

Adsorpcijske metode uklanjanja nitrata

Sučija, Ivana

Undergraduate thesis / Završni rad

2017

Degree Grantor / Ustanova koja je dodijelila akademski / stručni stupanj: **University of Zagreb, Faculty of Chemical Engineering and Technology / Sveučilište u Zagrebu, Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije**

Permanent link / Trajna poveznica: <https://um.nsk.hr/um:nbn:hr:149:233246>

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

Download date / Datum preuzimanja: **2024-07-17**



Repository / Repozitorij:

[Repository of Faculty of Chemical Engineering and Technology University of Zagreb](#)



SVEUČILIŠTE U ZAGREBU
FAKULTET KEMIJSKOG INŽENJERSTVA I TEHNOLOGIJE
SVEUČILIŠNI PREDDIPLOMSKI STUDIJ

Ivana Sučija

ADSORPCIJSKE METODE UKLANJANJA NITRATA
ZAVRŠNI RAD

Voditelj rada: doc. dr. sc. Lucija Foglar

Članovi ispitnog povjerenstva:

prof. dr. sc. Irena Škorić

prof. dr. sc. Mirela Leskovic

dr. sc. Lidija Furač, viši predavač

Zagreb, ožujak 2017.

Sažetak

Porastom broja svjetske populacije povećala se potreba za hranom i energentima što je dovelo do porasta poljoprivredne i industrijske proizvodnje. Uz sve prednosti koje razvoj donosi postoje i brojni nedostaci kao što je povećanje količine polutanata u okolišu poput nitrata, teških metala, fluorida, i brojnih drugih spojeva. Nitrati u velikim količinama u okoliš dospijevaju radi prekomjerne uporabe prirodnih i umjetnih gnojiva u poljoprivrednoj proizvodnji ili neadekvatnom sanacijom otpadnih materijala iz raznih industrija, a budući da su veoma topljivi u vodi lako dospijevaju u površinske i podzemne vodotoke te često i u izvore pitke vode. Voda je neophodna za život i kvaliteta vode može značajno utjecati na ljudsko zdravlje, a budući da je malo vjerojatno da će se zaustaviti onečišćenje vode nitratima smanjiti važno je razviti adekvatne metode uklanjanja nitrata.

Do sada su razvijene brojne metode uklanjanja nitrata kao što je kemijska i biološka denitrifikacija, reverzna osmoza, ionska izmjena i adsorpcija. Adsorpcija se pokazala kao vrlo učinkovita metoda uklanjanja nitrata te su provedena brojna istraživanja o uporabi raznih materijala kao adsorbensa i učinkovitosti tih materijala za uklanjanje nitrata. Često se kao sirovine za proizvodnju adsorbensa koriste materijali koji u drugim industrijama predstavljaju otpad, radi čega se adsorpcija može smatrati i ekološkom metodom.

U ovome radu su na temelju literaturnih podataka opisane različite metode uklanjanja nitrata iz vode s posebnim naglaskom na adsorpcijske metode uklanjanja nitrata iz vode korištenjem različitih adsorpcijskih sredstava.

Ključne riječi: nitrati, štetni učinci, adsorpcija, adsorbens, voda

Abstract

As the number of the world population has increased so has the demand for food and energy which led to an increase of agricultural and industrial pollution. Along with all the benefits that the development brings, there are numerous disadvantages such as increasing the amount of pollutants in the environment such as nitrates, heavy metals, fluoride, and many others. Large amounts of nitrates are discharged due to the excessive use of natural and artificial fertilizers in agricultural production, or inadequate disposal of waste materials from variety of industries, and since nitrates very soluble in water it easily gets in the surface and groundwater sources and often in drinking water supplies. Water is essential for life so water quality can significantly affect human health, and therefore water pollution by nitrates should be reduced and development of adequate methods to remove nitrates is an important step.

So far there have been developed numerous methods to remove nitrates, such as chemical and biological denitrification, reverse osmosis, ion exchange and adsorption. Adsorption has shown to be very effective method of removing nitrates so there have been conducted numerous studies on the use of various materials which can be used as adsorbents and efficiency of these materials for the removal of nitrates was investigated. Materials which in other industries represent waste are often used as materials from which adsorbents are made, so the adsorption can be considered the ecological method.

In this paper based on literary data different methods of removing nitrate from the water were described, with special emphases on the adsorption methods of removing nitrates from water using different adsorption agents.

Key words: nitrates, adverse effects, adsorption, adsorbents, water

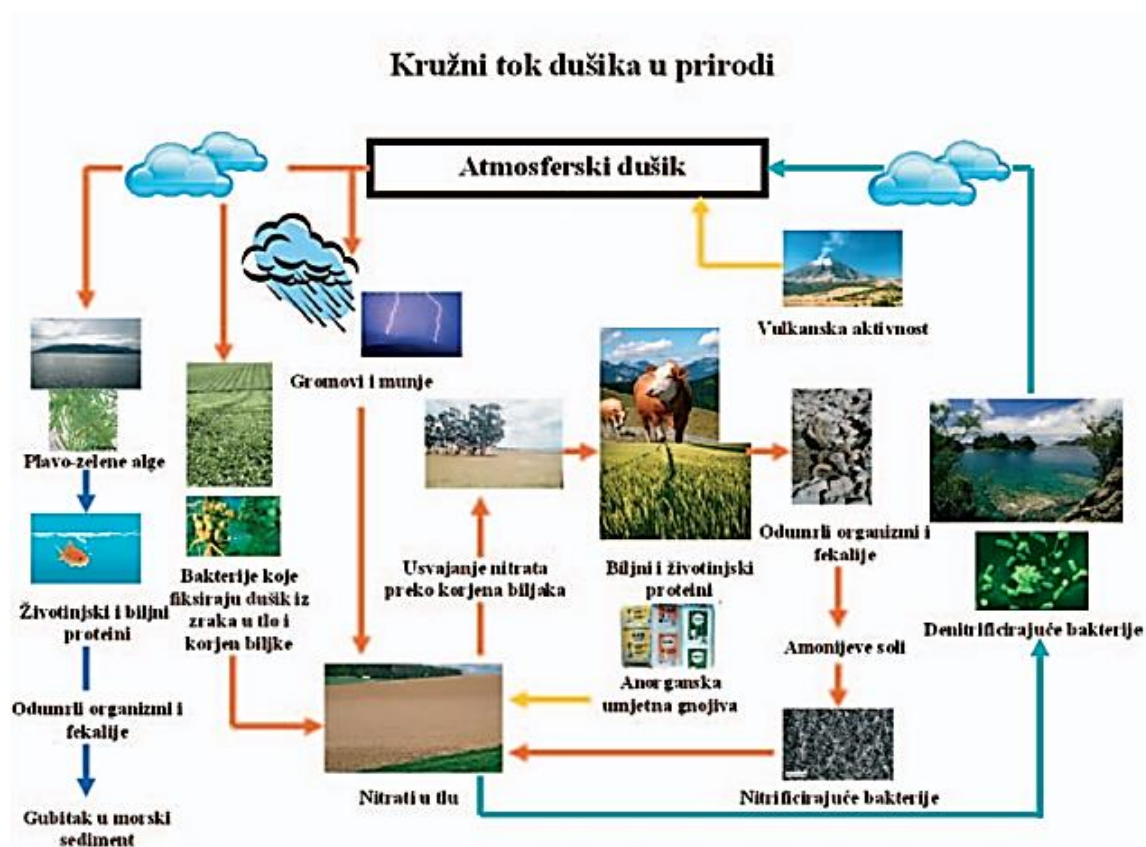
Sadržaj

1	Uvod	1
2	Opći dio	3
2.1	Nitrati u vodama	3
2.2	Metode uklanjanja nitrata iz voda	5
2.2.1	Ionska izmjena	6
2.2.2	Reverzna osmoza	7
2.2.3	Kemijske metode.....	8
2.2.4	Biološke metode.....	8
2.2.5	Adsorpcija.....	9
3	Pregledni dio	10
3.1	Primjena različitih adsorbensa za uklanjanje nitrata	10
3.2	Adsorbensi na bazi aktivnog ugljena	11
3.2.1	Granularni aktivni ugljen.....	11
3.2.2	Karbonsko platno	14
3.2.3	Aktivni ugljen u prahu i ugljične nanocijevi	15
3.3	Prirodni adsorbensi	17
3.3.1	Glineni adsorbensi.....	17
3.3.2	Zeoliti	18
3.4	Poljoprivredni otpad kao adsorbens.....	19
3.4.1	Lignocelulozni materijali.....	20
3.4.2	Pšenična slama	20
3.4.3	Šećerna repa	21
3.4.4	Bademove ljuske	21
3.5	Industrijski otpad kao adsorbens	23
3.5.1	Crveni mulj	23

3.6	Biološki adsorbensi.....	24
3.6.1	Kitosan.....	24
3.7	Druge vrste adsorbensa	25
3.7.1	Slojeviti dvostruki hidroksidi.....	25
3.8	Adsorpcijski parametri.....	27
3.8.1	Adsorpcijski kapacitet	27
3.8.2	Adsorpcijske izoterme	29
4	Zaključak	31
5	Popis kratica i simbola.....	33
6	Literatura	34

1 Uvod

Dušik je osnovni biogeni element jer je sastojak biološki važnih spojeva: proteina, nukleinskih kiselina i drugih organskih spojeva. U prirodi je prisutan u svim oksidacijskim stanjima a najrašireniji spojevi dušika su: amonijak, nitrati i nitriti. Nitrati se u prirodi nalaze u tlu, vodi i hrani te su važni nutrijenti za biljke. Prisutni su u različitim koncentracijama u svim biljkama i dio su ciklusa kruženja dušika. U prirodnome ciklusu kruženja dušika (Slika 1), bakterije pretvaraju dušik u nitrate, koje biljke zatim koriste kao hranu. Životinje koje se hrane biljkama koriste nitrata u metaboličkim putevima kako bi proizvele proteine. Nitrati se zatim vraćaju u okoliš kroz životinjski otpad te mikrobiološku razgradnju biljaka i životinja. Mikroorganizmi, međutim, mogu pretvarati nitrata ili amonijeve ione u nitrite. Ta se reakcija događa, u okolišu te u probavnome sustavu čovjeka i životinja. Nakon što bakterije prevedu nitrata u nitrite, dušikov se ciklus zatvara pretvorbom nitrita ponovo u dušik.^[1]



Slika 1. Prirodni ciklus kruženja dušika^[1]

Nitrati u posljednje vrijeme sve češće i u sve većim koncentracijama dopijevaju u površinske i podzemne vode kao posljedica poljoprivredne aktivnosti, uključujući prekomjernu upotrebu anorganskog gnojiva na bazi dušika i prirodnih gnojiva, iz neadekvatno obrađenih i saniranih otpadnih voda, te oksidacije dušika iz ljudskog i životinjskog sekreta, koji u prirodu dolazi iz neadekvatno saniranih septičkih jama i gnojišta. Površinska koncentracija nitrata ne predstavlja toliko velik problem budući da se ona stalno mijenja i smanjuje radi denitrifikacije pomoću bakterija i cijeđenja površinskih u podzemne vode. Problem predstavljaju nitrati u podzemnim vodama budući da se njihova koncentracija ne mijenja brzo, te nitrati preko podzemnih voda dopijevaju u bunarske vode i izvore pitke vode.^[2]

Svrha ovoga rada je pregled metoda uklanjanja nitrata iz voda, s naglaskom na adsorpcijske metode uklanjanja. Korištenjem literaturnih podataka istražena je učinkovitost primjene različitih materijala kao adsorpcijskih sredstava za uklanjanje nitrata iz vode.

2 Opći dio

2.1 Nitrati u vodama

Nitrati se mogu naći u gotovo svim površinskim i podzemnim vodama kao posljedica prirodnih aktivnosti. Koncentracija nitrata u površinskim vodama obično je niska (0-15 mg/L), ali može doći do velikog povećanja koncentracije kao rezultat otjecanja otpadnih voda s deponija otpada, poljoprivrednih farmi ili komunalnog otpada. Budući da su nitrati izrazito topivi u vodi vrlo lako dospijevaju u podzemne vodotoke radi čega su trenutno najšire rasprostranjeni onečišćivači podzemnih voda na svijetu. U mnogim dijelovima svijeta podzemne vode služe kao jedini izvor pitke vode, te onečišćenje nitratima predstavlja velik problem budući da je u većim količinama toksičan. U Republici Hrvatskoj za 90% javne vodoopskrbe koriste se podzemne vode a manji dio stanovništva (oko 24%) priključen je na privatne izvore (lokalni vodovodi, bunari i slično) koji nisu u sustavu kontrole kakvoće voda. Visoka koncentracija nitrata u pitkoj vodi može štetno djelovati na zdravlje ljudi te izazvati čitav niz bolesti kao što su: cijanoza, karcinom organa probavnog sustava, najnovija istraživanja ukazuju na to da može izazvati dijabetes, a kod dojenčadi nitriti mogu izazvati methemoglobinemiju opće poznati kao “sindrom plavog djeteta“.^[3] Također postoje znanstvene zabilješke koje ukazuju da nitrati i nitriti mogu doprinijeti mutanogenezi i teratogenezi, spontanim pobačajima kod žena, srčanim bolestima, karcinomu jajnika i poremećaju rada tiroidne žlijezde. Nitrati također mogu imati štetan utjecaj na okoliš te izazvati prekomjeran rast algi tako izazivajući eutrofikaciju (Slika 2).^[4-6]



Slika 2. Prekomjeran rast algi uzrokovan eutrofikacijom^[7]

Budući da povećana koncentracija nitratnih iona u vodi izaziva čitav niz zdravstvenih problema javila se potreba da se količina nitrata u vodama kontrolira te su uvedeni pravilnici koji propisuju količine nitrata koje su dopuštene u vodama. Pravilnikom o graničnim vrijednostima emisije otpadnih voda (NN 3/2016) propisano je kako sadržaj nitrata u obrađenim otpadnim vodama koje se ispuštaju u sustav javne odvodnje ne smije biti veći od 2 mg/L. Prema pravilniku o zdravstvenoj ispravnosti vode za piće (NN 47/2008) u Republici Hrvatskoj maksimalno dopuštena koncentracija (MDK) nitrata u vodi za piće iznosi 50 mg/L, a Svjetska zdravstvena organizacija prepisuje istu vrijednost. Može se vidjeti kako je propisana koncentracija nitrata u obrađenim otpadnim vodama manja nego MDK nitrata dopuštena u vodama za piće. Razlog tome je kako bi se dodatno spriječilo nakupljanje nitrata u okolišu.^[8-10]

Kako bi se spriječilo daljnje onečišćenje voda nitratima poljoprivrednog podrijetla te kako bi se smanjilo postojeće onečišćenje 1991. godine uvedena je Uredba o nitratima, popularnog naziva Nitratna direktiva. Prema odredbama Uredbe o nitratima, zemlje članice EU trebaju identificirati vode ugrožene poljoprivrednom praksom, označiti područja podložna onečišćenjima nitratima, ograničiti primjenu dušičnih gnojiva te osmisliti i primijeniti operativne programe sprječavanja onečišćenja. Za Republiku Hrvatsku je u tom smislu najvažniji Pravilnik o dobroj poljoprivrednoj praksi u korištenju gnojiva (NN, 56/08) koji je stupio na snagu ulaskom Republike Hrvatske u Europsku uniju.^[11]

2.2 Metode uklanjanja nitrata iz voda

Budući da onečišćenje voda nitratima predstavlja velik problem za ljudsko zdravlje te ekosustav posljednjih godina razvijen je čitav niz metoda koje se mogu primijeniti za uklanjanje nitrata. Najčešće primjenjivane metode uklanjanja nitrata su: ionska izmjena, reverzna osmoza, elektrodijaliza, adsorpcija te kemijske i biološke metode (Tablica 1). Svaka od navedenih metoda ima čitav niz prednosti i ograničenja kao što su visoka cijena provedbe procesa ili nedovoljna učinkovitost. Općenito se smatra da je adsorpcija najbolja metoda za uklanjanje nitrata iz vode budući da je sam proces adsorpcije jednostavan za provođenje, troškovi procesa nisu veliki i može se postići velika učinkovitost procesa.

Tablica 1. Usporedba različitih metoda uklanjanja nitrata^[12,13]

Metode za uklanjanje nitrata	Prednosti i nedostaci pojedine metode
Ionska izmjena	<ul style="list-style-type: none">• promjena pH i temperaturene utječu na proces• postiže se otprilike 90%-tna učinkovitost• srednja cijena izvedbe procesa• zahtjeva odlaganje otpadnih soli• potrebna je naknadna obrada vode radi njene korozivnosti
Reverzna osmoza	<ul style="list-style-type: none">• promjena pH i temperaturene utječu na proces• učinkovitost je veća od 95%• potrebna je naknadna obrada vode radi njene korozivnosti• visoka cijena izvedbe procesa• visoka cijena izvedbe procesa
Adsorpcija	<ul style="list-style-type: none">• promjena pH i temperaturene utječu na proces• nije potrebna naknada obrada voda• srednjevisoke cijene troškova• zahtjeva odlaganje zasićenih adsorbensa• učinkovitost denitrifikacije ovisi o primijenjenoj tehnici
Kemijske metode	<ul style="list-style-type: none">• nije potrebno odlagalište otpada• promjena temperature utječe na izvođenje procesa• potrebna je naknadna obrada vode radi prisutnosti koprodukata• maksimalna djelotvornost veća je od 60-70%• visoki troškovi procesa
Biološke metode	<ul style="list-style-type: none">• zahtjeva odlagalište biomase• za izvođenje procesa važan je utjecaj temperature• potrebna je naknadna obrada vode• postiže se učinkovitost veća od 99%• zahtjeva odlaganje biomase• srednje visoki troškovi izvođenja procesa

2.2.1 Ionska izmjena

Ionska izmjena je reverzibilan proces u kojemu se koriste ionski izmjenjivači koji mogu vlastite ione zamijeniti s nekim od iona iz kapljevine u kojoj se nalaze. Ionski izmjenjivači uglavnom su visokopolimerni, visokomolekularni spojevi koji nisu topivi u vodi, a ovisno o strukturi razlikujemo kationske i anionske izmjenjivače, dok se prema kemijskom sastavu dijele na anorganske, organske te prirodne i sintetske izmjenjivače.^[14]

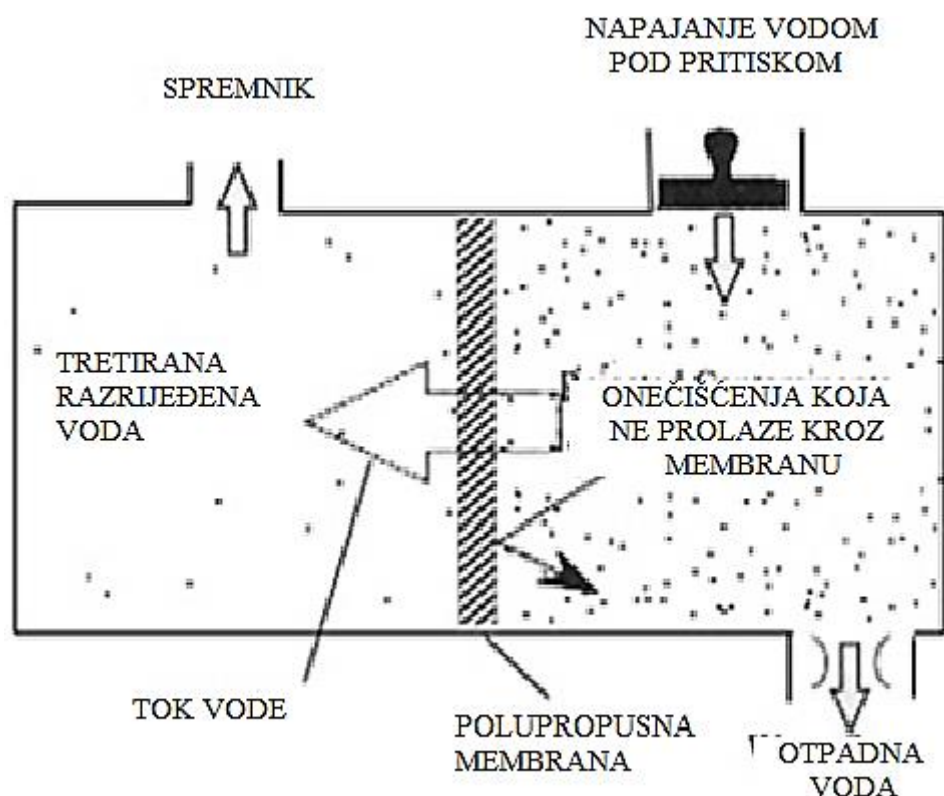
Ionski izmjenjivači (Slika 3) već se dugi niz godina koriste za uklanjanje nitrata, a općenito govoreći postoje dvije vrste izmjenjivača koji se mogu primijeniti za uklanjanje nitrata, a to su nitrat selektivni i standardni izmjenjivači. Glavna razlika između ova dva tipa ionskih izmjenjivača je u afinitetu prema različitim ionima. Kod standardnih izmjenjivača afinitet prema ionima u vodi opada u nizu: perklorati > sulfati > arsenati > nitrati > kloridi > bikarbonati, što ih ne čini najpogodnijima za uklanjanje samih nitrata. Nasuprot tome nitrat selektivni izmjenjivači imaju znatno veći afinitet prema nitratima u odnosu na sve druge ione prisutne u vodi. Nitrat selektivni i standardni izmjenjivači su anionski tip izmjenjivača. Da bi se spriječila oksidacija anionskog nosača ionskih smola za ovakvu vrstu uklanjanja nitrata vodu je potrebno prethodno pripremiti tako da se provede filtracija te ako je prisutan klor potrebno ga je ukloniti, također ako su pH i tvrdoća vode visoki potrebno je omekšati vodu. Kao anionska smola koristi se jaka baza koja se regenerira pomoću običajnih soli (NaCl ili KCl), pri čemu smola iskoristi kloridni ion te ga ugradi u svoju strukturu dok natrijev ili kalijev ion izađu iz izmjenjivača nepromijenjeni. Sam proces je jednostavan za izvođenje te izrazito efikasan, može se ukloniti i preko 90% nitratnog onečišćenja vode.^[15]



Slika 3. Kuglice ionskog izmjenjivača^[16]

2.2.2 Reverzna osmoza

Reverzna osmoza bazira se na principu osmotskog procesa u kojem čestice prelaze iz područja više koncentracije u područje niže koncentracije preko polupropusne membrane. Reverzna osmoza nastaje kada se voda premješta kroz membranu protiv koncentracije čestica, odnosno iz prostora niže koncentracije u područje više koncentracije (Slika 4). Membrana propušta vodu ali zadržava ione, molekule i velike čestice iz vode, radi čega je primjenjiva za uklanjanje nitrata iz vode. Međutim ova metoda nije selektivna te neće ukloniti samo nitrata iz vode već sve prisutne ione, a veći afinitet pokazuje prema ionima s višim oksidacijskim stanjima. Kako su nitrati ioni monovalentni, afinitet prema njemu je manji nego za brojne druge onečišćivače vode. Da bi se postigao tok vode kroz membranu u smjeru koji je suprotan prirodnoj težnji molekula i iona primjenjuje se tlak koji mora savladati osmotski tlak, koji je posljedica prirodne interakcije među česticama. Radi navedenog sam sustav za provođenje reverzne osmoze je skup, stoga su troškovi ove metode veliki, čak osam puta je skuplja nego ionska izmjena stoga njezina primjena nije toliko izražena.^[17,18]



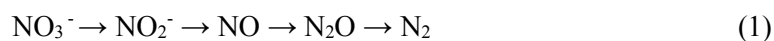
Slika 4. Shematski prikaz procesa reverzne osmoze^[19]

2.2.3 Kemijske metode

Brojni metali kao što su kositar, paladij, platina i bakar mogu reducirati nitrata u druga oksidacijska stanja dušika kao što je amonijak. Takve reakcije zahtijevaju nizak pH, povišenu temperaturu te često i dodatak plinovitog vodika kao dodatnog redukcijskog sredstva. Radi toga se ova metoda samostalno ne primjenjuje za uklanjanje nitrata iz vode. Najučinkovitijim redukcijskim sredstvom pokazalo se elementarno željezo. Oksidacijom željeza oslobađaju se dva ili tri elektrona koji reduciraju nitrata najčešće u amonijak, a da bi se proces odvijao povoljno u vodi ne smije biti mnogo otopljenog kisika. Takva voda može zahtijevati dodatnu obradu budući da amonijak također mijenja kvalitetu vode. Radi svega navedenog ovaj proces nije ekonomičan i nema široku primjenu.^[20]

2.2.4 Biološke metode

Denitrifikacija je jednostavan postupak uklanjanja nitrata iz vode na način da se nitrati prevode do plinovitog dušika djelovanjem denitrificirajućih bakterija. Osim elementarnog dušika nastaje i niz spojeva dušika. Sumarna reakcija redukcija nitrata u plinoviti dušik može se prikazati ovim izrazom:



Denitrificirajuće bakterije mogu biti autotrofne ili heterotrofne. Kod provođenja denitrifikacije autotrofnim bakterijama potrebna je anorganska tvar, kao što je sumpor ili vodik, kao izvor energije bakterijama, a ugljik koji je bakterijama potreban za rast dobiva se iz bikarbonata prisutnog u vodi. Kod heterotrofne denitrifikacije za rast bakterija potrebna je organska tvar koja sadrži ugljik kao što su metanol, etanol ili octena kiselina. Biološka denitrifikacija se provodi u različitim reaktorima i uz različite supstrate ovisno o potrebama bakterija. Međutim teško ih je primijeniti za pročišćavanje anorganskih otpadnih voda budući da je potrebno dodati organske tvari koje će služiti kao donori elektrona za provedbu redukcije nitrata.^[21-23]

2.2.5 Adsorpcija

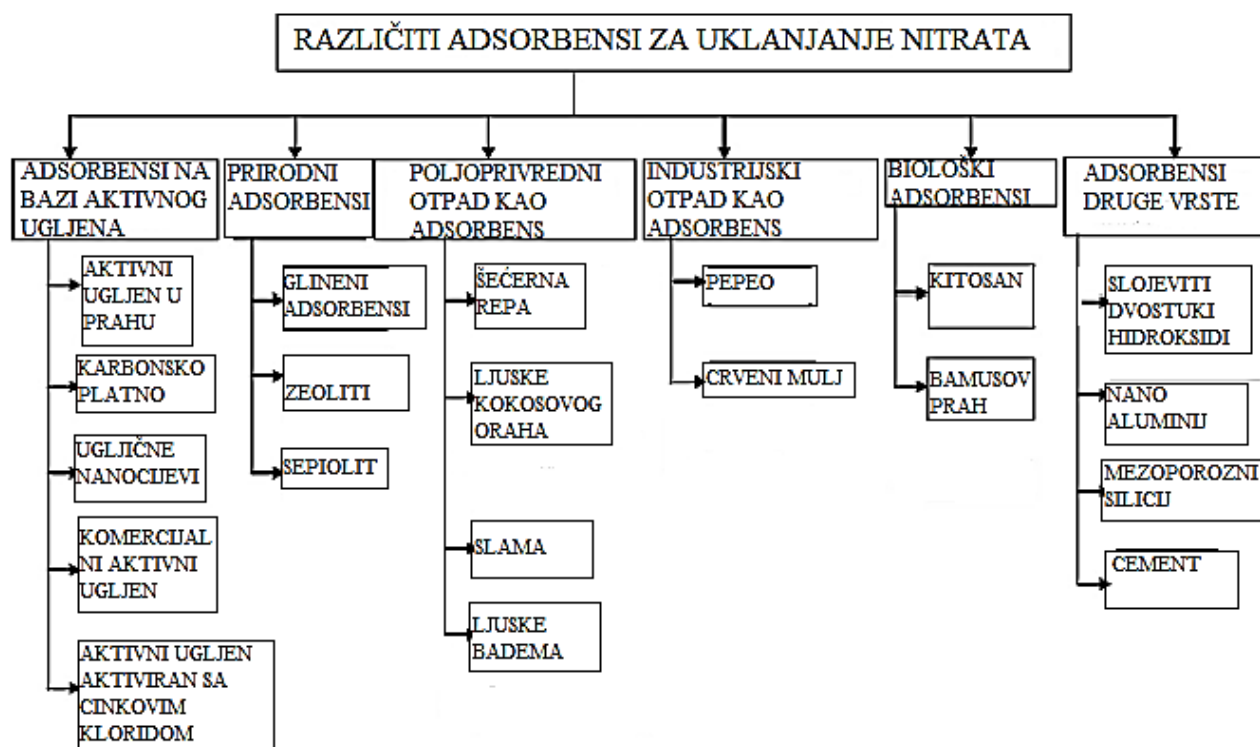
Adsorpcija je fizikalno-kemijski proces kojim neka čvrsta tvar na svojoj graničnoj površini veže(adsorbira) određenu vrstu molekula plina ili otopljene tvari iz otopine formirajući tako molekularni ili atomski film. Do ovog procesa dolazi zbog prisutnosti neuravnoteženih ili zaostalih sila na površini tekućine ili krute faze. Takve sile imaju tendenciju da privuku i zadrže molekulsku vrstu koja dolazi u kontakt s površinom. Adsorpcija je u biti površinski fenomen kojim se smanjuje površinska slobodna energija. Proces uključuje dvije komponente: adsorbat i adsorbens. Adsorbens je tvar na čijoj površini se odvija proces adsorpcije, a adsorbat je tvar koja se adsorbira na površinu adsorbensa. Na adsorpciju utječe više čimbenika kao što su površina i priroda adsorbensa, pH otopine, temperatura, te vrste adsorbata.^[24,25]

Prema obliku privlačnih sila koje prevladavaju između adsorbensa i adsorbata adsorpcija se dijeli na fizikalnu, kemijsku i elektrokemijsku adsorpciju. Fizikalna adsorpcija nastaje kao posljedica van der Waalsovih privlačnih sila koje su po jačini veze energijski najslabije. Energija koja se oslobađa kod fizikalne adsorpcije je malena tj. ΔH je 20-40 kJ/mol. Odvija se kod niskih temperatura, ispod temperature vrelišta adsorbata. Kod kemijske adsorpcije molekule ili atomi adsorbata stvaraju pravu kemijsku vezu sa adsorbensom. Energetski efekti prilikom provođenja kemisorpcije su vrlo veliki tj. ΔH je 200-400 kJ/mol. Vremenski je vrlo spora, može trajati satima, pa čak i danima te se može odvijati kod svih temperatura. Elektrokemijska adsorpcija rezultat je elektrostatskih privlačenja, a po energetskom efektu nalazi se između fizikalne i kemijske adsorpcije, ali ipak bliže kemijskoj, dok je po brzini bliže fizikalnoj adsorpciji.^[26]

3 Pregledni dio

3.1 Primjena različitih adsorbensa za uklanjanje nitrata

Adsorpcijske tehnike pokazale su velik uspjeh u uklanjanju različitih vrsta anorganskih aniona kao što su nitrati uporabom različitih materijala kao adsorbensa. Kao što je već rečeno adsorbensi su krutine koje na svojoj površini mogu vezati molekule plina ili otopljenje tvari. To svojstvo posebno je izraženo kod poroznih tvari čija je specifična aktivna površina vrlo velika, znatno veća od geometrijske površine. Proces adsorpcije općenito se smatra pogodnijim za obradu voda radi praktičnosti, jednostavnosti rada i dizajna te ekonomičnosti samoga procesa.^[27-42] Razni uobičajeni i novi materijali različitog podrijetla korišteni su za uklanjanje nitrata iz vode, a njihova podjela prikazana je na Slici 5.



Slika5. Podjela različitih adsorbensa korištenih za uklanjanje nitrata iz vode^[43]

3.2 Adsorbensi na bazi aktivnog ugljena

Aktivni ugljen materijal je proizveden iz karbonatnih materijala kao što su drvo, lignin, ugljen, kokosov orah i treset, koji imaju vrlo visok udio ugljika. Karbonatni materijali obrađuju se postupcima koji osiguravaju izrazito veliku površinu aktivnog ugljena po jedinici volumena. Aktivni ugljen sastavljen je od pora malog volumena, mikropora, koje povećavaju ukupnu površinu na kojoj je moguće provoditi adsorpciju. Upravo radi vrlo velike aktivne površine aktivni ugljen najčešće je primjenjivani adsorbens, te se smatra univerzalnim adsorpcijskim sredstvom za uklanjanje različitih vrsta onečišćenja iz vode, pogotovo onečišćenja organskog podrijetla. Međutim, pokazuje lošu adsorpciju anorganskih aniona kao što su nitratni ioni, što se može objasniti proučavanjem njegove polarosti i strukture. Aktivni ugljen sastavljen je uglavnom od ugljika, koji ima grafitnu struktura, a grafit je vrlo nepolaran. Budući da su nitrati polarani spojevi teško će se adsorbirati na nepolarni aktivni ugljen. Međutim površinu aktivnog ugljena moguće je modificirati kako bi se razvila poželjna fizikalno-kemijska svojstva primjenom odgovarajućeg postupka aktivacije. Postoje brojna istraživanja koja istražuju postupke aktivacije i adsorpciju nitrata iz vode.^[44,45]

3.2.1 Granularni aktivni ugljen

Granularni aktivni ugljen ima nepravilan oblik, s relativno velikim česticama (Slika 6. A). Za proizvodnju granularnog aktivnog ugljena mogu se koristiti mnogi materijali kao što su: ljuska kokosovog oraha (Slika 6. B) ili bademove ljuske.



Slika 6. A: Komercijalni granularni aktivni ugljen^[46] B: Granularni aktivni ugljen proizveden od kokosove ljuske^[47]

Provedeno je istraživanje u kojem je kao adsorbens za nitrite upotrebljen granularni aktivni ugljen, proizveden od kokosove ljuske kemijski aktivirane pomoću cinkovog klorida. Kokosova ljuska je otpad poljoprivredne industrije a godišnje se proizvede preko 7.5 milijuna tona kokosove ljuske, što ovaj materijal čini vrlo pristupačnim.^[48] Aktivni ugljen pripremljen je tako da se kokosova ljuska nakon sakupljanja suši na suncu 5 sati nakon čega seumiešava u vruću otopinu cinkova klorida u omjeru 2:1. Nakon toga se otopina profiltrira a filtrat se podvrgava procesu pougljenjivanja na 700 °C u kontroliranim uvjetima. Zaostali cinkov klorid uklanja se ispiranjem s razrijeđenom klorovodičnom kiselinom, a zatim i s vodom, nakon čega slijedi sušenje i presijavanje ugljena. Za provođenje adsorpcijskih istraživanja pomiješano je 200 mg adsorbensa i 50 mL otopine nitrata pri željenom pH i temperaturi od 35 °C, a uzorak je postavljen u termostatiranu rotacijsku miješalicu na određeno vrijeme. Pripremljene su dvije otopine nitrata koje su predstavljale podzemnu vodu onečišćenu nitratima, a sastojale su se od 10 i 20 mg/L nitrata, 63,6 mg/L klorida, 55,1 mg/L sulfata, 34,9 mg/L fosfata, 43,4 mg/L kalija i 36,4 mg/L kalcija. Koncentracija nitrata nakon adsorpcije određena je spektrofotometrijski mjerenjemapsorbancije na 220 nm korištenjem UV-VIS spektrofotometra, a pH je određen pH-metrom. Uzorci su vađeni iz termostatirane rotacijske miješalice u određenim vremenskim intervalima nakon čega se provelo centrifugiranje kako bi se odvojili adsorbent i otopina. Kako bi se istražila adsorpcijska ravnoteža korištene su Langmuirova i Freundlichova izoterma.

Aktivni ugljen dobiven iz kokosove ljuske aktiviran cinkovim kloridom ima znatno veću površinu i bolja adsorpcijska svojstva u odnosu na aktivni ugljen dobiven iz kokosove ljuske koji nije tretiran cinkovim kloridom. Svojstva ovih dviju vrsta aktivnog ugljena prikazana su u Tablici 2. Smatra se da je uzrok boljim svojstvima ovako pripremljenog aktivnog ugljena povećanje mikroporoznosti, te formiranje cinkovog oksida u makro- i mezoporama aktivnog ugljena. Optimalni uvjeti provođenja procesa određeni su proučavanjem utjecaja procesnih varijabli kao što su kemijski omjer, temperatura aktivacije i pH vrijednost. Također temperatura karbonizacije znatno utječe na svojstva nastalog ugljena, 700°C je optimalna temperatura na kojoj nastaje aktivni ugljen s kojim se postiže maksimalna adsorpcija nitrata iz vode, ako je temperatura karbonizacije niža ne nastaje dovoljno toplinske energije potrebne za razvoj para koje su esencijalne za razvoj pora.

Slična istraživanja provedena su s lignitom i bitumenom kao sirovinom za proizvodnju granularnog aktivnog ugljena i cinkovim kloridom kao aktivacijskim sredstvom, međutim aktivni ugljen dobiven od kokosovih ljuski ima najbolja adsorpcijska svojstva.

Istraživanjima je dokazano da se aktivacijom površine znatno poboljšavaju adsorpcijska svojstva pojedinih materijala, koji tako postaju prikladni za adsorpciju nitrata iz vode.^[49,50]

Tablica 2. Karakteristike aktivnog ugljena dobivenog iz kokosove ljuske^[51]

Fizikalni parametri	Prisutnost ZnCl₂	Odsutnost ZnCl₂
Specifična površina (m ² g ⁻¹)	910	167
Ukupni volumen pora (mLg ⁻¹)	0,363	0,1217
Površina mikropora (m ² g ⁻¹)	284	89,2
Volumen mikropora (mLg ⁻¹)	0,131	0,0913
Prosječni promjer pora (nm)	1,6	2,75
Prosječni promjer mikropora (nm)	0,9	1,2
pH _{ZPC}	3,2	8,0
pH (1%-tna otopina)	3,27	10,1
Vodljivost (1%-tna otopina) (mS/cm)	0,255	2,3
Gustoće (g mL ⁻¹)	0,1012	0,12
Udio vlage (%)	12,67	6,0
Udio pepela (%)	3,2	80
Poroznost (%)	92,12	93
Udio isparljivih tvari (%)	19,25	58
Fiksirani ugljik (%)	80,73	41
Tvari topive u vodi (%)	0,999	-
Tvari topive u kiselini (%)	1,5	-
Kemijski parametri		
Jodni broj (m ² g ⁻¹)	203	101
Kapacitet ionske izmjene	0,107	-
Cink (%)	0,0218	-
Isprani cink (%)	0,0095	-
Analiza pepela		
Natrij (%)	0,09	0,14
Kalij (%)	0,1	0,18
Kalcij (%)	0,78	0,22
Fosfor (%)	0,009	0,01
Željezo (%)	3,7	0,18

3.2.2 Karbonsko platno

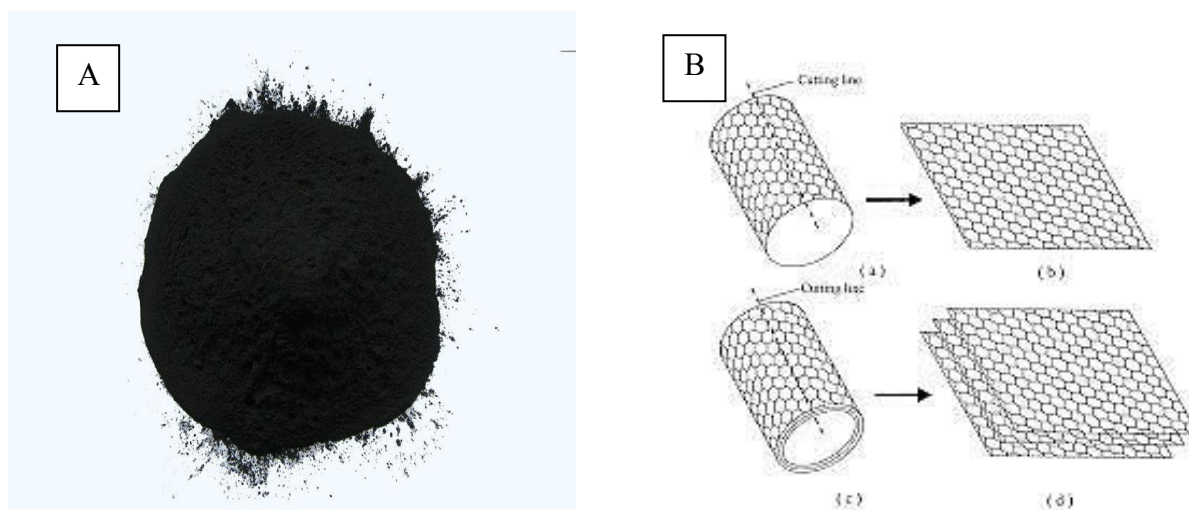
U posljednje vrijeme kao adsorpcijsko sredstvo sve se više koristi karbonsko platno napravljeno od karbonskih vlakana (Slika 7). Smatra se vrijednim alternativnim materijalom radi veće površine u odnosu na ostale oblike aktivnog ugljena. U odnosu na ostale vrste aktivnih ugljena karbonsko platno ima znatno manju masu po jedinici volumena što mu daje dodatnu prednost. Afkhami i sur.^[52] proveli su istraživanje o utjecaju funkcionalnih skupina na adsorpciju nitrata i nitrita na karbonsko platno. Karbonsko platno je nakon deionizacijskog postupka čišćenja kemijski urezano u četiri molarnu otopinu H_2SO_4 i primijenjeno kao adsorpcijsko sredstvo za uklanjanje nitrata iz uzoraka vode kod neutralnog pH (oko 7). Tretiranjem platna kiselinom došlo je do velikog povećanja adsorpcijskog kapaciteta ugljikovih atoma radi stvaranja jakih elektrostatskih interakcija između negativno nabijenih aniona i pozitivno nabijene površine. Adsorpcijski kapacitet karbonskog platna koje je tretirano samo destiliranom vodom iznosi $0,38 \text{ mmol/g NO}_3^-$ i $0,05 \text{ mmol/g NO}_2^-$ dok adsorpcijski kapacitet ugljičnog platna tretiranog kiselinom iznosi $2,03 \text{ mmol/g NO}_3^-$ i $1,01 \text{ mmol/g NO}_2^-$. Iz navedenog se može vidjeti da dolazi do znatnog povećanja adsorpcijskog kapaciteta tretiranjem karbonskog platna s kiselinom.^[53]



Slika 7. Karbonsko platno^[54]

3.2.3 Aktivni ugljen u prahu i ugljične nanocijevi

Aktivni ugljen u prahu (Slika 8.A) ima granule veličine nekoliko stotinki milimetara, radi čega ima izrazito veliku aktivnu površinu. Ugljične nanocijevi (Slika 8. B) su alotropi ugljika šuplje cilindrične nanostrukture, te nastaju kompresijom jednog lista čistog grafita. Ugljične nanocijevi i aktivni ugljen u prahu korišteni su kao adsorpcijska sredstva za uklanjanje nitrata iz vodene otopine. Istraživanjem je utvrđeno da ugljične nanocijevi imaju veći adsorpcijski kapacitet za uklanjanje nitrata u odnosu na aktivni ugljen u prahu u kiselom mediju, do pH 5 a prelaskom u lužnati medij adsorpcijski kapacitet opada. Utvrđeno je da adsorpcijski kapacitet aktivnog ugljena u prahu prema nitratima iznosi otprilike 10 mmol/g a ugljičnih nanocijevi 25 mmol/g. [55]



Slika 8. A: Aktivni ugljen u prahu^[56] B: Ugljične nanocijevi^[57]

Aktivni ugljen u prahu može se proizvesti i od bambusa. Takav aktivni ugljen upotrebljen je za adsorpciju natrijevog nitrata, a kako bi se usporedili podaci korišten je i komercijalni aktivni ugljen kao referentna tvar. Bambusov aktivni ugljen je pripremljen tako da se bambusov prah prvo prosijao kroz sito određene veličine kako bi se uklonile veće nečistoće. Zatim se proveo proces pougljenjivanja tako što se prah grijao u električnoj pećnici 1 sat na 900 °C. Istraživanje je provedeno tako da se 40 ml otopine natrijevog nitrata dodalo u 50 mg komercijalnog aktivnog ugljena i istu količinu bambusovog aktivnog ugljena te su tako pripremljene smijese postavljene u termostat na određenoj temperaturi u trajanju od 120 sati. Nakon 120 sati uzorci su profiltrirani a koncentracija nitrata u uzorku i prije i nakon

adsorpcije određena je korištenjem HPLC-a. Proračunom se pokazalo da je adsorpcija na bambusovom aktivnom ugljenu za 15% veća nego na komercijalnom aktivnom ugljenu kod svih primijenjenih koncentracija natrijevog nitrata.^[58]

Tablica 3. Pregled adsorpcijskih kapaciteta i ostalih parametara za uklanjanje nitrata korištenjem aktivnog ugljena izrađenog od raznih materijala

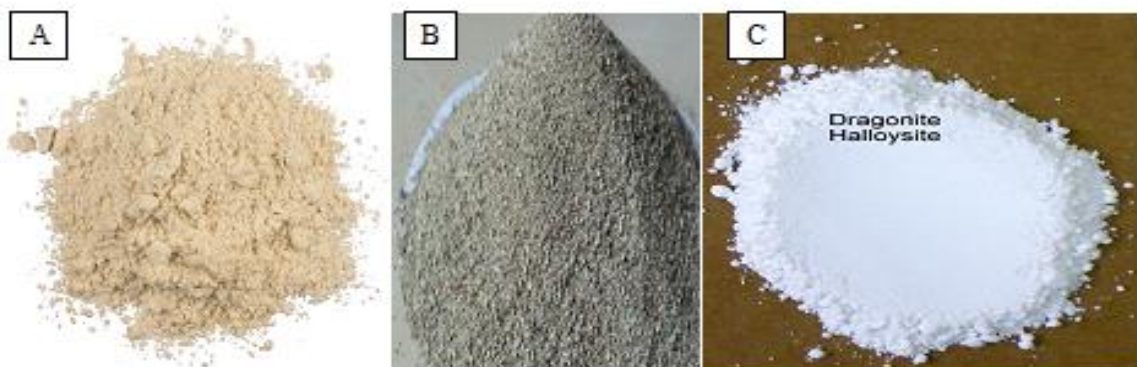
Adsorbens	Adsorpcijski kapacitet	Raspon koncentracija	Vrijeme kontakta	Temperatura	pH	Literatura
Granularni aktivni ugljen	1,7 mg/g	5-200 mg/L	2h	25 °C	5,5	[49]
Granularni aktivni ugljen dobiven iz kokosove srži tretiran ZnCl₂	10,2 mg/g	5-200 mg/L	2h	25 °C	5,5	[49]
Aktivni ugljen dobiven od bambusa	1,25 mg/g	0-10 mg/L	120 h	10 °C	-	[58]
Karbonsko platno tretirano H₂SO₄	2,03 mmol/g	115 mg/L	60 min	25 °C	7,0	[53]
Aktivni ugljen u prahu	10 mmol/g	-	60 min	25 °C	< 5,0	[55]
Ugljične nanocijevi	25 mmol/g	-	60 min	25 °C	< 5,0	[55]

3.3 Prirodni adsorbensi

3.3.1 Glineni adsorbensi

Glina je sediment vrlo sitnih koloidnih čestica, sastavljen od različitih minerala, najviše aluminosilikata kaolina, što znači da su osnovne silikatne strukture organizirane u jednostruke slojeve. Sama čestica gline sastoji se od gradivnih struktura manjih od 2 μm . Budući da se minerali gline nalaze u finim slojevima čestice gline imaju vrlo veliku specifičnu površinu. Radi velike specifične površine, kemijske i mehaničke stabilnosti i slojevite strukture gline su izvrsni adsorbensi. Gline su prirodnog podrijetla te se u prirodi nalaze u izobilju što ih čini ekonomičnima za korištenje. Gline uvijek na svojoj površini sadrže zamjenjive katione, među kojima su najčešći Ca^{2+} , Mg^{2+} , H^+ , Na^+ , SO_4^{2-} i NO_3^- . Ovi ioni mogu se relativno lako zamijeniti s drugim ionima bez da se remeti mineralna struktura gline.^[59]

U proteklih nekoliko godina provedeno je mnogo istraživanja o modifikaciji gline kako bi joj se povećao adsorpcijski kapacitet za uklanjanje nitrata. Xi i sur.^[60] pripremili su glinu aktiviranu tenzidima te su je ispitali kao adsorbens za uklanjanje nitrata. Za izradu adsorbensa koristili su koalin, bentonit i helojzit (Slika 9. A,B,C) koji su najrasprostranjeniji oblici gline u prirodi. Prije aktivacije bentonit i kaolin nisu pokazali nikakva adsorpcijska svojstva za uklanjanje nitrata, dok je helojzit uklonio otprilike 0,54 mg/g. Kao modifikacijsko sredstvo korišten je heksadeciltrimetilamonijevi bromid (HDTMA), čime je adsorpcijski kapacitet znatno poboljšan. Tako je HDTMA modificirani bentonit adsorbirao 12,83 mg odnosno 14,76 mg NO_3^-/g gline nakon dvostrukog odnosno četverostrukog povećanja kation izmjenjivačkog kapaciteta. Znatno slabija adsorpcija opažena je primjenom koalina i helojzita.



Slika 9: Glineni adsorbensi: A: Koalin^[61], B: Bentonit^[62], C: Helojzit^[63]

U drugom istraživanju kalcijev bentonit je modificiran pomoću toplinski aktivirane klorovodične i sumporne kiseline te je provedeno istraživanje o sposobnosti adsorpcije nitritnih iona iz vodene otopine. Proces toplinske aktivacije gline omogućio je kontroliranu ekstrakciju aluminijskih iona iz kristalne strukture gline. Ovaj proces modificira teksturu gline te pogoduje većoj poroznosti gline. Provedbom modifikacije adsorpcijski kapacitet povećao se za 22,28%, što dokazuje da je takav oblik gline pogodan za uklanjanje nitrata iz vode.^[64]

3.3.2 Zeoliti

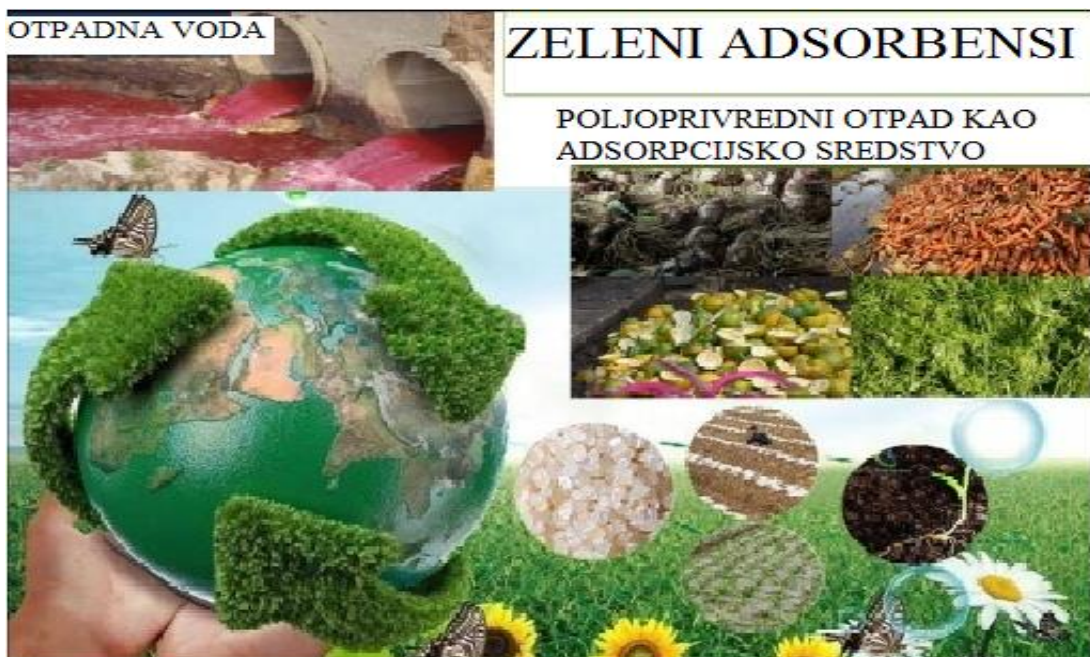
Zeoliti su prirodni ili sintetički hidratizirani aluminosilikati alkalijskih i zemnoalkalijskih elemenata s poroznom trodimenzijskom kristalnom strukturom. Za zeolite je karakteristična sposobnost da primaju i gube vodu, te da zamjenjuju neke od svojih konstrukcijskih kationa bez da im se promijeni struktura. Osnovnu strukturu zeolita čini prostrana mreža TO_4 , gdje je T silicij ili aluminij. Atomi su međusobno povezani atomima kisika, radi čega je struktura zeolita bogata kanalima i šupljinama. Upotreba zeolita kao adsorbensa veoma je raširena u separacijskim procesima te procesima pročišćavanja. Radi njihove prirodne strukture provedena su istraživanja o djelovanju zeolita kao adsorbensa za različite vrste onečišćenja vode. Kristalna rešetka aluminosilikata je negativno nabijena i hidrofobna radi čega ne pokazuje afinitet prema negativno nabijenim molekulama i hidrofobnim i slabo polarnim molekulama kao što su nitrati. Da bi se zeolit mogao upotrijebiti kao adsorpcijsko sredstvo za adsorpciju nitrata neophodno ga je modificirati, radi čega je proučavano više metoda modifikacije površine zeolita aktivnim tvarima.^[65,66]

Jedna od istraživanih metoda je oblaganje površine zeolita tenzidima. Tenzidi mijenjaju površinu zeolita tako da ona postaje pozitivno nabijena. Zeolit modificiran tenzidima pripremljen je tretiranjem uzorka klinoptilolita, najčešćeg oblika zeolita, sa heksadeciltrimetilamino bromidom (HDTMA Br). Istraživanje je pokazalo da tenzidi mijenjaju površinski naboj zeolita iz negativnog u pozitivni čime dolazi do uspostavljanja elektrostatskih privlačnih sila između zeolita i nitrata u otopini. Za istraživanje su korištene otopina nitrata koncentracija od 0,08 mmol/L do 8,06 mmol/L, a uz utjecaj koncentracije nitrata na adsorpciju parametri koji su proučavani su omjer otopine nitrata i adsorbensa te utjecaj prisutnosti kompetitivnih aniona: Cl^- , SO_4^{2-} i HCO_3^- . Za opisivanje adsorpcijske ravnoteže koristila se Langmuirova izoterma a vrijeme potrebno kako bi se u sustavu uspostavilo ravnotežno stanje je 30 – 60 min. Ustanovljeno je da se s povećanjem

koncentracije nitrata u uzorku smanjuje mogućnost uklanjanja nitrata, tako je kod koncentracija nitrata od 4,83 do 8,06 mmol/L uklonjeno manje od 58% nitrata, dok je s koncentracijama nitrata od 0,08 do 2,42 mmol/L uklonjeno oko 80% nitrata. Prisutnost kompetitivnih aniona: Cl^- , SO_4^{2-} i HCO_3^- ne utječe na adsorpcijski kapacitet, ali dolazi do smanjenja kinetike procesa i afinitet aktivirane površine zeolita se mijenja u smislu da je ovako aktiviran zeolit pokazivao najmanji afinitet prema nitratima u odnosu na ostale prisutne anione.^[67]

3.4 Poljoprivredni otpad kao adsorbens

Poljoprivredni otpad postao je zanimljiv materijal za upotrebu kao adsorpcijsko sredstvo budući da je njegova upotreba ekonomična te je prirodan materijal, čime uporaba poljoprivrednih otpada kao adsorpcijskih sredstava ima pozitivan utjecaj na očuvanje ekosustava. Ovakvi adsorbensi se nazivaju i zelenim adsorbensima (Slika 10). Razne vrste poljoprivrednih otpada proučavane su kao adsorpcijska sredstva za uklanjanje nitratnih iona iz vodenih otopina, kao što su rižina slama, otpaci prilikom proizvodnje šećerne trske, lignocelulozni poljoprivredni otpad, pšenična slama, pulpa šećerne repe, te bademove ljuske.^[69-72]



Slika 10. Poljoprivredni otpad kao adsorpcijsko sredstvo^[68]

3.4.1 Lignocelulozni materijali

Orlando i sur.^[69] su istražili mogućnost upotrebe lignoceluloznih otpadnih materijala poljoprivredne industrije: rižine slame i ostataka šećerne trske nakon prerade, kao adsorbensa za uklanjanje nitrata. Kako bi se izbjegle greške kao reference za rižinu slamu i šećernu trsku korišteni su čista celuloza i čisti alkalni lignin. Ovi materijali pretvoreni su u slabo bazične anionske izmjenjivače tako što je provedena reakcija sa epikloridhidrinom i dimetilaminom uz prisutnost piridina i organskog otapala N,N-dimetilformamida, nakon čega su u strukturu materijala uvedene amino i epoksidna skupina. Nakon pripreme uzorak provedena je adsorpcija nitratnih iona iz vodene otopine te je ustanovljeno da čisti alkalni lignin ima najbolji adsorpcijski kapacitet (1,8 mmol/g), zatim ostaci šećerne trske (1,4 mmol/g), čista celuloza (1,34 mmol/g) te rižina slama (1,32 mmol/g).

3.4.2 Pšenična slama

Pšenična slama proučavana je u brojnim istraživanjima radi svoje pristupačnosti i niske cijene. U istraživanju Wang i sur.^[70] sirova pšenična slama je osušena u sušnici te prosijana nakon čega je umrežena sa epiklorhidrinom i dimetilaminom. Tako je pripremljen anionski adsorbens kojem je kapacitet izmjene iznosio 350%, a maksimalni adsorpcijski kapacitet 2,08 mmol/g. Međutim, ako se u otopini osim nitrata nalaze i drugi anioni kao što sulfati, fosfati i nitriti adsorpcijski kapacitet prema nitratnim ionima smanjuje se za 50%.

Pšenična slama i slama gorušice su prevedeni u aktivni ugljen te korišteni kao adsorbens za nitrate.^[71] Ugljen je pripremljen tako da se čista prosijana slama sušila na zraku 24 sata nakon čega se provodi proces pougljenjivanja na 300°C 1 sat i 30 minuta, a dobiveni ugljen ispire se destiliranom vodom. Komercijalni aktivni ugljen korišten je kao referentni materijal. Studija je pokazala da je najveću količinu nitratnih iona uklonio aktivni ugljen dobiven od gorušice 1,30 mg/g, dok je aktivni ugljen dobiven od pšenične slame uklonio 1,10 mg/g, a komercijalni aktivni ugljen 1,22 mg/g.

Istraživanje u kojem su za adsorpciju nitrata korištene kolone s čvrstim nosačem punjene s amino-umreženom pšeničnom slamom pokazalo se veoma uspješnim. Kapacitet ovako postavljene kolone sa pšeničnom slamom za uklanjanje nitrata iznosi 87,27 mg/g a kapacitet obične pšenične slame za uklanjanje nitrata iznosi samo 0,57 mg/g. Razlog tako

dobroj adsorpciji nitrata je prisutnost jakih elektrostatskih sila između nitrata i umreženih amino skupina kojih se u koloni nalazi mnogo.^[72]

3.4.3 Šećerna repa

Šećerna repa se također pokazala kao vrlo dobar adsorbens. Pulpa šećerne repe tretirana je cirkonijevim (4) ionom te je pripreman anorganski kompozitni materijal koji je upotrebljen kao adsorbens za uklanjanje nitrata i sulfata iz vode. Utvrđeno je da je maksimalni adsorpcijski kapacitet za uklanjanje nitrata u optimalnim uvjetima 63 mg/g.^[73]

U drugom istraživanju pulpa šećerne repe je aktivirana pomoću cinkova klorida te je proveden proces pougljenjivanja. Temperatura na kojoj se provodi pougljenjivanje značajno utječe na svojstva dobivenog aktivnog ugljena kao i omjer masa cinkova klorida i pulpe šećerne repe. Tako je utvrđeno da je optimalna temperatura 700 °C, a omjer mase cinkova klorida prema pulpi šećerne repe 3:1. Aktivna površina tako dobivenog aktivnog ugljena iznosi 1826 m²/g. Nadalje je ustanovljeno da temperatura i pH vrijednosti pri kojima se provodi pougljenjivanje utječu na adsorpciju. Optimalan pH je 3 dok se adsorpcijski kapacitet povećavao od 9,14 mg/g do 27,55 mg/g s povećanjem temperature od 25 do 45 °C.^[74]

3.4.4 Bademove ljske

Rezaee i sur.^[75] upotrijebili su bademove ljske za izradu aktivnog ugljena koji je zatim aktiviran s cinkom i cinkovim sulfidom. Istraživanje je pokazalo kako aktivni ugljen izrađen od bademovih ljski i aktiviran cinkovim kloridom ima znatno veći adsorpcijski kapacitet za nitrate u odnosu na netretirani bademov aktivni ugljen. Pretpostavlja se da se aktivacijom makropore popunjavaju atomima cinka ili cinkova klorida te da tako nastaju mikropore. Nadalje cink koji se veže na površinu u obliku cinkova oksida povećava poroznost. Maksimalna učinkovitost uklanjanja nitrata neaktiviranim bademovim aktivnim ugljenom je 5-42%, a istim ali aktiviranim ugljenom 64-80 %. Po gramu aktiviranog bademovog aktivnog ugljena uklonjeno je 16-17 mg nitrata.

Tablica 4. Pregled adsorpcijskih kapaciteta i ostalih parametara za uklanjanje nitrata korištenjem otpadnih materijala poljoprivredne industrije

Adsorbens	Adsorpcijski kapacitet	Raspon koncentracija	Vrijeme kontakta	Temperatura	pH	Literatura
Čisti alkalni lignin	1,8 mmol/g	1–30 mg/L	48 h	30 °C	-	[69]
Ostaci šećerne trske	1,41 mmol/g	1–30 mg/L	48 h	30 °C	-	[69]
Čista celuloza	1,34 mmol/g	1–30 mg/L	48 h	30 °C	-	[69]
Rižina slama	1,32 mmol/g	1–30 mg/L	48 h	30 °C	-	[69]
Komercijalni aktivni ugljen	1,22 mg/g	0-25 mg/L	10 min	15 °C	-	[71]
Aktivni ugljen od pšenične slame	1,10 mg/g	0-25 mg/L	10 min	15 °C	-	[71]
Aktivni ugljen od gorušice	1,30 mg/g	0-25 mg/L	10 min	15 °C	-	[71]
Pulpa šećerne repe tretirana Zr^{4+}	63 mg/g	-	24 h	25 °C	6.0	[73]
Kemijski modificirani ostaci šećerne repe	9,14–27,55 mg/g	10-200 mg/L	-	25-45 °C	6.58	[74]

3.5 Industrijski otpad kao adsorbens

3.5.1 Crveni mulj

Ne postoji mnogo istraživanja koja ukazuju na mogućnost korištenja industrijskog otpada kao adsorbensa za uklanjanje nitrata. Crveni mulj (Slika 10) nastaje kao neželjeni produkt tijekom ispiranja boksita lužinom u Bayerovom postupku. Godišnje se proizvede oko 500 000 m³ jako lužnatog crvenog mulja (pH 12-13) koji se odlaže u posebno izgrađene bazene. Radi tako velike količine mulja nastalog kroz jednu godinu crveni mulj predstavlja veliki ekološki problem budući da ga se ne može obraditi na drugi način osim da se odlaže u bazene. Ako dođe do izlivanja mulja iz bazena nastaje velika ekološka katastrofa radi velike lužnatosti mulja.

Cengelolu i sur.^[76] proveli su istraživanje o uklanjanju nitrata korištenjem aktiviranog i čistog crvenog mulja kao adsorbensa. Adsorbens od crvenog mulja pripremljen je tako da je pripremljena suspenzija crvenog mulja u destiliranoj vodi (omjer voda:mulj je 2:1) koja se miješala sve dok joj pH nije pao na 8,0-8,5 nakon čega je mulj sušen na 105 °C. Dio ovako pripremljenog crvenog mulja je aktiviran kuhanjem s 20%-tnom klorovodičnom kiselinom nakon čega slijedi filtriranje i ispiranje destiliranom vodom te sušenje na 40 °C. Zatim je provedena adsorpcija nitrata iz vodene otopine. Aktivirani crveni mulj ima adsorpcijski kapacitet za uklanjanje nitrata od 5,858 mmol/g, a neaktivirani 1,859 mmol/g. Povećanje adsorpcijskog kapaciteta aktiviranog crvenog mulja nakon tretiranja s kiselinom pripisano je ispiranju spojeva koji blokiraju slobodna adsorpcijska mjesta tako smanjujući aktivnu površinu.^[77]



Slika 11. Bazen za odlaganje crvenog mulja u Njemačkoj^[78]

3.6 Biološki adsorbensi

3.6.1 Kitosan

Kitosan je linearni polisaharid sastavljen od jedinica D-glukozamina i N-acetil-D-glukozamina. Budući da se sastoji od velikog broja amino i hidroksilnih funkcionalnih skupina pokazuje velik potencijal za uklanjanje različitih onečišćenja iz vode.^[79]

Chatterjee i Woo^[80] proveli su istraživanje u kojem sukao adsorbens korištene hidro kuglice kitosana. Parametri koji su proučavani su temperatura i pH vrijednost. Ustanovljeno je da je adsorpcija nitrata iz vodene otopine bolja pri niskim vrijednostima pH. To se pripisuje činjenici da je kod nižih vrijednosti pH dostupno više protona koji mogu protonirati amino skupine kitosana. Tako se povećao broj elektrostatskih interakcije između negativno nabijenih nitrata i pozitivno nabijenih amino skupina. Budući da je do adsorpcije određene količine nitrata došlo i na vrijednostima pH većim od 6,4 može se zaključiti da osim elektrostatskih interakcija djeluju i privlačne sile među česticama. Što se temperature tiče ravnotežni adsorpcijski kapacitet smanjuje se sa povećanjem temperature od 30 do 50 °C. Razlog tomu je da pri tim temperaturama dolazi do oštećenja veznih mjesta na površini adsorbensa ili povećavanja afiniteta nitrata da se desorbira. Isti autori proveli su istraživanje o adsorpcijskim svojstvima hidro kuglica kitosana nakon što su umrežene pomoću epiklorhidrina te je provedeno kondicioniranje površine natrijevim sulfidom. Maksimalni adsorpcija nitrata je postignutakada je za kondicioniranje korištena otopina natrijevog sulfida koncentracije 0.1 mM a omjer kuglica kitosana prema epiklorhidrinu iznosio 1:2,5. Epiklorhidrin je uzrokovao unakrsno vezanje OH skupina kuglica kitosana dok između amino skupina nije došlo do interakcija. Kondicioniranje površine natrijevim sulfidom dovelo je do povećanja adsorpcijskog kapaciteta kuglica kitosana. Maksimalni adsorpcijski kapacitet za uklanjanje nitrata postignut ovakvom aktivacijom kuglica kitosana iznosi 104,0 mg/g, dok je adsorpcijski kapacitet prije aktivacije iznosio 90,07 mg/g. Vrijednost pH jako utječe na adsorpcijski kapacitet te je ustanovljeno da je optimalan pH 3. Činjenica da do izrazito dobre adsorpcije dolazi kod pH od 3 do 5 objašnjava se postojanjem jakih elektrostatskih privlačnih sila između nitrata i aktivnih mjesta.^[81]

3.7 Druge vrste adsorbensa

3.7.1 Slojeviti dvostruki hidroksidi

Ovi spojevi, poznati pod nazivom anionske gline, imaju slojevitú strukturu te su hidroksidni slojevi pozitivno nabijeni radi djelomične supstitucije dvovalentnih kationa trovalentnima. Struktura ovih spojeva zasniva se na strukturi magnezijevog hidroksida pri čemu je metalni kation oktaedarski okružen hidroksidnim skupinama koje tvore beskonačni sloj nanometarske debljine. Dijelovi dvovalentnih kationa mogu se zamijeniti trovalentnima čime se na slojevima javlja pozitivan naboj, koji se kompenzira anionima u međuslojnom prostoru. Kationi koji se mogu ugraditi su: magnezij, kalcij, aluminij, cink, željezo, i dr. Radi navedenog su dobro poznati i široko primjenjivani kao sredstva za uklanjanje onečišćenja iz vode anionskog podrijetla.^[82,83]

U raznim istraživanjima sintetizirane su različite vrste slojevitih dvostrukih hidroksida ugrađivanjem različitih kationa u strukturu postupkom ko-precipitacije te proučavani kao adsorpcijsko sredstvo za uklanjanje nitrata iz vode. Zn-Al-Cl slojeviti dvostruki hidroksid primijenjen su postupkom ko-precipitacije te su karakterizirani provođenjem različitih instrumentalnih tehnika. Utvrđeno je da je učinkovitost uklanjanja nitrata 85,5% ako se koristi 0,3 g Zn-Al-Cl slojevitih dvostrukih hidroksida u 100 mL otopine nitrata gdje je početna koncentracija nitrata 10 mg/L. Adsorpcijski podaci prilagođeni su Langmuir-ovoj adsorpcijskoj izotermi. Utvrđeno je da optimalan pH iznosi 6 a sa smanjenjem ili povećanjem pH vrijednosti smanjuje se i postotak uklonjenih nitrata.^[84]

Ni-Fe slojeviti dvostruki hidroksidi koji sadrže metalne atome Ni i Fe u svakom sloju hidroksida proučavani su kao adsorbensi za uklanjanje nitrata iz morske vode. Ko-precipitacijom pri konstantnoj pH vrijednosti su sintetizirani Ni-Fe slojeviti dvostruki hidroksidi koji sadrže kloridne ione ugrađene u međuslojeve. Istraživana je učinkovitost tako pripremljenog adsorbensa za uklanjanje nitrata iz nitratima obogaćene morske vode, koncentracija nitrata iznosila je 40 $\mu\text{mol/L}$. Ravnotežno stanje postignuto je za 4 sata, a adsorpcijski podaci slijede Freundlich-ovu adsorpcijsku izotermu. Maksimalna adsorpcija nitrata postignuta je kada je dodano 0,10 g adsorbensa u 1 L uzorka vode te iznosi 0,33 mmol/g što odgovara postotku od 83% uklonjenog nitrata.^[85]

Hosni i sur.^[86] proučavali su adsorpciju nitrata na različitim slojevitim dvostrukim hidroksidima kao što su Mg-Al i Zn-Al. Karakteristike i količina dvovalentnih kationa (Mg^{2+} ,

Zn²⁺) pokazale su jak utjecaj na proces adsorpcije. Uzorci su definirani oznakom M^{II}3P10 gdje M predstavlja dvovalentni kation koji je korišten za pripremu adsorbensa, a oznaka P označava da je adsorbens pripremljen precipitacijom kod pH 10. Kalcinirani Mg-Al slojeviti dvostruki hidroksidi s molarnim omjerom Mg/Al 3:0 pokazao je bolja adsorpcijska svojstva u odnosu na ostale istraživanje kalcinirane slojevite dvostruke hidrokside. Adsorpcijski kapacitet Mg3P10-500 (aktiviran pomoću temperature 500 °C) je iznosi 35 mg/g dok je adsorpcijski kapacitet Zn3P10-500 20 mg/g. Razlika u adsorpcijskom kapacitetu se pripisuje prirodi samih kationa ugrađenih u slojevite dvostruke hidrokside. Autori ovoga rada zaključili su da ovako aktivirani dvostruki slojeviti hidroksidi nisu optimalni adsorbensi za uklanjanje nitrata budući da se adsorbira 56 mEq/100g. Razlog tome je da se CO₂ iz zraka utapa u uzorku te nastaje CO₃²⁻ a adsorbens pokazuje veći afinitet prema adsorpciji CO₃²⁻ nego nitrata.

Provedeno je laboratorijsko istraživanje u kojem je pripremljen Mg-Al-Cl slojeviti dvostruki hidroksid kao adsorpcijsko sredstvo za uklanjanje nitrata. Ako se reakcija provodila u neutralnim uvjetima uporabom 0,3 grama adsorbensa na 100 ml otopine nitrata u kojoj je početna koncentracija nitrata 10 mg/L uklonjeno je 87,6% nitrata. Vrijednost pH značajno utječe na adsorpcijski kapacitet. Tako je porastom vrijednosti pH od 6 do 12 adsorpcijski kapacitet opadao sa 87,6 % na 69,9 %, a optimalan je pH 6. Ispitan je i utjecaj kompetitivnih aniona: karbonata, fosfata, klorida i sulfata. Ustanovljeno je da će se u prisutnosti navedenih aniona nitrati adsorbirati zadnji, što znači da prisutnost kompetitivnih aniona smanjuje adsorpcijski kapacitet Mg-Al-Cl slojevitih dvostrukih hidroksida prema nitratima.^[87]

3.8 Adsorpcijski parametri

3.8.1 Adsorpcijski kapacitet

Adsorpcijski kapacitet je vrijednost količine adsorbirane supstance postignuta u zasićenoj otopini. Na adsorpcijski kapacitet pojedinog adsorpcijskog sredstva utječe više parametara kao što su priroda adsorbensa i ispitivane tvari, temperatura i vrijeme provođenja adsorpcije te pH vrijednost. U Tablici 4 naveden je sažetak adsorpcijskih kapaciteta za većinu navedenih adsorpcijskih sredstava.^[88]

Tablica 4. Tablica dva prikazuje adsorpcijski kapacitet za uklanjanje nitrata iz vode za različite adsorbense.

Adsorbens	Adsorpcijski kapacitet	Raspon koncentracija	Vrijeme kontakta	Temperatura	pH	Literatura
Netretirani kokosov aktivni ugljen	1,7 mg/g	5-200 mg/L	2h	25 °C	5,5	[49]
Granularni aktivni ugljen od kokosove srži tretiran ZnCl ₂	10,2 mg/g	5-200 mg/L	2h	25 °C	5,5	[49]
Ugljično platno tretirano H ₂ SO ₄	2,03 mmol/g	115 mg/L	60 min	25 °C	7,0	[53]
Aktivni ugljen u prahu	10 mmol/g	-	60 min	25 °C	< 5,0	[55]
Ugljične nanocijevi	25 mmol/g	-	60 min	25 °C	< 5,0	[55]
Bambusov aktivni ugljen	1,25 mg/g	0-10 mg/L	120 h	10 °C	-	[58]
Helojzit	0,54 mg/g	100 mg/g	17 h	sobna temperatura	5,4	[60]
Bentonit modificiran sa HDTMA	12,83-14,76 mg/g	100 mg/L	17 h	sobna temperatura	5,4	[60]
Čisti alkalni lignin	1,8 mmol/g	1-30 mg/L	48 h	30 °C	-	[69]

Adsorbens	Adsorpcijski kapacitet	Raspon koncentracija	Vrijeme kontakta	Temperatura	pH	Literatura
Ostatci šećerne repe	1,48 mmol/g	1-30 mg/L	48 h	30 °C	-	[69]
Čista celuloza	1,34 mmol/g	1-30 mg/L	48 h	30 °C	-	[69]
Rižina slama	1,32 mmol/g	1-30 mg/L	48 h	30 °C	-	[69]
Aktivni ugljen od pšenične slame	1,10 mg/g	0-25 mg/L	10 min	15 °C	-	[71]
Aktivni ugljen od gorušice	1,30 mg/g	0-25 mg/L	10 min	15 °C	-	[71]
Komercijalni aktivni ugljen	1,22 mg/g	0-25 mg/L	10 min	15 °C	-	[71]
Pulpa šećerne repe tretirana Zr^{4+}	63 mg/g	-	24 h	25 °C	6,0	[73]
Kemijski modificirani ostaci šećerne repe	9,14–27,55 mg/g	10-200 mg/L	-	25-45 °C	6,58	[74]
Neaktiviran crveni mulj	1,859 mmol/g	5-250 mg/L	60 min	sobna temperatura	6,0	[77]
Aktivirani crveni mulj	5,858 mmol/g	5-250 mg/L	60 min	sobna temperatura	6,0	[77]
Hidro kuglice kitosana	92,1 mg/g	1-1000 mg/L	1440 min	30 °C	5,0	[80]
Kuglice kitosana	90,7 mg/g	25-1000 mg/L	24 h	30 °C	5,0	[81]
Umrežene kuglice kitosana	104 mg/g	25-1000 mg/L	24 h	30 °C	5,0	[81]
Slojeviti dvostruki hidroksidi	20-35 mg/g	0-1000 mg/L	4 h	21°C	8,5	[86]

3.8.2 Adsorpcijske izoterme

Ako se adsorpcijski proces provodi dovoljno dugo uspostaviti će se ravnotežno stanje između adsorbiranog adsorbata i adsorbata prisutnog u otopini. Uspostava ravnotežnog stanja može trajati od nekoliko minuta do nekoliko dana. Ravnotežna stanja opisuju se adsorpcijskim izotermama. Adsorpcijske izoterme su matematički ili grafički iskazana ovisnost količine tvari adsorbirane na nekoj površini iz plinovite faze ili otopine o tlaku te tvari u plinovitoj stanju ili koncentracije te tvari o otopini.^[89] Postoje četiri osnovna modela izoterma a to su: linearna, Langmuirova, BET i Freundlichova adsorpcijska izoterma. Svi provedeni procesi opisani su ili Langmuirovom ili Freundlichovom izotermom (Tablica 5).

Langmuirov adsorpcijski model teorijski je model koj se zasniva na nekoliko pretpostavki: čestice se na površinu adsorbiraju u jednom sloju, ravnotežno stanje je postignuto kada je pokrivenost površine potpuna i sva adsorpcijska mjesta na površini su jednako vrijedna. Langmuirova adsorpcijska izoterma opisuje se jednadžbom:

$$\theta = \frac{Kp}{1 + Kp} \quad (2)$$

$$K = \frac{k_a}{k_d} \quad (3)$$

pri čemu je K konstanta adsorpcijske ravnoteže karakteristična za pojedinu tvar, θ pokrivenost površine ili broj zaposjednutih mjesta a k_a i k_d konstante adsorpcije i desorpcije. Langmuirova izoterma pokriva 30% adsorpcijskih pojava i to adsorpcije na metalima i površinama sličnih metalima budući da su te površine relativno ravne.

Freundlichova adsorpcijska izoterma je empirijski postavljena jednadžba koja obuhvaća heterogenost površine i eksponencionalnu raspodjelu mjesta i njihovih energija. empirijski pristup temelji se na mjerenju energijskih promjena pri provođenju adsorpcijskog fenomena i mjerenju brzine pojave. Freundlichova jednadžba glasi:

$$\frac{x}{m} = KC_e^{1/n} \quad (4)$$

gdje je x količina adsorbirane tvari, m masa adsorbensa, C_e ravnotežna koncentracija otopljene tvari a K i $1/n$ konstante karakteristične za pojedinu tvar.^[90-92]

Tablica 5. Adsorpcijske izoterme korištene u navedenim istraživanjima prilikom adsorpcije nitrata na različite adsorbense.

Adsorbens	Adsorpcijska izoterma	Literatura
Netretirani granularni kokosov aktivni ugljen	Langmuir	[49]
Kokosov granularni aktivni ugljen tretiran sa ZnCl₂	Langmuir	[49]
Ugljično platno	Langmuir	[53]
Aktivni ugljen u prahu	Freundlich	[55]
Ugljične nanocijevi	Freundlich	[55]
Čisti alkalni lignin	Langmuir	[69]
Ostatci šećerne repe	Langmuir	[69]
Čista celuloza	Langmuir	[69]
Rižina slama	Langmuir	[69]
Modificirana pšenična slama	Freundlich	[70]
Ugljen od pšenične slame	Langmuir	[71]
Ugljen od gorušice	Langmuir	[71]
Komercijalan aktivni ugljen	Langmuir	[71]
Pulpa šećerne repe tretirana Zr⁴⁺	Langmuir	[73]
Kemijski modificirani ostaci šećerne repe	Langmuir	[74]
Crveni mulj; aktiviran i neaktiviran	Langmuir	[77]
Hidro kuglice kitosana	Langmuir	[80]
Kuglice kitosana	Langmuir	[81]
Umrežene kuglice kitosana	Langmuir	[81]
Slojeviti dvostruki hidroksidi	Langmuir	[84]

4 Zaključak

Sveprisutnost nitrata u okolišu dovela je do izlaganja okoliša i čovjeka njegovu negativnome djelovanju, te tako potencijalno izazivajući negativne utjecaje na ljudsko zdravlje. Budući da je adsorpcija jednostavna za provođenje, cijena samog procesa je niska, provedena su brojna istraživanja o uporabi različitih materijala kao adsorpcijskih sredstava za uklanjanje nitrata iz vode. Ovim radom napravljen je pregled nekolicine različitih materijala primijenjenih za izradu adsorbensa za uklanjanje nitrata iz vode te njihova djelotvornost. Može se opaziti da kod svih materijala aktivacija ima značajan doprinos adsorpciji. Tako kokosov aktivni ugljen aktiviran cinkovim kloridom ima adsorpcijski kapacitet od 10.2 mg/g dok isti taj ugljen koji nije prethodno aktiviran ima adsorpcijski kapacitet od samo 1.7 mg/g. Isti trend povećavanja adsorpcijskog kapaciteta dodatkom aktivacijskog sredstva opaža se i kod glinenih adsorbensa, i zeolita primjenom tenzida, zatim kod lignoceluloznih materijala, pšenične slame, šećerne repe, bademove ljuske i crvenog mulja provođenjem kemijske aktivacije.

Ugljen se pokazao kao vrlo pristupačan materijal za proizvodnju adsorbensa te ima izrazito veliku ekonomičnost budući da se može proizvesti od različitih lako dostupnih sirovina. U velikom broju slučajeva aktivni ugljen dobiven je od sirovina koje su otpad neke druge industrije, kao što su kokosova i bademova ljuska, što ovaj materijal čini ekološkim. Među adsorbentima na bazi aktivnog ugljena najviše su istaknuli granularni aktivni ugljen dobiven od kokosove ljuske tretiran cinkovim kloridom kojem adsorpcijski kapacitet za uklanjanje nitrata iznosi 10,2 mg/g. I prirodni adsorbensi su se pokazali kao ekonomičan i široko dostupan materijal. Među prirodnim adsorbentima najviše se istaknuo bentonit modificiran sa HDTMA, a adsorpcijski kapacitet takvog bentonita za uklanjanje nitrata iznosi 12,83-14,76 mg/g ovisno o načinu modifikacije. U novije se vrijeme za izradu adsorbensa sve češće koristi poljoprivredni otpad. Istraživanja provedena o uporabi modificirane pšenične slame i šećerne repe za izradu adsorbensa pokazala su izrazito velik uspjeh. Tako je s kolonama s čvrstim nosačem punjenim amino umreženom slamom postignut adsorpcijski kapacitet od 82,27 mg/g dok je pulpa šećerne repe modificirana cirkonijevim (IV) ionom imala adsorpcijski kapacitet od 63 mg/g. Od bioloških adsorbensa najviše se ističe kitosan. Kuglice kitosana aktivirane pomoću epiklorhidrina imaju adsorpcijski kapacitet za uklanjanje nitrata od 104,0 mg/g, a i same kuglice kitosana na kojima nije provedena aktivacija pokazuju izrazito velik adsorpcijski kapacitet za uklanjanje nitrata: 90,07 mg/g. Posebno se ističu

dvostruki slojeviti hidroksidi budući da su široko rasprostranjeni u prirodi što ih čini lako dostupnim i ekološkim materijalom, a budući da ih nije potrebno aktivirati kako bi se postigao dobar adsorpcijski kapacitet pokazuju izrazito veliku ekonomičnost. Tako adsorpcijski kapacitet: Zn-Al-Cl slojevitih dvostrukih hidroksida iznosi 10 mg/L, Mg₃P10-500 slojevitih dvostrukih hidroksida iznosi 35 mg/g, a Mg-Al-Cl slojevitim dvostrukim hidroksidima uspješno se ukloniti čak 87,6 % nitrata iz vodene otopine.

Kod odabira odgovarajućeg adsorbensa za uklanjanje nitrata osim samog adsorpcijskog kapaciteta u obzir je potrebno uzeti i druge faktore. Prisutnost drugih tvari može omesti adsorpciju tako da adsorbens ima veći afinitet prema drugim anionima umjesto prema nitratu. Koncentracija nitrata u vodi također je bitan čimbenik kao i količina adsorbensa koju je potrebno primijeniti i pH vrijednost. Ekonomičnost samog procesa je također bitan faktor. Ako je cijena aktivacije velika neće biti isplativo primijeniti takav adsorbens bez obzira na dobar adsorpcijski kapacitet. Također bitna je primjenjivost samog procesa u realnim uvjetima, mnogo istraživanja provedena u laboratorijskim uvjetima mogu pokazati veliku učinkovitost, dok primjenom u realnim uvjetima adsorbens nije dovoljno efikasan. Radi svih navedenih razloga odabir adsorbensa prikladnog za uklanjanje nitrata iz vode je složen proces, te postoji još mnogo prostora za razvoj novih tehnika.

5 Popis kratica i simbola

ΔH	promjena entalpije
HDTMA	heksadeciltrimetilamonij
HDTMA Br	heksadeciltrimetilamino bromid
θ	pokrivenost površine ili broj zaposjednutih mjesta
k_a	konstanta adsorpcije
k_p	konstanta desorpcije
K_P	konstanta adsorpcijske ravnoteže karakteristična za pojedinu tvar
X	količina adsorbirane tvari
M	masa adsorbensa
C_e	ravnotežna koncentracija otopljene tvari
$1/n$	konstanta adsorpcije karakteristična za pojedinu tvar
UV	ultra violet – ultraljubičaste zrake
VIS	vdiljivi dio spektra
HPLC	high pressure liquid chromatography
MDK	maksimalno dopuštena koncentracija

6 Literatura

1. B. Šarkanj, D. Kipčić, Đ. Vasić-Rački, F. Delaš, K. Galić, M. Katalenić, N. Dimitrov, T. Klapac. Kemijske i fizikalne opasnosti u hrani
2. T.S. Thomson. Nitrate concentration in private rural drinking water supplies in Saskatchewan, Canada, *Bull. Environ. Cont. Toxicol.* 66 (2001) 64–70.
3. Wang, Y.; Gao, B.Y.; Yue, W.W.; Yue, Q.Y. (2007) Adsorption kinetics of nitrate from aqueous solutions onto modified wheat residue. *Colloids Surf. A*, 308: 1–5.
4. Rocca, C.D.; Belgiorno, V.; Meric, S. (2007) Overview of in-situ applicable nitrate removal processes. *Desalination*, 204: 46–62.
5. Schober, E.; Rami, B.; Waldhoer, T. (2003) Diabetes incidence study group, small area variation in childhood diabetes mellitus in Austria: Links to population density 1989 to 1999. *J. Clin. Epidemiol.*, 56: 269–273.
6. Milmile, S.M., Pande, J.V., Karmakar, S., Bansiwala, A., Chakrabarti, T., Biniwale, R.B., Equilibrium isotherm and kinetic modeling of the adsorption of nitrates by anion exchange indion NSSR resin, *Desalination* 276 (2011) 38-44.
7. The Nitrates Directive
URL: http://ec.europa.eu/environment/water/water-nitrates/index_en.html (2016.13.12)
8. Narodne novine: Pravilnik o izmjenama i dopunama Pravilnika o graničnim vrijednostima emisija otpadnih voda; broj 3/2016
URL: http://narodne-novine.nn.hr/clanci/sluzbeni/2016_01_3_22.html (2017.02.01)
9. Narodne novine; Pravilnik o zdravstvenoj ispravnosti vode za piće; broj 40/2008
URL: http://narodne-novine.nn.hr/clanci/sluzbeni/2008_04_47_1593.html
(2017.02.01)
10. Guidelines for drinking water quality, World Health organization; World health organization; str. 398. 2011
URL: http://apps.who.int/iris/bitstream/10665/44584/1/9789241548151_eng.pdf
(2017.02.01)
11. Savjetodavna služba; Uredba o nitritima.
URL: <http://www.savjetodavna.hr/vijesti/19/2075/uredba-o-nitratima/> (2016.08.20)
12. Joshi C. Role of chemistry in feeding world population, Chemistry 2011.
URL: <http://www.chemistry2011.org/participate/ideas/show?id=348> (2016.08.20)

13. A. Kapoor, T. Viraraghavan, Nitrate removal from drinking water-review, J. Environ. Eng. ASCE 123 (1997) 371–380.
14. S. Shams, Assessing innovative technologies for nitrate removal from drinking water, MS thesis, Waterloo, Ontario, Canada, 2010.
15. Svjetlana Luterotti. "Uvod u kemijsku analizu" VII.4.2 (2006) (2016.08.20)
16. Removing nitrates with ion exchange,
URL: <http://www.watertechonline.com/removing-nitrates-with-ion-exchange/>
(2016.08,20)
17. Ion exschange rasins
URL: <http://www.sagisa.com/dow/DOWEX-Ion-Exchange-Resins.php> (2016.14.12)
18. Reddy, K.J. and Lin, J. 2000 Nitrate removal from groundwater using catalytic reduction. Water Research, 34, 995-1001.
19. Crittenden, John; Trussell, Rhodes; Hand, David; Howe, Kerry and Tchobanoglous, George (2005). Water Treatment Principles and Design, Edition 2. John Wiley and Sons. New Jersey. ISBN 0-471-11018-3
20. Bruce I. Dvorak, Extension Environmental Engineering Specialist
Sharon O. Skipton, Extension Water Quality Educator; Drinking Water Treatment:Reverse Osmosis
21. Paul Westerhoff and Kyle Doudrick; Treatment Technologies for Today and Tomorrow, Dept. of Civil, Environmental, and Sustainable Engineering, Arizona State University
22. Mark Reinsel; Nitrate Removal Technologies: New Solutions To An Old Problem
23. Paul Westerhoff and Kyle Doudrick; Treatment Technologies for Today and Tomorrow, Dept. of Civil, Environmental, and Sustainable Engineering, Arizona State University
24. F. Thalasso, A. Vallecillo, P. Garcia-Encina, F. Fdz-Polanco, The use of methane as a sole carbon source for wastewater denitrification, Water Res. 31 (442) (1997) 55–66
25. J. Macan, D. Dolar; Interna skripta za studente Fakulteta kemijskog inženjerstva i tehnologije; (Zagreb 2011)
26. Xamplified; Free Online Education Resource; Adsorption,
URL: <http://www.chemistrylearning.com/adsorption/> (2016.08.25)
27. Krešimir Košutić; Interna skirpta za kolegij Fizikalna kemija 2, Zagreb 2011
28. S.J.T. Pollard, G.D. Fowler, C.J. Sollars, R. Perry, Low-cost adsorbents for wasteand wastewater treatment: a review, Sci. Total Environ. 116 (1992) 31–52.

29. S. Babel, T.A. Kurniawan, Low-cost adsorbents for heavy metals uptake from contaminated water: a review, *J. Hazard. Mater.* 97 (2003) 219–243.
30. Z. Aksu, Application of biosorption for the removal of organic pollutants: a review, *Process Biochem.* 40 (2005) 997–1026.
31. G. Crini, Non-conventional low-cost adsorbents for dye removal: a review, *Bioresour. Technol.* 97 (2006) 1061–1085.
32. G.S. Miguel, S.D. Lambert, N.J.D. Graham, A practical review of the performance of organic and inorganic adsorbents for the treatment of contaminated waters, *J. Chem. Technol. Biotechnol.* 81 (2006) 1685–1696.
33. M. Ahmaruzzaman, Adsorption of phenolic compounds on low-cost adsorbents: a review, *Adv. Colloid Interface Sci.* 143 (2008) 48–67.
34. A. Bhatnagar, M. Sillanpaa, Utilization of agro-industrial and municipal waste materials as potential adsorbents for water treatment—a review, *Chem. Eng. J.* 157 (2010) 277–296.
35. B. Saha, C. Orvig, Biosorbents for hexavalent chromium elimination from industrial and municipal effluents, *Coord. Chem. Rev.* 254 (2010) 2959–2972.
36. V.M. Nurchi, I. Villaescusa, Agricultural biomasses as sorbents of some trace metals, *Coord. Chem. Rev.* 252 (2008) 1178–1188.
37. J. Wang, C. Chen, Biosorption of heavy metals by *Saccharomyces cerevisiae*: a review, *Biotech. Adv.* 24 (2006) 427–451.
38. T.A. Davis, B. Volesky, A. Mucci, A review of the biochemistry of heavy metal biosorption by brown algae, *Water Res.* 37 (2003) 4311–4330.
39. A.J. Varma, S.V. Deshpande, J.F. Kennedy, Metal complexation by chitosan and its derivatives: a review, *Carbohydr. Polym.* 55 (2004) 77–93.
40. S.S. Ahluwalia, D. Goyal, Microbial and plant derived biomass for removal of heavy metals from wastewater, *Bioresour. Technol.* 98 (2007) 2243–2257.
41. Y. Baba, K. Ohguma, Y. Kawano, Synthesis of chitosan derivatives and their adsorption properties for nitrate anion, *Nippon Kagaku Kaishi/Chem. Soc. Japan—Chem. Ind. Chem. J.* 7 (1999) 471–472.
42. C. Namasivayam, D. Sangeetha, Removal and recovery of nitrate from water by ZnCl₂ activated carbon from coconut coir pith, an agricultural solid waste, *Ind. J. Chem. Technol.* 12 (2005) 513–521.
43. H. Guan, E. Bestland, C. Zhu, H. Zhu, D. Albertsdottir, J. Hutson, C.T. Simmons, M. Ginic-Markovic, X. Tao, A.V. Ellis, Variation in performance of surfactant loading

- and resulting nitrate removal among four selected natural zeolites, *J. Hazard. Mater.* 183 (2010) 616–621.
44. Bhatnagar A. Sillanpää M. A review of emerging adsorbents for nitrate removal from water; *Chemical Engineering Journal* 168 (2011) 493-504
 45. Properties of Activated Carbon;
URL: <http://www.tigg.com/Library/Activated-Carbon-Properties-of-GAC.pdf>
(2016.08.22)
 46. Shoba Jhadhav. Value Added Products from Gasification – Activated Carbon(PDF). The Combustion, Gasification and Propulsion Laboratory (CGPL) at the Indian Institute of Science (IISc). Retrieved 2015-04-30
 47. Activated carbon; ACES; Environmental solutions;
URL: http://www.aces.pl/hr/66,sorbotech_ugljeni (2016.12.14)
 48. Dolomiten power wasserenergetik;
URL: https://www.colist.eu/compdetail.php?lang=hr&tplid=9&hid=59445&us=29&co_ok_land (2016. 12. 14)
 49. Gopal M. &Gupta R.A. *Indian Coconut J*, 31 (2001) 13.
 50. *Indian Journal of Chemical Technology* Vol. 12, September 2005,pp513-521; Removal and recovery of nitrate from water by ZnCl₂ activated carbon from coconut coir pith, an agricultural solid waste.
 51. A. Bhatnagar, M. Ji, Y.-H. Choi, W. Jung, S.-H. Lee, S.-J. Kim, G. Lee, H. Suk, H.-S. Kim, B. Min, S.-H. Kim, B.-H. Jeon, J.-W. Kang, Removal of nitrate from water by adsorption onto zinc chloride treated activated carbon, *Sep. Sci. Technol.* 43 (2008) 886–907.
 52. Namasivayam C. & Sangeetha D. Removal and recovery of nitrate from water by ZnCl₂ activated carbon from coconut coir pith, an agricultural solid waste; *Indian Journal of Chemical Technology*; Vol. 12. 09. 2005, pp 513-521
 53. A. Afkhami, T. Madrakian, Z. Karimi, The effect of acid treatment of carboncloth on the adsorption of nitrite and nitrate ions, *J. Hazard. Mater.* 144 (2007) 427–431.
 54. Shoba Jhadhav. "Value Added Products from Gasification – Activated Carbon" (PDF). The Combustion, Gasification and Propulsion Laboratory (CGPL) at the Indian Institute of Science (IISc). Retrieved 2015-04-30
 55. Fuel cell stor;
URL: <http://www.fuelcellstore.com/avcarb-1071-hcb> (2016.12.14)

56. A. Khani, M. Mirzaei, Comparative study of nitrate removal from aqueous solution using powder activated carbon and carbon nanotubes, in: 2nd International IUPAC Conference on Green Chemistry, Russia, 2008, pp. 14–19.
57. Vrste te primjena aktivnog ugljena;
URL: http://www.aces.pl/hr/56.vrste_te_primjena_aktivnog_ugljena (2016.08.21)
58. Spasenovic M. (2013) The original graphene patent and the rift between industry and academia
URL: <http://www.graphenetracker.com/the-original-graphene-patent/>
59. Mizuta K., Matsumoto T., Hatate Y., Nishihara K., Nikanishi T.; Removal of nitrate-nitrogen from drinking water using bamboo powder chaecoal; *Bioresource Technology* 95 (2004) 255-257
60. K.G. Bhattacharyya, S.S. Gupta, Adsorption of a few heavy metals on natural and modified kaolinite and montmorillonite: a review, *Adv. Colloid Interf. Sci.* 140 (2008) 114–131.
61. Y. Xi, M. Mallavarapu, R. Naidu, Preparation, characterization of surfactants modified clay minerals and nitrate adsorption, *Appl. Clay Sci.* 48 (2010) 92–96.
62. C.J. Mena-Duran, M.R. Sun Kou, T. Lopez, J.A. Azamar-Barrios, D.H. Aguilar, M.I. Dominguez, J.A. Odriozola, P. Quintana, Nitrate removal using natural clays modified by acid thermoactivation, *Appl. Surf. Sci.* 253 (2007) 5762–5766.
63. Koalin; LUSH; Fresh handmade cosmetics;
URL: <https://uk.lush.com/ingredients/kaolin> (2016.08.21.)
64. Bentonite Granulas
URL: <http://www.srisaispeciality.com/bentonite-granules.htm> (2016.08.21.)
65. Comercial Materials
URL: https://digitalfire.com/4sight/material/dragonite_halloysite_3179.html
(2016.08.21)
66. S. Wang, Y. Peng, Natural zeolites as effective adsorbents in water and wastewater treatment, *Chem. Eng. J.* 156 (2010) 11–24.
67. D.W.Ming, F.A.Mumpton, Zeolites in Soils Environments, *Minerals in Soil Environments*, Soil Science Society of America, Medison, Wisconsin, Usa 1989, pp. 837-906.
68. J. Schick, P. Caullet, J.-L. Paillaud, J. Patarin, C. Mangold-Callarec, Batch-wisenitrate removal from water on a surfactant-modified zeolite, *Micro. Meso.Mater.* 132 (2010) 395–400.

69. George Z. Kyzas i Margaritis Kostoglou; Green Adsorbents for Wastewaters: A Critical Review; *Materials* 2014; 333-364.
URL: <http://www.mdpi.com/1996-1944/7/1/333> (2016.08.22)
70. U.S. Orlando, A.U. Baes, W. Nishijima, M. Okada, A new procedure to produce lignocellulosic anion exchangers from agricultural waste materials, *Bioresour. Technol.* 83 (2002) 195–198.
71. Y. Wang, B.-Y. Gao, W.-W. Yue, Q.-Y. Yue, Preparation and utilization of wheat straw anionic sorbent for the removal of nitrate from aqueous solution, *J. Environ. Sci.* 19 (2007) 1305–1310.
72. P.C. Mishra, R.K. Patel, Use of agricultural waste for the removal of nitrate nitrogen from aqueous medium, *J. Environ. Manag.* 90 (2009) 519–522.
73. X. Xing, B.-Y. Gao, Q.-Q. Zhong, Q.-Y. Yue, Q. Li, Sorption of nitrate onto amine crosslinked wheat straw: characteristics, column sorption and desorption properties.
74. M.L. Hassan, N.F. Kassem, A.H.A. El-Kader, Novel Zr(IV)/sugar beet pulp composite for removal of sulfate and nitrate anions, *J. Appl. Polym. Sci.* 117 (2010) 2205–2212.
75. H. Demiral, G. Gunduzoğlu, Removal of nitrate from aqueous solutions by activated carbon prepared from sugar beet bagasse, *Bioresour. Technol.* 101 (2010) 1675–1680.
76. A. Rezaee, H. Godini, S. Dehestani, A. Khavanin, Application of impregnated almond shell activated carbon by zinc and zinc sulfate for nitrate removal from water, *Iran. J. Environ. Health Sci. Eng.* 5 (2008) 125–130.
77. Y. Cengelöglu, A. Tor, M. Ersoz, G. Arslan, Removal of nitrate from aqueous solution by using red mud, *Sep. Purif. Technol.* 51 (2006) 374–378.
78. R. Apak, K. Guclu, M.H. Turgut, *J. Colloid Interf. Sci.* 203 (1) (1998) 122.
79. Luftbilder von der Nordseeküste 2012-05. - Rotschlamm-Becken der ehem. VAW Stade, Lage 10 km NW Stade
URL: https://en.wikipedia.org/wiki/Red_mud (2016.08.22.)
80. A. Bhatnagar, M. Sillanpää, Applications of chitin- and chitosan-derivatives for the detoxification of water and wastewater—a short review, *Adv. Colloid Interface Sci.* 152 (2009) 26–38.
81. S. Chatterjee, S.H. Woo, The removal of nitrate from aqueous solutions by chitosan hydrogel beads, *J. Hazard. Mater.* 164 (2009) 1012–1018

82. S. Chatterjee, D.S. Lee, M.W. Lee, S.H. Woo, Nitrate removal from aqueous solutions by cross-linked chitosan beads conditioned with sodium bisulfate, *J. Hazard. Mater.* 166 (2009) 508–513.
83. Milovan Purenović, Milena Miljković, Marjan Randelović, Milan Momčilović; Uklanjanje reaktivnog bojila Procion Red MX-5B iz modelnih vodenih otopina pomoću Mg-Al slojevitog dvostrukog hidroksida; zborni znanstveni rad Stranice: 59-67
84. M. Rogošić, Z. Matusinović i J. Šipušić; Razvoj polimernih nanokompozitana osnovi slojevitih dvostrukih hidroksida; 215–223 (2009)
85. M. Islam, R. Patel, Synthesis and physicochemical characterization of Zn/Alchloride layered double hydroxide and evaluation of its nitrate removal efficiency, *Desalination* 256 (2010) 120–128.
86. S. Tezuka, Studies on selective adsorbents for oxo-anions. NO₃–adsorptive properties of Ni-Fe layered double hydroxide in seawater, *Adsorption* 11(2005) 751–755.
87. K. Hosni, E. Srasra, Nitrate adsorption from aqueous solution by MII–Al–CO₃ layered double hydroxide, *Inorg. Mater.* 44 (2008) 742–749.
88. M. Islam, R. Patel, Nitrate sorption by thermally activated Mg/Al chloridehydrotalcite-like compound, *J. Hazard. Mater.* 169 (2009) 524–531.
89. Manual of Symbols and Terminology for Physicochemical Quantities and Units, Appendix II: Definitions, Terminology and Symbols in Colloid and Surface Chemistry 1972, on page 594
90. Struna; Hrvatsko strukovno nazivlje;
URL: <http://struna.ihjj.hr/naziv/adsorpcijska-izoterma/5749/>(2016.08.28)
91. Krešimir Košutić, Fizikalna kemija 2, Interna skripta za studente, Zagreb 2011.
92. Hrvoje Juretić, Primjena oksidacijskih postupaka u obradi bunarskih voda istočne slavonske, Magistarski rad, Zagreb 2004

Životopis

Ivana Sučija, [REDACTED] Živi u blizini grada Vrbovca, gdje je pohađala Drugu osnovnu školu Vrbovec, a zatim Prehrambeno tehnološku školu u Zagrebu, smjer Tehničar nutricionist. Godine 2012. upisuje preddiplomski studij Primijenjene kemije na Fakultetu kemijskog inženjerstva i tehnologije, Sveučilišta u Zagrebu. Na trećoj godini preddiplomskog studija uspješno odrađuje praksu u kemijskom i mikrobiološkom laboratoriju odjela za Kontrolu i kvalitetu hrane prehrambene industrije Pik Vrbovec.