

# Membranske tehnologije uklanjanja arsena iz vode za ljudsku potrošnju

---

**Kocijan, Valentina**

**Undergraduate thesis / Završni rad**

**2016**

*Degree Grantor / Ustanova koja je dodijelila akademski / stručni stupanj:* **University of Zagreb, Faculty of Geotechnical Engineering / Sveučilište u Zagrebu, Geotehnički fakultet**

*Permanent link / Trajna poveznica:* <https://um.nsk.hr/um:nbn:hr:130:500275>

*Rights / Prava:* [In copyright](#) / [Zaštićeno autorskim pravom.](#)

*Download date / Datum preuzimanja:* **2024-06-30**



*Repository / Repozitorij:*

[Repository of Faculty of Geotechnical Engineering - Theses and Dissertations](#)



# Membranske tehnologije uklanjanja arsena iz vode za ljudsku potrošnju

---

**Kocijan, Valentina**

**Undergraduate thesis / Završni rad**

**2016**

*Degree Grantor / Ustanova koja je dodijelila akademski / stručni stupanj:* **University of Zagreb, Faculty of Geotechnical Engineering / Sveučilište u Zagrebu, Geotehnički fakultet**

*Permanent link / Trajna poveznica:* <https://um.nsk.hr/um:nbn:hr:130:500275>

*Rights / Prava:* [In copyright](#)

*Download date / Datum preuzimanja:* **2020-11-09**

*Repository / Repozitorij:*

[Repository of Faculty of Geotechnical Engineering](#)



SVEUČILIŠTE U ZAGREBU  
GEOTEHNIČKI FAKULTET

VALENTINA KOCIJAN

MEMBRANSKE TEHNOLOGIJE UKLANJANJA ARSENA IZ VODE ZA  
LJUDSKU POTROŠNJU

ZAVRŠNI RAD

VARAŽDIN, 2016. GODINE

SVEUČILIŠTE U ZAGREBU  
GEOTEHNIČKI FAKULTET

ZAVRŠNI RAD

MEMBRANSKE TEHNOLOGIJE UKLANJANJA ARSENA IZ VODE ZA  
LJUDSKU POTROŠNJU

KANDIDAT:  
VALENTINA KOCIJAN

MENTOR:  
Doc. dr. sc. MARIO ŠILJEG

VARAŽDIN, 2016. GODINE

## IZJAVA O AKADEMSKOJ ČESTITOSTI

Izjavljujem i svojim potpisom potvrđujem da je diplomski rad pod naslovom  
MEMBRANSKE TEHNOLOGIJE UKLANJANJA ARSENA IZ VODE ZA  
LJUDSKU POTROŠNJU

rezultat mog vlastitog rada koji se temelji na istraživanjima te objavljenoj i  
citiranoj literaturi te je izrađen pod mentorstvom **Doc. dr. sc. Maria Šiljeg**

Izjavljujem da nijedan dio rada nije napisan na nedozvoljen način, odnosno da  
je prepisan iz necitiranog rada te da nijedan dio rada ne krši bilo čija autorska  
prava. Izjavljujem također, da nijedan dio rada nije iskorišten za bilo koji drugi  
rad u bilo kojoj drugoj visokoškolskoj, znanstvenoj ili obrazovnoj ustanovi.

U Varaždinu, 01.09.2016.

VALENTINA KOCIJAN  
(Ime i prezime)

Valentina Kocijan  
(Vlastoručni potpis)

## SAŽETAK I KLJUČNE RIJEČI

Toksičnost arsena poznata je već desetljećima, a u novije vrijeme dokazana je i njegova kancerogenost. Proveden je velik broj istraživanja koja povezuju povišene koncentracije arsena u vodi za ljudsku potrošnju i pojave karcinoma kože, pluća i ostalih oblika karcinoma. Stoga se pojavljuje sve veći interes za istraživanjem metoda uklanjanja, odnosno smanjenja koncentracije arsena u vodi, što rezultira poboljšanjem postojećih i uvođenjem novih tehnologija u preradi vode za piće. Cilj ovog završnog rada je prikazati na koji način membranske tehnologije mogu ukloniti arsen iz vode za ljudsku potrošnju. Učinkovitost uklanjanja arsena iz vode promatrana je u ovisnosti o početnoj koncentraciji arsena, vremenu adsorpcije, pH i mase adsorbensa.

Ključne riječi: arsen u vodi za ljudsku potrošnju, toksičnost, membranski procesi, uklanjanje arsena, određivanje arsena

## Sadržaj rada:

1. Uvod.....	1
2. Općenito o arsenu.....	2
2.1. Spojevi arsena.....	3
2.2. Toksičnost arsena.....	4
2.3. Arsen u vodi za ljudsku potrošnju.....	6
2.4. Arsen u vodama istočne Hrvatske.....	7
3. Metode određivanja arsena.....	9
3.1. Spektrometrijska metoda sa srebrovim dietilditiokarbamatom i borhidridom.....	10
3.2. Spektrometrijska metoda sa srebrovim dietilditiokarbamatom i elementarnim cinkom.....	10
3.3. Atomska apsorpcijska spektrometrijska metoda s borhidridom.....	10
4. Metode uklanjanja arsena.....	11
4.1. Ionska izmjena.....	13
4.2. Koagulacija sa željeznim i aluminijevim solima.....	15
4.3. Adsorpcijske metode.....	16
4.4. Elektrokemijske metode.....	17
4.5. Sustavi za pročišćavanje vode na mjestu potrošnje.....	17
5. Membranski procesi.....	18
5.1. Mikrofiltracija.....	19
5.2. Ultrafiltracija.....	20
5.3. Nanofiltracija.....	21
5.4. Reverzna osmoza.....	22
5.5. Elektrodijaliza.....	24
6. Zaključak.....	26
Literatura	

## 1. UVOD

Kaže se da je voda izvor života – bez vode ni mi ne bismo postojali. Ipak, u vodi koju pijemo i kojom natapamo svoja polja često se mogu naći razne neželjene tvari, koje mogu imati negativan učinak na naše zdravlje, a jedna takva tvar je i arsen. Arsen je od davnina poznat kao izuzetno toksičan element, ali tek u posljednjih nekoliko desetljeća se pomno proučavaju njegova toksičnost i učinci na čovjeka i njegovo zdravlje.

Tema ovog rada je Membranske tehnologije uklanjanja arsena iz vode za ljudsku potrošnju. U ovom radu obrađuje se problem uklanjanja arsena iz vode za ljudsku potrošnju membranskim tehnologijama. Prisustvo arsena u vodi za piće, čak i u vrlo visokim koncentracijama ne izaziva promjenu ukusa, mirisa, boje ili izgleda vode. Zbog toga se prisustvo arsena u vodi za ljudsku potrošnju može ustanoviti pomoću relativno kompliciranih analiza. Membranske tehnologije prepoznate su i ugrađene u Europske direktive koje pokrivaju područje voda, s ciljem učinkovite i ekološki održive obrade voda.



## 2. OPĆENITO O ARSENU

Arsen je kemijski element koji u periodnom sustavu elementa nosi simbol As, atomski (redni) broj mu je 33, a atomska masa mu iznosi 74,92160.

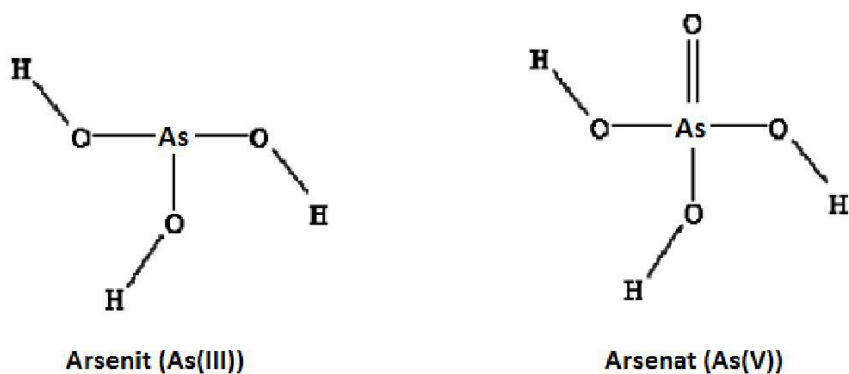
Arsen se nalazi u dvije alotropske modifikacije: sivi i žuti arsen. Postojaniji je oblik sivi ili metalni arsen. Struktura rešetke metalnog arsena odgovara strukturi rešetke crnog fosfora. Ohlade li se arsenove pare naglo pomoću vrućeg zraka, dobiva se nepostojana modifikacija – žuti arsen. On se lako otapa u ugljikovu disulfidu ( $CS_2$ ), a iz te se otopine hlađenjem iskristalizira u prozirne, kao vosak mekane, plastične kristale, koji jako lome svjetlost, a molekule mu imaju građu  $As_4$ . Slabim zagrijavanjem ili utjecajem svjetla prelazi u sivu modifikaciju. Arsen i njegovi spojevi su otrovni i upotrebljavaju se kao insekticidi, kod izrade pesticida i pigmenta za boje. Arsenovi spojevi su kumulativni otrovi. Zagrijavanjem na zraku, arsen izgara modrikastim plamenom, uz karakterističan miris po češnjaku, a nastaje i bijeli dim arsenova(III) oksida ( $As_2O_3$ ) (Blumentritt, 2012.).

Arsen je 1250. godine otkrio Albertus Magnus (Njemačka). Ime mu dolazi od grčke riječi arsenikon za zlatni auripigment ( $As_2S_3$ ). Korijen riječi se može naći i u arapskom nazivu za auripigment - az-zernikh.

Otporan je na vodu, kiseline i alkalije. Arsen je otrovan i kancerogen a naročito je opasan zbog kumulativnog efekta. Spojevi su mu jako toksični ako se unesu u organizam. U prirodi dolazi uglavnom u obliku sulfida, arsenopirit ( $FeAsS$ ), auripigment ( $As_2S_3$ ) i oksida arsenolit ( $As_4O_6$ ). Spojevi arsena upotrebljavaju se za uništavanje insekata, miševa i štakora.

Žuti arsen (beta-arsen) heksagonske strukture nastaje naglim hlađenjem arsenovih para. Mekan je poput voska i ne provodi električnu struju. Nestabilan je i pri sobnoj temperaturi djelovanjem svjetlosti, brzo i lako prelazi u sivi arsen. Amorfni crni arsen dobiva se sublimacijom arsena bez prisutnosti zraka. Nastaje i razgradnjom arsenovodika zagrijavanjem pri čemu se izlučuje u obliku 6 pare stvarajući zrcalni nanos (tzv. "arsensko zrcalo").

Ova se reakcija koristi za dokazivanje malih količina arsena u slučaju sumnje na trovanje (Marshova proba). Zagrijavanjem na 360°C prelazi u stabilni s ivi arsen uz razvijanje topline. Elementarni arsen nema posebne primjene. U malim količinama koristi se kao dodatak bakru i olovu i nekim legurama da im se poveća otpornost, tvrdoća ili sjaj (npr. dodaje se olovu koje se koristi se za proizvodnju sačme do koncentracije 0,3%). Također se koristi u poluvodičkoj tehnologiji kao dopirajuća primjesa kristala germanija i silicija. Galijev arsenid koristi se u laserima kao laserski medij. Mnogo je važnija primjena spojeva arsena koji se upotrebljavaju u industriji kože i krzna, u staklarskoj i farmaceutskoj industriji, a najviše u poljoprivredi za zaštitu bilja od biljnih štetočina (Stanić i Kuleš, 2005.).



Slika 1. Molekularne konfiguracije arsenita i arsenata (Chen i sur., 2007.)

## 2.1. SPOJEVI ARSENA

U prirodi se javlja u četiri oksidacijska stanja, kao arsin (-3), arsen (0), arsenit (+3) i arsenat (+5). Nastabilniji su spojevi oksidacijskog broja +3 i +5. U prirodi se rijetko može pronaći samorodan (u elementarnom obliku), uglavnom je rasprostranjen u raznim oblicima arsenovih spojeva, najčešće sulfida. Ima ga u atmosferi, tlu, vodama, stijinama i organizmima, ali najrasprostranjeniji je u litosferi. Organski spojevi arsena nastaju metiliranjem arsenovih spojeva. Arsenov sulfid se trošenjem stijena prevodi u arsenov trioksid ( $\text{As}_2\text{O}_3$ ), koji sudjeluje u ciklusu arsena u obliku prašine ili kao otopina s kišom, rijekama i podzemnim vodama. Osobito je opasan zbog kumulativnog efekta.

Arsenov (III) oksid ( $\text{As}_2\text{O}_3$ ), poznat kao arsenik ili mišomor, je bijeli prah bez mirisa, vrlo otrovan pa se primjenjuje u sredstvima za deratizaciju, uništavanje korova, obradu kože i drva i preparaciju životinja. U medicini se koristi kao kemoterapeutik. Smrtonosna doza za čovjeka je 0,1 – 0,15 grama.

Arsenovodik ( $\text{AsH}_3$ ), arsin, je otrovni plin i jedan od najsnažnijih anorganskih otrova. Zamjenom atoma vodika u arsinu alkilnom skupinom ( $-\text{CH}_3$ ,  $-\text{CH}_2\text{CH}_3$  i dr.), nastaju organski derivati – arsini, koji su također otrovni, pa neki od njih mogu služiti i kao bojni otrovi.

Arsenov (V) sulfid ( $\text{As}_4\text{S}_4$ ) u prirodi se nalazi u obliku minerala realgara, a koristi se za odstranjivanje dlaka u kožarstvu te u pirotehnici za dobivanje bijele bengalske vatre.

Arsenov (III) sulfid ( $\text{As}_2\text{S}_3$ ) je mineralni pigment u obliku zlatnožutih listića. Također se koristi za skidanje dlake u kožarstvu, zatim kao insekticid, za modru vatru u pirotehnici te kao žuta boja.

Arsenov (III) klorid ( $\text{AsCl}_3$ ) je bezbojna uljasta tekućina, izuzetno otrovna. U zraku se dimi zbog toga što se raspada na  $\text{HCl}$  i  $\text{As}_2\text{O}_3$ . Koristi se za halogeniranje u organskim sintezama i za proizvodnju bojnih otrova (preuzeto s <http://www.pse.pbf.hr>).

## 2.2. TOKSIČNOST ARSENA

Toksičnost arsena ovisi o obliku u kojem se arsen nalazi. Izrazito toksičan je arsen (V) koji je topljiv u vodi i arsen (III) koji se teško izolira, ali lako oksidira pomoću  $\text{MnO}_2$ . Pri trovanju arsenom ljudski organizam prolazi kroz nekoliko stadija; prva faza se manifestira povećanom koncentracijom arsena u krvi, urinu, kosi i noktima, a druga faza pojavom kožnih lezija.

U tijelo se arsen može unijeti udisanjem (pojava zapažena u rudnicima u Francuskoj, SAD-u, Švedskoj) i apsorpcijom kroz kožu i širenjem na ostale unutrašnje organe (jetra, bubrezi, pluća itd.). Potpuni mehanizam djelovanja arsena u organizmu još nije poznat. Kronično trovanje arsenom može biti rezultat nakupljanja spojeva arsena u organizmu, kao posljedica konzumiranja vode s povećanom koncentracijom arsena, iako su trovanja zabilježena i pri nižim koncentracijama ( $2 \text{ gL}^{-1}$ ).

Najčešće promjene u organizmu uzrokovane unosom arsena u tijelo su:

- inaktivacija enzima; arsenit ima sklonost prema -SH skupinama proteina, pri čemu dolazi do inaktivacije enzima,
- kromosomske promjene; ukoliko se arsen pojavljuje u vrijeme replikacije DNA, ometa popravke DNA enzima, vezanjem za -SH skupinu,
- vezanje na proteine, što je dokazano izolacijom proteina afinitetnom kolonom s p-aminofenilarsin-oksikom,
- oštećenje funkcije jetre, što je uočeno mjerenjem jetrenih proba, odnosno aktivnosti alanin transaminaza (ALT) i aspartat transaminaza (AST), glutamat transaminaza (GGT) i aktivnosti alkalne fosfataze koja je u vezi s povećanjem ukupnog arsena u urinu,
- pojava arsena u krvi, kosi i urinu pri koncentraciji arsena u vodi za piće višoj od  $100 \text{ gL}^{-1}$
- diabetes mellitus, metaboličku bolest s karakterističnom trajnom hiperglikemijom i nizom drugih poremećaja (komplikacije s očima, bubrezima, živcima i krvnim žilama),
- ishemija srca pri koncentraciji arsena u vodi za piće višoj od  $100 \text{ gL}^{-1}$ ,
- hipertenzija, pri čemu je sistolički tlak viši od 140 mmHg, a dijastolički viši od 90 mmHg,
- periferna vaskularna oboljenja (“bolest crnih stopala”) koja rezultiraju gangrenom zahvaćenih ekstremiteta,
- melanoze koje smanjenjem koncentracije arsena u vodimmoju nestati,
- bolest “groznica crne kože” karakteriziranu keratozama i kvržicama na dlanovima i tabanima,
- karcinom kože, pluća i unutrašnjih organa (mokraćnog mjehura, bubrega, jetre).

Unos arsena hranom i vodom može rezultirati nastankom karcinoma mokraćnog mjehura. Karcinogenost arsena se učestalo ispituje kao i učestalost smrtnosti uzrokovane karcinomom kao posljedica konzumacije vode s arsenom.

Uz konzumaciju vode od 2 L/dan s koncentracijom arsena od  $0,5 \text{ gL}^{-1}$  rizik nastajanja karcinoma je u omjeru 1:10000, da bi povećanjem koncentracije na  $5 \text{ gL}^{-1}$  iznosio 1:1000, odnosno za koncentraciju  $50 \text{ gL}^{-1}$ , 1:100. (Stanić i Kuleš, 2005.).

Maksimalno dopuštena koncentracija arsena u vodi za piće je propisana Pravilnikom o zdravstvenoj ispravnosti vode za piće (NN 47/08).

Tablica 1. Količina arsena u čovjeku (Stanić i Kuleš, 2005.).

Krv ( $\text{mgdm}^{-3}$ )	0,0017 - 0,09
Kosti (ppm)	0,08 - 1,6
Jetra (ppm)	0,023 - 1,61
Mišići (ppm)	0,009 - 0,65
Dnevno potrebna količina (mg)	0,04 - 1,4

Toksični unos arsena je od 5 do 50 mg, a smrtonosna doza je od 50 mg do 300 mg (oralno = 100 mg).

### 2.3. ARSEN U VODI ZA LJUDSKU POTRŠNJU

Arsen (As) je kemijski element koji se nalazi u atmosferi, tlu, stijinama, prirodnim vodama i organizmima. Većina ekoloških problema, kao i sama pojava arsena u vodi, posljedica je prirodnih procesa kao što su otapanje, biološke i vulkanske aktivnosti. Nije zanemariv niti utjecaj čovjeka kroz rudarsku industriju, emisiju plinova nastalih sagorijevanjem fosilnih goriva, te uporabom produkata arsena u obliku pesticida i herbicida čija je primjena bila zapažena posljednjih desetljeća. Proizvodi arsena i danas se često rabe u drvnoj industriji pri zaštiti drvenih predmeta. Od svih izvora, arsen u vodi za piće ima najveći utjecaj na širu populaciju i ljudsko zdravlje. Voda za piće uzima se iz raznih izvora, ovisno o lokalitetu: atmosferska ili oborinska voda, površinska voda (rijeke, jezera, mora) te podzemna voda (izvori, bunari).

Koncentracije arsena pronađene u podzemnim vodama u nekim dijelovima svijeta uvelike prelaze maksimalno dopuštene koncentracije. Najviše koncentracije arsena u vodi zabilježene su u zemljama jugoistočne Azije (Indija, Kina, Bangladeš, Filipini,

Tajvan) s 400 do 3400  $gL^{-1}$ , zatim u zemljama jugoistočne Amerike (Čile, Meksiko, Argentina) od 140 do 300  $gL^{-1}$  te u nekim dijelovima SAD-a i Japana.

Više od 50 milijuna ljudi na području Bangladeša zatrovano je konzumiranjem vode s masenom koncentracijom arsena od 1  $gL^{-1}$ .

Visoke koncentracije arsena u vodi zabilježene su na područjima s termalnom aktivnošću. Tako je zabilježena najviša koncentracija od 8,5  $gL^{-1}$  u termalnim vodama Novog Zelanda.

Milijuni ljudi danas troše vodu za piće u kojoj se arsen nalazi u povišenim koncentracijama. Uporabom ovakve vode za piće dolazi do unosa arsena u organizam koji se manifestira povećanjem koncentracijom arsena u krvi, kosi, noktima, inaktivacijom različitih enzima te pojavom keratoza i raka pluća (Stanić i Kuleš, 2005.).

#### 2.4. ARSEN U VODAMA ISTOČNE HRVATSKE

Poznato je da područje Istočne Hrvatske u podzemnim vodama sadrži povišene koncentracije arsena. Prvi podaci o količinama arse na prisutnima u vodi za piće u Osječko-baranjskoj županiji objavljeni su 2002. godine. (Santo i suradnici, 2002.)

Tablica 2. Arsen prisutan u vodi za piće i u kosi stanovnika ispitanih u četiri mjesta u Istočnoj Hrvatskoj (Cavar i suradnici, 2005.).

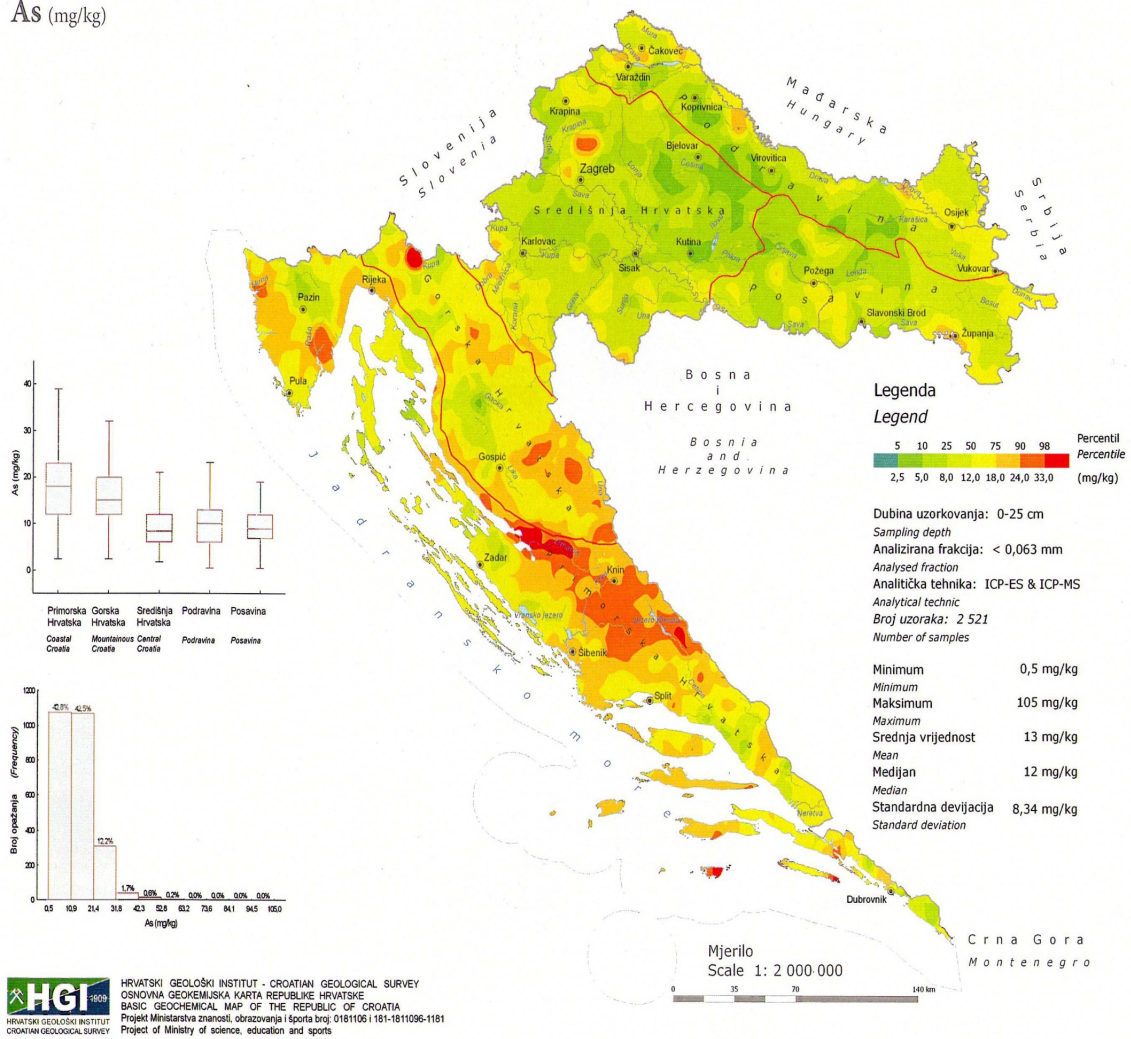
Mjesto	As u vodi za piće ( $\mu g/l$ )	As u kosi ( $\mu g/l$ )
Našice	0,14 $\pm$ 0,05	0,07 $\pm$ 0,07
Osijek	37,88 $\pm$ 4,80	0,26 $\pm$ 0,40
Čepin	171,60 $\pm$ 2,93	1,74 $\pm$ 0,65
Andrijaševci	611,89 $\pm$ 10,06	4,31 $\pm$ 3,13

Definiranje porijekla arsena i predlaganje mogućih biogeokemijskih mehanizama koji kontroliraju pokretljivost arsena u vodonosnicima tj. prijenos arsena iz čvrste (sedimenti) u tekuću fazu (podzemne vode). Postojala su mišljenja kako je prisutnost arsena u podzemnim vodama Istočne Hrvatske posljedica antropogenog utjecaja

(npr. upotreba pesticida na bazi arsena). Za definiranje porijekla arsena i predlaganje biogeokemijskih mehanizama provela je ispitivanje na uzorcima iz 56 zdenaca koji se koriste za potrebe javne vodoopskrbe. Zdeneci iz kojih su se uzimali uzorci za navedeno istraživanje obuhvatili su istočne dijelove Slavonije i Baranje. Ispitivanim područjem dominiraju tri rijeke Sava, Drava i Dunav. Prema geografskom porijeklu taj dio Hrvatske pripada istočnohrvatskoj ravnici, a tektonski pripada Dravskoj depresiji na sjeveru i Slavonsko-srijemskoj na jugu. Arsen i njegove vrste u podzemnim vodama detektirane su u 46 od 56 ispitanih zdenaca, a masena koncentracija ukupnog arsena kretala se od 1,3 do 491  $\mu\text{g/l}$ . Dominantan oblik arsena je As (+3), tj. on predstavlja više od 80% ukupnog arsena u podzemnim vodama. Koncentracije otopljenog i ukupnog arsena razlikuju se unutar 10 % što ukazuje na to da je arsen prisutan uglavnom u otopljenom obliku.

Prisutnost povišenih masenih koncentracija željezova (+2) iona ukazuje na to da u vodonosnicima vladaju redukcijski uvjeti što je u skladu s dobivenim rezultatima odredivanja arsenovih oblika koji su pokazali da reducirani oblik, As (+3) predstavlja više od 80 % ukupnog arsena u podzemnim vodama. Nadalje, sumporovodik ( $\text{H}_2\text{S}$ ) je bio prisutan u većini uzoraka što ukazuje na redukciju sulfata. Relativno visoke masene koncentracije amonijevog iona i ukupnog organskog ugljika ukazuju da su redukcijski uvjeti postignuti mikrobiološkom razgradnjom organske tvari. Prostorna raspodjela arsena u podzemnim vodama na navedenom području također varira. Najveće koncentracije arsena u podzemnim vodama nanene su u unutrašnjim dijelovima Dravske i Savske depresije. Prostorna raspodjela arsena u analiziranim uzorcima podzemnih voda upućuje na povezanost pojavnosti arsena u vodonosnicima Istočne Hrvatske s fluvijalnim donosom materijala u depresije iz područja Alpa (Dravska depresija) i bosanskih planina (Savska depresija) tijekom srednjeg i gornjeg pleistocena (Cavar i suradnici, 2005.).

As (mg/kg)



Slika 2. Raspodjela As u Hrvatskoj (Halamić. i Miko.,2009)

### 3. METODE ODREĐIVANJA ARSENA

Mlijuni ljudi danas troše vodu s povišenim koncentracijama arsena. U ovom radu opisane su i najčešće metode određivanja arsena.



### 3.1. SPEKTROMETRIJSKA METODA SA DIETILDITIOKARBAMATOM I BORHIDRIDOM

U ovoj metodi se arsenit koji ima trovalentni arsen reducira otopinom borhidrida u arsin  $\text{AsH}_3$  u području pH 6. Nastali arsin strujom dušika prelazi iz redukcijske boce u skruber gdje se nalazi staklena vuna impregnirana s otopinom olovnog acetata, a nakon toga u apsorpcijsku cijev koja sadrži srebrov dietilditiokarbamat i morfolin otopljene u kloroformu. Pri tome se razvija crvena boja čiji se intenzitet mjeri na 520 nm. Granica detekcije arsena je  $1 \mu\text{gL}^{-1}$ .

### 3.2. SPEKTROMETRIJSKA METODA SA DIETILDITIOKARBAMATOM I ELEMENTARNIM CINKOM

U ovoj metodi se nakon redukcije u arsen (III) te redukcije s nascentnim vodikom u kiseloj otopini nastaje plinoviti arsin koji se apsorbira u otopini srebrovog dietilditiokarbamata u kloroformu ili piridinu. Apsorpcija dobivenog crveno ljubičastog kompleksa mjeri se spektrometrijski na valnoj duljini 540 nm. Metodom je moguće odrediti arsen u koncentraciji od  $1-100 \mu\text{gL}^{-1}$ , dok je veće koncentracije moguće odrediti razrjeđenjem uzorka.

### 3.3. ATOMSKA APSORCIJSKA SPEKTROMETRIJSKA METODA S BORHIDRIDOM

Nakon oksidacije kiselinom organskih i anorganskih spojeva arsena u arsen (V) izvrši se kvantitativna redukcija As (V) u As (III) pomoću kalijeva jodida ili kositrovog (II) klorida te pomoću cinka i kloridne kiseline u plinoviti arsin. Moguća je i pretvorba arsena u arsin pomoću natrijeva borhidrida u otopini kloridne kiseline. Nastali arsin se odstranjuje iz otopine aeracijom s dušikom u vodikov plamen, gdje se određuje apsorpcijom na 193,7 nm. Ovom metodom moguće je odrediti arsen u koncentraciji od  $0,1 - 20 \mu\text{gL}^{-1}$ , a opseg detekcije je moguće proširiti razrjeđivanjem uzorka. Osim navedenih klasičnih metoda, za određivanje arsena primjenjuju se in

sljedeće suvremene metode: induktivno spregnuta plazma u kombinaciji s masenom spektrometrijom (IPC/MC) s granicom detekcije arsena od  $1,4 \mu\text{gL}^{-1}$ ; induktivno spregnuta plazma u kombinaciji s atomskom emisionom spektrometrijom (IPC/AES) s granicom detekcije arsena  $8 \mu\text{gL}^{-1}$ ; grafitna termička atomska apsorpcijska spektrometrija s granicom detekcije arsena od  $0,5 \mu\text{gL}^{-1}$ , plinska hidridna atomska apsorpcija s granicom detekcije arsena od  $0,5 \mu\text{gL}^{-1}$ , te anodna “stripping” voltometrija s granicom detekcije arsena od  $0,1 \mu\text{gL}^{-1}$  (Stanić & Kuleš, 2005.).

Tablica 3. Metode određivanja arsena i pripadajuće granice detekcije arsena izražene u mikrogramima po litri ( $\mu\text{gL}^{-1}$ ).

Metoda određivanja	Granica detekcije arsena/ $\mu\text{gL}^{-1}$
Spektroskopska metoda sa srebrovim dietilditiokarbamatom i borhidridom	1
Spektrometrijska metoda sa srebrovim dietilditiokarbamatom i elementarnim cinkom	1-100
Atomska apsorpcijska spektrometrijska metoda s borhidridom	0,1-20
Induktivno spregnuta plazma u kombinaciji s masenom spektrometrijom	1,4
Induktivno spregnuta plazma u kombinaciji s atomskom emisionom spektrometrijom	8
Grafitna termička atomska apsorpcijska spektrometrija	0,5
Plinska hidridna atomska apsorpcija	0,5
Anodna “stripping” voltometrija	0,1

#### 4. METODE UKLANJANJA ARSENA

Za uklanjanje arsena iz vode za piće primjenjuje se nekoliko metoda: ionska izmjena, koagulacija arsena sa željeznim i aluminijevim solima, membranski procesi (nanofiltracija i reverzna osmoza), adsorpcija na aktivni ugljen i druge. Za sve

nabrojane tehnike postoje određeni zahtjevi. Operacije koje se provode u svrhu uklanjanja arsena moraju biti bezopasne u odnosu na standarde za vodu za piće, učinkovite, jednostavne i s minimalnom količinom rezidualnog arsena koja mora odgovarati nacionalnom Pravilniku o zdravstvenoj ispravnosti vode za piće. Uspješno uklanjanje arsena iz vode za piće zahtijeva oksidaciju arsena (III) u arsen (V). Oksidacija se može obaviti na različite načine gdje u obzir treba uzeti da u obradi pitke vode postoji ograničen popis kemikalija zbog zaostatka kemikalija u vodi, oksidacijskih nusprodukata te ostalih oksidacijskih anorganskih i organskih sastojaka vode. Djelotvorni oksidansi su slobodni klor, hipokloriti, permanganat i vodikov peroksid  $\text{Fe}^{2+}$  (Fentonov reagens). Najčešće upotrijebljeni oksidansi dosada su kalijev permanganat i Fentonov reagens s taloženjem, koagulacijom i filtracijom. Od taložnih metoda najčešće se primjenjuje metoda koagulacije arsena sa željeznim i aluminijskim solima. Pri kombinaciji ove dvije soli u obradi pitke vode primarno je koaguliranje čestica i koloida u vodi. Tijekom flokulacije arsen se adsorbira na ione željeza i aluminijske koji se talože. Otopljene tvari u vodi kao npr. fosfati, teški metali i huminske tvari također mogu biti adsorbirane na nastali talog i na taj način uklonjene iz vode. Pri optimalnim uvjetima pH i količine željeznih iona, učinak uklanjanja As (V) približava se vrijednosti od 99 %, ukoliko je masena koncentracija arsena u neprerađenoj vodi od 100 – 1000  $\mu\text{gL}^{-1}$ , dok je ista vrijednost za udjel As (III) puno niža, oko 50 do 60 %. Za učinkovitije uklanjanje arsena potrebno je izvršiti predtretman s oksidansom koji oksidira As(III) u As(V) i povećava učinak željeznog klorida u koagulaciji i količinu uklonjenog arsena. Aluminijske soli manje su učinkovite pri istim pH vrijednostima u odnosu na željezne soli. Količina uklonjenog arsena pri jednakim uvjetima je oko 80 do 90 %.

Nastali talog uklanja se na pješčanim filtrima. Ispitivanjem je dokazano da prirodne organske tvari u vodi mogu smanjiti učinkovitost uklanjanja arsena. Nedostatak te metode je flokulacijom nastali mulj s visokim udjelom arsena (oko 10 %) koji treba odvojiti kao toksični otpad.

Uklanjanje arsena pomoću željeznog hidroksida kombinirana je adsorpcijskom taložna metoda koju je uzorno razvila njemačka tvrtka GEH Wasserchemie GmbH & Co proizvodnjom granuliranog željeznog hidroksida registriranog pod komercijalnim imenom GEH®. Medij je posebno razvijen za uklanjanje tragova

različitih elemenata, među kojima i arsena. Prednost metode je učinkovitouklanjanje arsena (III) kao i arsena (V) uz optimalnu pH vrijednost bez uporabe drugih kemikalija. Od adsorpcijskih metoda, uklanjanje arsena moguće je uporabom aktivnog ugljena. Učinkovitost metode ovisi o nekoliko veličina: pH vrijednosti, vrsti aktivnog ugljena kao i ukupnoj koncentraciji arsena u vodi. Najučinkovitije su dvije vrste aktivnog ugljena pod komercijalnim imenom D-X i D-XI, uz pH 4–5. Adsorpcijski mehanizam temelji se na nastajanju specifičnih kemijskih veza. Koncentracija zaostalog arsena u vodi nakon prolaska kroz aktivni ugljen je oko  $10 \mu\text{gL}^{-1}$ . Na postupak izrazito utječe prisutnost dvovalentnog željeza koje povećava udjel uklonjenog arsena. Regeneracija aktivnog ugljena moguća je jakim kiselinama ili jakim lužinama. Nedostatak ove metode je relativno nizak kapacitet.

#### 4.1. IONSKA IZMJENA

Ionska izmjena podrazumijeva fizikalni postupak međusobne izmjene iona između krute (ionskog izmjenjivača) i tekuće faze (dobavne struje sirove vode), bez trajne izmjene kemijskog sastava krute faze. Ionski izmjenjivači mogu biti anorganskog ili organskog podrijetla, odnosno prirodni ili umjetni. Od prirodnih tvari, najbolja izmjenjivačka svojstva pokazale su različite vrste zeolita, dok su od sintetičkih ionskih izmjenjivača, uslijed dobrih karakteristika, najčešće u upotrebi ionski izmjenjivači na bazi stirena i divinil benzena, odnosno makromolekularni spojevi koji su zapravo kruti oblik kiselina, baza ili soli, sa sposobnošću izmjene iona. Ionske izmjenjivače sintetičkog podrijetla karakteriziraju međusobno povezani polimerni matriksi, na koje su kovalentnim vezama povezane funkcionalne skupine. Ovisno o vrsti funkcionalne skupine, ionski izmjenjivači mogu biti jako ili slabo kiseli, odnosno jako ili slabo bazični. Primjena pojedine vrste ionskog izmjenjivača ovisi o željenoj kakvoći obrađene vode. Kod uklanjanja spojeva arsena iz vode metodom ionske izmjene, kao i u većini navedenih tehnologija, učinak ovisi o oksidacijskom obliku arsena. Kako se metoda temelji na reakciji između iona izmjenjivača i iona u dobavnoj struji vode, bolji učinak se postiže kod uklanjanja protoniziranih spojeva peterovalentnog arsena, dok uslijed neutralnog naboja trovalentni spojevi prolaze kroz izmjenjivač. Stoga su, uz električni naboj

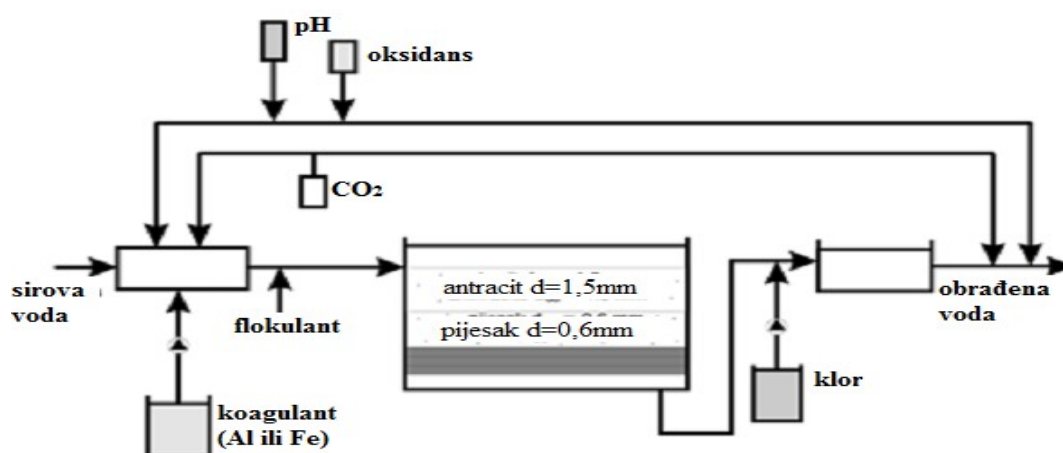
arsenovih spojeva, važni čimbenici metode pH-vrijednost, selektivnost ionskog izmjenjivača prema određenim ionima, vrsta izmjenjivačke smole, te koncentracija arsena u dobavnoj struji. Značajni rezultati pri uklanjanju arsena postignuti su modificiranim oblicima ionskih izmjenjivača, odnosno zasićenjem izmjenjivača sa željezovim kompleksima, pri čemu se postiže smanjenje za više od 90 % od početne koncentracije arsena u vodi (Habuda-Stanić, 2006).



Slika 3. Ionska smola koja se nabavlja u obliku zrnaca promjera 0,1 do 1 mm. (preuzeto s [www.wikipedia.hr](http://www.wikipedia.hr))

## 4.2. KOAGULACIJA SA ŽELJEZNYM I ALUMIJNIJEVIM SOLIMA

Od taložnih metoda najčešće se primjenjuje metoda koagulacije arsena sa željezovim i aluminijevim solima ( $\text{FeCl}_3$  i  $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \times 6\text{H}_2\text{O}$ ). Pri kombinaciji ove dvije soli u obradi pitke vode primarno je koaguliranje čestica i koloida u vodi. Tijekom flokulacije (taloženja) arsen se adsorbira na ione željeza i aluminiija koji se talože. Otopljene tvari u vodi, kao npr. fosfati, teški metali i huminske tvari (tvari koje nastaju biološkom razgradnjom) također mogu biti adsorbirane na nastali talog i na taj način uklonjene iz vode. Pri optimalnim uvjetima pH i količine željezovih iona, učinak uklanjanja  $\text{As}(\text{V})$  približava se vrijednosti od 99%, ukoliko je masena  $\text{g/L}^{-1}$   $\mu\text{koncentracija}$  arsena u neprerađenoj vodi od 100 do 1000 dok je ista vrijednost za udio  $\text{As}(\text{III})$  puno niža, oko 50 do 60%. Zato je za učinkovitije uklanjanje arsena potrebno izvršiti pred-tretman s oksidansom koji oksidira  $\text{As}(\text{III})$  u  $\text{As}(\text{V})$  i povećava učinak željezovog klorida u koagulaciji i količinu uklonjenog arsena. Aluminijeve soli manje su učinkovite pri istim pH vrijednostima u 12 odnosu na željezove soli. Količina uklonjenog arsena pri jednakim uvjetima je oko 80% do 90%. Nastali talog uklanja se na pješčanim filtrima. Ispitivanjem je dokazano da prirodne organske tvari u vodi mogu smanjiti učinkovitost uklanjanja arsena. Nedostatak te metode je mulj koji nastaje flokulacijom, a koji sadrži visoki udio arsena, oko 10%, koji potom treba odvojiti kao toksični otpad (Stanić i Kuleš, 2005.).



Slika 4. Shematski prikaz koagulacije i direktne filtracije pri uklanjanju arsena u pogonu za obradu pitke vode (Stanić i Kuleš, 2005.).

### 4.3. ADSORPCIJSKE METODE

Adsorpcija je fizikalno-kemijski proces pri kojem se tvari iz tekuće faze vežu na čvrstu fazu. Sam proces uključuje povećanje koncentracije određene komponente (adsorbata) na površini čvrste faze (adsorbens). Rezultat je neravnomjerno raspoređenih molekulskih sila koje su prisutne na površini svih tijela u čvrstom stanju. Kada krutina dođe u kontakt s tekućom fazom ili plinom, dolazi do interakcije između sila na površini krutine i onih u tekućini ili plinu. Sile koje djeluju na površini krute tvari privlače molekule, atome i ione iz tekućine ili plina, pokušavajući ih zadržati na sebi. Kod adsorpcije se javljaju dvije vrste sila: fizikalne sile, kao što su dipolni moment, polarizacijske i disperzijske sile i kemijske, odnosno kovalentne sile koje nastaju zbog preraspodjele elektrona između površine krutine i adsorbiranih atoma. Ovisno o prirodi sila koje se javljaju, adsorpcija se može podijeliti na dva tipa: fizikalna adsorpcija i kemijska adsorpcija. U slučaju fizikalne adsorpcije, adsorbat se veže na površinu relativno slabim van der Waals-ovim silama, koje su slične kohezijskim silama, a javljaju u procesu kondenzacije plinova u tekućine. Kemijska adsorpcija, s druge strane, uključuje izmjenu ili dijeljenje elektrona između molekula adsorbata i površine adsorbensa koja rezultira kemijskom reakcijom. Veza koja se stvara između adsorbata i adsorbensa je u biti kemijska veza i mnogo je jača od fizikalne adsorpcije. Koji će se tip adsorpcije dogoditi najviše ovisi o prirodi adsorbensa i adsorbata, reaktivnosti površine adsorbensa, te tlaku i temperaturi pri kojoj se odvija proces adsorpcije.

Od adsorpcijskih metoda, uklanjanje arsena moguće je uporabom aktivnog ugljena. Učinkovitost adsorpcije ovisi o nekoliko parametara: pH vrijednosti, vrsti aktivnog ugljena kao i početnoj koncentraciji arsena u vodi. Na učinkovitost uklanjanja izrazito utječe prisutnost dvovalentnog željeza koje povećava udio uklonjenog arsena. Regeneracija aktivnog ugljena moguća je jakim kiselinama ili jakim lužinama. Nedostatak adsorpcije je što se adsorpcijski materijal s vremenom zasiti te se kao opasan otpad treba propisno zbrinuti (Bansal i Goyal, 2005).

#### 4.3. ELEKTROKEMIJSKE METODE

Primjenom elektrokoagulacije kombinacijom željezovih, a zatim aluminijevih setova elektroda uspjeli su postići 100%-tno uklanjanje arsena iz vode koja se koristi za piće sa područja bivših rudnika urana (Cameron-Tuba city, Arizona) u kojoj su se inicijalne vrijednosti arsena kretale od 21 do 52  $\mu\text{gL}^{-1}$ . Primjenom iste metode u kombinaciji s ozonom i UV zračenjem također je postignuto 100%-tno uklanjanje arsena iz podzemne vode iz bunara sa područja Darde koja se koristi za opskrbu svinjogojske farme. Primjenom elektrokoagulacije pomoću željezovih i aluminijevih elektroda i ozoniranja postignuto je 100%-tno uklanjanje arsena iz podzemne vode iz jednog od bunara koji se koristi u vodoopskrbi Grada Zrenjanina s ulaznom vrijednosti arsena od 75  $\mu\text{gL}^{-1}$ . Isti stupanj uklanjanja postignut je i na vodama iz bunara koji se koristi za navodnjavanje staklenika za hidroponski uzgoj rajčica na području Županje, čija je ulazna koncentracija arsena iznosila 74  $\mu\text{gL}^{-1}$ . Mehanizam uklanjanja u svim navedenim slučajevima se zasniva na oksidaciji As (III) u As (V) pomoću ozona te njegovo uklanjanje bilo koagulacijom/flokulacijom pomoću elektrokemijski generiranih kationa željeza i aluminija te sutaloženjem sa hidroksidima željeza i aluminija. Viši stupanj uklanjanja postiže se primjenom željezovih elektroda zbog visokog afiniteta arsena prema željezu. Daleko najbolji rezultati su postignuti korištenjem željezovog seta elektroda (stupanj uklanjanja > 99%; izlazna vrijednost <10  $\mu\text{g L}^{-1}$ ). Stupanj uklanjanja iznosio je 37% u slučaju korištenja aluminijevog seta elektroda i 58% kod primjene titanovih elektroda (Oreščanin, 2013.).

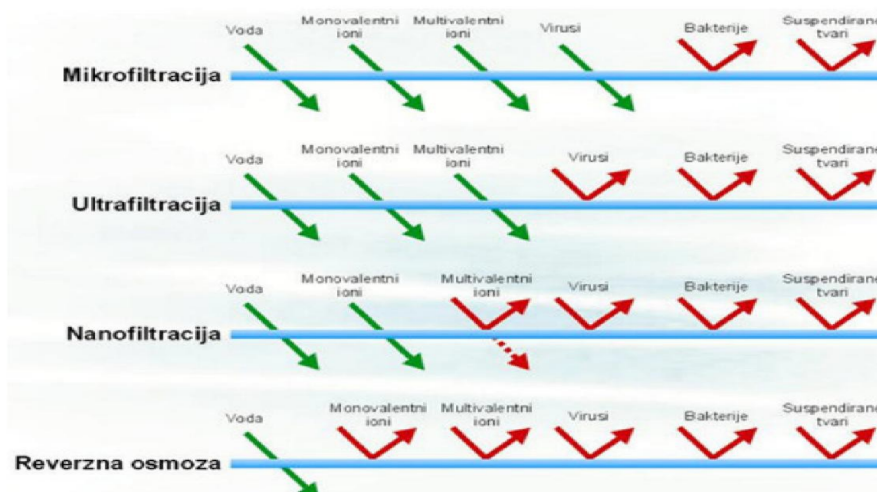
#### 4.5. SUSTAVI ZA PROČIŠĆAVANJE VODE NA MJESTU POTROŠNJE

Ovako se nazivaju kućni sustavi za dodatno pročišćavanje vode. Najčešći kućni sustavi koji se primjenjuju su na bazi reverzne osmoze ili granuliranog aktivnog ugljena. Ispitivanja koja su provedena s vodom vodoopskrbnog sustava grada Osijeka, primjenom filtra s granuliranim ugljenom tvrtke „Universal Aqua Technologies, Inc“, veličine 10, s predfiltrom od 5  $\mu\text{m}$ , kao i kućnog sustava za pročišćavanje na bazi reverzne osmoze koji sadrži 5 filtracijskih stupnjeva MULTIPLEX/BP/5TM, pokazuju da se dio organskih tvari i arsena može ukloniti iz vode za piće (Stanić i Kuleš, 2005.).



## 5. MEMBRANSKI PROCESI

Membranski procesi su danas najznačajnija tehnologija obrade vode, a razlog tome jest nizak utrošak energije, kakvoća dobivene vode, funkcioniranje bez dodatka kemikalija te jednostavno vođenjesamog procesa. Budući da zakonska regulativa propisuje sve manje maksimalno dopuštene koncentracije, tzv. MDK pojedinih toksičnih spojeva u vodi, membranski procesi su postali dostojan konkurent konvencionalnim tehnikama obrade vode, poput flokulacije, sedimentacije, adsorpcije te drugih. Membranski se procesi zasnivaju na primjeni polupropusnih membrana koje selektivno propuštaju, odnosno zadržavaju određene molekule i ione. Zajedničko im je postojanje membrane kao tankog sloja koji razdvaja dvije tekuće faze i o mogućava selektivni transport tvari kroz membranu djelovanjem pogonske sile, kao što je razlika tlaka, razlika električnog potencijala, razlika u temperaturi, razlika u koncentraciji te električna struja. Prilikom primjene membranskih procesa u obradi voda, osnovna pokretačka sila je razlika tlaka. Ulazna otopina dolazi na membranu pod tlakom, prilikom čega se odjeljuje na dvije komponente: permeat, struju koja prolazi kroz membranu te u kojoj se nalazi manja koncentracija tvari u odnosu na ulaznu otopinu, te retentat (koncentrat), dio koji se zadržao na membrani, u kojemu je veća koncentracija tvari u odnosu na ulaznu otopinu (Iličković, 2007.).



Slika 5. Karakteristike membranskih procesa (Ergović Ravančić, 2014.)

Budući da kod primjene membranske tehnologije je korisni dio većinom permeat, prema cilju separacije membranske procese moguće je grupirati na procese membranske filtracije koji služe za:

- pročišćavanje: uklanjanje nepoželjnih nečistoća (npr. uklanjanje soli ili organskih tvari iz vode)
- koncentriranje: željena komponenta u smjesi je prisutna u niskoj koncentraciji, pa se otapalo treba ukloniti i komponentu koncentrirati (npr. koncentriranje arome voćnih sokova)
- odjeljivanje: smjesa treba biti razdvojena u dva ili više željenih dijelova (npr. razdvajanje komponenti sirutke u tehnologiji mlijeka)
- posredovanje pri reakciji: provođenje kemijske ili biokemijske reakcije s kontinuiranim odvođenjem produkta kroz membranu da bi se povećala brzina reakcije (npr. membranski bioreaktor za obradu otpadnih voda) (Mijatović i Matošić, 2007).

## 5.1. MIKROFILTRACIJA

Mikrofiltracija od svih membranskih filtracija najviše podsjeća na klasičnu filtraciju jer mikrofiltracijske membrane imaju pore veličine od 0,05 do 10  $\mu\text{m}$ , što ih čini pogodnom za zadržavanje grubih disperzija u vodi. Kod mikrofiltracije, slično kao kod ultrafiltracije, dolazi do značajne polarizacije koncentracije otopljene tvari i do vrlo čestog začepjivanja membrana. Začepjivanje membrana uzrokovano je karakteristikama medija koji se filtrira, a koji kod mikrofiltracije može imati značajnu količinu nečistoća, suspendiranih tvari i sl. (Iličković 2007.)

Membrane za mikrofiltraciju dobivaju se različitim postupcima pripreme kao što je naprijed navedeno: sinteriranjem (srednje/niske porozne strukture s usko/širokom raspodjelom pora), izvlačenjem (poroznost je srednja do velika, distribucija veličina pora uska do široka), jetkanjem (mala poroznost, uska raspodjela pora), faznom inverzijom (velika poroznost uz usko do široku raspodjelu veličina pora).

Mikrofiltracija se uglavnom primijenjuje u ili za:

- analitičke svrhe (laboratorij): jednoizlazne (dead-end) patronske (cartridge) filtracije,
- sterilizaciju i bistrenje (primjena MF u velikom mjerilu crossflow načinom rada) napitaka (voćnih sokova, piva i vina), hrane i farmaceutika,
- dobivanje ultračiste vode za potrebe industrije poluvodič,
- obnavljanje metala kao koloidnih oksida i hidroksida,
- obradbu otpadnih voda,
- biomedicinske svrhe (separacija plazme)-plazmafereza,
- kontinuiranu fermentaciju (biotehnologija, membranski bioreaktori)
- separaciju emulzija voda/ulja (Košutić).

## 5.2. ULTRAFILTRACIJA

Ultrafiltracija je vrsta membranske filtracije, u kojoj sila hidrostatskog tlaka gura tekućinu kroz polupropusne membrane. Suspendirane tvari i tvari velike molekularne mase su zadržane, dok voda i otopljene tvari male molekularne mase prolaze kroz membranu. Naime, ultrafiltracijska metoda je odvajanje tvari pomoću membrane s veličinom pora od 0,05  $\mu\text{m}$ . Pore kod ultrafiltracijskih membrana dovoljno su velike da molekule otapala iako prolaze kroz njih dok se otopljena tvar veće molekulske mase gotovo potpuno zadržava. Ultrafiltracijom se uklanjaju koloidne tvari velikom molekularnom masom, te organske ili anorganske polimerne molekule od molekula male molekularne težine organskog porijekla te ioni natrija, kalcija, magnezij-klorida i sulfata. Budućidase uklanjaju samo molekule velike molekularne težine, razlika osmotskog pritiska na površini membrane ultrafiltra je zanemariva, i zato je primjena niskog pritiska dovoljna za postizanje visoke brzine protoka kroz membranu. Ultrafiltracija, kao i reverzna osmoza, je proces separacije na temelju uzajamnog toka. Kod primjene ove metode dobavna struja tekućine teče duž površine membrana pri čemu nastaju dva manja protoka. Tok koji dolazi kroz membranu zove se tangencijalni, a vrsta i količina tvari koja ostaje u tangenciji ovisi o svojstvima membrane, uvjetima

rada isastavu sirove vode. Druga struja je ona koja ne prođe membranu i zove se koncentrat jer sadrži tvari koje ne prolaze kroz membranu, a čija koncentracija se s vremenom povećava. Ovaj postupak posebno je povoljan za odvajanje iz otopina toplinski i kemijski osjetljivih tvari kao što su prehrambeni proizvodi i drugi biološki materijali. U tehnologiji vode koristi se za uklanjanje organskih molekula veće molekularne mase iz vode te za uklanjanje željeza i silikata. Treba napomenuti da se ultrafiltracijom uklanjaju i virusi i bakterije iz vode što ultrafiltraciju čini i metodom dezinfekcije (Iličković 2007.).

Glavna područja primjene ultrafiltracije

- 1) industrija mlijeka (separacija mliječnih komponenta, sirutke, sir),
- 2) industrija hrane (koncentriranje škroba rajčice, proteini),
- 3) u metalurgiji (separacija emulzija ulje/voda, obnavljanje boja pri elektrobojanju),
- 4) tekstilna industrija (uklanjanje boja iz otpadnih voda, npr. indigo),
- 5) obradba otpadnih voda,
- 6) farmaceutska industrija (enzimi, antibiotici, pirogeni)
- 7) pročišćavanje voćnih sokova i alkoholnih pića (Košutić).

### 5.3. NANOFILTRACIJA

Nanofiltracija je membranski proces koji predstavlja ekonomičnu varijantu reverzne osmoze. Membrane za nanofiltraciju su gotovo identične membranama za reverznu osmozu, proizvode se od istih polimera i na isti način (uglavnom modul sa spiralnim namotajem), samo što je njihova veličina pora nešto veća.

Ovaj proces ne uklanja sve soli, budući da, uslijed veličine pora, jednovalentni ioni prolaze kroz membranu, dok je zadržavanje dvovalentnih iona približno jednako kao kod membrana za reverznu osmozu. Membrane za nanofiltraciju vrlo dobro zadržavaju manje organske molekule s molarnom masom preko 100-200 kao što su boje, herbicidi, pesticidi ili šećeri. U odnosu na reverznu osmozu, nanofiltracijske membrane imaju 2

do 5 puta veću permeabilnost tako da se mogu upotrebljavati pri nižim tlakovima dajući zadovoljavajući fluks permeata.

Dok reverzna osmoza ima bolju sposobnost uklanjanja NaCl u visokim koncentracijama, nanofiltracija će se koristiti za filtraciju voda s manjim koncentracijama soli, većim udjelom dvovalentnih iona i za uklanjanje organskih tvari iz vode (Iličković 2007.).

Prednosti nanofiltracije:

- mekšanje vode,
- obradba otpadnih voda,
- tekstilna industrija- zadržavanje boja. (Košutić)

#### 5.4. REVERZNA OSMOZA

Reverzna osmoza je membranski postupak koji se temelji na osmotskom tlaku. To je skoro savršen proces filtriranja vode, budući da omogućava odstranjivanje i najsitnijih čestica iz vode. Koristi se za pročišćavanje vode i uklanjanje minerala, soli i ostalih nečistoća u cilju poboljšanja izgleda, okusa i ostalih svojstava vode. Time se dobiva kvalitetna voda za piće koja zadovoljava sve standarde. Osmotske membrane koje se koriste u ovom postupku imaju sitne otvore (0,1nm do 5000 nm) kroz koje mogu proći gotovo samo molekule čiste vode, a sve nečistoće ostaju na membrani i izbacuju se kao tehnički otpadna voda. Međutim, kloridi, amonijak i ugljikov dioksid prolaze kroz polupropusnu membranu, te je njih potrebno ukloniti pomoću aktivnog ugljena. Ovakvim načinom filtracije vode dobiva se voda za piće visoke kvalitete. Do reverzne osmoze dolazi kada se voda propušta kroz polupropusnu membranu načinjenu uglavnom od gustih slojeva polimernih materijala.

U većini slučajeva polupropusna membrana dozvoljava prolaz samo molekula vode. Pri tome snpr. kod obrade slatke vode 20 najčešće primjenjuje tlak od 2 do 17 bara, dok se kod filtracije morske vode primjenjuju tlakovi od 40 do 82 bar (osmotski tlak iznosi približno 27 bar i on se mora svladati.) (Iličković., 2007.).

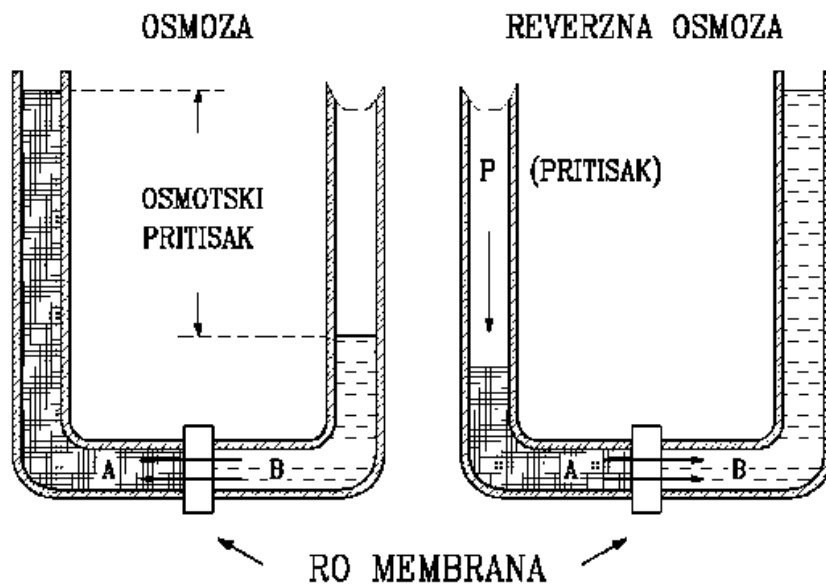
Reverzna osmoza se prije svega koristi za:

- dobivanje pitke vode iz mora ili za desalinaciju bočate u pitku vodu.

Količina soli u bočatoj vodi kreće se od 1000 do max 10000 ppm (mg/L), a u moru je to oko 35 000 ppm., pročišćavanje voda, naročito za dobivanje značajnih količina ultračiste vode za potrebe industrije poluvodiča.

- u prehrambenoj industriji, koncentracijski korak pri dobivanju voćnih sokova, šećera, kave
- u galvanskoj industriji, za koncentriranje otpadnih voda.
- u mliječnoj industriji, za koncentriranje mlijeka prije proizvodnje sira. (Košutić)

Uspješna primjena membranskih metoda pri uklanjanju arsena ovisi o pravilnom izboru membrane koja mora odgovarati karakteristikama vode koja se obrađuje, obliku u kojem arsen dolazi (As (III) ili As (V)); otopljen ili zasebno, te prisutnosti organske i anorganske tvari. Pri uklanjanju arsena (III) i arsena(V) pogodne su dvije metode i to reverzna osmoza (RO) i nanofiltracija (NF) uz prethodnu oksidaciju. Obje metode su jednako učinkovite pri uklanjanju arsena(V), oko 95 %, dok se arsen(III) uklanja RO oko 87 %, a NF od 40 do 74 %, na to utječe veličina i naboj molekula te brzina protjecanja vode kroz sistem (Stanić i Kuleš,2005.).



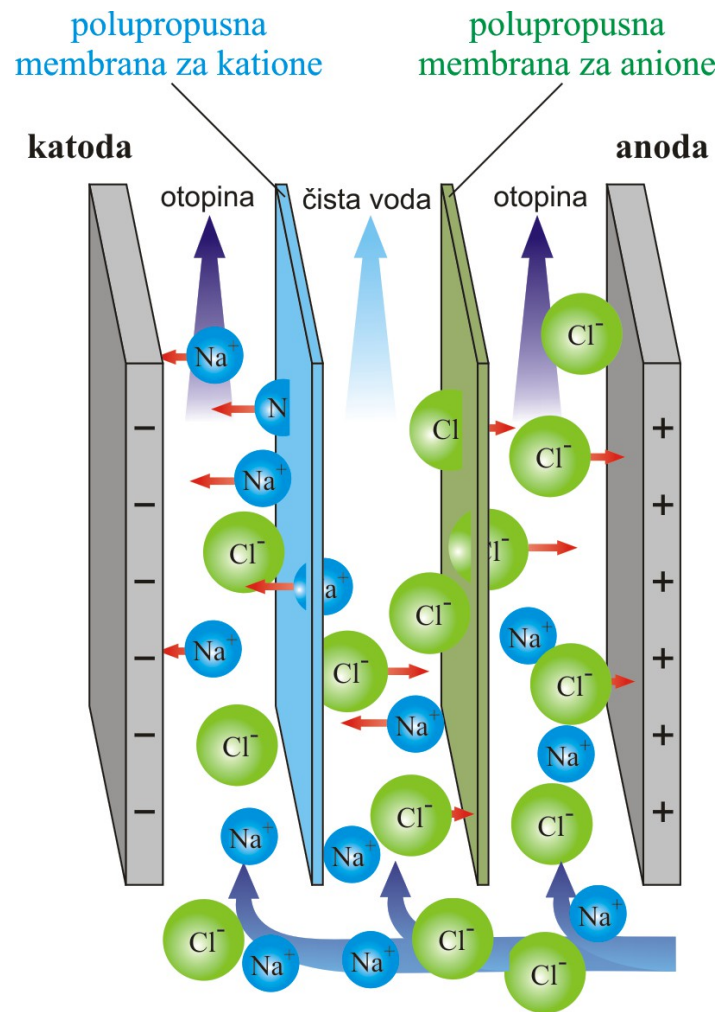
Slika 6. Shematski prikaz procesa osmoze i reverzne osmoze A) rastvor B) čisti rastvarač (preuzeto s [www.rst.rs](http://www.rst.rs))

## 5.5. ELEKTRODIJALIZA

Elektrodijaliza je proces koji nastaje kao modifikacija procesa dijalize. To je elektrolitički proces kojim se iz vodenih otopina uklanjaju kationi i anioni primjenom električnog polja i ionselektivne membrane. Kation selektivna membrana je nositelj negativnog naboja i veže na sebe pozitivno nabijene katione. Anion selektivna membrana kao nositelj pozitivnog naboja veže na sebe negativno nabijene anione. Membrane su nepropusne za vodu, a izvor istosmjerne struje je baterija ili generator.

Objektive elektrode su kemijski neutralni metali, anoda na kojoj dolazi do oksidacije je načinjena od nehrđajućeg čelika, a katoda na kojoj dolazi do redukcije je načinjena od tantala obavijenog slojem platine. Kation selektivna membrana načinjena je od smjese polistirena i divinilbenzena obrađene solima sulfonske kiseline ( $\text{RSO}_2\text{OH}$ ) u cilju vezanja reaktivnih anionskih skupina  $-\text{SO}_3$  na površini membrane. Anion selektivna membrana proizvodi se od istog polimera, a obrađuje se amonijevom lužinom u cilju vezanja reaktivnih amonijevih skupina ( $-\text{NH}_3$ ) na površini membrane. (A. Basile 2015.) Membrane su debljine 0,2 – 0,5 mm i pojačane mrežastom strukturom da pruže bolju mehaničku stabilnost. Komercijalni sistemi mogu sadržavati 100 – 600 parova membrana.

Jedna ćelija se sastoji od dvije membrane (anionske i kationske), tako da 200 ćelija površine  $1\text{m}^2$  zahtijevaju napon od 200 V te jakost struje od 100 A. (Mallevalle 1996.) Elektrodijaliza je primjer vođenja membranskog procesa uz električnu energiju u kojem se odvija selektivni transport aniona i kationa kroz membranu. Membrane koje dozvoljavaju prolazak pozitivno nabijenih kationa su negativnog naboja. Membrane koje dozvoljavaju prolazak negativno nabijenih aniona su pozitivnog naboja. Obradom vode elektrodijalizom podrazumijeva se smanjenje koncentracije iona jednog parcijalnog naboja i povećanje koncentracije iona drugog parcijalnog naboja. Naboji se odvajaju jedan od drugog selektivnom membranom. Gubitak iona naziva se “širenje” dok se primanje iona naziva “koncentriranje” (Singh 2014.).



Slika 7. Shematski prikaz elektrodijalize (preuzeto s [glossary.periodni.com](http://glossary.periodni.com))



## 6. ZAKLJUČAK

Arsen je halkofilni metaloid koji ima široku primjenu u industriji, medicini i poljoprivredi. U poljoprivredi je arsen sastavni dio insekticida, herbicida, fungicida, algicida, sredstava za zaštitu drveta, dehelmintik stoke i u cjepivima za perad i svinje. Arsen u tlu i vodi može potjecati iz prirodnih i antropogenih izvora te predstavlja opasnost za ljude i okoliš zbog svoje fito biotoksičnosti i kancerogenosti.

Membrnska tehnologija je jednostavna u pogledu održavanja, isplativa je i pouzdana. Korištenjem ove metode pomoću aktivnog mulja i membransko-separacijske tehnologije dobiva se potpuno nov tehnološki proces koji je primjenjiv za obradu gradskih otpadnih voda i mnogih industrijskih otpadnih voda. Povoljna cijena membranske tehnologije omogućuje veću proizvodnju te veću primjenu takvih uređaja. Osim toga, otpadna voda pročišćena ovom metodom može se ponovno upotrijebiti kao rashladna voda u industrijskim postrojenjima, za napajanje poljoprivrednih površina i sl.

Literatura:

Bansal R C, Goyal M., (2005.): Activated Carbon Adsorption, Raton.

Basile A., Cassano A., Rastogi N., (2015.): Advances in Membrane Technologies for Water Treatment. Cambridge: Woodhead Publishing Series in Energy

Blumentritt S., (2012.): Periodensystem der Elemente, 6. izd., Blume-Verlag, Münster (Savezna Republika Njemačka), str. 1

Cavar S. , Klapac T., Jurišić Grubešić R., Valek M., (2005.): High exposure to arsenic from drinking water at several localities in eastern Croatia.

Chen W, Parette R, Zou J, Cannon F S, Dempsey BA., (2007.): Arsenic removal by iron-modified activated carbon. Water Res

Ergović Ravančić M., (2014.) : Određivanje brzine i mehanizama adsorpcije fluora iz vode aktivnim ugljenom pomoću ravnotežnih i kinetičkih modela. (doktorski rad), Prehrambeno tehnološki fakultet, Sveučilište J.J.Strossmayera u Osijeku

Habuda-Stanić M., (2011.): Uklanjanje aniona arsena iz podzemne vode na funkcionaliziranim adsorbensima (doktorski rad)

Habuda – Stanić M. , Kuleš M., (2005.): Arsen u vodi za piće, Kem. Ind. 51 (7–8), Zbornik radova, Zavod za kemiju, Prehrambeno tehnološki fakultet, Sveučilišta J.J. Strossmayera Osijek

ličković, Z., (2007.): Membranski procesi u čistije tehnologije, Tehnološki fakultet u Tuzli

Košutić K., : Membranske tehnologije obrade vode, zbirka nastavnih tekstova, Sveučilište u Zagrebu, Fakultet kemijskog inženjerstva tehnologije

Mallevalle J., Odendaal P., Wiesner M.,(1996.) . Water Treatment Membrane Processes, New York

Mijatović I, Matošić M., (2007.): Tehnologija vode (interna skripta). Prehrambeno-biotehnološki fakultet Sveučilišta u Zagrebu

Oreščanin V., (2013.): Arsen u vodama- prijeklo, toksični učinak i metode uklanjanja, Zagreb

Santo V., Grgić J., Laslavić B., Mandić D., Valek M., (2002.): Koncentracija arsena, mangana i željeza u vodi za piće Osječko-baranjske županije, in: E.Lovrić (Ed.): Zbornik radova 6. znanstveno stručnog skupa Voda i javna vodoopskrba, Hrvatski zavod za javno zdravstvo, Zagreb.

Singh R., (2014.): Membrane Technology and Engineering for Water Purification, 2nd Edition. Butterworth-Heinemann

<http://www.pse.pbf.hr> (pristup 9.8.2016.)

[www.wikipedia.hr](http://www.wikipedia.hr) (pristup 25.7.2016.)

[www.rst.rs](http://www.rst.rs) (pristup 9.8.2016.)

[glossary.periodni.com](http://glossary.periodni.com) (pristup 9.8.2016.)

#### POPIS SLIKA:

Slika 1. : Molekularne konfiguracije arsenita i arsenata (Chen i sur., 2007.)

Slika 2. : Raspodjela As u Hrvatskoj (Halamić. i Miko.,2009)

Slika 3.: Ionska smola koja se nabavlja u obliku zrnaca promjera 0,1 do 1 mm.  
(preuzeto s [www.wikipedia.hr](http://www.wikipedia.hr)) (pristup 25.7.2016.)

Slika 4. : Shematski prikaz koagulacije i direktne filtracije pri uklanjanju arsena u pogonu za obradu pitke vode (Stanić i Kuleš,2005.).

Slika 5. : Karakteristike membranskih procesa (Ergović Ravančić, 2014.)

Slika 6. . Shematski prikaz procesa osmoze i reverzne osmoze A) rastvor B) čisti rastvarač (preuzeto s [www.rst.rs](http://www.rst.rs)) (pristup 9.8.2016.)

Slika 7. Shematski prikaz elektrodijalize (preuzeto s [glossary.periodni.com](http://glossary.periodni.com)) (pristup 9.8.2016.)

#### POPIS TABLICA:

Tablica 1. : Količina arsena u čovjeku (Stanić i Kuleš, 2005.)

Tablica 2. : Arsen prisutan u vodi za piće i u kosi stanovnika ispitanih u četiri mjesta u Istočnoj Hrvatskoj (Cavar i suradnici, 2005.)

Tablica 3. Metode određivanja arsena i pripadajuće granice detekcije arsena izražene u mikrogramima po litri ( $\mu\text{gL}^{-1}$ ) (Stanić i Kuleš, 2005.)