRO Publishing, Australia, Collingwood, 297–311.
192. Raven, K.P., Jain, A., Loeppert, R.H. (1998) Arsenite and arsenate adsorption on ferrihydrite: kinetics, equilibrium, and adsorption envelope. *Environmental Science and Technology* **32**, 344–349.
193. Ravenscroft, P., Brammer, H., Richards, K. (2009) *Arsenic Pollution: A Global Synthesis*. Wiley-Blackwell, Oxford, UK.
194. Redman, A.D., Macalady, D.L., Ahmann, D. (2002) Natural Organic Matter Affects Arsenic Speciation and Sorption onto Hematite. *Environmental Science and Technology* **36**, 2889–2896.
195. Reed, B.E., Vaughan, R., Jiang, L. (2000) As(III), As(V), Hg, and Pb removal by Fe-oxide impregnated activated carbon. *Journal of Environmental Engineering* **126**, 869–873.
196. Ren, Z., Zhang, G., Chen, J.P. (2011) Adsorptive removal of arsenic from water by an iron-zirconium binary oxide adsorbent. *Journal of Colloid and Interface Science* **358**, 230–237.
197. Rowland, H.A.L., Omoregie, E.O., Millot, R., Jimenez, C., Mertens, J., Baciu, C., Hug, S.J., Berg, M. (2011) Geochemistry and arsenic behaviour in groundwater resources of the Pannonian Basin (Hungary and Romania). *Applied Geochemistry* **26**, 1–17.
198. Roy, P., Choudhury, M., Ali, M. (2013) As (III) and As (V) Adsorption on Magnetite Nanoparticles: Adsorption Isotherms, Effect of pH and phosphate, and Adsorption Kinetics. *International Journal of Chemical and Environmental Engineering* **4**, 55–63.
199. Ruggieri, F., Marín, V., Gimeno, D., Fernandez-Turiel, J.L., García-Valles, M., Gutierrez, L. (2008) Application of zeolite volcanic rock for arsenic removal from water. *Engineering Geology* **101**, 245–250.

200. Ryu, J., Monllor-Satoca, D., Kim, D.H., Yeo, J., Choi, W. (2013) Photooxidation of arsenite under 254 nm irradiation with a quantum yield higher than unity. *Environmental Science and Technology* **47**, 9381–9387.
201. Ryu, S., Jeon, E., Yang, J.S., Baek, K. (2017) Adsorption of As(III) and As(V) in groundwater by Fe–Mn binary oxide-impregnated granular activated carbon (IMIGAC). *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers* **72**, 62–69.
202. Saito, T., Koopal, L.K., van Riemsdijk, W.H., Nagasaki, S., and Tanaka, S. (2004) Adsorption of humic acid on goethite: isotherms, charge adjustments, and potential profiles. *Langmuir* **20**, 689–700.
203. Salam, M.A., Al-Zhrani, G., Kosa, S.A. (2014) Removal of heavy metal ions from aqueous solution by multi-walled carbon nanotubes modified with 8-hydroxyquinoline: Kinetic study. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry* **20**, 572–280.
204. Saleh, T.A., Agarwal, S., Gupta, V.K. (2011) Synthesis of MWCNT/MnO₂ and their application for simultaneous oxidation of arsenite and sorption of arsenate. *Applied Catalysis B: Environmental* **106**, 46–53.
205. Sargin, I., Kaya, M., Arslan, G., Baran, T., Ceter, T. (2015) Preparation and characterisation of biodegradable pollen–chitosan microcapsules and its application in heavy metal removal. *Bioresource Technology* **177**, 1–7.
206. Sasaki, K., Nakano, H., Wilopo, W., Miura, Y., Hirajima, T. (2009) Sorption and speciation of arsenic by zero-valent iron. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical Engineering Aspects* **347**, 8–17.
207. Scherrer, P. (1918) Bestimmung der Grosse und der Inneren Struktur von Kolloidteilchen Mittels Rontgenstrahlen, Nachrichten von der Gesellschaft der Wissenschaften, Gottingen. Mathematisch-Physikalische Klasse, **2**, 98–100.
208. Sele, V., Sloth, J.J., Lundebaye, A.K., Larsen, E.H., Berntssen, H.G.M., Amlund, H. (2012) Arsenolipids in marine oils and fats: A review of occurrence, chemistry and future research needs. *Food Chemistry* **133**, 618–630.
209. Selvin, N., Upton, J., Simms, J., Barnes, J. (2002) Arsenic treatment technology for groundwaters. *Water Science and Technology: Water Supply* **2**, 11–16.
210. Shafique, U., Ijaz, A., Salman, M., Zaman, W., Jamil, N., Rehman, R., Javaid, A. (2012) Removal of arsenic from water using pine leaves. *Journal of Taiwan Institute of Chemical Engineers* **43**, 256–263.
211. 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.

212. Shankar, S., Shanker, U., Shikha (2014) Arsenic Contamination of Groundwater: A Review of Sources, Prevalence, Health Risks, and Strategies for Mitigation. *The Scientific World Journal* **2014**, 1–19.
213. Sharma, V.K., Dutta, P.K., Ray, A.K. (2007) Review of kinetics of chemical and photocatalytic oxidation of arsenic(III) as influenced by pH. *Journal of Environmental Science and Health A* **42**, 997–1004.
214. Sharma, V.K., Sohn, M. (2009) Aquatic arsenic: Toxicity, speciation, transformations, and remediation. *Environment International* **35**, 743–759.
215. Shih, M.C. (2005) An overview of arsenic removal by pressure-driven membrane processes. *Desalination* **172**, 85–97.
216. Shiobara, Y., Ogra, Y., Suzuki, K.T. (2001) Animal species difference in the uptake of dimethylarsinous acid (DMAIII) by red blood cells. *Chemical Research in Toxicology* **14**, 1446–1452.
217. Siddiqui, S.I., Chaudhry, S.A. (2017a) Iron oxide and its modified forms as an adsorbent for arsenic removal: A comprehensive recent advancement. *Process Safety and Environmental Protection* **111**, 592–626.
218. Siddiqui, S.I., Chaudhry, S.A. (2017b) Removal of arsenic from water through adsorption onto metal oxide-coated material. *Materials Research Foundation* **15**, 227–276.
219. Sigrist, E.M., Brusa, L., Beldomenico, R.H., Dosso, L., Tsendra, M.O., Gonzalez, B.M., Pieck, L.C., Vera, L.C. (2014) Influence of the iron content on the arsenic adsorption capacity of Fe/GAC adsorbents. *Journal of Environmental Chemical Engineering* **2**, 927–934.
220. Silva, G.S., Almeida, F.S., Ferrera, M.A., Ciminelli, V.S.T. (2012) Preparation and Application of a *Magnetic Composite (Mn₃O₄/Fe₂O₄) for Removal of As(III) from Aqueous Solutions*. *Materials Research* **15**, 403–408.
221. Simeonidis, K., Gkins, T., Tresintsi, S., Boubeta Martinez, C., Vourlias, G., Tsiaoussis, I., Stavropoulos, G., Mitrakas, M., Angelakeris, M. (2011) Magnetic separation of hematite-coated Fe₃O₄ particles used as arsenic adsorbents. *Chemical Engineering Journal* **168**, 1008–1015.
222. Singh, R., Singh, S., Parihar, P., Singh, V.P., Prasad, S.M. (2015) Arsenic contamination, consequences and remediation techniques: A review. *Ecotoxicology and Environmental Safety* **112**, 247–270.
223. Smit, B., Krishna, R. (2003) Molecular simulation in zeolite process design. *Chemical Engineering Science* **58**, 557–568.
224. Song, K., Kim, W., Suh, C.Y., Shin, D., Ko, K.S., Ha, K. (2013) Magnetic iron oxide nanoparticles prepared by electrical wire explosion for arsenic removal. *Powder Technology* **246**, 572–574.
225. Sparks, D.L. (2003) *Environmental Soil Chemistry*, second ed. Academic Press, San Diego, CA, USA, p. 133.

226. SRPS EN ISO 6878:2008 - Kvalitet vode - Određivanje fosfora - Spektrometrijska metoda sa amonijum-molibdatom.
227. SRPS H.Zi.111:1987 - Ispitivanje voda - Merenje pH-vrednosti - Potenciometrijska metoda.
228. SRPS ISO 5664:1992 - Određivanje amonijum-jona – metoda destilacije i titracije.
229. SRPS ISO 7890 - 3:1998 - Kvalitet vode -Određivanje nitrata; deo 3: Spektrometrijska metoda sa sulfosalicilnom kiselinom
230. SRPS ISO 8245:2007 Guidelines for determination of total organic carbon (TOC) and dissolved organic carbon (DOC) in water, 2007.
231. SRPS ISO 9297/1:2007 - Kvalitet vode - Određivanje sadržaja hlorida - Titracija srebro-nitratom uz hromatni indikator (metoda po Moru).
232. Stollenwerk, K. (2003) *Arsenic in Ground Water*, Kluwer Academic Publishers, Boston.
233. Su, C., Puls, R.W. (2001) Arsenate and arsenite removal by zerovalent iron: kinetics, redox transformation, and implications for in situ groundwater remediation. *Environmental Science and Technology* **35**, 1487–1492.
234. Su, J., Huang, H.G., Jin, X.Y., Lu, X.Q., Chen, Z.L. (2011) Synthesis, characterization and kinetic of a surfactant-modified bentonite used to remove As(III) and As(V) from aqueous solution. *Journal of Hazardous Materials* **185**, 63–70.
235. Sun, H., Wang, L., Zhang, R., Sui, J., Xu, G. (2006) Treatment of groundwater polluted by arsenic compounds by zero valent iron. *Journal of Hazardous Materials* **129**, 297–303.
236. Tang, W., Li, Q., Gao, S., Shang, J.K. (2011) Arsenic (III,V) removal from aqueous solution by ultrafine α -Fe₂O₃ nanoparticles synthesized from solvent thermal method. *Journal of Hazardous Materials* **192**, 131–138.
237. Thanabalasingam, P., Pickering, W.F. (1986) Effect on Interaction between Arsenic(III) or Arsenic(V) and Manganese(IV) Oxide. *Water, Air, and Soil Pollution* **29**, 205–216.
238. Thirunavukkarasu, O.S., Viraghavan, T., Suramianian, K.S. (2001) Removal of arsenic in drinkingwater by iron oxide-coated sand and ferrihydrite-batch studies, *Water Quality Research. Journal of Canada* **36**, 55–70.
239. Thirunavukkarasu, O.S., Viraraghavan, T., Subramanian, K.S. (2003) Arsenic removal from drinking water using iron oxide-coated sand. *Water Air Soil Pollution* **142**, 95–111.
240. Tran, H.N., You, S.J., Bandegharai, A.H., Chao, H.P. (2017) Mistakes and inconsistencies regarding adsorption of contaminants from aqueous solutions: A critical review. *Water Research* **120**, 88–116.

241. Tričković, J. (2009) Primena sorpcionih parametara odabranih hidrofobnih organskih polutanata na organskoj materiji sedimenta za procenu njihove dostupnosti u sistemima sediment-voda. *Doktorska disertacija*, Prirodno-matematički fakultet, Univerzitet Novi Sad, Novi Sad.
242. Tubić, A., Agbaba, J., Dalmacija, B., Ivančev Tumbas, I., Dalmacija, M. (2010) Removal of arsenic and natural organic matter from groundwater using ferric and alum salts: case study of Central Banat region (Serbia). *Journal of Environmental Science and Health A*, **45**, 363–369.
243. Tuna, A., Ozdemir, E., Bilgin, E., Simsek, E., Beker, U. (2013) Removal of As(V) from aqueous solution by activated carbon-based hybrid adsorbents: Impact of experimental conditions. *Chemical Engineering Journal* **223**, 116–128.
244. Tuutijarvi, T., Repo, E., Vahala, R., Sillanpaa, M., Chen, G. (2012) Effect of Competing Anions on Arsenate Adsorption onto Maghemite Nanoparticles. *Chinese Journal of Chemical Engineering* **20**, 505–514.
245. Uddin, M., Mozumder, M., Islam, M., Deowan, S., Hoinkis, J. (2007) Nanofiltration membrane process for the removal of arsenic from drinking water. *Chemical Engineering and Technology* **30**, 1248–1254.
246. Ujević, M., Duić, Ž., Casiot, C., Sipos, L., Santo, V., Dadić, Ž., Halamić, J. (2010). Occurrence and geochemistry of arsenic in the groundwater of Eastern Croatia. *Applied Geochemistry* **25**, 1017–1029.
247. USEPA (1996) Test Methods for Evaluating Solid Wastes, Physical/Chemical Methods, SW-846. Office of Solid Waste and Emergency Response, Washington, D.C.
248. USEPA (2000) Technologies and Costs for Removal of Arsenic from Drinking Water, Office of Ground Water and Drinking water, *EPA/815/R00/028*, Washington, D.C. Dostupno na :http://www.epa.gov/ogwdw/arsenic/pdfs/treatments_and_costs.pdf, pristupljeno: 07.05.2018.
249. USEPA (2001) Drinking water standards for arsenic. Dostupno na: <https://nepis.epa.gov/Exe/ZyPDF.cgi/20001XXC.PDF?Dockkey=20001XXC.PDF>, pristupljeno 10.02.2017.
250. USEPA (2002) Arsenic treatment Technologies for Soil, Waste and Water. Solid Waste and Emergency Response. EPA-542-R-01-004.
251. USEPA (2003) U.S. Environmental Protection Agency. Arsenic Treatment Technology Evaluation Handbook for Small Systems. EPA 816-R-03-014. 2003.
252. USEPA (2007a) Method 7000B Flame Atomic Absorption Spectrophotometry, Revision 2.

253. USEPA (2007b) Method 7010 Graphite Furnace Atomic Absorption Spectrophotometry, Revision 0.
254. Vaishya, R.C., Gupta, S.K. (2003a) Coated sand filtration: An emerging technology for water treatment. *Journal of Water Supply: Research and Technology-AQUA* **52**, 299–306.
255. Vaishya, R.C., Gupta, S.K. (2003b) Arsenic removal from groundwater by iron impregnated sand. *Environmental Engineering Science* **89**, 89–92.
256. Veličković, Z. (2013) Modifikacija i primena višeslojnih ugljeničnih nanocevi za izdvajanje arsena iz vode. *Doktorska disertacija*, Tehnološko-metalurški fakultet, Univerzitet u Beogradu, Beograd.
257. Venkataraman, K. (2010) Occurrence, distribution and speciation of arsenic in the southern high plains aquifer system. Ph.D. Dissertation, Texas Tech University, Lubbock.
258. Vichery, C., Maurin, I., Bonville, P., Boilot, J.P., Gacoin, T. (2012) Influence of Protected Annealing on the Magnetic Properties of gamma-Fe₂O₃ Nanoparticles. *Journal of Physical Chemistry C* **116**, 16311–16318.
259. Wan, W., Pepping, T., Banerji, T., Chaudhari, S., Giammar, D. (2011) Effects of water chemistry on arsenic removal from drinking water by electrocoagulation. *Water Research* **45**, 384–392.
260. Wang, L., Chen, A., Fields, K. (2000) Arsenic removal from drinking water by ion exchange and activated alumina plants. EPA/600/R-00/088. United States Environmental Protection Agency, Water Supply and Water Resources Division, National Risk Management Research Laboratory, Cincinnati, Ohio.
261. Wang, S.L., Mulligan, C.N. (2008) Speciation and Surface Structure of Inorganic Arsenic in Solid Phases: A Review. *Environment International* **34**, 867–879.
262. Wang, C., Luo, H., Zhang, Z., Wu, Y., Zhang, J., Chen, S. (2014) Removal of As(III) and As(V) from aqueous solutions using nanoscale zero valent iron-reduced graphite oxide modified composites. *Journal of Hazardous Materials* **268**, 124–131.
263. Watson, M., Tubić, A., Agbaba, A., Nikić, J., Maletić, S., Dalmacija, B. (2016) Response surface methodology investigation into the interactions between arsenic and humic acid in water during the coagulation process. *Journal of Hazardous Materials* **312**, 150–158.
264. Weber, W.J.Jr., Morris, J.C. (1963) Kinetics of Adsorption on Carbon from Solution. *Journal of the Sanitary Engineering Division* **89**, 31–60.
265. Wei, Y.T., Zheng, Y.M., Chen, J.P. (2011) Enhanced adsorption of arsenate onto a natural polymer-based sorbent by surface atom transfer radical polymerization. *Journal of Colloid and Interface Science* **356**, 234–239.

266. Wen, Z., Dai, C., Zhua, Y., Zhang, Y. (2015) Arsenate removal from aqueous solutions using magnetic mesoporous iron manganese bimetal oxides. *The Royal Society of Chemistry* **5**, 4058–4068.
267. WHO (2011) WHO Guidelines for Drinking-water Quality, 4th Ed., World Health Organization, 2011.
268. WHO (2008) Nitrate and nitrite in drinking water, Background document for development of WHO Guidelines for Drinking-water Quality. Dostupno na: http://www.who.int/water_sanitation_health/dwq/chemicals/nitratenitrite2nda_dd.pdf, pristupljeno 10.02.2017.
269. Wilding, A., Liu, R., Zhou, J.L. (2005) Dynamic behavior of river colloidal and dissolved organic matter through crossflow ultrafiltration system. *Journal of Colloid and Interface Science* **287**, 152–158.
270. Wu, K., Liu, R., Li, T., Liu, H., Peng, J., Qu, J. (2013) Removal of arsenic(III) from aqueous solution using a low-cost by-product in Fe-removal plants—Fe-based backwashing sludge. *Chemical Engineering Journal* **226**, 393–401.
271. Xenopoulos, M. A., Lodge, D.M., Frenterss, J., Kreps, T.A., Bridgham, S.D., Grossman, E., Jackson, C.J. (2003) Regional comparisons of watershed determinants of dissolved organic carbon in temperate lakes from the Upper Great Lakes region and selected regions globally. *Limnology and Oceanography* **48**, 2321–2334.
272. Xiong, Y., Tong, Q., Shan, W., Xing, Z., Wang, Y., Wen, S., Lou, Z. (2017) Arsenic transformation and adsorption by iron hydroxide/manganese dioxide doped straw activated carbon. *Applied Surface Science* **416**, 618–627.
273. Xu, W., Wang, H., Liu, R., Zhao, X., Qu, J. (2011) Arsenic release from arsenic-bearing Fe-Mn binary oxide: effects of Eh condition. *Chemosphere* **83**, 1020–1027.
274. Yang, G., Liu, Y., Song, S. (2015) Competitive adsorption of As(V) with co-existing ions on porous hematite in aqueous solutions. *Journal of Environmental Chemical Engineering* **3**, 1497–1503.
275. Yean, S., Cong, L., Yavuz, C.T., Mayo, J.T., Yu, W.W., Kan, A.T., Colvin, V.L., Tomson, M.B. (2005) Effect of magnetite particles on adsorption and desorption of arsenite and arsenate. *Journal of Materials Research* **20**, 3255–3264.
276. Yokel, R.A., Lasley, S.M., Dorman, D.C. (2006) The speciation of metals in mammals influences their toxicokinetics and toxicodynamics and therefore human health risk assessment. *Journal of Toxicology and Environmental Health—Part B—Critical Reviews* **9** (1), 63–85.

277. Yu, L., Ma, Y., Nam Ong, C., Xieb, J., Liu, Y. (2015) Rapid adsorption removal of arsenate by hydrous cerium oxide–graphene composite. *Royal Society of Chemistry Advances* **5**, 64983–64990.
278. Yuan, C. Lien, H.L. (2006) Removal of Arsenate from Aqueous Solution Using Nanoscale Iron Particles. *Water Quality Research Journal of Canada* **41**, 210–215.
279. Zeng, B., Fisher, H., Giammar, D.E. (2008) Individual and competitive adsorption of arsenate and phosphate to a high-surface-area iron oxide-based sorbent. *Environmental Science and Technology* **42**, 147–152.
280. Zhang, Y., Xue, Y., Gao, R., Zhang, X. (2005) Determination of the degree of deacetylation of chitin and chitosan by X-ray powder diffraction. *Carbohydrate Research* **340**, 1914–1917.
281. Zhang, G.S., Qu, J.H., Liu, H.J., Liu, R.P., Li, G.T. (2007a) Removal mechanism of As(III) by a novel Fe–Mn binary oxide adsorbent: Oxidation and sorption. *Environmental Science and Technology* **41**, 4613–4619.
282. Zhang, G.S., Qu, J.H., Liu, H.J., Liu, R.P., Wu, R.C. (2007b) Preparation and Evaluation of a Novel Fe–Mn Binary Oxide Adsorbent for Effective Arsenite Removal. *Water Research* **41**, 1921–1928.
283. Zhang, G.S., Liu, H., Liu, R., Qu, J. (2009) Adsorption behavior and mechanism of arsenate at Fe–Mn binary oxide/water interface. *Journal of Hazardous Materials* **168**, 820–825.
284. Zhang, S., Niu, H., Cai, Y., Zhao, X., Shi, Y. (2010a) Arsenite and arsenate adsorption on coprecipitated bimetal oxide magnetic nanomaterials: MnFe_2O_4 and CoFe_2O_4 . *Chemical Engineering Journal* **158**, 599–607.
285. Zhang, Y., Dou, X., Zhao, B., Yang, M., Takayama, T., Kato, S. (2010b) Removal of arsenic by a granular Fe–Ce oxide adsorbent: fabrication conditions and performance. *Chemical Engineering Journal* **162**, 164–170.
286. Zhang, W., Singh, P., Issa, T.B. (2011) Arsenic(III) Remediation from Contaminated Water by Oxidation and Fe/Al Co-Precipitation. *Journal of Water Resource and Protection* **3**, 655–660.
287. Zhang, G.S., Liu, H.J., Qu, J., Jefferson, W. (2012) Arsenate uptake and arsenite simultaneous sorption and oxidation by Fe–Mn binary oxides: Influence of Mn/Fe ratio, pH, Ca^{2+} and humic acid. *Journal of Colloid and Interface Science* **366**, 141–146.
288. Zhang, T., Sun, D. (2013) Removal of arsenic from water using multifunctional micro-/nano-structured MnO_2 spheres and microfiltration. *Chemical Engineering Journal* **225**, 271–279.
289. Zhang, G., Ren, Z., Zhang, X., Chen, J. (2013a) Nanostructured iron(III)-copper(II) binary oxide: A novel adsorbent for enhanced arsenic removal from aqueous solutions. *Water Research* **47**, 4022–4031.

290. Zhang, G., Khorshed, A., Chen, J.P. (2013b) Simultaneous removal of arsenate and arsenite by a nanostructured zirconium–manganese binary hydrous oxide: Behavior and mechanism. *Journal of Colloid and Interface Science* **397**, 137–143.
291. Zhong, B., Stanforth R., Wu, S., Chen, J.P. (2007) Proton interaction in phosphate adsorption onto goethite. *Journal of Colloid and Interface Science* **308**, 40–48.
292. Zhou, J., Yang, S., Yu, J., Shu, Z. (2011) Novel Hollow Microspheres of Hierarchical Zinc-Aluminum Layered Double Hydroxides and Their Enhanced Adsorption Capacity for Phosphate in Water. *Journal of Hazardous Materials* **192**, 1114–1121.
293. Zhu, M., Paul, K.W., Kubicki, J.D., Sparks, D.L. (2009a) Quantum chemical study of arsenic (III, V) adsorption on Mn-oxides: implications for arsenic(III) oxidation. *Environmental Science and Technology* **43**, 6655–6661.
294. Zhu, H., Jia, Y., Wu, X., Wang, H. (2009b) Removal of arsenic from water by supported nano zero-valent iron on activated carbon. *Journal of Hazardous Materials* **172**, 1591–1596.

8. PRILOG

Tabela P-1. Eksperimentalno dobijeni i izračunati podaci potrebni za konstruisanje pseudo-prvog, pseudo-drugog i Elovich-evog kinetičkog modela za sorpciju As(III) na Fe-Mn binarnom oksidu sa Fe:Mn molskim odnosom 1:1

t (min)	C ₀ (mg/l)	C _e (mg/l)	q _e (mg/g)	q _t (mg/g)	ln (q _e -q _t)	t/q _t	ln t	R (%)
15	10	9,25	13,9	1,50	2,52	10,0	2,71	7,49
30	10	8,42	13,9	3,16	2,37	9,5	3,40	15,8
45	10	7,93	13,9	4,13	2,28	10,9	3,81	19,7
60	10	7,23	13,9	5,54	2,12	10,8	4,09	24,4
120	10	6,35	13,9	7,30	1,89	16,4	4,79	25,9
240	10	5,46	13,9	9,09	1,57	26,4	5,48	37,4
420	10	4,62	13,9	10,75	1,14	39,1	6,04	47,8
540	10	4,26	13,9	11,48	0,88	47,0	6,29	63,3
720	10	3,91	13,9	12,18	0,54	59,1	6,58	77,9
960	10	3,75	13,9	12,50	0,33	76,8	6,87	79,9
1080	10	3,68	13,9	12,64	0,22	85,4	6,98	80,3
1440	10	3,81	13,9	12,39	0,41	116	7,27	82,0

Tabela P-2. Eksperimentalno dobijeni i zračunati podaci potrebni za konstruisanje pseudo-prvog, pseudo-drugog i Elovich-evog kinetičkog modela za sorpciju As(III) na Fe-Mn binarnom oksidu sa Fe:Mn molskim odnosom 3:1

t (min)	C ₀ (mg/l)	C _e (mg/l)	q _e (mg/g)	q _t (mg/g)	ln (q _e -q _t)	t/q _t	ln t	R (%)
15	10	8,99	15,1	1,96	2,58	7,65	2,71	10,1
30	10	8,13	15,1	3,40	2,46	8,83	3,40	18,7
45	10	7,60	15,1	4,72	2,34	9,53	3,81	24,0
60	10	6,92	15,1	6,14	2,19	9,77	4,09	30,8
120	10	6,51	15,1	7,76	1,99	15,5	4,79	34,9
240	10	5,26	15,1	9,78	1,67	24,5	5,48	47,4
420	10	4,12	15,1	12,5	0,97	33,7	6,04	58,8
540	10	3,42	15,1	13,3	0,59	40,6	6,29	65,8
720	10	1,58	15,1	14,4	-0,33	50,1	6,58	84,2
960	10	0,85	15,1	14,3	-0,24	67,1	6,87	91,6
1080	10	0,76	15,1	14,5	-0,48	74,6	6,98	92,4
1440	10	0,46	15,1	14,4	-0,33	100	7,27	95,4

Tabela P-3. Eksperimentalno dobijeni i izračunati podaci potrebni za konstruisanje pseudo-prvog, pseudo-drugog i Elovich-evog kinetičkog modela za sorpciju As(III) na Fe-Mn binarnom oksidu sa Fe:Mn molskim odnosom 6:1

t (min)	C ₀ (mg/l)	C _e (mg/l)	q _e (mg/g)	q _t (mg/g)	ln (q _e -q _t)	t/q _t	ln t	R (%)
15	10	9,10	12,4	1,20	2,42	12,5	2,71	9,02
30	10	8,36	12,4	2,04	2,34	14,7	3,40	16,4
45	10	7,97	12,4	3,49	2,19	12,9	3,81	20,3
60	10	7,30	12,4	4,20	2,11	14,3	4,09	27,0
120	10	6,94	12,4	6,04	1,85	19,9	4,79	30,6
240	10	6,75	12,4	7,86	1,51	30,5	5,48	32,5
420	10	5,26	12,4	9,02	1,22	46,6	6,04	47,4
540	10	4,24	12,4	9,96	0,90	54,2	6,29	57,6
720	10	2,01	12,4	11,2	0,22	64,5	6,58	79,9
960	10	1,81	12,4	11,6	-0,24	82,6	6,87	81,9
1080	10	1,52	12,4	11,8	-0,43	91,9	6,98	84,8
1440	10	1,31	12,4	12,0	-0,80	120	7,27	86,9

Tabela P-4. Eksperimentalno dobijeni i izračunati podaci potrebni za konstruisanje pseudo-prvog, pseudo-drugog i Elovich-evog kinetičkog modela za sorpciju As(III) na Fe-Mn binarnom oksidu sa Fe:Mn molskim odnosom 9:1

t (min)	C ₀ (mg/l)	C _e (mg/l)	q _e (mg/g)	q _t (mg/g)	ln (q _e -q _t)	t/q _t	ln t	R (%)
15	10	9,47	9,89	0,47	2,24	31,9	2,71	5,29
30	10	8,52	9,89	1,56	2,12	19,2	3,40	14,8
45	10	8,23	9,89	2,76	1,96	16,3	3,81	17,7
60	10	7,91	9,89	3,76	1,81	16,0	4,09	20,9
120	10	7,13	9,89	5,48	1,48	21,9	4,79	28,7
240	10	6,12	9,89	6,88	1,10	34,9	5,48	38,8
420	10	5,64	9,89	7,54	0,85	55,7	6,04	43,7
540	10	4,80	9,89	7,84	0,72	68,9	6,29	52,0
720	10	2,61	9,89	8,39	0,41	85,8	6,58	74,0
960	10	2,52	9,89	8,91	-0,02	108	6,87	74,8
1080	10	2,28	9,89	8,64	0,22	125	6,98	77,2
1440	10	2,16	9,89	8,40	0,40	171	7,27	78,5

Tabela P-5. Eksperimentalno dobijeni i izračunati podaci potrebni za konstruisanje pseudo-prvog, pseudo-drugog i Elovich-evog kinetičkog modela za sorpciju As(V) na Fe-Mn binarnom oksidu sa Fe:Mn molaskim odnosom 1:1

t (min)	C ₀ (mg/l)	C _e (mg/l)	q _e (mg/g)	q _t (mg/g)	ln (q _e -q _t)	t/q _t	ln t	R (%)
15	10	9,76	9,13	0,48	2,16	31,0	2,71	2,4
30	10	9,26	9,13	1,48	2,03	20,2	3,40	7,4
45	10	8,60	9,13	2,81	1,84	16,0	3,81	14,1
60	10	8,01	9,13	3,98	1,64	15,1	4,09	19,9
120	10	7,55	9,13	4,90	1,44	24,5	4,79	24,5
240	10	7,06	9,13	5,88	1,18	40,8	5,48	29,4
420	10	6,73	9,13	6,54	0,95	64,2	6,04	32,7
540	10	6,22	9,13	7,57	0,45	71,4	6,29	37,8
720	10	6,11	9,13	7,78	0,30	92,6	6,58	38,9
960	10	5,85	9,13	8,30	-0,18	116	6,87	41,5
1080	10	5,75	9,13	8,51	-0,48	127	6,98	42,6
1440	10	5,55	9,13	8,90	-1,45	162	7,27	44,5

Tabela P-6. Eksperimentalno dobijeni i izračunati podaci potrebni za konstruisanje pseudo-prvog, pseudo-drugog i Elovich-evog kinetičkog modela za sorpciju As(V) na Fe-Mn binarnom oksidu sa Fe:Mn molaskim odnosom 3:1

t (min)	C ₀ (mg/l)	C _e (mg/l)	q _e (mg/g)	q _t (mg/g)	ln (q _e -q _t)	t/q _t	ln t	R (%)
15	10	9,24	15,9	1,60	2,66	9,4	2,71	7,6
30	10	9,20	15,9	1,51	2,66	19,8	3,40	8,0
45	10	8,59	15,9	2,82	2,57	16,0	3,81	14,1
60	10	7,70	15,9	4,60	2,42	13,0	4,09	23,0
120	10	6,62	15,9	6,76	2,21	17,8	4,79	33,8
240	10	5,22	15,9	9,6	1,84	25,1	5,48	47,8
420	10	4,38	15,9	11,2	1,53	37,4	6,04	56,2
540	10	4,13	15,9	11,7	1,41	46,0	6,29	58,7
720	10	3,40	15,9	13,2	0,97	54,5	6,58	66,0
960	10	3,26	15,9	13,5	0,86	71,2	6,87	67,4
1080	10	3,28	15,9	13,4	0,88	80,3	6,98	67,2
1440	10	3,26	15,9	13,5	0,86	107	7,27	67,4

Tabela P-7. Eksperimentalno dobijeni i izračunati podaci potrebni za konstruisanje pseudo-prvog, pseudo-drugog i Elovich-evog kinetičkog modela za sorpciju As(V) na Fe-Mn binarnom oksidu sa Fe:Mn molaskim odnosom 6:1

t (min)	C ₀ (mg/l)	C _e (mg/l)	q _e (mg/g)	q _t (mg/g)	ln(q _e -q _t)	t/q _t	ln t	R (%)
15	10	9,35	16,2	3,3	2,55	4,49	2,71	6,5
30	10	8,82	16,2	5,0	2,41	5,99	3,40	11,8
45	10	8,33	16,2	7,0	2,22	6,46	3,81	16,7
60	10	7,49	16,2	9,3	1,93	6,47	4,09	25,1
120	10	6,52	16,2	11,4	1,56	10,5	4,79	34,8
240	10	5,37	16,2	12,8	1,21	18,7	5,48	46,4
420	10	4,29	16,2	14,1	0,73	29,8	6,04	57,1
540	10	3,59	16,2	14,2	0,66	37,9	6,29	64,1
720	10	2,94	16,2	14,5	0,52	49,6	6,58	70,6
960	10	2,88	16,2	14,5	0,53	66,3	6,87	71,2
1080	10	2,75	16,2	14,5	0,52	74,5	6,98	72,5
1440	10	2,76	16,2	14,5	0,53	99,4	7,27	72,4

Tabela P-8. Eksperimentalno dobijeni i izračunati podaci potrebni za konstruisanje pseudo-prvog, pseudo-drugog i Elovich-evog kinetičkog modela za sorpciju As(V) na Fe-Mn binarnom oksidu sa Fe:Mn molaskim odnosom 9:1

t (min)	C ₀ (mg/l)	C _e (mg/l)	q _e (mg/g)	q _t (mg/g)	ln (q _e -q _t)	t/q _t	ln t	R (%)
15	10	9,68	14,8	0,64	2,65	23,4	2,71	3,20
30	10	9,18	14,8	1,64	2,58	18,3	3,40	8,20
45	10	8,71	14,8	2,58	2,51	17,5	3,81	12,9
60	10	8,16	14,8	3,69	2,41	16,3	4,09	18,4
120	10	7,56	14,8	4,89	2,30	24,6	4,79	24,4
240	10	6,72	14,8	6,56	2,11	36,6	5,48	32,8
420	10	5,72	14,8	8,55	1,84	49,1	6,04	42,8
540	10	5,29	14,8	9,42	1,69	57,3	6,29	47,1
720	10	4,91	14,8	10,2	1,54	70,8	6,58	50,9
960	10	4,87	14,8	10,3	1,52	93,5	6,87	51,4
1080	10	4,61	14,8	10,8	1,39	100	6,98	53,9
1440	10	4,56	14,8	10,9	1,37	132	7,27	54,5

Tabela P-9. Eksperimentalno dobijeni i izračunati podaci potrebni za konstruisanje pseudo-prvog, pseudo-drugog i Elovich-evog kinetičkog modela za sorpciju As(III) na Mag

t (min)	C ₀ (mg/l)	C _e (mg/l)	q _e (mg/g)	q _t (mg/g)	ln (q _e -q _t)	t/q _t	ln t	R (%)
15	10	9,59	6,56	0,82	1,75	18,3	2,71	4,10
30	10	9,15	6,56	1,70	1,58	17,6	3,40	8,5
45	10	8,96	6,56	2,08	1,50	21,6	3,81	10,4
60	10	8,61	6,56	2,78	1,33	21,6	4,09	13,9
120	10	8,36	6,56	3,28	1,19	27,4	4,50	16,4
240	10	8,04	6,56	3,92	0,97	30,6	4,79	19,6
420	10	7,68	6,56	4,64	0,65	51,7	5,48	23,2
540	10	7,47	6,56	5,06	0,41	83,0	6,04	25,3
720	10	7,15	6,56	5,70	-0,15	94,7	6,29	28,5
960	10	7,02	6,56	5,96	-0,51	120,8	6,58	29,8
1080	10	6,89	6,56	6,22	-1,08	154,3	6,87	31,1
1440	10	6,87	6,56	6,26	-1,20	230	7,27	31,3

Tabela P-10. Eksperimentalno dobijeni i izračunati podaci potrebni za konstruisanje pseudo-prvog, pseudo-drugog i Elovich-evog kinetičkog modela za sorpciju As(III) na Mag-Fe

t (min)	C ₀ (mg/l)	C _e (mg/l)	q _e (mg/g)	q _t (mg/g)	ln (q _e -q _t)	t/q _t	ln t	R (%)
15	10	9,60	4,98	0,80	1,43	18,8	2,71	4,0
30	10	9,25	4,98	1,50	1,25	20,0	3,40	7,5
45	10	8,75	4,98	2,50	0,91	18,0	3,81	12,5
60	10	8,47	4,98	3,06	0,65	19,6	4,09	15,3
120	10	8,31	4,98	3,38	0,47	26,6	4,50	16,9
240	10	8,18	4,98	3,64	0,29	33,0	4,79	18,2
420	10	8,05	4,98	3,90	0,08	61,5	5,48	19,5
540	10	7,90	4,98	4,20	-0,25	100	6,04	21,0
720	10	7,81	4,98	4,38	-0,51	123	6,29	21,9
960	10	7,64	4,98	4,72	-1,35	153	6,58	23,6
1080	10	7,53	4,98	4,94	-3,22	194	6,87	24,7
1440	10	7,62	4,98	4,76	-1,51	303	7,27	23,8

Tabela P-11. Eksperimentalno dobijeni i izračunati podaci potrebni za konstruisanje pseudo-prvog, pseudo-drugog i Elovich-evog kinetičkog modela za sorpciju As(III) na Mag-Mn

t (min)	C ₀ (mg/l)	C _e (mg/l)	q _e (mg/g)	q _t (mg/g)	ln (q _e -q _t)	t/q _t	ln t	R (%)
15	10	9,52	14,96	0,96	2,64	15,6	2,71	4,8
30	10	9,06	14,96	1,88	2,57	16,0	3,40	9,4
45	10	8,28	14,96	3,44	2,44	13,1	3,81	17,2
60	10	7,60	14,96	4,80	2,32	12,5	4,09	24,0
120	10	6,61	14,96	6,78	2,10	13,3	4,50	33,9
240	10	6,13	14,96	7,75	1,98	15,5	4,79	38,7
420	10	4,47	14,96	11,05	1,36	21,7	5,48	55,3
540	10	3,40	14,96	13,20	0,56	31,8	6,04	66,0
720	10	2,89	14,96	14,2	-0,29	38,0	6,29	71,1
960	10	2,76	14,96	14,5	-0,73	49,7	6,58	72,4
1080	10	2,622	14,96	14,8	-1,61	65,1	6,87	73,8
1440	10	2,86	14,96	14,3	-0,39	100,8	7,27	71,4

Tabela P-12. Eksperimentalno dobijeni i izračunati podaci potrebni za konstruisanje pseudo-prvog, pseudo-drugog i Elovich-evog kinetičkog modela za sorpciju As(III) na Mag-FeMn

t (min)	C ₀ (mg/l)	C _e (mg/l)	q _e (mg/g)	q _t (mg/g)	ln (q _e -q _t)	t/q _t	ln t	R (%)
15	10	9,58	8,87	0,83	2,08	18,0	2,71	4,16
30	10	9,26	8,87	1,48	2,00	20,3	3,40	7,40
45	10	8,81	8,87	2,38	1,87	18,9	3,81	11,9
60	10	8,43	8,87	3,14	1,75	19,1	4,09	15,7
120	10	7,93	8,87	4,15	1,55	21,7	4,50	20,7
240	10	7,65	8,87	4,70	1,43	25,5	4,79	23,5
420	10	6,98	8,87	6,04	1,04	39,7	5,48	30,2
540	10	6,44	8,87	7,12	0,56	59,0	6,04	35,6
720	10	6,07	8,87	7,86	0,01	68,7	6,29	39,3
960	10	5,858	8,87	8,28	-0,53	86,9	6,58	41,4
1080	10	5,773	8,87	8,45	-0,88	114	6,87	42,3
1440	10	5,741	8,87	8,52	-1,04	169	7,27	42,6

Tabela P-13. Eksperimentalno dobijeni i izračunati podaci potrebni za konstruisanje pseudo-prvog, pseudo-drugog i Elovich-evog kinetičkog modela za sorpciju As(V) na Mag

t (min)	C₀ (mg/l)	C_e (mg/l)	q_e (mg/g)	q_t (mg/g)	ln (q_e-q_t)	t/q_t	ln t	R (%)
15	10	9,59	11,1	0,82	2,33	18,3	2,71	4,1
30	10	9,06	11,1	1,88	2,22	16,0	3,40	9,4
45	10	8,75	11,1	2,50	2,15	18,0	3,81	12,5
60	10	8,15	11,1	3,70	2,00	16,2	4,09	18,5
120	10	7,66	11,1	4,68	1,86	19,2	4,50	23,4
240	10	7,13	11,1	5,74	1,68	20,9	4,79	28,7
420	10	6,28	11,1	7,44	1,30	32,2	5,48	37,2
540	10	5,43	11,1	9,10	0,68	45,9	6,04	45,7
720	10	4,97	11,1	10,1	0,07	53,7	6,29	50,3
960	10	4,75	11,1	10,5	-0,48	69	6,58	52,5
1080	10	4,54	11,1	10,9	-1,61	88	6,87	54,6
1440	10	4,66	11,1	10,7	-0,82	135	7,27	53,4

Tabela P-14. Eksperimentalno dobijeni i izračunati podaci potrebni za konstruisanje pseudo-prvog, pseudo-drugog i Elovich-evog kinetičkog modela za sorpciju As(V) na Mag-Fe

t (min)	C₀ (mg/l)	C_e (mg/l)	q_e (mg/g)	q_t (mg/g)	ln (q_e-q_t)	t/q_t	ln t	R (%)
15	10	9,39	11,6	1,22	2,34	12,3	2,71	6,10
30	10	8,83	11,6	2,34	2,22	12,8	3,40	11,7
45	10	8,51	11,6	2,98	2,15	15,1	3,81	14,9
60	10	8,08	11,6	3,84	2,05	15,6	4,09	19,2
120	10	7,75	11,6	4,50	1,96	20,0	4,50	22,5
240	10	7,28	11,6	5,43	1,82	22,1	4,79	27,2
420	10	6,28	11,6	7,43	1,42	32,3	5,48	37,2
540	10	5,24	11,6	9,52	0,72	44,1	6,04	47,6
720	10	4,78	11,6	10,5	0,13	51,7	6,29	52,2
960	10	4,38	11,6	11,2	-1,06	64,1	6,58	56,2
1080	10	4,35	11,6	11,3	-1,29	84,9	6,87	56,5
1440	10	4,46	11,6	11,1	-0,69	130	7,27	55,4

Tabela P-15. Eksperimentalno dobijeni i izračunati podaci potrebni za konstruisanje pseudo-prvog, pseudo-drugog i Elovich-evog kinetičkog modela za sorpciju As(V) na Mag-Mn

t (min)	C ₀ (mg/l)	C _e (mg/l)	q _e (mg/g)	q _t (mg/g)	ln (q _e -q _t)	t/q _t	ln t	R (%)
15	10	8,58	14,7	2,84	2,47	5,28	2,71	14,2
30	10	7,96	14,7	4,09	2,36	7,3	3,40	20,5
45	10	7,26	14,7	5,48	2,22	8,2	3,81	27,4
60	10	6,88	14,7	6,25	2,13	9,6	4,09	31,3
120	10	6,17	14,7	7,66	1,95	11,8	4,50	38,3
240	10	5,67	14,7	8,67	1,79	13,8	4,79	43,3
420	10	4,48	14,7	11,0	1,29	21,8	5,48	55,2
540	10	3,52	14,7	13,0	0,53	32,4	6,04	64,8
720	10	3,20	14,7	13,6	0,06	39,7	6,29	68,0
960	10	2,901	14,7	14,2	-0,76	50,7	6,58	71,0
1080	10	2,893	14,7	14,2	-0,79	67,5	6,87	71,1
1440	10	2,766	14,7	14,5	-1,61	99,5	7,27	72,3

Tabela P-16. Eksperimentalno dobijeni i izračunati podaci potrebni za konstruisanje pseudo-prvog, pseudo-drugog i Elovich-evog kinetičkog modela za sorpciju As(V) na Mag-FeMn

t (min)	C ₀ (mg/l)	C _e (mg/l)	q _e (mg/g)	q _t (mg/g)	ln (q _e -q _t)	t/q _t	ln t	R (%)
15	10	9,44	9,8	1,12	2,16	13,4	2,71	5,60
30	10	9,10	9,8	1,80	2,08	16,7	3,40	9,00
45	10	8,75	9,8	2,50	1,99	18,0	3,81	12,5
60	10	8,23	9,8	3,54	1,84	16,9	4,09	17,7
120	10	7,85	9,8	4,30	1,71	20,9	4,50	21,5
240	10	7,34	9,8	5,32	1,50	22,6	4,79	26,6
420	10	6,55	9,8	6,90	1,07	34,8	5,48	34,5
540	10	5,85	9,8	8,30	0,42	50,6	6,04	41,5
720	10	5,59	9,8	8,82	0,00	61,2	6,29	44,1
960	10	5,38	9,82	9,24	-0,54	77,9	6,58	46,2
1080	10	5,3	9,82	9,40	-0,87	102	6,87	47,0
1440	10	5,19	9,82	9,62	-1,61	150	7,27	48,1

Tabela P-17. Eksperimentalno dobijeni i izračunati podaci potrebni za konstruisanje pseudo-prvog, pseudo-drugog i Elovich-evog kinetičkog modela za sorpciju As(III) na Chitosanu

t (min)	C ₀ (mg/l)	C _e (mg/l)	q _e (mg/g)	q _t (mg/g)	ln (q _e -q _t)	t/q _t	ln t	R (%)
15	0,5	0,478	0,312	0,0432	5,59	0,35	2,71	4,52
30	0,5	0,468	0,312	0,0632	5,52	0,47	3,40	6,75
45	0,5	0,465	0,312	0,0710	5,48	0,63	3,81	7,64
60	0,5	0,455	0,312	0,0892	5,41	0,67	4,09	9,79
120	0,5	0,448	0,312	0,104	5,34	0,87	4,50	11,6
240	0,5	0,433	0,312	0,133	5,19	0,90	4,79	15,4
420	0,5	0,428	0,312	0,145	5,12	1,66	5,48	16,9
540	0,5	0,398	0,312	0,203	4,69	2,06	6,04	25,5
720	0,5	0,378	0,312	0,244	4,22	2,95	6,29	32,3
960	0,5	0,365	0,312	0,270	3,73	3,55	6,87	37,1
1080	0,5	0,360	0,312	0,281	3,44	4,27	7,09	39,0
1440	0,5	0,362	0,312	0,275	3,60	5,23	7,27	38,0

Tabela P-18. Eksperimentalno dobijeni i izračunati podaci potrebni za konstruisanje pseudo-prvog, pseudo-drugog i Elovich-evog kinetičkog modela za sorpciju As(III) na Chit-FeMn

t (min)	C ₀ (mg/l)	C _e (mg/l)	q _e (mg/g)	q _t (mg/g)	ln (q _e -q _t)	t/q _t	ln t	R (%)
15	0,5	0,456	0,754	0,087	6,50	0,172	2,71	8,7
30	0,5	0,423	0,754	0,155	6,40	0,194	3,40	15,5
45	0,5	0,412	0,754	0,177	6,36	0,255	3,81	17,7
60	0,5	0,390	0,754	0,220	6,28	0,272	4,09	22,0
90	0,5	0,374	0,754	0,252	6,22	0,357	4,50	25,2
120	0,5	0,342	0,754	0,316	6,08	0,380	4,79	31,6
240	0,5	0,274	0,754	0,451	5,71	0,532	5,48	45,1
420	0,5	0,218	0,754	0,564	5,25	0,745	6,04	56,4
720	0,5	0,178	0,754	0,644	4,70	1,118	6,29	64,4
960	0,5	0,143	0,754	0,714	3,69	1,345	6,87	71,4
1200	0,5	0,132	0,754	0,737	2,84	1,629	7,09	73,7
1440	0,5	0,124	0,754	0,753	-0,51	1,911	7,27	75,3

Tabela P-19. Eksperimentalno dobijeni i izračunati podaci potrebni za konstruisanje pseudo-prvog, pseudo-drugog i Elovich-evog kinetičkog modela za sorpciju As(III) na GAC

t (min)	C ₀ (mg/l)	C _e (mg/l)	q _e (mg/g)	q _t (mg/g)	ln (q _e -q _t)	t/q _t	ln t	R (%)
15	0,5	0,451	0,572	0,0982	6,16	0,153	2,71	9,82
30	0,5	0,454	0,572	0,0924	6,17	0,325	3,40	9,24
45	0,5	0,441	0,572	0,117	6,12	0,383	3,81	11,74
60	0,5	0,431	0,572	0,139	6,07	0,432	4,09	13,9
90	0,5	0,405	0,572	0,189	5,95	0,476	4,50	18,9
120	0,5	0,382	0,572	0,236	5,82	0,508	4,79	23,6
240	0,5	0,296	0,572	0,408	5,10	0,588	5,48	40,8
420	0,5	0,256	0,572	0,487	4,44	0,862	6,04	48,7
720	0,5	0,232	0,572	0,536	3,58	1,34	6,29	53,6
960	0,5	0,215	0,572	0,570	0,79	1,69	6,58	57,0
1200	0,5	0,214	0,572	0,572	-0,92	2,10	7,09	57,2
1440	0,5	0,223	0,572	0,555	2,83	2,60	7,27	55,5

Tabela P-20. Eksperimentalno dobijeni i izračunati podaci potrebni za konstruisanje pseudo-prvog, pseudo-drugog i Elovich-evog kinetičkog modela za sorpciju As(III) na GAC-FeMn

t (min)	C ₀ (mg/l)	C _e (mg/l)	q _e (mg/g)	q _t (mg/g)	ln (q _e -q _t)	t/q _t	ln t	R (%)
15	0,5	0,451	0,660	0,099	6,33	0,15	2,71	9,90
30	0,5	0,439	0,660	0,123	6,29	0,24	3,40	12,3
45	0,5	0,404	0,660	0,191	6,15	0,24	3,81	19,1
60	0,5	0,368	0,660	0,264	5,98	0,23	4,09	26,4
90	0,5	0,326	0,660	0,347	5,74	0,26	4,50	34,8
120	0,5	0,279	0,660	0,442	5,38	0,27	4,79	44,2
240	0,5	0,227	0,660	0,547	4,73	0,44	5,48	54,7
420	0,5	0,208	0,660	0,584	4,34	0,72	6,04	58,4
720	0,5	0,192	0,660	0,616	3,78	1,17	6,29	61,6
960	0,5	0,183	0,660	0,634	3,25	1,51	6,58	63,4
1200	0,5	0,170	0,660	0,659	-0,22	1,82	7,09	66,0
1440	0,5	0,189	0,660	0,622	3,64	2,32	7,27	62,2

Tabela P21. Eksperimentalno dobijeni i izračunati podaci potrebni za konstruisanje pseudo-prvog, pseudo-drugog i Elovich-evog kinetičkog modela za sorpciju As(V) na Chit

t (min)	C ₀ (mg/l)	C _e (mg/l)	q _e (mg/g)	q _t (mg/g)	ln (q _e -q _t)	t/q _t	ln t	R (%)
15	0,5	0,270	0,646	0,461	5,22	0,03	2,71	46,1
30	0,5	0,263	0,646	0,475	5,14	0,06	3,40	47,5
45	0,5	0,254	0,646	0,491	5,04	0,09	3,81	49,1
60	0,5	0,249	0,646	0,509	4,92	0,12	4,09	50,1
90	0,5	0,238	0,646	0,524	4,80	0,17	4,50	52,4
120	0,5	0,235	0,646	0,550	4,57	0,22	4,79	53,0
240	0,5	0,229	0,646	0,589	4,04	0,41	5,48	54,3
420	0,5	0,200	0,646	0,620	3,26	0,68	6,04	60,0
720	0,5	0,187	0,646	0,626	3,00	1,15	6,29	62,6
960	0,5	0,177	0,646	0,626	3,02	1,73	6,87	64,6
1200	0,5	0,187	0,646	0,626	3,01	1,92	7,09	62,6
1440	0,5	0,188	0,646	0,624	3,11	2,31	7,27	62,4

Tabela P-22. Eksperimentalno dobijeni i izračunati podaci potrebni za konstruisanje pseudo-prvog, pseudo-drugog i Elovich-evog kinetičkog modela za sorpciju As(V) na Chit-FeMn

t (min)	C ₀ (mg/l)	C _e (mg/l)	q _e (mg/g)	q _t (mg/g)	ln (q _e -q _t)	t/q _t	ln t	R (%)
15	0,5	0,357	0,822	0,286	6,28	0,05	2,71	28,6
30	0,5	0,302	0,822	0,396	0,08	0,08	3,40	39,6
45	0,5	0,267	0,822	0,466	0,10	0,10	3,81	46,6
60	0,5	0,243	0,822	0,513	0,12	0,12	4,09	51,3
90	0,5	0,218	0,822	0,564	0,16	0,16	4,50	56,4
120	0,5	0,188	0,822	0,624	0,19	0,19	4,79	62,4
240	0,5	0,163	0,822	0,674	0,36	0,36	5,48	67,4
420	0,5	0,130	0,822	0,740	0,57	0,57	6,04	74,0
720	0,5	0,109	0,822	0,782	0,92	0,69	6,29	78,2
960	0,5	0,103	0,822	0,794	1,36	0,91	6,87	79,4
1200	0,5	0,0954	0,822	0,809	1,48	1,48	7,09	80,9
1440	0,5	0,0892	0,822	0,822	1,75	1,75	7,27	82,2

Tabela P-23. Eksperimentalno dobijeni i izračunati podaci potrebni za konstruisanje pseudo-prvog, pseudo-drugog i Elovich-evog kinetičkog modela za sorpciju As(V) na GAC

t (min)	C ₀ (mg/l)	C _e (mg/l)	q _e (mg/g)	q _t (mg/g)	ln (q _e -q _t)	t/q _t	ln t	R (%)
15	0,5	0,269	0,771	0,463	5,73	0,03	2,71	46,3
30	0,5	0,252	0,771	0,496	5,62	0,06	3,40	49,6
45	0,5	0,235	0,771	0,531	5,48	0,08	3,81	53,1
60	0,5	0,231	0,771	0,539	5,45	0,11	4,09	53,9
90	0,5	0,181	0,771	0,638	4,89	0,14	4,50	63,8
120	0,5	0,151	0,771	0,697	4,30	0,17	4,79	69,7
240	0,5	0,140	0,771	0,720	3,94	0,33	5,48	72,0
420	0,5	0,120	0,771	0,760	2,40	0,55	6,04	76,0
720	0,5	0,123	0,771	0,755	2,77	0,72	6,58	75,5
960	0,5	0,127	0,771	0,746	3,21	0,96	6,87	74,6
1200	0,5	0,120	0,771	0,759	2,47	1,58	7,09	75,9
1440	0,5	0,115	0,771	0,770	-0,51	1,87	7,27	77,0

Tabela P-24. Eksperimentalno dobijeni i izračunati podaci potrebni za konstruisanje pseudo-prvog, pseudo-drugog i Elovich-evog kinetičkog modela za sorpciju As(V) na GAC-FeMn

t (min)	C ₀ (µg/l)	C _e (µg/l)	q _e (µg/g)	q _t (µg/g)	ln(q _e -q _t)	t/q _t	ln t	R (%)
15	0,5	0,281	0,808	0,439	5,91	0,03	2,71	43,9
30	0,5	0,249	0,808	0,502	5,72	0,06	3,40	50,2
45	0,5	0,242	0,808	0,516	5,68	0,09	3,81	51,6
60	0,5	0,224	0,808	0,552	5,54	0,11	4,09	55,2
90	0,5	0,198	0,808	0,604	5,32	0,15	4,50	60,4
120	0,5	0,170	0,808	0,659	5,00	0,18	4,79	65,9
240	0,5	0,123	0,808	0,754	3,99	0,32	5,48	75,4
420	0,5	0,118	0,808	0,765	3,77	0,55	6,04	76,5
720	0,5	0,102	0,808	0,795	2,53	0,68	6,58	79,5
960	0,5	0,0963	0,808	0,808	-0,69	0,89	6,87	80,8
1200	0,5	0,0978	0,808	0,804	1,30	1,49	7,09	80,4
1440	0,5	0,0980	0,808	0,804	1,38	1,79	7,27	80,4

Tabela P-25. Eksperimentalno dobijeni i izračunati podaci potrebni za konstruisanje izoterme sorpcije As(III) i As(V) na Fe-Mn binarnom oksidu sa Fe:Mn molskim odnosom 1:1

As(III)				As(V)			
C ₀ (mg/l)	C _e (mg/l)	q _e (mg/g)	R (%)	C ₀ (mg/l)	C _e (mg/l)	q _e (mg/g)	R (%)
0,2	0,012	0,376	94,0	0,2	0,029	0,342	85,5
0,5	0,0927	0,814	81,4	0,5	0,123	0,752	75,2
1,0	0,194	1,61	80,6	1,0	0,25	1,49	74,6
5,0	2,24	5,52	55,2	5,0	2,29	5,42	54,2
10	4,03	11,9	59,7	10	5,76	8,47	42,4
20	12,8	14,3	35,8	20	13,3	13,4	33,4
30	19,4	21,1	35,2	30	22,9	14,3	23,8
40	27,2	25,6	31,9	40	31,0	18,1	22,6
50	36,0	28,1	28,1	50	39,2	21,7	21,7

Tabela P-26. Eksperimentalno dobijeni i izračunati podaci potrebni za konstruisanje izoterme sorpcije As(III) i As(V) na Fe-Mn binarnom oksidu sa Fe:Mn molskim odnosom 3:1

As(III)				As(V)			
C ₀ (mg/l)	C _e (mg/l)	q _e (mg/g)	R (%)	C ₀ (mg/l)	C _e (mg/l)	q _e (mg/g)	R (%)
0,2	0,00760	0,385	96,2	0,2	0,00822	0,383	95,9
0,5	0,0788	0,842	84,2	0,5	0,0297	0,941	82,1
1,0	0,0534	1,89	94,7	1,0	0,21	1,58	78,9
5,0	1,33	7,33	73,3	5,0	1,26	7,48	70,8
10	2,61	14,8	71,9	10	3,78	12,4	67,2
20	6,96	26,1	65,2	20	8,50	23,0	59,9
30	15,6	28,9	48,1	30	15,4	29,2	50,0
40	23,2	33,6	42,0	40	21,7	36,5	45,7
50	28,3	43,4	43,4	50	29,7	40,5	40,5

Tabela P-27. Eksperimentalno dobijeni i izračunati podaci potrebni za konstruisanje izoterme sorpcije As(III) i As(V) na Fe-Mn binarnom oksidu sa Fe:Mn molskim odnosom 6:1

As(III)				As(V)			
C ₀ (mg/l)	C _e (mg/l)	q _e (mg/g)	R (%)	C ₀ (mg/l)	C _e (mg/l)	q _e (mg/g)	R (%)
0,2	0,0210	0,358	89,5	0,2	0,00522	0,389	97,4
0,5	0,0950	0,810	81,0	0,5	0,0251	0,950	95,0
1,0	0,139	1,72	86,1	1,0	0,185	1,63	81,5
5,0	2,37	5,26	52,6	5,0	1,12	7,76	77,6
10	4,55	10,90	54,5	10	3,29	13,4	67,1
20	12,5	15,0	37,5	20	6,94	26,1	63,1
30	19,6	20,7	34,6	30	13,7	32,6	57,6
40	27,6	24,8	31,0	40	20,2	39,6	49,6
50	35,6	28,8	28,8	50	26,4	47,2	47,2

Tabela P-28. Eksperimentalno dobijeni i izračunati podaci potrebni za konstruisanje izoterme sorpcije As(III) i As(V) na Fe-Mn binarnom oksidu sa Fe:Mn molskim odnosom 9:1

As(III)				As(V)			
C ₀ (mg/l)	C _e (mg/l)	q _e (mg/g)	R (%)	C ₀ (mg/l)	C _e (mg/l)	q _e (mg/g)	R (%)
0,2	0,024	0,352	88,00	0,2	0,0150	0,369	92,5
0,5	0,095	0,810	81,00	0,5	0,0692	0,862	86,2
1,0	0,148	1,70	85,17	1,0	0,228	1,54	77,2
5,0	2,38	5,24	52,41	5,0	1,57	6,87	68,7
10	4,75	10,5	52,51	10	4,95	10,09	50,5
20	12,9	14,1	35,31	20	10,3	19,49	48,7
30	20,0	20,0	33,25	30	18,0	24,10	40,2
40	28,3	23,4	29,29	40	25,7	28,55	35,7
50	36,7	26,6	26,56	50	34,2	31,62	31,6

Tabela P-29. Eksperimentalno dobijeni i izračunati podaci potrebni za konstruisanje sorpcionih izoterme As(III) i As(V) na Mag

As(III)				As(V)			
C ₀ (mg/l)	C _e (mg/l)	q _e (mg/g)	R (%)	C ₀ (mg/l)	C _e (mg/l)	q _e (mg/g)	R (%)
0,2	0,014	0,372	93,0	0,2	0,00241	0,395	98,8
0,5	0,047	0,907	90,7	0,5	0,0145	0,971	97,1
1,0	0,215	1,57	78,5	1,0	0,0663	1,87	93,4
5,0	2,35	5,31	53,1	5,0	1,03	7,95	79,5
10	5,12	9,8	48,8	10	2,83	14,3	71,7
20	13,3	13,4	33,6	20	7,90	24,2	60,5
30	22,2	15,6	26,0	30	14,6	30,9	51,5
40	29,8	20,4	25,6	40	21,0	38,0	47,5
50	39,5	21,0	21,0	50	29,6	40,9	40,9

Tabela P-30. Eksperimentalno dobijeni i izračunati podaci potrebni za konstruisanje sorpcionih izoterme As(III) i As(V) na Mag-Fe

As(III)				As(V)			
C ₀ (mg/l)	C _e (mg/l)	q _e (mg/g)	R (%)	C ₀ (mg/l)	C _e (mg/l)	q _e (mg/g)	R (%)
0,2	0,0192	0,362	90,4	0,2	0,00345	0,39	98,3
0,5	0,0773	0,845	84,5	0,5	0,0181	0,96	96,4
1,0	0,299	1,40	70,1	1,0	0,178	1,64	82,2
5,0	2,36	5,28	52,8	5,0	1,57	6,86	68,6
10	5,44	9,1	45,6	10	3,74	12,5	62,6
20	14,0	12,0	30,0	20	9,52	21,0	52,4
30	22,7	14,5	24,2	30	16,6	26,9	44,8
40	31,7	16,6	20,7	40	23,9	32,2	40,2
50	40,7	18,6	18,6	50	31,6	36,9	36,9

Tabela P-31. Eksperimentalno dobijeni i izračunati podaci potrebni za konstruisanje sorpcionih izoterma As(III) i As(V) na Mag-Mn

As(III)				As(V)			
C ₀ (mg/l)	C _e (mg/l)	q _e (mg/g)	R (%)	C ₀ (mg/l)	C _e (mg/l)	q _e (mg/g)	R (%)
0,2	0,0157	0,368	92,1	0,2	0,0196	0,36	90,2
0,5	0,0392	0,921	92,1	0,5	0,0287	0,94	94,3
1,0	0,138	1,72	86,2	1,0	0,130	1,74	87,2
5,0	2,19	5,62	56,2	5,0	2,06	5,89	58,9
10	4,88	10,2	51,2	10	5,04	9,9	49,6
20	12,8	14,4	36,1	20	11,5	17,0	42,4
30	21,1	17,8	29,7	30	18,9	22,2	37,0
40	30,2	19,6	24,5	40	27,2	25,6	32,0
50	39,1	21,8	21,8	50	35,1	29,9	29,9

Tabela P-32. Eksperimentalno dobijeni i izračunati podaci potrebni za konstruisanje sorpcionih izoterma As(III) i As(V) na Mag-FeMn

As(III)				As(V)			
C ₀ (mg/l)	C _e (mg/l)	q _e (mg/g)	R (%)	C ₀ (mg/l)	C _e (mg/l)	q _e (mg/g)	R (%)
0,2	0,00151	0,397	99,2	0,2	0,00105	0,399	100,0
0,5	0,00513	0,990	99,0	0,5	0,00582	0,988	98,8
1,0	0,00976	1,98	99,0	1,0	0,0276	1,94	97,2
5,0	0,219	9,56	95,6	5,0	0,489	9,02	90,2
10	1,48	17,0	85,2	10	1,57	16,9	84,3
20	7,60	24,8	62,0	20	5,91	28,2	70,4
30	13,6	32,8	54,7	30	11,8	36,3	60,6
40	19,4	41,2	51,5	40	18,5	42,9	53,6
50	25,7	48,5	48,6	50	25,2	49,7	49,7

Tabela P-33. Eksperimentalno dobijeni i izračunati podaci potrebni za konstruisanje izoterma sorpcije As(III) i As(V) na Chit

As(III)				As(V)			
C ₀ (mg/l)	C _e (mg/l)	q _e (mg/g)	R (%)	C ₀ (mg/l)	C _e (mg/l)	q _e (mg/g)	R (%)
0,1	0,0889	0,0222	11,1	0,1	0,0434	0,113	56,6
0,2	0,138	0,125	31,0	0,2	0,0958	0,208	52,1
0,4	0,253	0,295	36,8	0,4	0,169	0,461	57,8
0,5	0,288	0,424	42,4	0,5	0,204	0,591	59,2
0,6	0,322	0,556	46,3	0,6	0,234	0,731	61,0
0,7	0,351	0,698	49,9	0,7	0,231	0,934	67,0
0,8	0,336	0,929	58,0	0,8	0,274	0,105	65,8
0,9	0,356	1,088	60,4	0,9	0,287	1,23	68,1
1,0	0,391	1,22	60,9	1,0	0,398	1,204	60,2

Tabela P-34. Eksperimentalno dobijeni i izračunati podaci potrebni za konstruisanje izoterme sorpcije As(III) i As(V) na Chit-FeMn

As(III)				As(V)			
C ₀ (mg/l)	C _e (mg/l)	q _e (mg/g)	R (%)	C ₀ (mg/l)	C _e (mg/l)	q _e (mg/g)	R (%)
0,1	0,00947	0,181	90,5	0,1	0,00947	0,181	90,5
0,2	0,00875	0,382	95,6	0,2	0,0167	0,366	91,7
0,4	0,0392	0,721	90,2	0,4	0,0452	0,709	88,7
0,5	0,0696	0,861	86,1	0,5	0,0596	0,881	88,1
0,6	0,0828	1,034	86,2	0,6	0,0728	1,053	87,9
0,7	0,0987	1,20	85,9	0,7	0,0887	1,22	87,3
0,8	0,101	1,40	87,4	0,8	0,105	1,39	86,9
0,9	0,125	1,55	86,1	0,9	0,126	1,55	86,0
1,0	0,147	1,71	85,3	1,0	0,142	1,72	85,8

Tabela P-35. Eksperimentalno dobijeni i izračunati podaci potrebni za konstruisanje izoterme sorpcije As(III) i As(V) na GAC

As(III)				As(V)			
C ₀ (µg/l)	C _e (µg/l)	q _e (µg/g)	R (%)	C ₀ (µg/l)	C _e (µg/l)	q _e (µg/g)	R (%)
0,1	0,0525	0,0951	47,5	0,1	0,0141	0,171	85,9
0,2	0,082	0,236	59,0	0,2	0,0312	0,338	84,4
0,4	0,126	0,548	68,5	0,4	0,0849	0,630	78,8
0,5	0,180	0,641	64,0	0,5	0,111	0,778	77,8
0,6	0,220	0,760	63,3	0,6	0,137	0,926	77,2
0,7	0,296	0,809	57,7	0,7	0,172	1,06	75,4
0,8	0,322	0,817	59,8	0,8	0,205	1,19	74,4
0,9	0,391	1,16	56,6	0,9	0,244	1,31	72,9
1,0	0,425	1,15	57,5	1,0	0,281	1,44	71,9

Tabela P-36. Eksperimentalno dobijeni i izračunati podaci potrebni za konstruisanje izoterme sorpcije As(III) i As(V) na GAC-FeMn

As(III)				As(V)			
C ₀ (µg/l)	C _e (µg/l)	q _e (µg/g)	R (%)	C ₀ (µg/l)	C _e (µg/l)	q _e (µg/g)	R (%)
0,1	0,0141	0,172	85,9	0,1	0,00681	0,186	93,2
0,2	0,0312	0,338	84,4	0,2	0,0181	0,364	91,0
0,4	0,0848	0,630	78,8	0,4	0,0537	0,693	86,6
0,5	0,111	0,778	77,8	0,5	0,0827	0,835	83,5
0,6	0,137	0,926	77,2	0,6	0,100	0,999	83,3
0,7	0,172	1,06	75,4	0,7	0,127	1,14	81,9
0,8	0,205	1,19	74,4	0,8	0,155	1,29	80,6
0,9	0,244	1,31	72,9	0,9	0,204	1,39	77,3
1,0	0,282	1,44	71,8	1,0	0,235	1,53	76,5

Tabela P-37. Efikasnost uklanjanja As(III) i As(V) na Fe-Mn binarnom oksidu sa Fe:Mn moljskim odnosom 1:1 pri različitim pH vrednostima vodenog matriksa

pH	As(III)				As(V)			
	C ₀ (µg/l)	Ce (µg/l)	q _e (µg/g)	R (%)	C ₀ (µg/l)	Ce (µg/l)	q _e (µg/g)	R (%)
pH3	200	1,63	397	99,2	200	3,80	392	98,1
pH 4	200	5,15	390	97,4	200	4,01	392	98,0
pH 5	200	1,46	397	99,3	200	4,26	391	97,9
pH 6	200	0,94	398	99,5	200	4,88	390	97,6
pH 7	200	5,41	389	97,3	200	5,16	390	97,4
pH 8	200	5,27	389	97,4	200	4,65	391	97,7
pH 9	200	12,0	376	94,0	200	23,0	354	88,5
pH 10	200	4,38	391	97,8	200	42,65	315	78,7
pH 11	200	119	161	40,4	200	121	158	39,4

Tabela P-38. Efikasnost uklanjanja As(III) na Fe-Mn binarnom oksidu sa Fe:Mn moljskim odnosom 3:1 pri različitim pH vrednostima vodenog matriksa

pH	As(III)				As(V)			
	C ₀ (µg/l)	Ce (µg/l)	q _e (µg/g)	R (%)	C ₀ (µg/l)	Ce (µg/l)	q _e (µg/g)	R (%)
pH 3	200	1,92	396	99,0	200	1,50	397	99,3
pH 4	200	1,97	396	99,0	200	1,24	398	99,4
pH 5	200	2,17	396	98,9	200	3,00	394	98,5
pH 6	200	3,98	392	98,0	200	3,14	394	98,4
pH 7	200	4,01	392	98,0	200	2,49	395	98,8
pH 8	200	3,92	392	98,0	200	3,61	393	98,2
pH 9	200	6,98	386	96,5	200	4,74	391	97,6
pH 10	200	25,9	348	87,1	200	30,0	340	85,0
pH 11	200	76,5	247	61,7	200	55,0	290	72,5

Tabela P-39. Efikasnost uklanjanja As(III) i As(V) na Fe-Mn binarnom oksidu sa Fe:Mn moljskim odnosom 6:1 pri različitim pH vrednostima vodenog matriksa

pH	As(III)				As(V)			
	C ₀ (µg/l)	Ce (µg/l)	q _e (µg/g)	R (%)	C ₀ (µg/l)	Ce (µg/l)	q _e (µg/g)	R (%)
pH3	200	13,5	373	93,2	200	0,259	397	99,9
pH 4	200	2,1	396	99,0	200	0,561	398	99,7
pH 5	200	3,6	393	98,2	200	3,38	394	98,3
pH 6	200	4,9	390	97,6	200	0,92	394	99,5
pH 7	200	10,0	380	95,0	200	1,61	395	99,2
pH 8	200	14,0	372	93,0	200	2,32	393	98,8
pH 9	200	20,8	358	89,6	200	3,79	391	98,1
pH 10	200	35,1	330	82,5	200	24,8	340	87,6
pH 11	200	102	197	49,1	200	42,2	290	78,9

Tabela P-40. Efikasnost uklanjanja As(III) i As(V) na Fe-Mn binarnom oksidu sa Fe:Mn molaskim odnosom 9:1 pri različitim pH vrednostima vodenog matriksa

pH	As(III)				As(V)			
	C ₀ (µg/l)	C _e (µg/l)	q _e (µg/g)	R (%)	C ₀ (µg/l)	C _e (µg/l)	q _e (µg/g)	R (%)
pH3	200	17,6	365	91,2	200	1,17	398	99,4
pH 4	200	14,5	371	92,8	200	1,19	398	99,4
pH 5	200	2,1	396	99,0	200	3,78	392	98,1
pH 6	200	15,2	370	92,4	200	2,20	396	98,9
pH 7	200	15,1	370	92,5	200	2,17	396	98,9
pH 8	200	16,0	368	92,0	200	5,97	388	97,0
pH 9	200	29,2	342	85,4	200	7,05	386	96,5
pH 10	200	69,3	261	65,3	200	35,0	330	82,5
pH 11	200	112	177	44,2	200	51,3	297	74,4

Tabela P-41. Efikasnost uklanjanja As(III) i As(V) na Mag pri različitim pH vrednostima vodenog matriksa

pH	As(III)				As(V)			
	C ₀ (µg/l)	C _e (µg/l)	q _e (mg/g)	R (%)	C ₀ (µg/l)	C _e (µg/l)	q _e (mg/g)	R (%)
pH3	200	27,54	305	84,7	200	12,5	335	93,1
pH 4	200	27,58	305	84,7	200	15,2	330	91,6
pH 5	200	22,26	315	87,6	200	17,5	325	90,3
pH 6	200	18,49	323	89,7	200	17,0	326	90,6
pH 7	200	20,86	318	88,4	200	18,9	322	89,5
pH 8	200	52,23	256	71,0	200	34,5	291	80,8
pH 9	200	51,18	258	71,6	200	31,9	296	82,3
pH 10	200	57,42	245	68,1	200	97,4	165	45,9
pH 11	200	95,00	170	47,2	200	140	81	22,4

Tabela P-42. Efikasnost uklanjanja As(III) i As(V) na Mag-Fe pri različitim pH vrednostima vodenog matriksa

pH	As(III)				As(V)			
	C ₀ (µg/l)	C _e (µg/l)	q _e (mg/g)	R (%)	C ₀ (µg/l)	C _e (µg/l)	q _e (mg/g)	R (%)
pH3	200	28,4	303	84,2	200	28,5	303	84,2
pH 4	200	30,8	298	82,9	200	21,9	316	87,9
pH 5	200	34,1	292	81,0	200	18,1	324	90,0
pH 6	200	31,9	296	82,3	200	31,6	297	82,4
pH 7	200	35,7	289	80,2	200	32,7	295	81,8
pH 8	200	78,3	203	56,5	200	34,3	291	81,0
pH 9	200	98,7	163	45,2	200	37,3	286	79,3
pH 10	200	101	158	43,8	200	97,2	166	46,0
pH 11	200	123	115	31,9	200	120	119	33,1

Tabela P-43. Efikasnost uklanjanja As(III) i As(V) na Mag-Mn pri različitim pH vrednostima vodenog matriksa

pH	As(III)				As(V)			
	C ₀ (µg/l)	C _e (µg/l)	q _e (µg/g)	R (%)	C ₀ (µg/l)	C _e (µg/l)	q _e (µg/g)	R (%)
pH 3	200	11,3	337	93,7	200	13,0	334	92,8
pH 4	200	26,1	308	85,5	200	29,9	300	83,4
pH 5	200	35,0	290	80,6	200	28,5	303	84,2
pH 6	200	42,5	275	76,4	200	42,0	276	76,7
pH 7	200	38,0	284	78,9	200	45,3	269	74,8
pH 8	200	106	149	41,3	200	103	155	43,0
pH 9	200	118	124	34,6	200	108	144	40,1
pH 10	200	143	75	20,8	200	141	78	21,7
pH 11	200	142	77	21,3	200	141	79	21,8

Tabela P-44. Efikasnost uklanjanja As(III) i As(V) na Mag-FeMn pri različitim pH vrednostima vodenog matriksa

pH	As(III)				As(V)			
	C ₀ (µg/l)	C _e (µg/l)	q _e (µg/g)	R (%)	C ₀ (µg/l)	C _e (µg/l)	q _e (µg/g)	R (%)
pH 3	200	10,5	339	94,2	200	13,8	333	92,4
pH 4	200	11,3	337	93,7	200	11,9	336	93,4
pH 5	200	12,2	336	93,2	200	10,9	338	94,0
pH 6	200	16,3	327	90,9	200	15,2	330	91,5
pH 7	200	15,9	328	91,1	200	16,9	326	90,6
pH 8	200	19,4	321	89,3	200	16,7	327	90,7
pH 9	200	22,2	316	87,7	200	18,2	324	89,9
pH 10	200	27,0	306	85,0	200	21,9	316	87,8
pH 11	200	65,9	228	63,4	200	36,3	287	79,8

Tabela P-45. Efikasnost uklanjanja As(III) i As(V) na Chit-FeMn pri različitim pH vrednostima vodenog matriksa

pH	As(III)				As(V)			
	C ₀ (µg/l)	C _e (µg/l)	q _e (µg/g)	R (%)	C ₀ (µg/l)	C _e (µg/l)	q _e (µg/g)	R (%)
pH 3	200	8,65	383	95,7	200	1,71	397	99,1
pH 4	200	9,23	382	95,4	200	1,91	396	99,0
pH 5	200	11,6	377	94,2	200	2,71	395	98,6
pH 6	200	14,6	371	92,7	200	2,91	394	98,5
pH 7	200	18,1	364	90,9	200	12,0	376	94,0
pH 8	200	24,8	350	87,6	200	23,8	352	88,1
pH 9	200	73,3	253	63,4	200	51,0	298	74,5
pH 10	200	95,0	210	52,5	200	104	192	48,0
pH 11	200	139	122	30,5	200	144	112	28,1

Tabela P-46. Efikasnost uklanjanja As(III) i As(V) na GAC-FeMn pri različitim pH vrednostima vodenog matriksa

pH	As(III)				As(V)			
	C ₀ (µg/l)	C _e (µg/l)	q _e (µg/g)	R (%)	C ₀ (µg/l)	C _e (µg/l)	q _e (µg/g)	R (%)
pH 3	200	20,5	359	89,8	200	4,96	390	97,5
pH 4	200	21,6	357	89,2	200	1,83	396	99,1
pH 5	200	26,0	348	87,0	200	5,40	389	97,3
pH 6	200	28,0	344	86,0	200	19,4	361	90,3
pH 7	200	34,7	331	82,6	200	22,0	356	89,0
pH 8	200	96,4	207	51,8	200	54,4	291	72,8
pH 9	200	88,8	222	55,6	200	74,0	252	63,0
pH 10	200	135	129	32,4	200	142	116	29,0
pH 11	200	171	56,9	14,2	200	162	75,8	19,0

Tabela P-47. Efikasnost uklanjanja As(III) i As(V) na Fe-Mn binarnom oksidu sa Fe:Mn moljskim odnosom 1:1 u prisustvu fosfata

PO ₄ ³⁻ (mM)	As(III)				As(V)			
	C ₀ (µg/l)	C _e (µg/l)	q _e (µg/g)	R (%)	C ₀ (µg/l)	C _e (µg/l)	q _e (µg/g)	R (%)
0	200	7,0	388	97,1	200	8,95	382,1	95,5
0,1	200	31,9	336	84,1	200	21,4	357,2	89,3
0,5	200	60,0	280	70,0	200	62,9	274,2	68,6
1,0	200	90,1	220	54,9	200	99,5	201,1	50,3

Tabela P-48. Efikasnost uklanjanja As(III) i As(V) na Fe-Mn binarnom oksidu sa Fe:Mn moljskim odnosom 1:1 u prisustvu silikata

SiO ₃ ²⁻ (mM)	As(III)				As(V)			
	C ₀ (µg/l)	C _e (µg/l)	q _e (µg/g)	R (%)	C ₀ (µg/l)	C _e (µg/l)	q _e (µg/g)	R (%)
0	200	193	386	96,5	200	9,15	382	95,4
0,1	200	185	370	92,5	200	18,10	364	91,0
0,5	200	162	324	81,0	200	42,0	316	79,0
1,0	200	137	274	68,0	200	70,2	260	65,0

Tabela P-49. Efikasnost uklanjanja As(III) i As(V) na Fe-Mn binarnom oksidu sa Fe:Mn moljskim odnosom 1:1 u prisustvu karbonata

CO ₃ ²⁻ (mM)	As(III)				As(V)			
	C ₀ (µg/l)	C _e (µg/l)	q _e (µg/g)	R (%)	C ₀ (µg/l)	C _e (µg/l)	q _e (µg/g)	R (%)
0	200	6,97	386	96,5	200	9,20	382	95,4
0,1	200	16,0	368	92,0	200	19,1	362	90,5
0,5	200	19,8	360	89,0	200	37,2	326	81,0
1,0	200	44,0	312	78,0	200	54,0	292	73,0

Tabela P-50. Efikasnost uklanjanja As(III) i As(V) na Fe-Mn binarnom oksidu sa Fe:Mn molskim odnosom 1:1 u prisustvu sulfata

SO ₄ ²⁻ (mM)	As(III)				As(V)			
	C ₀ (µg/l)	C _e (µg/l)	q _e (µg/g)	R (%)	C ₀ (µg/l)	C _e (µg/l)	q _e (µg/g)	R (%)
0	200	6,98	386	96,5	200	9,17	382	95,4
0,1	200	10,4	379	94,8	200	9,90	380	95,1
0,5	200	10,4	379	94,7	200	10,6	379	94,7
1,0	200	10,7	379	94,7	200	11,4	377	94,3

Tabela P-51. Efikasnost uklanjanja As(III) i As(V) na Fe-Mn binarnom oksidu sa Fe:Mn molskim odnosom 1:1 u prisustvu nitrata

NO ₃ ⁻ (mM)	As(III)				As(V)			
	C ₀ (µg/l)	C _e (µg/l)	q _e (µg/g)	R (%)	C ₀ (µg/l)	C _e (µg/l)	q _e (µg/g)	R (%)
0	200	6,96	386	96,51	200	9,16	382	95,4
0,1	200	10,8	378	95,07	200	10,9	380	94,7
0,5	200	9,97	380	95,02	200	10,7	383	94,1
1,0	200	9,87	380	94,60	200	11,8	382	94,2

Tabela P-52. Efikasnost uklanjanja As(III) i As(V) na Fe-Mn binarnom oksidu sa Fe:Mn molskim odnosom 1:1 u prisustvu hlorida

Cl ⁻ (mM)	As(III)				As(V)			
	C ₀ (µg/l)	C _e (µg/l)	q _e (µg/g)	R (%)	C ₀ (µg/l)	C _e (µg/l)	q _e (µg/g)	R (%)
0	200	6,98	386	96,5	200	9,16	382	95,4
0,1	200	9,91	380	95,0	200	10,15	380	94,9
0,5	200	9,98	380	95,0	200	10,40	379	94,8
1,0	200	10,28	379	94,9	200	9,90	380	93,4

Tabela P-53. Efikasnost uklanjanja As(III) i As(V) na Fe-Mn binarnom oksidu sa Fe:Mn molskim odnosom 3:1 u prisustvu fosfata

PO ₄ ³⁻ (mM)	As(III)				As(V)			
	C ₀ (µg/l)	C _e (µg/l)	q _e (µg/g)	R (%)	C ₀ (µg/l)	C _e (µg/l)	q _e (µg/g)	R (%)
0	200	3,93	392	98,0	200	2,55	395	98,7
0,1	200	20,6	359	89,7	200	16,5	367	91,7
0,5	200	50,3	299	74,9	200	55,7	289	72,2
1,0	200	75,7	249	62,2	200	78,9	242	60,6

Tabela P-54. Efikasnost uklanjanja As(III) i As(V) na Fe-Mn binarnom oksidu sa Fe:Mn molaskim odnosom 3:1 u prisustvu silikata

SiO ₃ ²⁻ (mM)	As(III)				As(V)			
	C ₀ (µg/l)	C _e (µg/l)	q _e (µg/g)	R (%)	C ₀ (µg/l)	C _e (µg/l)	q _e (µg/g)	R (%)
0	200	196	392	98,1	200	2,51	395	98,8
0,1	200	193	386	96,5	200	6,02	388	97,0
0,5	200	177	354	88,6	200	28,0	344	86,0
1,0	200	150	300	75,0	200	41,0	318	79,5

Tabela P-55. Efikasnost uklanjanja As(III) i As(V) na Fe-Mn binarnom oksidu sa Fe:Mn molaskim odnosom 3:1 u prisustvu karbonata

CO ₃ ²⁻ (mM)	As(III)				As(V)			
	C ₀ (µg/l)	C _e (µg/l)	q _e (µg/g)	R (%)	C ₀ (µg/l)	C _e (µg/l)	q _e (µg/g)	R (%)
0	200	3,64	393	98,1	200	2,49	395	98,8
0,1	200	7,88	384	96,0	200	9,01	382	95,5
0,5	200	11,85	376	94,0	200	16,0	368	92,0
1,0	200	34,5	331	82,8	200	32,0	336	84,0

Tabela P-56. Efikasnost uklanjanja As(III) i As(V) na Fe-Mn binarnom oksidu sa Fe:Mn molaskim odnosom 3:1 u prisustvu sulfata

SO ₄ ²⁻ (mM)	As(III)				As(V)			
	C ₀ (µg/l)	C _e (µg/l)	q _e (µg/g)	R (%)	C ₀ (µg/l)	C _e (µg/l)	q _e (µg/g)	R (%)
0	200	3,88	392	98,1	200	2,48	395	98,8
0,1	200	9,76	380	95,1	200	9,73	381	95,1
0,5	200	10,8	378	94,3	200	10,2	380	94,9
1,0	200	12,3	375	93,8	200	9,80	380	95,1

Tabela P-57. Efikasnost uklanjanja As(III) i As(V) na Fe-Mn binarnom oksidu sa Fe:Mn molaskim odnosom 3:1 u prisustvu hlorida

Cl ⁻ (mM)	As(III)				As(V)			
	C ₀ (µg/l)	C _e (µg/l)	q _e (µg/g)	R (%)	C ₀ (µg/l)	C _e (µg/l)	q _e (µg/g)	R (%)
0	200	3,89	392	98,1	200	2,57	408,86	98,8
0,1	200	5,91	388	97,0	200	5,98	388,04	97,0
0,5	200	7,97	384	96,0	200	9,01	381,98	95,5
1,0	200	10,0	380	95,0	200	9,73	380,54	95,1

Tabela P-58. Efikasnost uklanjanja As(III) i As(V) na Fe-Mn binarnom oksidu sa Fe:Mn moljskim odnosom 3:1 u prisustvu nitrata

NO ₃ ⁻ (mM)	As(III)				As(V)			
	C ₀ (µg/l)	C _e (µg/l)	q _e (µg/g)	R (%)	C ₀ (µg/l)	C _e (µg/l)	q _e (µg/g)	R (%)
0	200	3,88	392	98,1	200	2,51	401	98,8
0,1	200	9,87	380	95,1	200	6,51	387	96,8
0,5	200	9,90	380	95,1	200	7,15	386	96,4
1,0	200	9,86	380	95,1	200	8,35	383	95,8

Tabela P-59. Efikasnost uklanjanja As(III) i As(V) na Fe-Mn binarnom oksidu sa Fe:Mn moljskim odnosom 6:1 u prisustvu fosfata

PO ₄ ³⁻ (mM)	As(III)				As(V)			
	C ₀ (µg/l)	C _e (µg/l)	q _e (µg/g)	R (%)	C ₀ (µg/l)	C _e (µg/l)	q _e (µg/g)	R (%)
0	200	8,79	382	95,6	200	4,05	392	98,0
0,1	200	36,6	328	82,2	200	27,8	345	86,1
0,5	200	64,5	273	68,3	200	60,2	280	69,9
1,0	200	97,4	205	51,3	200	89,1	222	55,5

Tabela P-60. Efikasnost uklanjanja As(III) i As(V) na Fe-Mn binarnom oksidu sa Fe:Mn moljskim odnosom 6:1 u prisustvu silikata

SiO ₃ ²⁻ (mM)	As(III)				As(V)			
	C ₀ (µg/l)	C _e (µg/l)	q _e (µg/g)	R (%)	C ₀ (µg/l)	C _e (µg/l)	q _e (µg/g)	R (%)
0	200	190	380	95,0	200	4,41	391	98,0
0,1	200	180	360	90,0	200	12,0	376	94,0
0,5	200	165	331	82,0	200	32,0	336	84,0
1,0	200	130	260	65,0	200	52,0	296	74,0

Tabela P-61. Efikasnost uklanjanja As(III) i As(V) na Fe-Mn binarnom oksidu sa Fe:Mn moljskim odnosom 6:1 u prisustvu karbonata

CO ₃ ²⁻ (mM)	As(III)				As(V)			
	C ₀ (µg/l)	C _e (µg/l)	q _e (µg/g)	R (%)	C ₀ (µg/l)	C _e (µg/l)	q _e (µg/g)	R (%)
0	200	34,5	331	95,0	200	4,10	392	98,0
0,1	200	13,9	372	91,0	200	11,6	377	94,0
0,5	200	31,6	337	84,2	200	23,9	352	88,0
1,0	200	3,67	393	76,0	200	39,6	321	80,0

Tabela P-62. Efikasnost uklanjanja As(III) i As(V) na Fe-Mn binarnom oksidu sa Fe:Mn moljskim odnosom 6:1 u prisustvu sulfata

SO ₄ ²⁻ (mM)	As(III)				As(V)			
	C ₀ (µg/l)	C _e (µg/l)	q _e (µg/g)	R (%)	C ₀ (µg/l)	C _e (µg/l)	q _e (µg/g)	R (%)
0	200	9,96	382	95,0	200	4,05	392	98,0
0,1	200	10,15	384	95,0	200	9,90	380	95,1
0,5	200	11,87	382	94,2	200	10,2	380	94,9
1,0	200	10,24	388	95,0	200	10,8	378	94,6

Tabela P-63. Efikasnost uklanjanja As(III) i As(V) na Fe-Mn binarnom oksidu sa Fe:Mn moljskim odnosom 6:1 u prisustvu hlorida

Cl ⁻ (mM)	As(III)				As(V)			
	C ₀ (µg/l)	C _e (µg/l)	q _e (µg/g)	R (%)	C ₀ (µg/l)	C _e (µg/l)	q _e (µg/g)	R (%)
0	200	9,74	381	95,0	200	4,05	392	98,0
0,1	200	10,4	379	94,8	200	9,56	381	95,2
0,5	200	10,8	378	94,6	200	10,1	380	94,9
1,0	200	10,7	379	94,7	200	10,1	380	94,9

Tabela P-64. Efikasnost uklanjanja As(III) i As(V) na Fe-Mn binarnom oksidu sa Fe:Mn moljskim odnosom 6:1 u prisustvu nitrata

NO ₃ ⁻ (mM)	As(III)				As(V)			
	C ₀ (µg/l)	C _e (µg/l)	q _e (µg/g)	R (%)	C ₀ (µg/l)	C _e (µg/l)	q _e (µg/g)	R (%)
0	200	9,86	380	95,0	200	10,4	379	94,8
0,1	200	10,8	378	94,6	200	9,90	380	95,1
0,5	200	11,8	376	94,1	200	10,6	379	94,7
1,0	200	12,4	375	93,8	200	11,5	377	94,3

Tabela P-65. Efikasnost uklanjanja As(III) i As(V) na Fe-Mn binarnom oksidu sa Fe:Mn moljskim odnosom 9:1 u prisustvu fosfata

PO ₄ ³⁻ (mM)	As(III)				As(V)			
	C ₀ (µg/l)	C _e (µg/l)	q _e (µg/g)	R (%)	C ₀ (µg/l)	C _e (µg/l)	q _e (µg/g)	R (%)
0	200	15,1	370	92,5	200	6,7	387	96,7
0,1	200	42,7	315	78,7	200	35,05	330	82,5
0,5	200	75,7	249	62,2	200	65,85	268	67,1
1,0	200	100	200	50,0	200	81,05	238	59,5

Tabela P-66. Efikasnost uklanjanja As(III) i As(V) na Fe-Mn binarnom oksidu sa Fe:Mn molskim odnosom 9:1 u prisustvu silikata

SiO ₃ ²⁻ (mM)	As(III)				As(V)			
	C ₀ (µg/l)	C _e (µg/l)	q _e (µg/g)	R (%)	C ₀ (µg/l)	C _e (µg/l)	q _e (µg/g)	R (%)
0	200	15,0	370	92,5	200	6,80	386	96,7
0,1	200	23,9	352	88,0	200	17,40	365	91,0
0,5	200	42,1	316	79,0	200	35,60	329	82,0
1,0	200	75,6	249	62,0	200	62,03	276	69,0

Tabela P-67. Efikasnost uklanjanja As(III) i As(V) na Fe-Mn binarnom oksidu sa Fe:Mn molskim odnosom 9:1 u prisustvu karbonata

CO ₃ ²⁻ (mM)	As(III)				As(V)			
	C ₀ (µg/l)	C _e (µg/l)	q _e (µg/g)	R (%)	C ₀ (µg/l)	C _e (µg/l)	q _e (µg/g)	R (%)
0	200	8,97	382	92,5	200	6,70	387	96,7
0,1	200	21,4	357	89,0	200	13,5	373	93,0
0,5	200	43,1	314	78,0	200	29,4	341	85,0
1,0	200	59,0	282	70,0	200	47,4	305	76,0

Tabela P-68. Efikasnost uklanjanja As(III) i As(V) na Fe-Mn binarnom oksidu sa Fe:Mn molskim odnosom 9:1 u prisustvu sulfata

SO ₄ ²⁻ (mM)	As(III)				As(V)			
	C ₀ (µg/l)	C _e (µg/l)	q _e (µg/g)	R (%)	C ₀ (µg/l)	C _e (µg/l)	q _e (µg/g)	R (%)
0	200	15,5	383	92,5	200	6,7	387	96,7
0,1	200	16,7	367	91,7	200	10,0	380	95,0
0,5	200	18,95	362	90,5	200	10,4	379	94,8
1,0	200	17,32	365	91,3	200	11,6	377	94,2

Tabela P-69. Efikasnost uklanjanja As(III) i As(V) na Fe-Mn binarnom oksidu sa Fe:Mn molskim odnosom 9:1 u prisustvu nitrata

NO ₃ ⁻ (mM)	As(III)				As(V)			
	C ₀ (µg/l)	C _e (µg/l)	q _e (µg/g)	R (%)	C ₀ (µg/l)	C _e (µg/l)	q _e (µg/g)	R (%)
0	200	15,0	370	92,5	200	6,70	387	96,7
0,1	200	18,0	182	91,0	200	10,2	380	94,9
0,5	200	10,7	189	90,6	200	10,7	379	94,7
1,0	200	19,8	180	90,1	200	11,8	377	94,1

Tabela P-70. Efikasnost uklanjanja As(III) i As(V) na Fe-Mn binarnom oksidu sa FeMn molskim odnosom 9:1 u prisustvu hlorida

Cl ⁻ (mM)	As(III)				As(V)			
	C ₀ (µg/l)	C _e (µg/l)	q _e (µg/g)	R (%)	C ₀ (µg/l)	C _e (µg/l)	q _e (µg/g)	R (%)
0	200	15,0	370	92,5	200	6,70	387	96,7
0,1	200	10,8	378	94,6	200	9,99	380	95,0
0,5	200	10,2	380	94,9	200	10,81	378	94,6
1,0	200	10,1	380	95,0	200	11,60	377	94,2

Tabela P-71. Efikasnost uklanjanja As(III) i As(V) na Mag u prisustvu fosfata

PO ₄ ³⁻ (mM)	As(III)				As(V)			
	C ₀ (µg/l)	C _e (µg/l)	q _e (µg/g)	R (%)	C ₀ (µg/l)	C _e (µg/l)	q _e (µg/g)	R (%)
0	200	12,6	375	93,7	200	2,50	395	98,8
0,1	200	40,0	325	80,0	200	14,5	367	92,8
0,5	200	85,7	226	57,2	200	50,6	294	74,7
1,0	200	108	184	46,2	200	95,8	205	52,2

Tabela P-72. Efikasnost uklanjanja As(III) i As(V) na Mag u prisustvu silikata

SiO ₃ ²⁻ (mM)	As(III)				As(V)			
	C ₀ (µg/l)	C _e (µg/l)	q _e (µg/g)	R (%)	C ₀ (µg/l)	C _e (µg/l)	q _e (µg/g)	R (%)
0	200	12,6	375	93,7	200	2,50	395	98,8
0,1	200	53,4	298	89,0	200	14,0	371	93,0
0,5	200	53,9	292	73,1	200	17,6	362	91,2
1,0	200	83,9	232	58,1	1,0	65,8	271	67,1

Tabela P-73. Efikasnost uklanjanja As(III) i As(V) na Mag u prisustvu karbonata

CO ₃ ²⁻ (mM)	As(III)				As(V)			
	C ₀ (µg/l)	C _e (µg/l)	q _e (µg/g)	R (%)	C ₀ (µg/l)	C _e (µg/l)	q _e (µg/g)	R (%)
0	200	12,6	374,9	93,7	200	2,50	395	98,8
0,1	200	26,2	344,0	86,9	200	32,2	340	83,9
0,5	200	44,5	309,4	77,7	200	38,9	318	80,6
1,0	200	37,9	321,6	61,0	200	63,1	277	68,5

Tabela P-74. Efikasnost uklanjanja As(III) i As(V) na Mag u prisustvu sulfata

SO ₄ ²⁻ (mM)	As(III)				As(V)			
	C ₀ (µg/l)	C _e (µg/l)	q _e (µg/g)	R (%)	C ₀ (µg/l)	C _e (µg/l)	q _e (µg/g)	R (%)
0	200	12,6	375	93,7	200	2,5	395	98,8
0,1	200	32,9	338	83,6	200	6,78	392	96,6
0,5	200	44,0	307	78,0	200	8,23	378	95,9
1,0	200	34,4	328	82,8	200	11,6	374	94,2

Tabela P-75. Efikasnost uklanjanja As(III) i As(V) na Mag u prisustvu nitrata

NO ₃ ⁻ (mM)	As(III)				As(V)			
	C ₀ (µg/l)	C _e (µg/l)	q _e (µg/g)	R (%)	C ₀ (µg/l)	C _e (µg/l)	q _e (µg/g)	R (%)
0	200	12,55	375	93,7	200	2,50	395	98,8
0,1	200	18,21	369	90,9	200	13,3	372	93,4
0,5	200	20,12	367	89,9	200	12,6	369	93,7
1,0	200	19,68	352	90,2	200	9,41	387	95,3

Tabela P-76. Efikasnost uklanjanja As(III) i As(V) na Mag u prisustvu hlorida

Cl ⁻ (mM)	As(III)				As(V)			
	C ₀ (µg/l)	C _e (µg/l)	q _e (µg/g)	R (%)	C ₀ (µg/l)	C _e (µg/l)	q _e (µg/g)	R (%)
0	200	12,55	375	93,7	200	2,5	395	98,8
0,1	200	19,32	357	90,3	200	17,8	367	93,0
0,5	200	19,96	366	90,0	200	22,7	360	91,0
1,0	200	20,81	363	89,6	200	14,6	366	89,0

Tabela P-77. Efikasnost uklanjanja As(III) i As(V) na Mag-Fe u prisustvu fosfata

PO ₄ ³⁻ (mM)	As(III)				As(V)			
	C ₀ (µg/l)	C _e (µg/l)	q _e (µg/g)	R (%)	C ₀ (µg/l)	C _e (µg/l)	q _e (µg/g)	R (%)
0	200	15,6	369	92,2	200	3,50	393	98,3
0,1	200	36,0	322	82,0	200	17,31	371	91,3
0,5	200	76,7	247	61,7	200	23,53	358	88,2
1,0	200	96,1	206	52,0	200	94,02	208	53,5

Tabela P-78. Efikasnost uklanjanja As(III) i As(V) na Mag-Fe u prisustvu silikata

SiO ₃ ²⁻ (mM)	As(III)				As(V)			
	C ₀ (µg/l)	C _e (µg/l)	q _e (µg/g)	R (%)	C ₀ (µg/l)	C _e (µg/l)	q _e (µg/g)	R (%)
0	200	15,6	369	92,2	200	3,50	393	98,3
0,1	200	30,8	336	84,6	200	49,6	306	84,6
0,5	200	50,9	298	74,5	200	35,8	327	82,1
1,0	200	74,8	256	62,6	200	30,8	338	75,2

Tabela P-79. Efikasnost uklanjanja As(III) i As(V) na Mag-Fe u prisustvu karbonata

CO ₃ ²⁻ (mM)	As(III)				As(V)			
	C ₀ (µg/l)	C _e (µg/l)	q _e (µg/g)	R (%)	C ₀ (µg/l)	C _e (µg/l)	q _e (µg/g)	R (%)
0	200	15,6	369	92,2	200	3,5	393	98,3
0,1	200	17,7	369	91,1	200	21,9	356	89,0
0,5	200	90,1	221	85,0	200	21,0	351	89,5
1,0	200	105,8	186	77,0	200	59,9	278	70,1

Tabela P-80. Efikasnost uklanjanja As(III) i As(V) na Mag-Fe u prisustvu sulfata

SO ₄ ²⁻ (mM)	As(III)				As(V)			
	C ₀ (µg/l)	C _e (µg/l)	q _e (µg/g)	R (%)	C ₀ (µg/l)	C _e (µg/l)	q _e (µg/g)	R (%)
0	200	15,6	369	92,2	200	3,5	393	98,3
0,1	200	32,9	337	83,5	200	4,96	392	97,5
0,5	200	38,0	322	81,0	200	6,87	392	96,6
1,0	200	34,4	332	82,8	200	19,87	358	90,1

Tabela P-81. Efikasnost uklanjanja As(III) i As(V) na Mag-Fe u prisustvu nitrata

NO ₃ ⁻ (mM)	As(III)				As(V)			
	C ₀ (µg/l)	C _e (µg/l)	q _e (µg/g)	R (%)	C ₀ (µg/l)	C _e (µg/l)	q _e (µg/g)	R (%)
0	200	15,6	369	92,2	200	3,50	393	98,3
0,1	200	20,6	364	89,7	200	18,0	367	91,0
0,5	200	17,4	367	91,3	200	10,9	380	94,5
1,0	200	22,7	357	88,7	200	27,8	350	86,1

Tabela P-82. Efikasnost uklanjanja As(III) i As(V) na Mag-Fe u prisustvu hlorida

Cl ⁻ (mM)	As(III)				As(V)			
	C ₀ (µg/l)	C _e (µg/l)	q _e (µg/g)	R (%)	C ₀ (µg/l)	C _e (µg/l)	q _e (µg/g)	R (%)
0	200	15,6	369	92,2	200	3,50	393	98,3
0,1	200	27,9	344	92,0	200	11,9	378	94,1
0,5	200	20,3	365	89,9	200	17,8	370	91,1
1,0	200	17,0	368	86,0	200	27,4	352	86,3

Tabela P-83. Efikasnost uklanjanja As(III) i As(V) na Mag-Mn u prisustvu fosfata

PO ₄ ³⁻ (mM)	As(III)				As(V)			
	C ₀ (µg/l)	C _e (µg/l)	q _e (µg/g)	R (%)	C ₀ (µg/l)	C _e (µg/l)	q _e (µg/g)	R (%)
0	200	32,4	335	83,8	200	40,2	320	79,9
0,1	200	74,4	247	62,8	200	106	191	47,1
0,5	200	99,6	203	50,2	200	119	163	40,4
1,0	200	134	131	33,2	200	129	141	35,5

Tabela P-84. Efikasnost uklanjanja As(III) i As(V) na Mag-Mn u prisustvu silikata

SiO ₃ ²⁻ (mM)	As(III)				As(V)			
	C ₀ (µg/l)	C _e (µg/l)	q _e (µg/g)	R (%)	C ₀ (µg/l)	C _e (µg/l)	q _e (µg/g)	R (%)
0	200	32,4	313	83,8	200	40,2	320	79,9
0,1	200	77,9	247	61,1	200	72,0	256	64,0
0,5	200	104	191	48,0	200	114,0	172	43,0
1,0	200	173	53,1	13,5	200	156,0	88,4	22,0

Tabela P-85. Efikasnost uklanjanja As(III) i As(V) na Mag-Mn u prisustvu karbonata

CO ₃ ²⁻ (mM)	As(III)				As(V)			
	C ₀ (µg/l)	C _e (µg/l)	q _e (µg/g)	R (%)	C ₀ (µg/l)	C _e (µg/l)	q _e (µg/g)	R (%)
0	200	32,4	335	83,8	200	40,2	320	79,9
0,1	200	95,9	211	52,1	200	60,1	278	70,0
0,5	200	106	188	46,9	200	88,1	224	56,0
1,0	200	111	181	44,6	200	107,7	184	46,0

Tabela P-86. Efikasnost uklanjanja As(III) i As(V) na Mag-Mn u prisustvu sulfata

SO ₄ ²⁻ (mM)	As(III)				As(V)			
	C ₀ (µg/l)	C _e (µg/l)	q _e (µg/g)	R (%)	C ₀ (µg/l)	C _e (µg/l)	q _e (µg/g)	R (%)
0	200	32,4	335	83,8	200	40,2	320	79,9
0,1	200	55,6	293	72,2	200	49,0	308	75,5
0,5	200	64,0	277	68,0	200	57,0	289	71,5
1,0	200	63,9	270	68,1	200	51,9	299	74,1

Tabela P-87. Efikasnost uklanjanja As(III) i As(V) na Mag-Mn u prisustvu nitrata

NO ₃ ⁻ (mM)	As(III)				As(V)			
	C ₀ (µg/l)	C _e (µg/l)	q _e (µg/g)	R (%)	C ₀ (µg/l)	C _e (µg/l)	q _e (µg/g)	R (%)
0	200	32,4	335,3	83,8	200	40,2	320	79,9
0,1	200	40,0	323,9	80,0	200	44	315	78,0
0,5	200	52,1	300,3	74,0	200	52	296	74,0
1,0	200	64,0	266,7	68,0	200	60	282	70,0

Tabela P-88. Efikasnost uklanjanja As(III) i As(V) na Mag-Mn u prisustvu hlorida

Cl ⁻ (mM)	As(III)				As(V)			
	C ₀ (µg/l)	C _e (µg/l)	q _e (µg/g)	R (%)	C ₀ (µg/l)	C _e (µg/l)	q _e (µg/g)	R (%)
0	200	32,4	335	83,8	200	40,2	320	79,9
0,1	200	41,9	319	79,0	200	44,6	311	77,7
0,5	200	47,5	306	76,3	200	52,6	300	73,7
1,0	200	55,9	287	72,1	200	59,6	280	70,2

Tabela P-89. Efikasnost uklanjanja As(III) i As(V) na Mag-FeMn u prisustvu fosfata

PO ₄ ³⁻ (mM)	As(III)				As(V)			
	C ₀ (µg/l)	C _e (µg/l)	q _e (µg/g)	R (%)	C ₀ (µg/l)	C _e (µg/l)	q _e (µg/g)	R (%)
0	200	3,3	393	98,3	200	1,02	398	99,5
0,1	200	5,7	392	97,1	200	6,7	380	96,7
0,5	200	68,0	263	66,0	200	54,5	294	72,8
1,0	200	116,0	168	42,0	200	93,9	211	53,1

Tabela P-90. Efikasnost uklanjanja As(III) i As(V) na Mag-FeMn u prisustvu silikata

SiO ₃ ²⁻ (mM)	As(III)				As(V)			
	C ₀ (µg/l)	C _e (µg/l)	q _e (µg/g)	R (%)	C ₀ (µg/l)	C _e (µg/l)	q _e (µg/g)	R (%)
0	200	3,34	393	98,3	200	1,02	398	99,5
0,1	200	4,01	385	98,0	200	2,02	391	99,0
0,5	200	39,9	324	80,0	200	37,7	326	81,1
1,0	200	64,0	270	68,0	200	67,6	265	66,2

Tabela P-91. Efikasnost uklanjanja As(III) i As(V) na Mag-FeMn u prisustvu karbonata

CO ₃ ²⁻ (mM)	As(III)				As(V)			
	C ₀ (µg/l)	C _e (µg/l)	q _e (µg/g)	R (%)	C ₀ (µg/l)	C _e (µg/l)	q _e (µg/g)	R (%)
0	200	3,34	393	98,3	200	1,02	398	99,5
0,1	200	3,54	396	98,2	200	2,19	394	98,9
0,5	200	26,0	353	87,0	200	21,79	362	89,1
1,0	200	45,8	306	77,1	200	57,81	286	71,1

Tabela P-92. Efikasnost uklanjanja As(III) i As(V) na Mag-FeMn u prisustvu sulfata

SO ₄ ²⁻ (mM)	As(III)				As(V)			
	C ₀ (µg/l)	C _e (µg/l)	q _e (µg/g)	R (%)	C ₀ (µg/l)	C _e (µg/l)	q _e (µg/g)	R (%)
0	200	3,34	393,3	98,3	200	1,02	398	99,5
0,1	200	2,48	397,8	98,8	200	5,98	394	97,0
0,5	200	2,38	398,8	98,8	200	8,18	388	95,9
1,0	200	3,95	399,3	98,0	200	8,00	386	96,0

Tabela P-93. Efikasnost uklanjanja As(III) i As(V) na Mag-FeMn u prisustvu nitrata

NO ₃ ⁻ (mM)	As(III)				As(V)			
	C ₀ (µg/l)	C _e (µg/l)	q _e (µg/g)	R (%)	C ₀ (µg/l)	C _e (µg/l)	q _e (µg/g)	R (%)
0	200	3,34	393	98,3	200	1,02	398	99,5
0,1	200	1,58	389	98,0	200	3,19	398	98,4
0,5	200	4,25	390	97,9	200	3,04	398	98,5
1,0	200	4,98	386	97,5	200	3,81	398	98,1

Tabela P-94. Efikasnost uklanjanja As(III) i As(V) na Mag-FeMn u prisustvu hlorida

Cl ⁻ (mM)	As(III)				As(V)			
	C ₀ (µg/l)	C _e (µg/l)	q _e (µg/g)	R (%)	C ₀ (µg/l)	C _e (µg/l)	q _e (µg/g)	R (%)
0	200	3,34	393	98,3	200	1,02	398	99,5
0,1	200	14,0	375	97,0	200	7,67	391	98,0
0,5	200	5,00	393	97,5	200	5,22	391	97,4
1,0	200	6,76	389	96,6	200	3,90	386	96,0

Tabela P-95. Efikasnost uklanjanja As(III) i As(V) na Chit-FeMn u prisustvu fosfata

PO ₄ ³⁻ (mM)	As(III)				As(V)			
	C ₀ (µg/l)	C _e (µg/l)	q _e (µg/g)	R (%)	C ₀ (µg/l)	C _e (µg/l)	q _e (µg/g)	R (%)
0	200	14,6	376	92,7	200	9,23	387	95,4
0,1	200	36,0	320	82,0	200	24,2	346	87,9
0,5	200	48,7	297	75,7	200	45,7	300	77,1
1,0	200	97,6	205	51,2	200	88,4	216	55,8

Tabela P-96. Efikasnost uklanjanja As(III) i As(V) na Chit-FeMn u prisustvu silikata

SiO ₃ ²⁻ (mM)	As(III)				As(V)			
	C ₀ (µg/l)	C _e (µg/l)	q _e (µg/g)	R (%)	C ₀ (µg/l)	C _e (µg/l)	q _e (µg/g)	R (%)
0	200	14,6	376	92,7	200	9,23	387	95,4
0,1	200	27,2	345	86,4	200	23,2	352	88,4
0,5	200	38,9	316	80,6	200	40,2	328	79,9
1,0	200	81,2	240	59,4	200	79,2	235	60,4

Tabela P-97. Efikasnost uklanjanja As(III) i As(V) na Chit-FeMn u prisustvu karbonata

CO ₃ ²⁻ (mM)	As(III)				As(V)			
	C ₀ (µg/l)	C _e (µg/l)	q _e (µg/g)	R (%)	C ₀ (µg/l)	C _e (µg/l)	q _e (µg/g)	R (%)
0	200	14,6	376	92,7	200	9,23	387	95,4
0,1	200	25,2	349	87,4	200	21,2	352	89,4
0,5	200	34,9	324	82,6	200	39,2	313	80,4
1,0	200	73,2	256	63,4	200	62,2	266	68,9

Tabela P-98. Efikasnost uklanjanja As(III) i As(V) na Chit-FeMn u prisustvu sulfata

SO ₄ ²⁻ (mM)	As(III)				As(V)			
	C ₀ (µg/l)	C _e (µg/l)	q _e (µg/g)	R (%)	C ₀ (µg/l)	C _e (µg/l)	q _e (µg/g)	R (%)
0	200	14,6	376	92,7	200	9,23	387	95,4
0,1	200	28,4	343	85,8	200	22,9	354	88,6
0,5	200	39,5	315	80,3	200	28,0	337	86,0
1,0	200	52,7	298	73,7	200	40,1	323	79,9

Tabela P-99. Efikasnost uklanjanja As(III) i As(V) na Chit-FeMn u prisustvu nitrata

NO ₃ ⁻ (mM)	As(III)				As(V)			
	C ₀ (µg/l)	C _e (µg/l)	q _e (µg/g)	R (%)	C ₀ (µg/l)	C _e (µg/l)	q _e (µg/g)	R (%)
0	200	14,6	376	92,7	200	14,6	376	92,7
0,1	200	17,6	364	91,2	200	17,9	364	91,0
0,5	200	19,5	354	90,2	200	16,3	360	91,8
1,0	200	26,4	351	86,8	200	23,5	357	88,3

Tabela P-100. Efikasnost uklanjanja As(III) i As(V) na Chit-FeMn u prisustvu hlorida

Cl ⁻ (mM)	As(III)				As(V)			
	C ₀ (µg/l)	C _e (µg/l)	q _e (µg/g)	R (%)	C ₀ (µg/l)	C _e (µg/l)	q _e (µg/g)	R (%)
0	200	14,6	376	92,7	200	14,6	376	95,4
0,1	200	17,0	366	91,5	200	16,9	366	91,5
0,5	200	20,6	352	89,7	200	18,3	356	90,8
1,0	200	24,5	355	87,8	200	16,5	371	91,8

Tabela P-101. Efikasnost uklanjanja As(III) i As(V) na GAC-FeMn u prisustvu fosfata

PO ₄ ³⁻ (mM)	As(III)				As(V)			
	C ₀ (µg/l)	C _e (µg/l)	q _e (µg/g)	R (%)	C ₀ (µg/l)	C _e (µg/l)	q _e (µg/g)	R (%)
0	200	24,6	356	87,7	200	16,6	372	91,7
0,1	200	47,0	311	76,5	200	37,5	315	81,2
0,5	200	81,7	239	59,1	200	65,5	272	67,3
1,0	200	144,9	113	27,6	200	102,5	189	48,7

Tabela P-102. Efikasnost uklanjanja As(III) i As(V) na GAC-FeMn u prisustvu silikata

SiO ₃ ²⁻ (mM)	As(III)				As(V)			
	C ₀ (µg/l)	C _e (µg/l)	q _e (µg/g)	R (%)	C ₀ (µg/l)	C _e (µg/l)	q _e (µg/g)	R (%)
0	200	24,6	356	87,7	200	16,6	372	91,7
0,1	200	41,8	316	79,1	200	29,1	332	85,4
0,5	200	67,6	269	66,2	200	51,2	296	74,4
1,0	200	98,0	210	51,0	200	88,2	220	55,9

Tabela P-103. Efikasnost uklanjanja As(III) i As(V) na GAC-FeMn u prisustvu karbonata

CO ₃ ²⁻ (mM)	As(III)				As(V)			
	C ₀ (µg/l)	C _e (µg/l)	q _e (µg/g)	R (%)	C ₀ (µg/l)	C _e (µg/l)	q _e (µg/g)	R (%)
0	200	24,6	356	87,7	200	16,6	372	91,7
0,1	200	36,8	326	81,6	200	19,1	350	90,4
0,5	200	47,6	309	76,2	200	38,2	327	80,9
1,0	200	88,0	230	56,0	200	74,4	244	62,8

Tabela P-104. Efikasnost uklanjanja As(III) i As(V) na GAC-FeMn u prisustvu sulfata

SO ₄ ²⁻ (mM)	As(III)				As(V)			
	C ₀ (µg/l)	C _e (µg/l)	q _e (µg/g)	R (%)	C ₀ (µg/l)	C _e (µg/l)	q _e (µg/g)	R (%)
0	200	24,6	356	87,7	200	24,6	356	91,7
0,1	200	28,4	342	85,8	200	22,9	353	88,6
0,5	200	39,5	326	80,3	200	28,0	349	86,0
1,0	200	52,7	303	73,7	200	41,8	325	79,1

Tabela P-105. Efikasnost uklanjanja As(III) i As(V) na GAC-FeMn u prisustvu nitrata

NO ₃ ⁻ (mM)	As(III)				As(V)			
	C ₀ (µg/l)	C _e (µg/l)	q _e (µg/g)	R (%)	C ₀ (µg/l)	C _e (µg/l)	q _e (µg/g)	R (%)
0	200	24,6	356	87,7	200	24,6	356	91,7
0,1	200	27,3	344	86,4	200	24,4	350	87,8
0,5	200	26,8	351	86,6	200	26,5	352	86,7
1,0	200	36,7	335	81,6	200	29,3	351	85,4

Tabela P-106. Efikasnost uklanjanja As(III) i As(V) na GAC-FeMn u prisustvu hlorida

Cl ⁻ (mM)	As(III)				As(V)			
	C ₀ (µg/l)	C _e (µg/l)	q _e (µg/g)	R (%)	C ₀ (µg/l)	C _e (µg/l)	q _e (µg/g)	R (%)
0	200	24,6	356	87,7	200	24,6	356	91,7
0,1	200	26,3	346	86,9	200	25,4	348	87,3
0,5	200	26,8	351	86,6	200	25,5	354	87,2
1,0	200	28,7	352	85,6	200	26,3	357	86,9

Tabela P-107. Efikasnost uklanjanja As(III) i As(V) na Fe-Mn binarnom oksidu sa Fe:Mn molaskim odnosom 1:1 u prisustvu huminske kiseline

DOC (mg/l)	As(III)				As(V)			
	C ₀ (µg/l)	C _e (µg/l)	q _e (µg/g)	R (%)	C ₀ (µg/l)	C _e (µg/l)	q _e (µg/g)	R (%)
0	200	6,98	386	96,5	200	9,28	381	95,4
4	200	9,44	381	95,3	200	13,6	373	93,2
8	200	11,1	378	94,4	200	14,6	371	92,7
12	200	34,2	332	82,9	200	27,6	345	86,2

Tabela P-108. Efikasnost uklanjanja As(III) i As(V) na Fe-Mn binarnom oksidu sa Fe:Mn molaskim odnosom 3:1 u prisustvu huminske kiseline

DOC (mg/l)	As(III)				As(V)			
	C ₀ (µg/l)	C _e (µg/l)	q _e (µg/g)	R (%)	C ₀ (µg/l)	C _e (µg/l)	q _e (µg/g)	R (%)
0	200	3,91	392	98,0	200	2,38	395	98,8
4	200	7,62	385	96,2	200	3,32	393	98,3
8	200	9,94	380	95,0	200	6,70	387	96,6
12	200	27,8	344	86,1	200	22,5	355	88,7

Tabela P-109. Efikasnost uklanjanja As(III) i As(V) na Fe-Mn binarnom oksidu sa Fe:Mn molaskim odnosom 6:1 u prisustvu huminske kiseline

DOC (mg/l)	As(III)				As(V)			
	C ₀ (µg/l)	C _e (µg/l)	q _e (µg/g)	R (%)	C ₀ (µg/l)	C _e (µg/l)	q _e (µg/g)	R (%)
0	200	9,96	380	95,0	200	3,93	392	98,0
4	200	12,6	375	93,7	200	7,49	385	96,3
8	200	16,8	366	91,6	200	11,5	377	94,3
12	200	32,0	336	84,0	200	21,6	357	89,1

Tabela P-110. Efikasnost uklanjanja As(III) i As(V) na Fe-Mn binarnom oksidu sa Fe:Mn molskim odnosom 9:1 u prisustvu huminske kiseline

DOC (mg/l)	As(III)				As(V)			
	C ₀ (µg/l)	C _e (µg/l)	q _e (µg/g)	R (%)	C ₀ (µg/l)	C _e (µg/l)	q _e (µg/g)	R (%)
0	200	15,0	370	92,5	200	8,68	383	95,7
4	200	17,3	365	91,4	200	10,9	378	94,5
8	200	19,5	361	90,3	200	15,1	370	92,5
12	200	35,0	330	82,5	200	23,1	354	88,5

Tabela P-111. Efikasnost uklanjanja As(III) i As(V) na Mag u prisustvu huminske kiseline

DOC (mg/l)	As(III)				As(V)			
	C ₀ (µg/l)	C _e (µg/l)	q _e (µg/g)	R (%)	C ₀ (µg/l)	C _e (µg/l)	q _e (µg/g)	R (%)
0	200	12,6	380	93,7	200	2,50	393	98,8
4	200	13,9	365	93,0	200	5,11	395	97,4
8	200	30,0	340	85,0	200	24,9	354	87,6
12	200	43,8	316	78,1	200	39,9	321	80,1

Tabela P-112. Efikasnost uklanjanja As(III) i As(V) na Mag-Fe u prisustvu huminske kiseline

DOC (mg/l)	As(III)				As(V)			
	C ₀ (µg/l)	C _e (µg/l)	q _e (µg/g)	R (%)	C ₀ (µg/l)	C _e (µg/l)	q _e (µg/g)	R (%)
0	200	15,6	373	92,2	200	3,50	392	98,3
4	200	17,8	367	91,1	200	19,4	359	90,3
8	200	27,2	347	86,4	200	38,3	328	80,9
12	200	58,3	286	70,9	200	45,0	308	77,5

Tabela P-113. Efikasnost uklanjanja As(III) i As(V) na Mag-Mn u prisustvu huminske kiseline

DOC (mg/l)	As(III)				As(V)			
	C ₀ (µg/l)	C _e (µg/l)	q _e (µg/g)	R (%)	C ₀ (µg/l)	C _e (µg/l)	q _e (µg/g)	R (%)
0	200	32,4	333	83,8	200	40,2	325	79,9
4	200	52,9	295	73,6	200	57,9	289	71,1
8	200	76,6	244	61,7	200	85,4	228	57,3
12	200	104	197	49,0	200	110	179	45,0

Tabela P-114. Efikasnost uklanjanja As(III) i As(V) na Mag-FeMn u prisustvu huminske kiseline

DOC (mg/l)	As(III)				As(V)			
	C ₀ (µg/l)	C _e (µg/l)	q _e (µg/g)	R (%)	C ₀ (µg/l)	C _e (µg/l)	q _e (µg/g)	R (%)
0	200	3,34	395	98,3	200	1,0	394	99,5
4	200	6,73	386	96,3	200	12,2	383	93,9
8	200	19,4	362	90,3	200	16,1	372	92,0
12	200	24,7	350	87,7	200	20,5	356	89,8

Tabela P-115. Efikasnost uklanjanja As(III) i As(V) na Chit-FeMn u prisustvu huminske kiseline

DOC (mg/l)	As(III)				As(V)			
	C ₀ (µg/l)	C _e (µg/l)	q _e (µg/g)	R (%)	C ₀ (µg/l)	C _e (µg/l)	q _e (µg/g)	R (%)
0	200	14,6	371	92,7	200	9,23	382	95,4
4	200	24,4	341	87,8	200	15,0	359	92,5
8	200	37,8	332	81,1	200	16,0	362	92,0
12	200	59,4	279	70,3	200	18,0	367	91,0

Tabela P-116. Efikasnost uklanjanja As(III) i As(V) na GAC-FeMn u prisustvu huminske kiseline

DOC (mg/l)	As(III)				As(V)			
	C ₀ (µg/l)	C _e (µg/l)	q _e (µg/g)	R (%)	C ₀ (µg/l)	C _e (µg/l)	q _e (µg/g)	R (%)
0	200	24,6	359	87,7	200	16,6	367	91,7
4	200	39,0	329	80,5	200	26,0	134	87,0
8	200	53,0	292	73,5	200	28,3	121	85,8
12	200	116,4	162	41,8	200	31,4	108	84,3

Tabela P-117. Procenat uklanjanja As(III) i As(V) na Fe-Mn binarnom oksidu sa Fe:Mn molskim odnosom 1:1 tokom pet ciklusa sorpcije-desorpcije

Sorpcija Desorpcija	As(III)					As(V)				
	C ₀ (µg/l)	C _e (µg/l)	q _e (µg/g)	R (%)	D (%)	C ₀ (µg/l)	C _e (µg/l)	q _e (µg/g)	R (%)	D (%)
I ciklus	200	16,4	1836	91,8	72,8	200	26,4	1736	69,5	86,8
II ciklus	200	23,1	1769	88,4	72,7	200	33,1	1669	60,9	83,4
III ciklus	200	34,4	1656	82,8	63,4	200	39,4	1606	52,9	80,3
IV ciklus	200	48,8	1512	75,6	52,8	200	51,8	1482	51,2	74,1
V ciklus	200	53,6	1464	73,2	51,4	200	67,6	1324	52,3	66,2

Tabela P-118. Procenat uklanjanja As(III) i As(V) na Fe-Mn binarnom oksidu sa Fe:Mn molaskim odnosom 3:1 tokom pet ciklusa sorpcije-desorpcije

Sorpcija/ Desorpcija	As(III)					As(V)				
	C ₀ (µg/l)	C _e (µg/l)	q _e (µg/g)	R (%)	D (%)	C ₀ (µg/l)	C _e (µg/l)	q _e (µg/g)	R (%)	D (%)
I ciklus	200	12,4	1876	93,8	87,3	200	17,2	1828	91,4	86,3
II ciklus	200	18,1	1819	90,9	79,0	200	20,3	1797	89,8	76,7
III ciklus	200	21,4	1786	89,3	70,0	200	23,0	1770	88,5	73,3
IV ciklus	200	38,8	1612	80,6	61,3	200	36,7	1633	81,6	61,5
V ciklus	200	41,6	1584	79,2	50,7	200	41,2	1588	79,4	51,2

Tabela P-119. Procenat uklanjanja As(III) i As(V) na Fe-Mn binarnom oksidu sa Fe:Mn molaskim odnosom 6:1 tokom pet ciklusa sorpcije-desorpcije

Sorpcija/ Desorpcija	As(III)					As(V)				
	C ₀ (µg/l)	C _e (µg/l)	q _e (µg/g)	R (%)	D (%)	C ₀ (µg/l)	C _e (µg/l)	q _e (µg/g)	R (%)	D (%)
I ciklus	200	19,4	1806	90,3	68,5	200	18,4	1816	90,8	74,7
II ciklus	200	28,1	1719	85,9	65,0	200	22,1	1779	88,9	68,4
III ciklus	200	31,4	1686	84,3	62,3	200	29,4	1706	85,3	61,6
IV ciklus	200	51,8	1482	74,1	51,9	200	41,8	1582	79,1	61,2
V ciklus	200	61,6	1384	69,2	54,3	200	47,6	1524	76,2	52,0

Tabela P-120. Procenat uklanjanja As(III) i As(V) na Fe-Mn binarnom oksidu sa Fe:Mn molaskim odnosom 9:1 tokom pet ciklusa sorpcije-desorpcije

Sorpcija/ Desorpcija	As(III)					As(V)				
	C ₀ (µg/l)	C _e (µg/l)	q _e (µg/g)	R (%)	D (%)	C ₀ (µg/l)	C _e (µg/l)	q _e (µg/g)	R (%)	D (%)
I ciklus	200	23,4	1766	88,3	57,6	200	23,4	1766	88,3	68,9
II ciklus	200	31,1	1689	84,4	53,1	200	28,1	1719	85,9	59,0
III ciklus	200	46,4	1536	76,8	55,3	200	36,4	1636	81,8	57,3
IV ciklus	200	60,8	1392	69,6	48,0	200	47,8	1522	76,1	54,5
V ciklus	200	71,6	1284	64,2	43,0	200	53,6	1464	73,2	50,8

Tabela P-121. Procenat uklanjanja As(III) i As(V) na Mag tokom pet ciklusa sorpcije-desorpcije

Sorpcija Desorpcija	As(III)					As(V)				
	C ₀ (µg/l)	C _e (µg/l)	q _e (µg/g)	R (%)	D (%)	C ₀ (µg/l)	C _e (µg/l)	q _e (µg/g)	R (%)	D (%)
I ciklus	200	22,2	1778	88,9	82,3	200	18,19	1818	90,9	86,8
II ciklus	200	39,2	1608	80,4	74,1	200	29,43	1706	85,3	76,2
III ciklus	200	53,3	1467	73,3	62,2	200	37,21	1628	81,4	74,9
IV ciklus	200	60,6	1394	69,7	54,0	200	49,31	1507	75,3	68,0
V ciklus	200	71,5	1285	64,3	47,6	200	54,57	1454	72,7	56,9

Tabela P-122. Procenat uklanjanja As(III) i As(V) na Mag-Fe tokom pet ciklusa sorpcije-desorpcije

Sorpcija Desorpcija	As(III)					As(V)				
	C ₀ (µg/l)	C _e (µg/l)	q _e (µg/g)	R (%)	D (%)	C ₀ (µg/l)	C _e (µg/l)	q _e (µg/g)	R (%)	D (%)
I ciklus	200	35,2	1648	82,4	74,5	200	20,4	1796	89,8	81,6
II ciklus	200	49,7	1503	75,2	73,6	200	35,6	1644	82,2	74,0
III ciklus	200	72,3	1278	63,9	52,7	200	47,4	1526	76,3	68,6
IV ciklus	200	80,4	1196	59,8	41,9	200	53,5	1465	73,3	64,8
V ciklus	200	92,0	1080	54,0	44,7	200	61,4	1386	69,3	58,9

Tabela P-123. Procenat uklanjanja As(III) i As(V) na Mag-Mn tokom pet ciklusa sorpcije-desorpcije

Sorpcija Desorpcija	As(III)					As(V)				
	C ₀ (µg/l)	C _e (µg/l)	q _e (µg/g)	R (%)	D (%)	C ₀ (µg/l)	C _e (µg/l)	q _e (µg/g)	R (%)	D (%)
I ciklus	200	38,2	1,62	80,9	74,4	200	45,7	1543	77,2	65,4
II ciklus	200	68,1	1,32	66,0	60,3	200	78,3	1217	60,8	52,0
III ciklus	200	94,2	1,056	52,9	44,4	200	99,6	1004	50,2	41,6
IV ciklus	200	102	0,983	49,1	37,9	200	112	880	44,0	38,5
V ciklus	200	120	0,796	39,8	28,2	200	130	703	35,2	24,0

Tabela P-124. Procenat uklanjanja As(III) i As(V) na Mag-FeMn tokom pet ciklusa sorpcije-desorpcije

Sorpcija Desorpcija	As(III)					As(V)				
	C ₀ (µg/l)	C _e (µg/l)	q _e (µg/g)	R (%)	D (%)	C ₀ (µg/l)	C _e (µg/l)	q _e (µg/g)	R (%)	D (%)
I ciklus	200	18,2	1818	90,9	85,6	200	15,2	1848	92,4	90,8
II ciklus	200	20,1	1799	90,0	80,4	200	19,1	1809	90,4	88,6
III ciklus	200	35,2	1648	82,4	75,5	200	25,7	1743	87,1	80,7
IV ciklus	200	40,9	1591	79,6	60,5	200	31,7	1684	84,2	80,0
V ciklus	200	51,4	1486	74,3	57,6	200	39,0	1610	80,5	61,0

Tabela P-125. Procenat uklanjanja As(III) i As(V) na Chit-FeMn tokom pet ciklusa sorpcije-desorpcije

Sorpcija Desorpcija	As(III)					As(V)				
	C ₀ (µg/l)	C _e (µg/l)	q _e (µg/g)	R (%)	D (%)	C ₀ (µg/l)	C _e (µg/l)	q _e (µg/g)	R (%)	D (%)
I ciklus	200	40,0	1600	80,0	66,0	200	28,9	1712	85,6	72
II ciklus	200	61,4	1386	69,3	49,0	200	42,5	1575	78,8	60
III ciklus	200	78,0	1220	61,0	41,0	200	58,9	1412	70,6	52
IV ciklus	200	95,0	1050	52,5	38,0	200	76,7	1234	61,7	47
V ciklus	200	108	920	46,0	28,0	200	95,0	1050	52,5	31

Tabela P-126. Procenat uklanjanja As(III) i As(V) na GAC-FeMn tokom pet ciklusa sorpcije-desorpcije

Sorpcija Desorpcija	As(III)					As(V)				
	C ₀ (µg/l)	C _e (µg/l)	q _e (µg/g)	R (%)	D (%)	C ₀ (µg/l)	C _e (µg/l)	q _e (µg/g)	R (%)	D (%)
I ciklus	200	72,0	1280	64,0	63,8	200	44,9	1552	77,6	69,0
II ciklus	200	95,4	1046	52,3	53,2	200	68,5	1315	65,8	55,0
III ciklus	200	119	810	40,5	44,0	200	72,9	1272	63,6	42,0
IV ciklus	200	138	620	31,0	30,6	200	86,7	1134	56,7	35,0
V ciklus	200	158	420	21,0	17,8	200	125	750	37,5	22,0

BIOGRAFIJA



Jasmina Nikić je rođena 25.01.1986. godine u Novom Sadu. Osnovnu školu „Prva vojvođanska brigada”, kao i srednju medicinsku školu „7 April” završila je u Novom Sadu. Studije na Prirodno-matematičkom fakultetu u Novom Sadu, na Departmanu za hemiju, biohemiju i zaštitu životne sredine, upisuje 2005. godine, a 2010. godine stiče zvanje diplomirani hemičar-biohemija. Naredne godine, upisuje master studije zaštite životne sredine. Master rad pod nazivom „Uklanjanje arsena iz vode primenom peska obloženog oksidom gvožđa (IOCS)“ odbranila je 2012. godine. Iste godine upisuje doktorske studije iz oblasti zaštite životne sredine, a 2013. godine kao stipendista Ministarstva prosvete, nauke i tehnološkog razvoja, biva uključena u naučno-istraživački rad. Od 2017. godine angažovana je na projektu Ministarstva prosvete, nauke i tehnološkog razvoja, na Katedri za hemijsku tehnologiju i zaštitu životne sredine. U zvanje istraživača saradnika izabrana je 2019. godine. Autor i koautor je 4 rada u časopisima međunarodnog značaja i više od 10 radova i saopštenja na domaćim i međunarodnim konferencijama.

Pored naučnog rada, na Katedri za hemijsku tehnologiju i zaštitu životne sredine, učestvuje u realizaciji vežbi iz predmeta Procena rizika u životnoj sredini, Hemija i ekotoksikologija zagađenja i Projektovanje procesa tretmana vode za piće.

**UNIVERZITET U NOVOM SADU
PRIRODNO-MATEMATIČKI FAKULTET
KLJUČNA DOKUMENTACIJSKA INFORMACIJA**

Redni broj:

RBR

Identifikacioni broj:

IBR

Tip dokumentacije: monografska dokumentacija

TD

Tip zapisa: tekstualni štampani materijal

TZ

Vrsta rada: doktorska disertacija

VR

Autor: Jasmina Nikić

AU

Mentor: dr Jasmina Agbaba, redovan profesor PMF-a u Novom Sadu

MN

Naslov rada: Sinteza, karakterizacija i primena sorbenata na bazi gvožđa i mangana za uklanjanje arsena iz vode

NR

Jezik publikacije: srpski (latinica)

JP

Jezik izvoda: s/e

JI

Zemlja publikovanja: Republika Srbija

ZP

Uže geografsko područje: AP Vojvodina

ZGP

Godina: 2019.

GO

Izdavač: Autorski reprint

IZ

156

Mesto i adresa: Novi Sad, Trg Dositeja Obradovića 3

MA

Fizički opis rada: (8/181/294/20/61/-/1)

(broj poglavlja/strana/lit,citata/tabela/slika/grafika/priloga)

FO

Naučna oblast: Zaštita životne sredine

NO

Naučna disciplina: Zaštita životne sredine

ND

Predmetna odrednica/Ključne reči: arsen, voda za piće, sorpcija, Fe-Mn binarni oksid, mehanizam sorpcije

UDK:

Čuva se: Biblioteka Departmana za hemiju, biohemiju i zaštitu životne sredine PMF-a u Novom Sadu

ČU

Važna napomena:

VN

Izvod: Prisustvo arsena u podzemnim vodama, koje se primenjuju za vodosnabdevanje stanovništva je globalan problem. Različiti konvencionalni procesi se primenjuju za uklanjanje arsena iz vode, uključujući koagulaciju i flokulaciju, sorpciju, membransku filtraciju i jonsku izmenu. Uzimajući u obzir relativnu nisku cenu, jednostavnu kontrolu procesa i održavanje, visok stepen uklanjanja arsena, sorpcija se smatra jednom od najpodobnijih tehnika za uklanjanje arsena u tretmanu vode za piće. Premda su na tržištu dostupni različiti sorbenti za uklanjanje arsena, postoji potreba za iznalaženjem i razvojem novih *low-cost* sorbenata, a kojima bi se pak mogao obezbediti visok stepen uklanjanja oba oksidaciona oblika arsena, i As(III) i As(V). Cilj ovog rada bio je usmeren na sintezu i karakterizaciju novih sorbenata na bazi gvožđa i mangana odnosno Fe-Mn binarnog oksida, ispitivanje njihovog potencijala za uklanjanje arsena iz vode i utvrđivanje da li nosintetisani sorbenti po pitanju efikasnosti, mogu konkurisati postojećim komercijalnim i široko korišćenim sorbentima u tretmanima voda.

Metodom precipitacije, sintetisani su Fe-Mn binarni oksidi sa različitim Fe:Mn molskim odnosima 1:1, 3:1, 6:1 i 9:1, dok su kombinacijom heterogene nukleacione tehnike i precipitacije, sintetisana i četiri sorbenta magnetnih svojstava (Mag, Mag-Fe, Mag-Mn, Mag-FeMn). Modifikacijom biopolimera Chitosana i GAC, sa Fe-Mn binarnim oksidom, razvijena su preostala dva materijala Chit-FeMn, odnosno GAC-FeMn. Sintetisani sorbenti su karakterisani različitim tehnikama i metodama (SEM/EDS, XRD, FTIR, BET).

Fizičko-hemijskom karakterizacijom sintetisanih sorbenata ustanovljeno je da se Fe-Mn binarni oksidi i magnetni materijali, karakterišu relativno velikim specifičnim površinama ($109\text{-}300\text{ m}^2/\text{g}$) i zapreminama mezopora ($0,144\text{-}0,403\text{ cm}^3/\text{g}$). Velika specifična površina i razvijena mikroporozna struktura uočena je kod GAC-FeMn ($996\text{ m}^2/\text{g}$; $0,394\text{ cm}^3/\text{g}$). U poređenju sa ostalim sintetisanim sorbentima, Chit-FeMn je karakterisala najmanja specifična površina i zapremina mezopora ($1,99\text{ m}^2/\text{g}$; $0,014\text{ cm}^3/\text{g}$). XRD analiza Fe-Mn binarnih oksida ukazala je da je fazna struktura sintetisanih Fe-Mn binarnih oksida slična ferihidratu dok je fazna struktura magnetnih materijala ukazala na prisustvo magemita.

Ispitivanja kinetike sorpcionog procesa ukazala su da je mehanizam sorpcije As(III) i As(V) na sintetisanim sorbentima složena kombinacija površinske hemisorpcije, koja se odvija kroz granični sloj čestica sorbenata i unutarčestične difuzije. Tome u prilog išli su i rezultati FTIR analize kojima je potvrđeno da se sorpcija arsena na sintetisanim sorbentima ostvaruje kroz interakcije hidroksilnih grupa gvožđa prisutnih na površini sorbenata i arsena. Dodatno, pokazano je da se za razliku od sorpcije As(V), sorpcija As(III) na sorbentima koji pored oksida gvožđa sadrže i okside mangana (Fe-Mn binarni oksidi, Mag-FeMn, Mag-Mn, Chit-FeMn i GAC-FeMn) odvija u dva koraka. U prvom koraku As(III) se oksiduje do As(V), dok u drugom koraku, oksidovani As(V) mehanizmom ligandne izmene formira komplekse na površini ovih sorbenata.

Afiniteti sorpcije Fe-Mn binarnih oksida (na osnovu K_d vrednosti) za As(III) opadali su u nizu Fe-Mn 3:1 > Fe-Mn 1:1 > Fe-Mn 6:1 > Fe-Mn 9:1 odnosno kod As(V): Fe-Mn 6:1 > Fe-Mn 3:1 > Fe-Mn 9:1 > Fe-Mn 1:1. Kod magnetnih kompozita, najveća K_d vrednost za As(III) i As(V) ustanovljena je kod Mag-FeMn. Uopšteno, K_d vrednosti za As(III), kod magnetnih kompozita, opadale su u nizu: Mag-FeMn > Mag-Mn > Mag > Mag-Fe. Slično, afinitet sorbenata za As(V), opadao je na sledeći način: Mag-FeMn > Mag > Mag-Fe > Mag-Mn. U poređenju sa neimpregniranim, K_d vrednosti bile su daleko veće kod obloženih materijala, Chit-FeMn i GAC-FeMn, što je ukazalo na značajan doprinos Fe-Mn binarnog oksida adsorpcionom kapacitetu neimpregniranih medija za As(III) i As(V).

U odnosu na ostale ispitivane anjone, najveći uticaj na sorpciju oba oblika arsena na svim sintetisanim sorbentima uočen je kod fosfata, dok je uticaj nitrata i hlorida, u svim slučajevima bio bez značaja. Uticaj ispitivanih anjona na sorpciju As(III) i As(V) na Fe-Mn binarnim oksidima, magnetnim materijalima, Chit-FeMn kao i na sorpciju As(V) na GAC-FeMn, opadao je u nizu: fosfati > silikati > karbonati > sulfati > nitrati > hloridi. Slično, uticaj ispitivanih anjona na sorpciju As(III) na GAC-FeMn je opadao na sledeći način: fosfati > silikati > sulfati > karbonati > nitrati > hloridi.

Primenom smeše NaCl-NaOH-NaOCl odnosno primenom 0,1 M i 0,5 M rastvora NaOH, ustanovljeno je da se sintetisani sorbenti mogu jednostavno i efikasno regenerisati i višestruko primeniti, što je od izuzetnog značaja sa ekološkog i ekonomskog aspekta. Najmanje smanjenje sorpcionog kapaciteta i za As(III) i za As(V), nakon pet ciklusa sorpcije-desorpcije, ustanovljeno je kod binarnog oksida sa Fe:Mn molskim odnosom 3:1 i Mag-FeMn.

Na osnovu rezultata prikazanih u ovom radu, može se zaključiti da sintetisani sorbenti, Fe-Mn binarni oksidi i magnetni kompoziti, posebno Mag-FeMn, mogu biti efikasna i ekonomična alternativa skupim komercijalnim sorbentima i drugim sofisticiranim tehnologijama. Visok oksidacioni i sorpcioni kapacitet ovih materijala, koji obezbeđuje istovremeno uklanjanje oba oksidaciona oblika arsena daje veliku prednost ovim sorbentima i čini ih veoma atraktivnim i obećavajućim u tretmanu voda. Dodatni benefit magnetnih sorbenata, pre svega Mag-FeMn, ogleda se u njegovoj jednostavnoj separaciji iz vodenog medijuma i recirkulaciji u sistemu. Glavne prednosti sintetisanih Chit-FeMn i GAC-FeMn, ogledaju se u mogućnosti njihove primene kao efikasne filtracione ispune.

IZ

Datum prihvatanja teme od strane NN Veća: 24.10.2017.

DP

Datum odbrane:

DO

Članovi komisije:

(Naučni stepen/ime/zvanje/fakultet)

KO

Predsednik: dr Aleksandra Tubić, vanredni profesor PMF-a u Novom Sadu

Član (mentor): dr Jasmina Agbaba, redovan profesor PMF-a u Novom Sadu

Član: dr Marina Šćiban, redovan profesor Tehnološkog fakulteta u Novom Sadu

Član: dr Marijana Kragulj Isakovski, vanredni profesor PMF-a u Novom Sadu

Član: dr Malcolm Watson, docent PMF-a u Novom Sadu

**UNIVERSITY OF NOVI SAD
FACULTY OF SCIENCES
KEY WORDS DOCUMENTATION**

Accession number:

ANO

Identification number:

INO

Document type: monographic publication

DT

Type of record: textual material, printed

TR

Contents code: dissertation

CC

Author: Jasmina Nikić, MSc

AU

Mentor: dr Jasmina Agbaba, full professor, University of Novi Sad, Faculty of Sciences

MN

Title: Synthesis, characterisation and application of iron and manganese based sorbents for arsenic removal from water

TI

Language of text: Serbian

LT

Language of abstract: Serbian/English

LA

Country of publication: Serbia

CP

Locality of publication: AP Vojvodina

LP

Publication year: 2019.

PY

Publisher: Authors reprint

PU

Publ. place: Novi Sad, Trg Dositeja Obradovića 3

PP

Physical description: (8/181/294/20/61/-/1)

(Chapters/pages/literature/tables/pictures/graphs/additional lists)

PD

Scientific field: Environmental Protection

SF

Scientific discipline: Environmental Protection

SD

Subject/Key Words: arsenic, drinking water, sorption, Fe-Mn binary oxide, sorption mechanism

SKW

UC:

Holding data: Department of Chemistry, Biochemistry and Environmental protection (library), 21000 Novi Sad, Trg Dositeja Obradovića 3

HD

Note:

N

Abstract:

The presence of inorganic arsenic in groundwater used for drinking water supply is a global problem. Different techniques such as oxidation, coagulation, adsorption, ion exchange, and membrane filtration have been developed and applied for arsenic removal from aqueous media. Among these technologies, adsorption is regarded as one of the most promising approaches to remove arsenic from water because of its high efficiency, low cost, simplicity of operation. Although many sorbents for arsenic removal are available on the market, there is still a need to identify and develop new *low-cost* sorbents which are highly effective in removing both oxidation states of arsenic, As(III) and As(V). This dissertation therefore presents the synthesis and characterization of ten new iron and manganese based sorbents specifically developed for effective As removal.

The Fe-Mn binary oxides were prepared with Fe:Mn molar ratios of 1:1, 3:1, 6:1 and 9:1, while four heterogeneous magnetic composites (Mag, Mag-Fe, Mag-Mn, Mag-FeMn) were synthesized by combining the heterogeneous nucleation technique with precipitation. The remaining two materials, Chit-FeMn and GAC-FeMn, were created by modifying the Chitosan and GAC biopolymers with Fe-Mn binary oxide (Chit-FeMn and GAC-FeMn). Multiple techniques were applied to determine the physical and chemical characteristics of the resulting sorbents (including SEM/EDS, XRD, FTIR and BET analyses).

In order to establish which sorbents show the greatest promise for application during drinking water treatment, the sorption capacity of the sorbents, the

As(III) and As(V) sorption mechanisms, and the impact of various factors relevant to arsenic sorption, including the regeneration potential and the reuse potential of the sorbents, were all investigated in batch experiments.

During the physical characterisation, the Fe-Mn binary oxides and magnetic materials were found to have relatively large specific surface areas (109-300 m²/g) and mesopore volumes (0.144-0.403 cm³/g). A large specific surface area and microporous structure was observed for GAC-FeMn (996 m²/g; 0.394 cm³/g). In comparison with the other synthesized sorbents, Chit-FeMn has the smallest specific surface area and pore volume (1.99 m²/g; 0.014 cm³/g). XRD analyses of the Fe-Mn binary oxides indicated that the phase structure of the synthesized Fe-Mn binary oxides was similar to ferrihydrate, while the phase structure of the magnetic materials showed a good agreement with the XRD diffractogram of maghemite.

Investigations into As sorption process kinetics have shown that the sorption mechanism for both As(III) and As(V) on the synthesized sorbents is a combination of surface hemisorption, which takes place through the boundary layer of sorbent particles, and intracellular diffusion. The FTIR analyses confirmed that arsenic sorption was accomplished through the interactions of the hydroxyl groups of iron present on the surface of the sorbents and arsenic. In contrast to the sorption of As(V), it was also shown that As(III) sorption onto sorbents containing manganese oxides (Fe-Mn binary oxides, Mag-FeMn, Mag-Mn, Chit-FeMn and GAC -FeMn) takes place in two steps. In the first step As(III) is oxidized to As(V), while in the second step, the oxidized As(V) forms complexes on the surface of the sorbents via ligand exchange.

The Fe-Mn binary oxide sorption capacities (expressed as K_d values) for As(III) followed the trend Fe-Mn 3:1 > Fe-Mn 1:1 > Fe-Mn 6:1 > Fe-Mn 9:1, whereas the As(V) trend was Fe-Mn 6:1 > Fe-Mn 3:1 > Fe-Mn 9:1 > Fe-Mn 1:1. In the magnetic composites, the largest K_d value for As(III) and As(V) was obtained for Mag-FeMn. Generally, the K_d values for As(III) in the magnetic composites decreased in the series: Mag-FeMn > Mag-Mn > Mag > Mag-Fe. Similarly, the affinity of the sorbents for As(V) was as follows: Mag-FeMn > Mag > Mag-Fe > Mag-Mn. In comparison to the non-impregnated materials, the K_d values were much higher for the coated materials, Chit-FeMn and GAC-FeMn, demonstrating the significant advantage Fe-Mn binary oxides provide in increasing As(III) and As(V) adsorption capacities.

One of the most problematic limiting factors in applying adsorption technologies during drinking water treatment is the presence of other water constituents which interfere with the adsorption process. Investigations into the inhibitory effect of competitive anions on the adsorption of both forms of arsenic revealed that phosphates were the worst offenders in terms of

reducing the arsenic removal efficacy of sorbents investigated. From the largest to the smallest negative influence of the anions investigated, for As(III) and As(V) adsorption on Fe-Mn binary oxides, magnetic materials and Chit-FeMn, as well as As(V) adsorption on GAC-FeMn, the order was: phosphates > silicates > carbonates > sulfates > nitrates > chlorides, with the presence of the latter two anions proving almost irrelevant to the As adsorption process. Similarly, the negative influence of anions on As(III) sorption on GAC-FeMn was: phosphates > silicates > sulphates > carbonates > nitrates > chlorides.

Another issue with applying adsorption in real treatment conditions is the need to regularly regenerate and/or replace the spent sorbent. In this work, a simple and efficient process for sorbent regeneration is demonstrated. This regeneration process can be applied to the sorbents investigated multiple times, and uses an NaCl-NaOH-NaOCl mixture, or 0.1 M and 0.5 M NaOH solutions. This finding is of great importance from an ecological and economic point of view. The minimum reduction in the sorption capacity for both As(III) and As(V), after five sorption-regeneration cycles, was found in the binary oxide with a 3:1 Fe:Mn molar ratio and Mag-FeMn. Arsenic sorption behaviour was also investigated using real groundwater samples, with the results demonstrating the great potential of 3:1 Fe-Mn binary oxide and Mag-FeMn. However, Chit-FeMn and GAC-FeMn were less effective at adsorbing As from the groundwater samples.

Based on the results presented in this dissertation, it can be concluded that the synthesized sorbents, especially the Fe-Mn binary oxides and magnetic composites, and Mag-FeMn in particular, can be efficient and economical alternatives to expensive commercial sorbents and other sophisticated As removal technologies. The high oxidation and sorption capacity of these materials, which ensure the simultaneous removal of arsenic with both oxidation states, is a large advantage for these sorbents and makes them very attractive and promising for application in drinking water treatment. An additional benefit of the magnetic sorbents, primarily Mag-FeMn, is the ease with which they may be separated from the aqueous medium, allowing for simple recirculation within a system. Similarly, the main advantages of the synthesized Chit-FeMn and GAC-FeMn are reflected in their application as effective filtration media.

AB

Accepted by the Scientific Board on: 24.10.2017.

ASB

Defended:

DE

Thesis defends board:

(Degree/name/surname/title/faculty)

DB

President: dr Aleksandra Tubić, Associate Professor, Faculty of Sciences, Novi Sad

Member (mentor): dr Jasmina Agbaba, Full Professor, Faculty of Sciences, Novi Sad

Member: dr Marina Šćiban, Full Professor, Faculty of Technology, Novi Sad

Member: dr Marijana Kragulj Isakovski, Associate Professor, Faculty of Sciences, Novi Sad

Member: dr Malcolm Watson, Assistant Professor, Faculty of Sciences, Novi Sad