

Tehnologije uklanjanja arsena i budući trendovi razvoja

Bubalo, Mateo

Undergraduate thesis / Završni rad

2024

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://urn.nsk.hr/urn:nbn:hr:149:218890>

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

Download date / Datum preuzimanja: **2024-12-20**



Repository / Repozitorij:

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



SVEUČILIŠTE U ZAGREBU
FAKULTET KEMIJSKOG INŽENJERSTVA I TEHNOLOGIJE
SVEUČILIŠNI PREDDIPLOMSKI STUDIJ

Mateo Bubalo

ZAVRŠNI RAD

Zagreb, rujan 2024

SVEUČILIŠTE U ZAGREBU
FAKULTET KEMIJSKOG INŽENJERSTVA I
TEHNOLOGIJEPOVJERENSTVO ZA ZAVRŠNE
ISPITE

Kandidat Mateo Bubalo

dr. sc. Lidija Furač, viša predavačica, Sveučilište u Zagrebu
Fakultetkemijskog inženjerstva i tehnologije

doc. dr. sc. Matija Cvetnić, Sveučilište u Zagrebu Fakultet
kemijskoginženjerstva i tehnologije

izv. prof. dr. sc. Petar Kassal, Sveučilište u Zagrebu Fakultet
kemijskoginženjerstva i tehnologije

mr. sc. Marinko Markić, viši predavač, Sveučilište u Zagrebu
Fakultetkemijskog inženjerstva i tehnologije (zamjena)

povoljno je ocijenilo završni rad i odobrilo obranu završnog
rada predpovjerenstvom u istom sastavu.

Završni ispit održat će se dana: 17. rujna 2024.

SVEUČILIŠTE U ZAGREBU
FAKULTET KEMIJSKOG INŽENJERSTVA I TEHNOLOGIJE
SVEUČILIŠNI PREDDIPLOMSKI STUDIJ KEMIJE I INŽENJERSTVA MATERIJALA

Mateo Bubalo

TEHNOLOGIJE UKLANJANJA ARSENA I
BUDUĆI TRENDVI RAZVOJA

ZAVRŠNI RAD

Voditeljica rada: v. pred. dr. sc. Lidija Furač

Članovi ispitnog povjerenstva:

dr. sc. Lidija Furač, v. pred., Sveučilište u Zagrebu Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije

doc. dr. sc. Matija Cvetnić, Sveučilište u Zagrebu Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije

izv. prof. dr. sc. Petar Kassal, Sveučilište u Zagrebu Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije

Zagreb, rujna 2024.

Zahvala

Zahvaljujem se svojoj mentorici dr. sc. Lidiji Furač na nesebičnom vremenu, strpljenju i podršci koju mi je pružila tijekom izrade ovog rada. Njezino stručno vodstvo i korisni savjeti uvelike su pridonijeli uspješnom završetku ovog rada.

Posebnu zahvalnost dugujem svojoj obitelji i prijateljima, koji su me kroz sve izazove bodrili i pružali mi neizmjernu podršku. Bez njihove ljubavi i razumijevanja, ovaj uspjeh ne bi bio moguć.

SAŽETAK

U ovom radu biti će dan pregled tehnologija uklanjanja arsena i budućih trendova razvoja. Nove održive tehnologije daju naglasak na fitoremedijaciju i nano materijale kako bi se riješilo i smanjilo onečišćenje pitke i otpadne vode u zemljama sa visokim koncentracijama arsena. Fitoremedijacija koristi biljke za čišćenje onečišćenih voda od arsena, dok nano fitoremedijacija uključuje primjenu nanomaterijala poput grafen oksida, ugljikovih nano cjevčica i metalno-organskih okvira za poboljšanje učinkovitosti uklanjanja onečišćivača. Ključni izazovi uključuju visoke troškove proizvodnje, složenost primjene i moguću toksičnost materijala, dok prednosti uključuju visoku učinkovitost uklanjanja i mogućnost primjene u različitim okruženjima. Buduća rješenja uključuju razvoj novih održivih tehnologija kako bi se poboljšala učinkovitost i smanjili troškovi.

Ključne riječi: fitoremedijacija, nano fitoremedijacija, nano čestice, arsen , uklanjanje arsena

SUMMARY

This paper will provide an overview of arsenic removal technologies and future development trends. New sustainable technologies emphasize phytoremediation and nanomaterials to address and reduce the contamination of drinking and wastewater in countries with high concentrations of arsenic. Phytoremediation uses plants to clean contaminated water from arsenic, while nano-phytoremediation involves the application of nanomaterials such as graphene oxide, carbon nanotubes, and metal-organic frameworks to enhance the efficiency of contaminant removal. Key challenges include high production costs, complexity of application, and potential material toxicity, while advantages include high removal efficiency and the ability to be applied in various environments. Future solutions involve the development of new sustainable technologies to improve efficiency and reduce costs.

Keywords: phytoremediation, nano-phytoremediation, nanoparticles, arsenic, arsenic removal

SADRŽAJ

1. UVOD.....	1
2. ARSEN.....	2
2.1. OPĆENITO O ARSENU	2
2.2. ARSENOVI SPOJEVI	4
2.3. ARSEN U OKOLIŠU I ZDRAVSTVENI RIZICI.....	6
3. TEHNOLOGIJE UKLANJANJA ARSENA	9
3.1. ADSORPCIJA	9
3.1. FITOREMEDIJACIJA	11
3.2. NANO FITOREMEDIJACIJA.....	15
3.3. FITOBIJALNA REMEDIJACIJA.....	17
3.4. KEMIJSKO TALOŽENJE.....	19
3.5. ELEKTROKOAGULACIJA	21
4. BUDUĆI TRENDVI RAZVOJA	23
4.2. NOVI FUNKCIONALNI MATERIJALI.....	23
4.2.1. GRAFEN I NJEGOVI OBLICI	24
4.2.2. UGLJIKOVE NANO CJEVČICE	27
4.2.3. METALNO-ORGANSKI OKVIRI	30
5. ZAKLJUČAK	35
6. LITERATURA.....	36
POPIS SIMBOLA	41

1. UVOD

Riječ „arsen“ u današnjem društvu gotovo je postala sinonim za riječ „otrov“. [1] Pronalazimo visoke koncentracije arsena u podzemnim vodama osobito u polu-suhim i sušnim ruralnim područjima gdje je podzemna voda glavni izvor za konzumaciju i poljoprivredu. Onečišćenje pitke vodom arsenom veliki je zdravstveni problem koji je široko prepoznat kao jedan od najvećih okolišnih onečišćivača zbog antropogenih djelovanja. Takva onečišćenja uzrokuju životno opasne komplikacije za milijune ljudi koji piju vodu ili konzumiraju hranu proizvedenu iz tla onečišćenog arsenom. Toksičnost i uklanjanje arsena postali su središte interesa mnogih institucija, uključujući industrije, ekološke skupine i širu javnost. Znanstvene zajednice i međunarodne institucije te vlade pojedinih zemalja onečišćenje arsenom proglasili su kao katastrofu 20. i 21. stoljeća. [2] Rješenje te katastrofe krije se u tehnologijama uklanjanja arsena iz onečišćenih područja, a jedna od tih tehnologija je remedijacija.

Remedijacija je uklanjanje teških metala iz tla i obuhvaća širok spektar metoda, uključujući fitoremedijaciju koja se odnosi na metode čišćenja tla korištenjem biljaka. Nano fitoremedijacija kombinira nano tehnologiju i fitoremedijaciju kako bi se poboljšala sposobnost adsorpcije biljaka te razgradnje primarno teških metala i drugih onečišćivača iz tla i vode. [3] Veliku ulogu pri uklanjanju teških metala iz zemljišta imati će novi funkcionalni materijali. Novi funkcionalni materijali budući su trendovi razvoja od kojih možemo izdvojiti grafitne okside, ugljikove nano cjevčice i metalno-organske okvire. [4] Nedavno su nano adsorbentni materijali počeli biti korišteni zbog svojih jedinstvenih svojstava u procesu adsorpcije. [5] Prema aktualnim istraživanjima hibridni nano kompoziti pokazuju nekoliko puta veći kapacitet adsorpcije u usporedbi s roditeljskim materijalima zbog sinergijskog učinka. [4]

U ovom radu biti će dan pregled tehnologija uklanjanja arsena i budućih trendova razvoja. Nove održive tehnologije daju naglasak na korištenje biljaka i nano materijala kako bi se riješilo i smanjilo onečišćenje pitke i otpadne vode u zemljama sa visokim koncentracijama arsena.

2. ARSEN

2.1. OPĆENITO O ARSENU

Arsen je prirodni metaloid u Zemljinoj kori, atomskog broja 33 te je opće poznat po svojoj štetnosti za ljude i morske životinje. Arsen ima atomsku masu od 74,9 g/mol i specifičnu težinu od 5,73 g/cm³. Arsen prelazi iz čvrstog u plinovito stanje, odnosno sublimira pri temperaturi 613 °C, dok pri tlaku od 36,4 kPa dolazi do taljenja, odnosno prelaska iz čvrstog u tekuće stanje.

Većina onečišćenja okoliša arsenom potječe iz antropogenih aktivnosti, a takvo onečišćenje dovodi milijune ljudi do po život opasnih komplikacija putem onečišćene pitke vode i hrane proizvedene na tlu onečišćenom arsenom ili navodnjavane onečišćenom vodom. [2] Arsen može ući u ljudsko tijelo putem pitke vode, hrane, udisanjem prašine ili unosom tla. Antropogeni izvori arsena uključuju komercijalno korištene pesticide, konzervanse za drvo, procese u proizvodnji stakla, poluvodičke materijale i lijekove. [6] Stoga, bitno je razlikovati različite oblike arsena koji mogu biti opasni za ljudsko zdravlje.

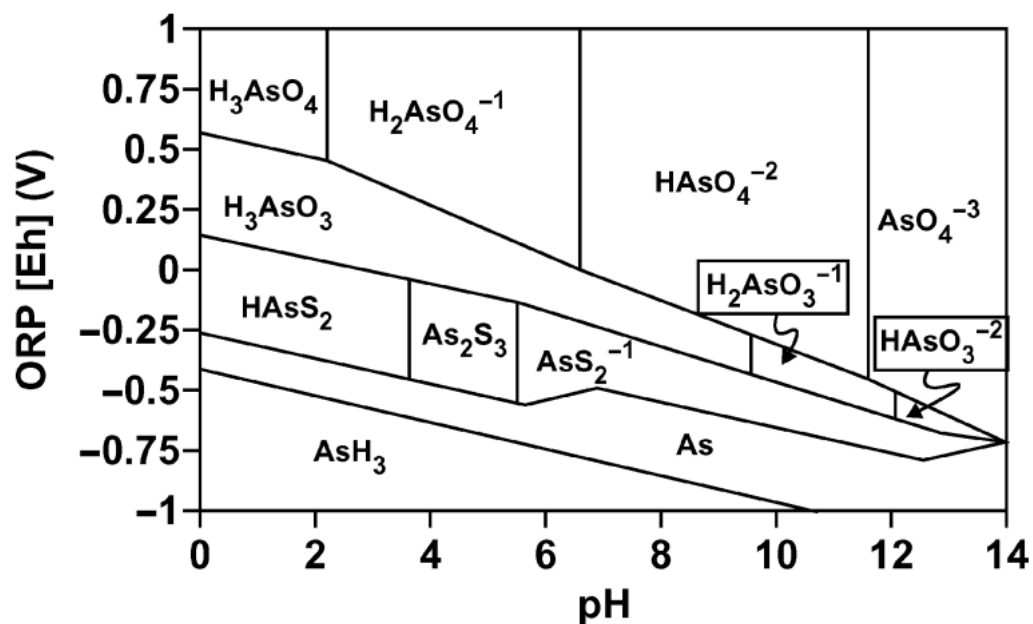
Arsen se javlja u tri alotropska oblika. Najstabilnija modifikacija je alfa-arsen, romboedarske strukture. Ima slojevitu mikrostrukturu, metalni sjaj, čelično sivu boju, mekan je i vrlo krt. Provodi električnu struju.

Drugi alotropski oblik je žuti arsen (beta-arsen) s heksagonskom kristalnom strukturom, koji nastaje brzom kondenzacijom arsenovih para. Ovaj oblik je mekog, voskastog karaktera i ne provodi električnu struju. Zbog svoje nestabilnosti, pri sobnoj temperaturi i pod utjecajem svjetlosti, lako i brzo prelazi u sivi arsen.

Amorfni crni arsen stvara se sublimacijom arsena u odsustvu zraka ili razgradnjom arsina zagrijavanjem, pri čemu nastaju pare koje tvore zrcalni nanos poznat kao "arsensko zrcalo". Ova metoda koristi se za otkrivanje malih količina arsena u slučajevima sumnje na trovanje i zove se Marshova proba. Pri zagrijavanju na 360 °C, crni arsen prelazi u stabilni sivi arsen uz oslobađanje topline. [7]

Arsen se ne otapa u vodi kao ni u većini kiselina i lužina, ali reagira i otapa se u vrućim kiselinama i u rastaljenom natrijevom hidroksidom (NaOH). Arsenove soli i plinovi su izrazito toksični. U malim količinama, arsen može stimulirati metabolizam, no poznato je da je kancerogen i potencijalno teratogen. [7]

S obzirom na uvjete u kojima se arsen nalazi, formirati će spojeve različitih svojstava. U oksidirajućim uvjetima, arsen će obično postojati u obliku spojeva H_3AsO_4 , poznatih kao arsenati gdje arsen ima oksidacijski broj 5. U blagim reducirajućim uvjetima, arsen je uglavnom prisutan kao spojevi H_3AsO_3 , poznati kao arseniti u kojima je arsen oksidacijskog broja 3. U umjereno reducirajućim uvjetima, arsen se često veže sa sumporom (S) i željezom (Fe) te formira arsenove sulfide ($FeAsS$), koji su gotovo netopljivi u vodi i nepokretni u okolišu. U izrazito reducirajućim uvjetima, može postojati elementarni arsen ili arsin (AsH_3) gdje arsen postiže oksidacijski broj -3, ali takvi uvjeti su rijetki. [8] Na slici 1. moguće je uočiti sve oblike i spojeve u kojima se arsen pojavljuje te njegovo ponašanje u ovisnosti na pH vrijednosti i oksidacijsko-redukcijski potencijal.



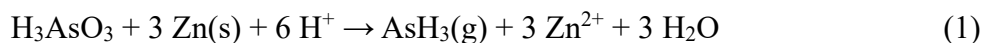
Slika 1. Ponašanje arsena (As) pri različitim kombinacijama oksidacijsko-redukcijskog potencijala (Eh) i pH vrijednosti. ORP = oksidacijsko-redukcijski potencijal; AsO_4 = arsenatni spojevi; AsO_3 = arsenitni spojevi; AsS_2 = spojevi arsenovog disulfida; As = elementarni arsen; i AsH_3 = arsin. [8]

2.2. ARSENOVI SPOJEVI

U spojevima arsen ima oksidacijski broj -3, 0, +3 i +5. Najstabilniji su spojevi oksidacijskog broja +3 i +5. Neki od važnijih spojeva su: arsenov(III)-oksid (As_2O_3), arsenit (AsH_3), arsenov(V)-sulfid (As_2S_5), arsenov(III)-sulfid (As_2S_3) i arsenov(III)-klorid (AsCl_3).

Arsenov(III)-oksid (As_2O_3) i poznat kao *mišomor*, je bijeli prah bez mirisa s izrazitom toksičnošću. Ovaj spoj se koristi u različite svrhe, uključujući deratizaciju za kontrolu štakora, suzbijanje korova, te obradu kože i drva. Također se primjenjuje u medicini kao kemoterapeutik. Smrtonosna doza arsenova(III)-oksida za ljude kreće se između 0,1 i 0,15 grama. [7]

S druge strane, arsenovodik, ili arsin, AsH_3 , je izuzetno otrovan plin i jedan od najsnažnijih anorganskih otrova. Arsin se dobiva redukcijom topljivih spojeva arsena s nekim jakim redukcijskim sredstvom kao na primjer sa cinkom u kiselom mediju prema sljedećoj reakciji:



Iako nema praktičnih korisnih primjena, potreban je oprez u industrijskoj toksikologiji jer se arsin može osloboditi tijekom obrade legura koje sadrže arsen, što može uzrokovati ozbiljna trovanja. Ima miris po češnjaku, pri sobnoj temperaturi se sporo raspada, dok se zagrijavanjem brzo raspada:



Organski derivati arsina, nastali zamjenom vodika alkilnim skupinama, također su izuzetno toksični i mogu se koristiti kao bojni otrovi. Preporučuje se da maksimalna koncentracija arsina u zraku ne prelazi 50 ppm kako bi se izbjegla opasnost za zdravlje. [7]

Neki od organskih derivata arsena su i metilirani derivati arsena koji se metaboliziraju u živim organizmima. U ljudima i glodavcima, uneseni arsen se neutralizira i izlučuje kroz

metilaciju. Proces detoksikacije i biotransformacije anorganskog arsena uključuje stvaranje metiliranih derivata, prvo formiranjem monometilarsonske kiseline (MMA, $\text{CH}_3\text{AsO}_3\text{H}_2$), a zatim dimetilarsonske kiseline (DMA, $(\text{CH}_3)_2\text{AsO}_2\text{H}$). Metilacija se koristi za neutralizaciju arsena, pri čemu enzim arsen metiltransferaza (AS_3MT) igra ključnu ulogu u ovom procesu. Djelomično metilirani proizvod anorganskog arsena, MMA, općenito se smatra toksičnijim od DMA. Trovalentni oblici arsena, kao što su MMA^{3+} i DMA^{3+} , su toksičniji u usporedbi s penterovalentnim vrstama. Iako mnoge vrste imaju enzim AS_3MT , neke ne mogu potpuno metilirati arsen. S druge strane, druge vrste mogu metabolizirati i izlučiti 70% do 80% arsena u obliku DMA. Čak i među nekim ljudskim populacijama, otkrivene su veće količine toksičnog MMA i niže količine DMA u urinu u usporedbi s različitim populacijama. Neke promjene u DNK i različite metilacije navode se kao mogući uzrok tih razlika među populacijama. Razlika u stopi izlučivanja arsena, MMA i DMA također može biti povezana s vezivanjem proteina. Arsenit se čvrsto veže uz proteine i ne otpušta se tijekom prolaska kroz bubrege, dok MMA i DMA imaju smanjenu sposobnost vezivanja na proteine. [9]

Također, arsen može imati i medicinske primjene. Arsen je kroz stoljeća bio propisivan za razne bolesti, poput reumatizma, malarije, tuberkuloze i dijabetesa. Stari liječnici, Hipokrat i Plinije, opisali su upotrebu arsenovih sulfida u medicini, no njegova popularnost zapravo je porasla uvođenjem „Fowlerovog rješenja“ u 18. stoljeću. Ovo rješenje osmislio je dr. Fowler 1780. godine, a pokazalo se korisnim u liječenju različitih stanja. Recept za „Fowlerovo rješenje“ uključivao je 10 grama As_2O_3 , 7,6 grama kalijevog hidrogenkarbonata (KHCO_3) i 30 mL alkohola, uz dodatak destilirane vode do ukupnog volumena od jedne litre. Iako su mnoge od tih primjena bile pogrešne, arsen je ipak pronašao svoje mjesto u znanstvenoj medicini 1909. godine kada je njemački liječnik Paul Ehrlich otkrio kemijski spoj sposoban izliječiti sifilis. Dr. Ehrlich je sustavno proučavao arsenove spojeve s vjerom da će pronaći onaj koji je toksičan za *spirohete sifilisa*, ali ne i za pacijenta. Na svom 606. pokušaju otkrio je arsfenamin ($\text{C}_{12}\text{H}_{12}\text{As}_2\text{N}_2\text{O}_2$), koji je brzo postao priznat tretman za ovu bolest i dobio je naziv Salvarsan. Na kraju je zamijenjen penicilinom, iako se još neko vrijeme koristio u liječenju *afričke trpovice* (spavanja) i dizenterije. [10]

Nedavno je arsenov (III) oksid (As_2O_3), kao lijek pod nazivom Trisenox, odobren od strane Američke uprave za hranu i lijekove (*engl. Food and Drug Administration, FDA*)

za liječenje promijelocitne leukemije. Taj lijek djeluje poticanjem proizvodnje normalnih krvnih stanica koje su bile potisnute kancerogenim bijelim krvnim stanicama. [10]

2.3. ARSEN U OKOLIŠU I ZDRAVSTVENI RIZICI

Onečišćenje arsenom u prirodnim vodama je određena vrstom tla, vodama i kemijskim uvjetima u tom području. Dobro poznavanje karakteristika podzemnih voda može pomoći u smanjenju opasnosti od onečišćenja arsenom razvojem jeftinih tehnologija za uklanjanje arsena.

Arsen se ispušta u okoliš kao rezultat prirodnih procesa poput vulkanskih erupcija i erozije stijena, te antropogenih procesa. Pokretljivost i desorpcija arsena uzrokovane su otapanjem i raspadanjem minerala koji sadrže arsen, poput realgara, orpimenta i arsenopirita. Metabolička aktivnost mikroorganizama može povećati pokretljivost i desorpciju arsena u podzemnim vodama. Mikroorganizmi mogu uzrokovati biološku oksidaciju ili redukciju arsenovih spojeva, što može povećati njihovu sposobnost otapanja i premještanja u okolišu. Na taj način, mikroorganizmi značajno doprinose prirodnom onečišćenju podzemnih voda arsenom. Promjenjivi klimatski uvjeti također mogu značajno utjecati na pokretljivost i nakupljanje arsena u različitim dijelovima okoliša. Arsen u vodenom okolišu postoji kao arsenit (trovalentni arsen) i arsenat (peterovalentni arsen), pri čemu je arsenit toksičniji i pokretljiviji u usporedbi s arsenatom. [11] Arsenite i arsenate ubrajamo u anorganske arsenove spojeve. Anorganski arsenovi spojevi povezani su s rakom, kardiovaskularnim učincima, plućnim, imunološkim i endokrinim poremećajima, reproduktivnim zdravstvenim problemima, neurološkim poremećajima, bolestima jetre, gastrointestinalnim smetnjama, genotoksičnošću i kožnim infekcijama. [2] Važno je pratiti i kontrolirati prisutnost i razinu arsena u vodi kako bi se smanjili potencijalni zdravstveni rizici.

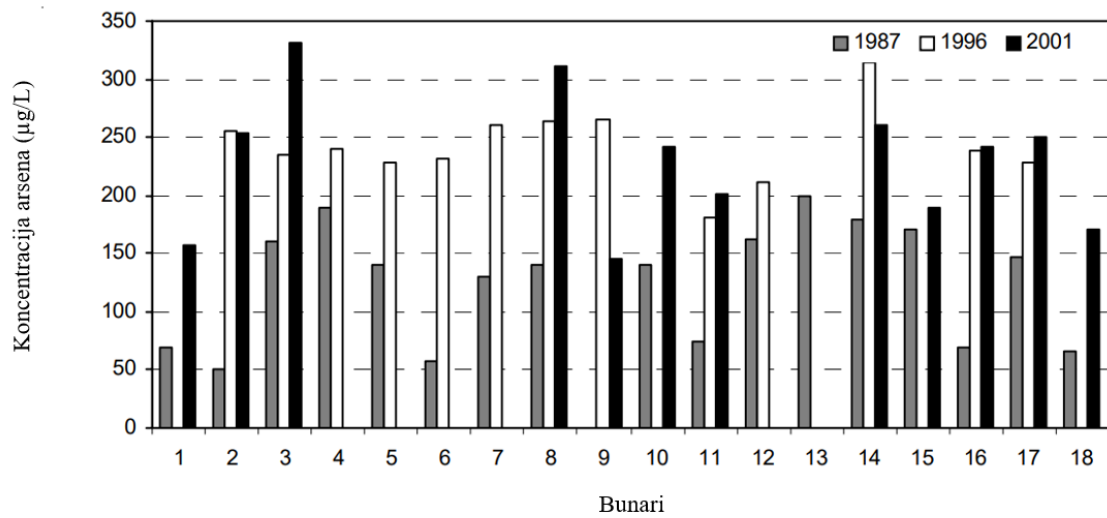
Razina arsena u podzemnim vodama obično iznosi oko 1 - 2 µg/L. Međutim, u područjima s vulkanskim stijenama i tlima koja sadrže velike količine sulfida, koncentracije arsena mogu doseći znatno višu prosječnu razinu. [12]

Najviša koncentracija arsena u prirodnim vodama zabilježena je na zapadu SAD-a gdje je iznosila 48 000 µg/L. Visoke količine arsena u podzemnim vodama također su zabilježene u jugoistočnoj Aziji (Bangladeš, Indija, Kina, Tajvan, Filipini), Sjevernoj i Južnoj Americi, te u nekim dijelovima Europe (Mađarska, Rumunjska, Srbija i Crna Gora). [12] Tajvan je 1968. godine bio prvo mjesto gdje je prepoznat značajan zdravstveni problem uzrokovan prirodnim prisustvom arsena, dok su zagađenja u Čileu, Meksiku, Indiji, Gani i drugim zemljama dokumentirana tijekom 1970-ih i 1980-ih, a najveći slučaj zagađenja zabilježen je u Bangladešu, gdje je problem službeno istražen 1995. godine. [13]

Svjetska zdravstvena organizacija (engl. *World Health Organization*, WHO) i druge zdravstvene organizacije diljem svijeta razvile su preporuke za maksimalni dopušteni koncentracije (MDK) arsena od 10 µg/L. Međutim, u drugim dijelovima zemalja, prihvatljiva granica još uvijek nije ažurirana na nove izvore od 10 µg/L i iznosi 50 µg/L. Ova razlika u MDK-u izaziva zabrinutost jer nova istraživanja predlažu da čak i 10 µg/L može biti nedovoljno sigurno, osobito u ranim i biološki osjetljivim fazama života. [14] Vrijedno je napomenuti da su New Jersey i Danska postavili i prilagodili maksimalnu dopuštenu koncentraciju za arsen na 5 µg/L počevši od 2006. i 2017. godine. Osim toga, u Nizozemskoj, vlasti nastoje postići razinu arsena čak ispod 1 µg/L. [11]

Cjelokupni Bangladeš i susjedne indijske države ozbiljno su pogođeni koncentracijama arsena u podzemnim vodama koje premašuju maksimalne dopuštene koncentracije prema WHO, kako u pogledu područja tako i populacije. Osim toga, više od 36 milijuna ljudi u Bangladešu izloženo je razinama arsena iznad 50 µg/L, što je maksimalna dopuštena koncentracija za pitku vodu u Bangladešu, uzrokujući više od 7000 slučajeva bolesti arsenikoze. U Indiji, 70,4 milijuna ljudi suočava se s rizicima toksičnosti arsena uslijed kontaminacije podzemnih voda. [11]

Preliminarne analize pitke vode iz vodovodnih sustava u nekoliko gradova i sela u istočnoj Hrvatskoj pokazale su da je 200 000 ljudi svakodnevno konzumiralo vodu s koncentracijama arsena između 10 i 610 µg/L u općini Andrijaševci. Godine 1987. provedene su analize podzemnih voda iz osamnaest bunara u Osijeku (na dubinama od 110 do 177 m), pri čemu su utvrđene koncentracije arsena veće od 200 µg/L. Praćenje ovih bunara tijekom sljedećih godina otkrilo je povećanje koncentracije arsena do 330 µg/L (Slika 2.). [12]



Slika.2. Koncentracija arsena ($\mu\text{g/L}$) u podzemnim vodama Osijeka [12]

3. TEHNOLOGIJE UKLANJANJA ARSENA

U posljednjih nekoliko godina provedene su opsežne studije o tehnologijama uklanjanja arsena kako bi se povećalo njegovo uklanjanje iz okoliša. Istraživači proučavaju ove procese kroz laboratorijske eksperimente i na terenu. Trenutno korištene metode su adsorpcija, ionska izmjena, fitoremedijacija, fitobijalna remedijacija, kemijska precipitacija, elektrokinetičke metode i elektrokoagulacija.

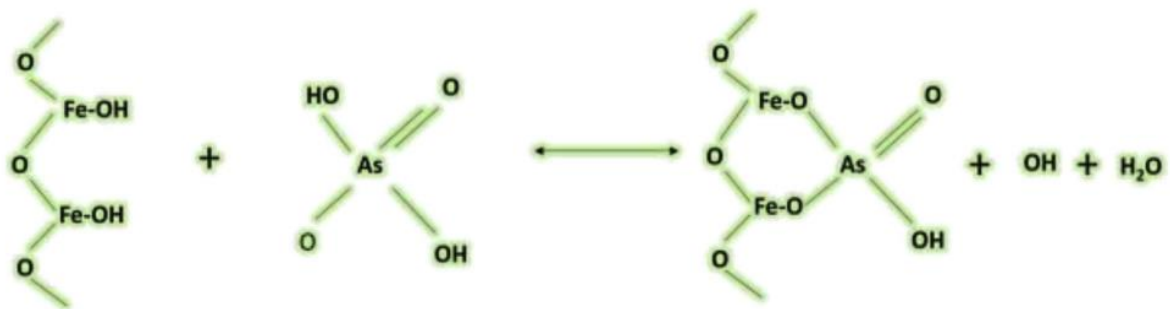
Iako su ovi procesi korisni za uklanjanje arsena iz tla i vode, svaka metoda ima svoje značajne nedostatke, osobito u pogledu troškova i učinkovitosti. Različiti čimbenici određuju izbor odgovarajućih tretmana za arsen, uključujući ograničenja za tehnologije tretmana tla i vode, zahtjeve lokalnih i nacionalnih vlasti, stupanj razvoja zemlje i lokalne strategije za trendove razina arsena u biljkama i sustavu vode. U tom smislu, diljem svijeta postoje različiti napredci. Nadalje, stopa povećanja upravljanja tlom i vodom smanjena je korištenjem manje sintetičkih spojeva i energije, što bi moglo smanjiti troškove. [2]

3.1. ADSORPCIJA

Jedna od najprimjenjivijih i najčešće korištenih tehnika je adsorpcija zbog visoke učinkovitosti. Adsorpcija je prikladna tehnika za uklanjanje arsena koja je ekonomski isplativa, ne zahtijeva dodavanje kemikalija i lako se primjenjuje u zemljama u razvoju s nedostatkom obučenog osoblja i nepouzdanim napajanjem. Izvještava se da ima više od 95% kvantitativne učinkovitosti za uklanjanje arsenita i arsenata. Učinkovitost uklanjanja arsena ovisi prvenstveno o procesu separacije van der Waalsovih i elektrostatičkih privlačnih sila među adsorbiranim molekulama.

Također, učinkovitost adsorpcije ovisi o razdoblju izlaganja, pH vrijednosti, prisutnosti drugih kemijskih vrsta, količini adsorbenta, početnoj koncentraciji arsena i temperaturi. Adsorbenti za arsen su uspješno primijenjeni za uklanjanje arsena, uključujući granularne adsorbente, metalne okside prekrivene pijeskom, bioaktivni ugljen, elementarno željezo, kompozit željeza i minerala olivina, aktivni ugljen, poljoprivredni otpad i aktivni aluminij. [2]

Mehanizam adsorpcije iona arsena na željezov hidroksid (FeOH) prikazan je na slici 3. Za adsorpciju arsena korišten je moderni hibrid željeza i minerala olivina uz pomoć umjetničke neuronske mreže i tehnike površinskog odgovora. Olivin je mineral iz grupe silikata koji se sastoji uglavnom od magnezija i željeza, njegova kemijska formula može biti Mg_2SiO_4 ili Fe_2SiO_4 . [15]



Slika 3. Mehanizam adsorpcije iona arsena na FeOH [15]

Mohan i suradnici (2019) koristili su nov i jeftin poljoprivredni otpad za uklanjanje arsenita iz kontaminirane vode, što pokazuje njihove kapacitete adsorpcije za obradu kontaminirane vode arsenitom. Osim toga, zbog uspjeha u uklanjanju arsenita iz otpadnih voda, mogu se koristiti kao alternativni ekonomski materijali. [16] Aluminijski mulj koji sadrži kalcinirani polivinil alkohol i sol natrija alginske kiseline korišten je u studiji Kang i suradnika (2019) u koloni, testu kapacitetima i kinetici adsorpcije kako bi se poboljšala kinetika adsorpcije uklanjanja arsena. Modifikacija biougljena pokazuje potencijal za poboljšanje adsorpcije arsena u tlu i vodi u usporedbi s nemodificiranim biougljenom. [17] Uppal i suradnici (2019) dodali su ZnO_xS_{1-x} nano materijal koji posjeduje kapacitet (299,4 mg/g) u adsorpciji arsena u vodi. Međutim, provedba adsorbenata za remedijaciju arsena u pilot istraživanjima još uvijek nedostaje. To je zbog činjenice da upotreba prirodnih adsorbenata poboljšava sposobnost uklanjanja arsena u usporedbi s konvencionalnim adsorbentima, ali su skupi i većina zemalja u razvoju si ih ne mogu priuštiti. [18]

Proces adsorpcije uklanja ili smanjuje koncentracije onečišćivala (organskih i anorganskih) bez stvaranja međuprodukata koji mogu također biti potencijalna

onečišćivala ili otrovni. Stoga ima široku primjenu u uklanjanju onečišćivala iz izvora vode. Svojstva nano adsorbenata poboljšavaju njihovu primjenu i čine ih učinkovitijima te korisnijima u mnogim područjima u usporedbi sa starijim adsorbentima. Zbog toga se nano adsorbentni materijali smatraju adsorbentima sljedeće generacije i imaju brojne primjene te vrlo dobro djeluju u pročišćavanju okoliša i kontroli zagađivača iz vode i otpadnih voda.

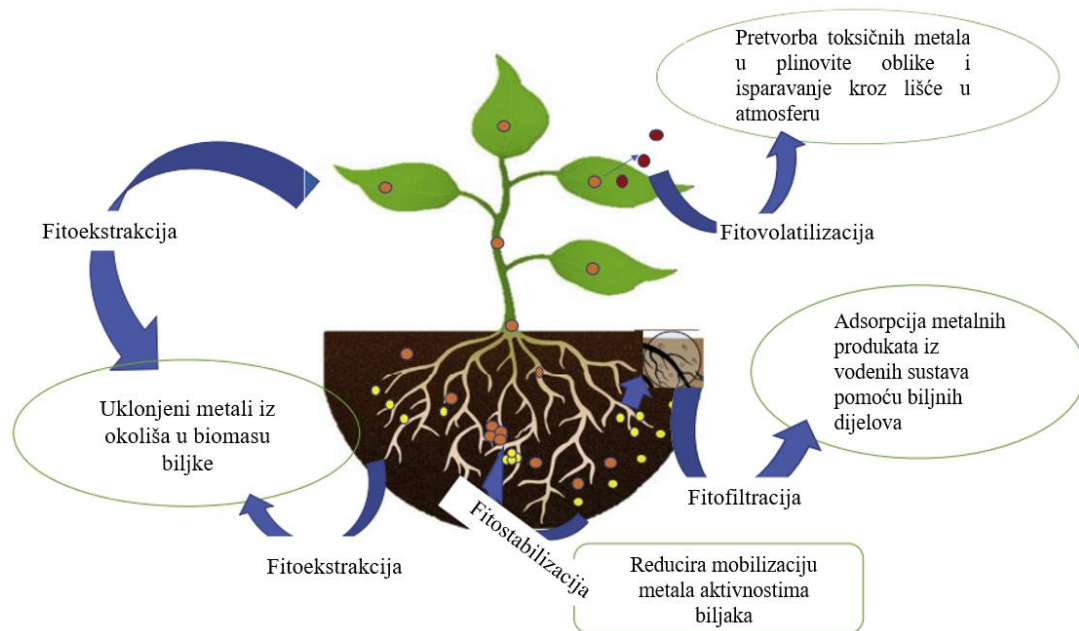
Brojne klase nano adsorbenata mogu se koristiti, poput nano metala i nano metalnih oksida, zeolita i polimernih nano adsorbenata, zbog njihovih jedinstvenih svojstava, poput visoke površine, stabilnosti i učinka mikroorganizama. Buduće i nove studije mogu se provoditi s ovim materijalima, kao što su kemijska stabilizacija i prilagodbe površine kako bi se poboljšala njihova primjena u remedijaciji vode i otpadnih voda, kao i detaljnije istraživanje nedostataka nano adsorbentnih materijala što će detaljnije biti objašnjeno u poglavlju 4.2. [5]

3.1. FITOREMEDIJACIJA

Fitoremedijacija je široko prihvaćena ekološki održiva metoda budući da koristi biljke za uklanjanje onečišćivala, pri čemu zahtijeva vrlo malo nutrijenata i jednostavna je za upravljanje. Fitoremedijacija koristi biljke s razgranatim korijenjem, visokom tolerancijom na koncentracije arsena, brzim rastom, velikom proizvodnjom biomase, prilagodljivošću i sposobnošću apsorpcije i uklanjanja arsena iz onečišćenog tla. Hiperakumulirajuće biljke provode ekstrakciju metala iz tla putem translokacije, agregacije, distribucije, ekskluzije i osmoregulacije s mobilizacijom metala prema površini korijena. [2]

Translokacija u biljkama govori o prijenosu tvari od listova kroz čitavu biljku. Ekskluzija se odnosi na sposobnost biljaka da izbjegnu apsorpciju određenih onečišćivača ili toksičnih tvari iz tla. Osmoregulacija je proces kojim organizmi održavaju ravnotežu vode i otopljenih tvari unutar svojih stanica i tijela. U slučaju fitoremedijacije, agregacija se odnosi na proces nakupljanja i koncentriranja onečišćivača, poput teških metala, unutar biljaka ili u okolišu oko biljaka. Distribucija se odnosi na način na koji se onečišćivači, poput teških metala, raspoređuju i prenose unutar biljaka i okoliša.

Neke biljne vrste prenose metale uz pomoć transportnih proteina, dok se druge apsorbiraju u vodenom okolišu izravnim unosom vode, potičući adsorpciju i dovodeći do nakupljanja metala u zračnim dijelovima biljke. Metoda fitoremedijacije, klasificirana kao fitoekstrakcija, fitostabilizacija, fitofiltracija i fitovolatilizacija, temelji se na putevima unosa i transporta metala. Definicija, uporaba i praznine u fitoremedijaciji opisani su na slici 4. [19]



Slika 4. Opis procesa fitoremedijacije koji se odvijaju u biljkama [19]

Hiperakumulirajuće biljke imaju visok potencijal remedijacije zbog svoje izvanredne otpornosti na teške metale u svojim biljnim tkivima. Fitoremedijacija može biti potpomognuta ili inducirana kako bi se poboljšala učinkovitost uklanjanja, a to uključuje kelatore (inokulacija mikrobima), poboljšanje tla i uvođenje nano materijala. [19]

U radu Irshad i suradnika (2020) biljka *V. denseserrulata* inokulirana je s mikrobom *Batillus sp. XZM* kako bi se pomoglo fitoremedijaciji. Unos i učinkovitost uklanjanja arsena bili su znatno veći. Promjena u FT-IR spektru bila je povezana s detoksikacijom arsena pomoću amida, karboksila, hidroksilnih i tiolnih skupina u listovima *V. denseserrulata* te s procesom prerađivanja arsena. [20]

Oksidacija i apsorpcija arsenita bili su omogućeni sojem mikroorganizama *cupriavidus basilensis* i kolonizacijom *Pteris vittata*. Rezultati Yang i suradnika (2020) su pokazali da inokulacija sa sojem mikroorganizama *cupriavidus basilensis* može povećati brojnost aioA gena u rizosferi i akumulaciju arsena u *Pteris vittata* do 171 %. Enzim koji proizvode aioA geni pomaže u pretvorbi toksičnog arsenovog(III) oksida u manje toksičan oblik arsenata, što je korisno za okoliš i ljudsko zdravlje. *Pteris vittata* korištena je za razvoj „de novo“ proteomske baze podataka koristeći optimiziranu tehnologiju „Single-Molecular Real-Time“ (SMRT) kako bi se odredile genetske komponente koje su osnova ovog mehanizma uklanjanja arsena. [21]

Nekoliko istraživanja Xiyuan X. i suradnika (2008) usredotočilo se na upotrebu *Pteris vittata* za remedijaciju tla onečišćenog arsenom u laboratorijskim, lončarskim i terenskim studijama. [22] Istraživanja su pokazala da *Pteris vittata* može ukloniti značajan postotak arsena iz kontaminiranog tla. Na primjer, istraživanje Liao i suradnika (2004) je otkrilo da *Pteris vittata* uklanja 7,8% arsena iz tla koje sadrži 64 miligrama arsena po kilogramu tijekom razdoblja od sedam mjeseci. [23] U istraživanju Fayiga A. O. i suradnika (2006) biljka je pokazala veće nakupljanje arsena kada je rasla u tlu s dodanim fosfatnim stijenama u usporedbi s tlom bez dodanih fosfatnih stijena. To je zato što dodavanje fosfora u obliku fosfatnih stijena pomaže u mobilizaciji arsena, što zauzvrat poboljšava uklanjanje arsena od strane biljke. [24]

U istraživanju Elles M.P. i suradnika (2005) na pilotskoj skali, *Pteris vittata* je korištena za smanjenje koncentracije arsena u pitkoj vodi putem kontinuiranog fitofiltracijskog sustava. Tijekom tromjesečnog eksperimentalnog razdoblja, do 1900 litara vode dnevno s početnom koncentracijom arsena od 10,2 µg/L bilo je remedirano, a koncentracija arsena je smanjena na 2 µg/L. Listovi *Pteris vittata* nakupljali su između 66 i 407 mg/kg.[25] Remedijacija podzemnih voda također je pokazana uporabom *Pteris vittata*. U radu Natarajan S. i suradnika (2008) testirali su učinkovitost jednog do četiri primjerka ove biljke po spremniku od 30 litara uz varijabilnu opskrbu dušikom i fosforom za remedijaciju podzemnih voda koje sadrže 130 µg/L. Koncentracija arsena smanjena je na manje od 10 µg/L za tri tjedna s četiri biljke, dok je za 1 do 2 biljke trebalo 4 do 6 tjedana. Kada su ponovno korištene potpuno odrasle biljke s visokom gustoćom korijena, jedna biljka po spremniku dala je dobre rezultate. [26]

U nedavnom istraživanju Huang Y. i suradnika (2016) *Pteris vittata* je korištena u hidroponskom sustavu bez dodavanja zraka u tekućinu. Metoda je bila jednostavna, pri čemu su biljke rasle s podzemnim stabiljkama iznad površine vode, a hranjive tvari su dodane u malim količinama radi poticanja rasta korijena (500 mm duljine korijena u četiri mjeseca). Iz varijabilnih početnih koncentracija arsena u vodi od 50 µg/L, 500 µg/L i 1000 µg/L, *Pteris vittata* mogla je smanjiti koncentraciju na 10 do 0,1 µg/L za 1 do 5 dana, 4 do 6 dana i 8 do 10 dana. [27]

Rezultati ukazuju potencijal biljke *Pteris vittata* za fitoremedijacijske svrhe; međutim, upotreba *Pteris vittata* uglavnom je ograničena na uzgoj biljaka bez upotrebe tla (hidroponika) u pilotskim istraživanjima. Proširenje ovog pristupa na terenske uvjete zahtijevat će veći razvoj biomase u velikim hidroponskim sustavima, velike količine vode za tretman, te održavanje s optimalnom opskrbom hranjivim tvarima i redovito čišćenje. [27]

Neke od prednosti fitoremedijacije su: ekološki prihvatljivo i ima visoku ekonomsku vrijednost, prirodno se događa korištenjem biljaka za uklanjanje arsena iz tla, sprječava širenje onečišćivača i obnavljanje zemljišta. S druge strane, fitoremedijacija je proces koji oduzima mnogo vremena, klima i tropska zona utječu na većinu hiperakumulirajućih biljaka, mikroorganizmi proizvode dodatne toksične materijale, nedostatak široke primjene, opasni onečišćivači djeluju s metaboličkim procesima biljaka i time ometaju njihov rast i razvoj. Učinkovitost uklanjanja arsena fitoremedijacijom iznosi 99,9 % te medij u kojem se proces može odvijati su tlo i voda. [2]

U nastavku, prikazujemo prednosti i ograničenja različitih pristupa fitoremedijaciji. Ovaj pristup ima brojne prednosti, uključujući ekološku prihvatljivost i potencijalnu ekonomsku isplativost, ali također dolazi s određenim ograničenjima koja mogu utjecati na njegovu učinkovitost. U tablici 1. dan je pregled navedenih karakteristika.

Tablica.1. Prednosti i ograničenja različitih pristupa fitoremedijaciji [28]

Vrste	Prednosti	Ograničenja
Arsen hiperakumulirajuće biljke	Zbog hipernakupljanja arsena, velika količina arsena koncentrirana je u nadzemnim dijelovima biljaka koji se mogu žeti	Biomasa hiperakumulirajućih biljaka je općenito niska i stoga je ukupno uklanjanje arsena u jednom ciklusu/žetvi nisko
	Hiperakumulirajuće biljke ne trebaju mnogo brige i dodatne upute za održavanje rasta	Stanište hiperakumulirajućih biljaka može biti ograničeno i njihova primjena se ne može prakticirati u svim uvjetima
Biljke koje proizvode puno biomase	Visoka biomasa biljaka omogućava uklanjanje velike količine arsena u jednoj žetvi	Za održivi rast biljaka s visokom biomasom, potrebni su dodatni nutrijenti (gnojiva) i naponi
	Izvorne biljke s visokom biomasom mogu se odabrati kako bi se izbjegli problemi vezani uz stanište	Izvorne biljke mogu biti preferirana hrana za domaće divlje/kućne životinje i stoga mogu predstavljati rizik
Biljke sa ekonomskom korisnošću	Biljke s ekonomskom vrijednošću poput uljarica koje ograničavaju nakupljanje arsena u ulju omogućuju poljoprivrednicima da pripreme polja za fitoremedijaciju	Kod takvih biljaka, potrebno je izbjegavati konzumaciju lišća i izdanaka od strane životinja
	Biljke mogu naći primjenu u proizvodnji bioenergije, biogoriva i biogljena	Istraživanja o praktičnoj korisnosti i problemima su ograničena; hlapljiva priroda nekih vrsta arsena može biti problematična
Uklanjanje arsena uz pomoć mikroba	Mikroorganizmi tolerantni na arsen i koji potiču rast biljaka mogu povećati potencijal biljaka za uklanjanje arsena po ciklusu	Mikrobna suplementacija može ometati prirodni mikrobiom biljaka i tla i stoga još uvijek treba istraživanja
Pristupi nano-fitoremedijacije	Nano-fitoremedijacijom posredovan rast biljaka i povećana biodostupnost arsena poboljšali bi uklanjanje arsena po ciklusu	Nakupljanje nanočestica može samo po sebi uzrokovati toksičnost za biljke
Pristupi genetskog inženjeringa	Genetska modifikacija biljaka prema potrebi omogućila bi stvaranje biljaka s visokom biomasom superhiperakumulatora s ekonomskom iskoristivošću i omogućila bi bržu fitoremedijaciju	Problemi vezani uz odobravanje i prihvaćanje genetski modificiranih biljaka od strane javnosti su zabrinjavajući

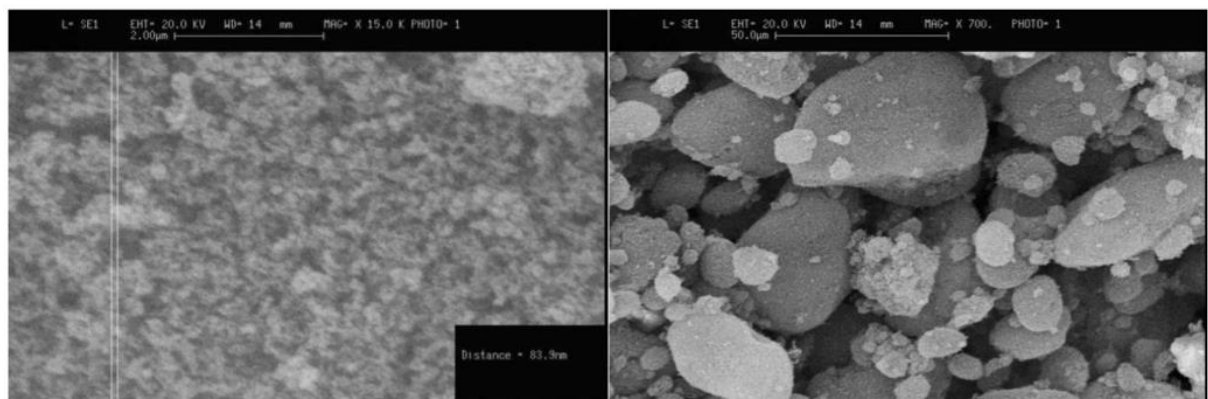
3.2. NANO FITOREMEDIJACIJA

Nano fitoremedijacija (engl. *nanophytoremediation*, NP) je zelena i ekološki prihvatljiva tehnologija koja kombinira fitoremedijaciju s nano tehnologijom za sanaciju onečišćenih okoliša. Nano tehnologija koristi inovativne nano materijale s jedinstvenim svojstvima i funkcijama koji mogu smanjiti potrebu za tehnologijom, skratiti vrijeme čišćenja te ukloniti i zbrinuti toksične tvari iz tla i vode onečišćene teškim metalima. [2]

Kombinacija nano tehnologije i fitoremedijacijskih tehnologija ima brojne prednosti, kao što je povećanje učinkovitosti čišćenja tla i vode onečišćenih teškim metalima. Biljke u interakciji s nano česticama doživljavaju fiziološke i morfološke promjene, a ta interakcija ovisi o vrsti biljke, vrsti nano čestica, njihovoj specijaciji, dozi i učinkovitosti površine nano čestica, uključujući oblik, reaktivnost, veličinu i fizikalno-kemijski sastav ovisan o biljci. Specijacija je proces nastajanja novih vrsta. Nedavne studije pokazuju da razne nano čestice mogu povećati razvoj i rast biljaka. Međutim, istraživanja o utjecaju fitoremedijacije uz pomoć nano čestica na arsen još su rijetka.

Potrebna su dugoročna istraživanja kako bi se ispitali utjecaji, mehanizmi i sigurnost nano materijala na plodnost tla i biljke. [2]

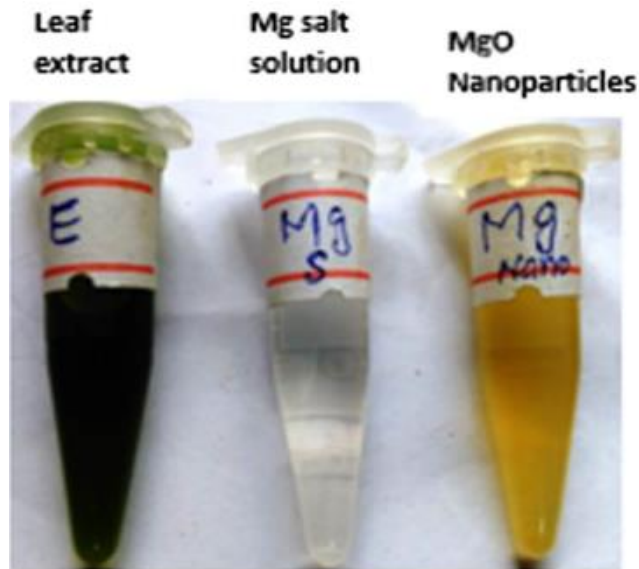
U radu Moameri i Khalaki (2019) kapacitet apsorpcije metala kod biljke *Secale montanum* povećan je dodatkom nano silicija, čime se povećava apsorpcija olova i kadmija u korijenima. Dodatak nano čestica salicilne kiseline kod biljke *Isatis Cappadocia Desv* poboljšava unos i iskorištavanje hranjivih tvari, čime se maksimizira nakupljanje arsena u korijenu i pupoljcima do 1188 i 705 mg/kg. Čestice nano silicija prikazane su metodom skenirajuće elektronske mikroskopske (engl. *Scanning Electron Microscopy, SEM*) na slici 5. [29]



Slika 5. SEM slike nano silicija [29]

U radu Liang i Zhao, (2014) magnetitne nano čestice povećavaju stabilizaciju arsena putem adsorpcije i koekscipacije. U kontekstu fitoremedijacije, koekscipacija se odnosi na istovremeno taloženje onečišćivača s mineralnim ili organskim tvarima, što pomaže u uklanjanju tih onečišćivača iz okoliša. [30]

U radu Hussain i suradnika (2019) učinak nano čestica magnezijevog oksida (MgO) i regulatora rasta Thidiazuron (TDZ) povećava rast *Raphanus sativus L.* pod stresom od olova. Slika 6. daje prikaz nano čestica magnezijevog oksida koje su uspješno sintetizirane korištenjem ekstrakta lista biljke *Sageretia thea*. Zelenkasti ekstrakt nakon miješanja s otopinom magnezijeve soli postao je medeno smeđ, što potvrđuje sintezu nano čestica magnezijevog oksida. [31]



Slika 6. Sinteza nano čestica magnezijevog oksida [31]

U radovima Baghaie i suradnika (2019), de Souza i suradnika (2019) i P. Yang i suradnika (2019) tretman s TDZ i MgO nano česticama poboljšava ukupnu aktivnost radikala 2,2-difenil-1-pikrilhidrazil (DPPH-), flavonoida i fenola, s najvišim poboljšanjem u listovima i stabljici, uz korijen. Metode sanacije temeljene na nanotehnologiji su nova područja istraživanja i sve se više koriste. [32][33][34]

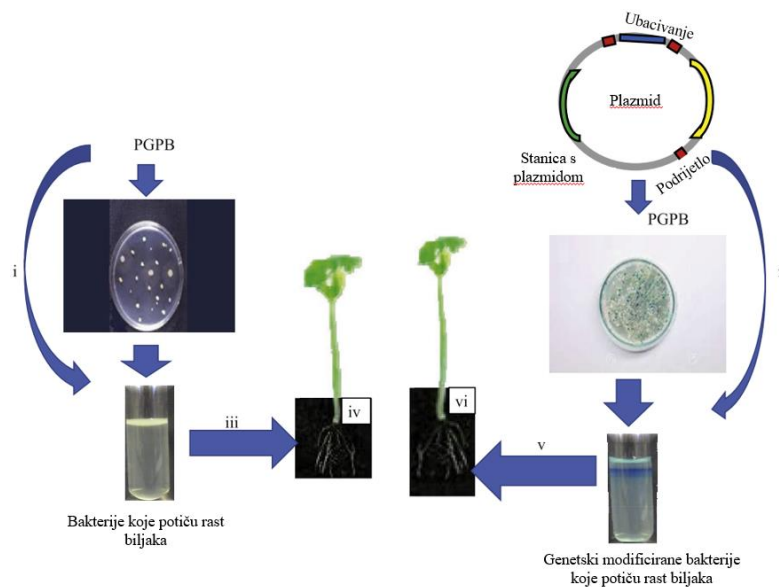
U radu Rahman i suradnika (2020) biopolimerne nano čestice mogu se jednostavno povećati, ponovno koristiti i lako prilagoditi za vezanje metala. Poput drugih znanstvenih mehanizama, i bioremedijacija uz pomoć nanotehnologije ima svoje nedostatke. Njihova nespecifičnost može predstavljati potencijalne opasnosti za javno zdravlje i okoliš. Budući da je to vrlo nova metoda, potrebno je puno rada kako bi se bolje razumjelo njezino funkcioniranje i mehanizmi. [35]

3.3. FITOBIJALNA REMEDIJACIJA

Fitobijalna remedijacija je tehnologija koja pomaže fitoremedijaciji uspostavljanjem interakcije između biljaka i mikroorganizama, što igra vitalnu ulogu u rastu i razvoju biljaka onečišćenih teškim metalima. Pomaže biljci poboljšanjem detoksikacije i

tolerancije na stres, povećanjem dostupnosti hranjivih tvari te osiguravanjem fitohormona putem inhibicije teških metala. [2]

Mehanizam uključuje povećanje broja bakterijskih zajednica i metaboličkih funkcija u rizosferi kako bi se pomoglo biljci u uklanjanju, razgradnji, transformaciji, asimilaciji i detoksifikaciji onečišćivača iz tla, dok biljka osigurava izlučevine korijena mikroorganizmima. Izlučevine korijena stimuliraju aktivnost mikroorganizama stvarajući povoljno okruženje za bakterije u rizosferi. Međutim, interakcija mikroorganizama s biljkama ne povećava samo unos metala u korijen biljaka, već i nadzemnu biomasu biljaka. Sanacija kombiniranom upotrebom mikroorganizama i biljaka široko je istraživana za uklanjanje arsena iz vode i tla. Fitobijalna remedijacija smatra se održivom, jeftinom i ekološki prihvatljivom tehnikom, iako je dugotrajan proces i uspješna je tijekom duljeg vremenskog razdoblja. To je zbog sporog rasta, ograničene dubine korijenskog sustava, fiziološkog ciklusa biljke i osjetljivosti mnogih biljnih vrsta na teške metale. Genetski inženjering mikroorganizama poboljšava rast i razvoj biljaka te može neizravno promicati biodetoksikaciju i biorazgradnju metala u rizosferi za održivi razvoj. [2] U radu Ke i suradnika (2018) izvještavaju o povećanju remedijacije arsena u prisutnosti bakterija koje nose gene za razgradnju arsena. [36] Međutim, protokoli liječenja još uvijek imaju mnoge probleme u vezi s učinkovitom primjenom genetskog inženjeringa bakterija. Jedan od problema je da mnogi plazmidi u soju mogu opteretiti bakterijske stanice, što rezultira sporijim rastom i replikacijom sojeva, čime je teško zaštititi dobre bakterije. Protoplazmatska fuzija može smanjiti bakterijsku degradaciju uzrokovanu slabom identifikacijom gena. Uz to, istraživanja o utjecaju različitih kombinacija gena još uvijek su nepotpuna. Genetski inženjering i istraživanja nanotehnologije trenutno usavršavaju razumijevanje bioremedijacijskih tehnologija i razvijaju metode za povećanje potencijala bioremediatora. Pravi rizici i koristi *in situ* bioremedijacijskih strategija mogu se razumjeti tek nakon terenskih pokusa. U takvim slučajevima, rad je usmjeren prema primjeni tih tehnika na velikoj skali. Slika 7. prikazuje inokulaciju genetski modificiranih bakterija koje potiču rast biljaka (*engl. Plant Growth Promoting Bacteria, PGPB*). Prvo (i), PGPB se uzgaja preko noći i kultivira u mediju, nakon toga (ii) plazmid se unosi u bakterije uzgojene na ploči i dalje uzgaja u mediju, Iduće faze (iii i iv), PGPB i genetski modificirane bakterije se inokuliraju u tlo onečišćeno arsenom, (v) manje učinkovito tretiranje s manjom apsorpcijom i dugim korijenom zbog PGPB-a, (vi) vrlo učinkovito tretiranje s visokom apsorpcijom. [35]



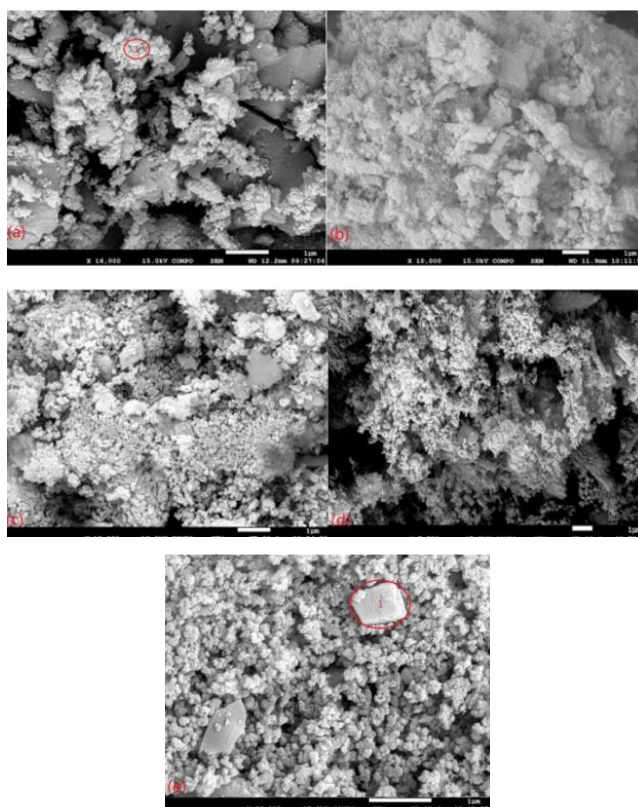
Slika 7. Inokulacija genetski modificiranih bakterija koje potiču rast biljaka [2]

3.4. KEMIJSKO TALOŽENJE

Kemijsko taloženje (*engl. chemical precipitation*) je metoda koja koristi reaktante poput željezovih soli, sulfida, magnezijevih soli i kalcijevih soli za uklanjanje teških metala, uključujući arsen. Ovi reaktanti pomažu u uklanjanju arsena iz otpadnih voda pretvarajući otopljeni arsen u spojeve slabe topljivosti te se također mogu koristiti za stabilizaciju čvrstih otpada. Najčešće korištene metode taloženja za uklanjanje arsena iz otpadnih voda su kalcijev arsenat ($\text{Ca}_3(\text{AsO}_4)_2$) i željezov arsenat ($\text{Fe}_3(\text{AsO}_4)_2$). Međutim, u prisutnosti vode i ugljičnog dioksida, ovi reaktanti su vrlo nestabilni i mogu se pretvoriti u kalcijev karbonat (CaCO_3) i arsenovu kiselinu (H_3AsO_4) za kalcijev arsenat, dok amorfni željezov arsenat i kristalni željezov arsenat mogu imati i nisku i visoku stabilnost pod određenim uvjetima. [2]

Željezov arsenat i kalcijev arsenat su široko proučavani kako bi se potaknulo smanjenje arsena i izbjeglo stvaranje sekundarnog onečišćenja. Kemijsko taloženje se koristilo za obradu otpadnih voda za arsen i kalcij pomoću dvostupanjske nano filtracije. Istraživanje Senn i suradnika (2018) proučavalo je sutaloženje arsena sa željezovim (III) taloženjima. [37]

U radu Y. Y. Wang i suradnika (2019) taloženje željeza (III) korišteno za uklanjanje arsena iz alkalnih otopina poboljšalo je brzinu uklanjanja uz poboljšanje omjera željeza prema arsenu. Slika 8. prikazuje SEM slike taloga različitih omjera željeza prema arsenu. Pri omjeru Fe/As = 1 (a), stopa uklanjanja arsena iznosi 80,47 %, dok je preostala koncentracija arsena 485,3 mg/L. Kod omjera Fe/As = 1,2 (b), stopa uklanjanja raste na 85,66 %, ali talog sadrži slabo kristalizirane čestice. Pri omjeru Fe/As = 1,5 (c), stopa uklanjanja arsena doseže 99,67 %, a preostala koncentracija je 8,19 mg/L. Čestice su bolje kristalizirane, ali vrlo male, oko 1 μm . Kada omjer Fe/As dosegne 1,8 (d), koncentracija arsena pada na 1,87 mg/L, a kristalizacija taloga se poboljšava, iako su čestice nepravilnog oblika. Na kraju, pri omjeru Fe/As = 2,5 (e), koncentracija arsena smanjuje se na 0,17 mg/L, a čestice postaju dobro kristalizirane. [38]



Slika 8. SEM slike taloga prikazuju sljedeće: (a) pri omjeru Fe/As = 0,5, (b) pri omjeru Fe/As = 1,2, (c) pri omjeru Fe/As = 1,5, (d) pri omjeru Fe/As = 1,8, (e) pri omjeru Fe/As = 2,5. [38]

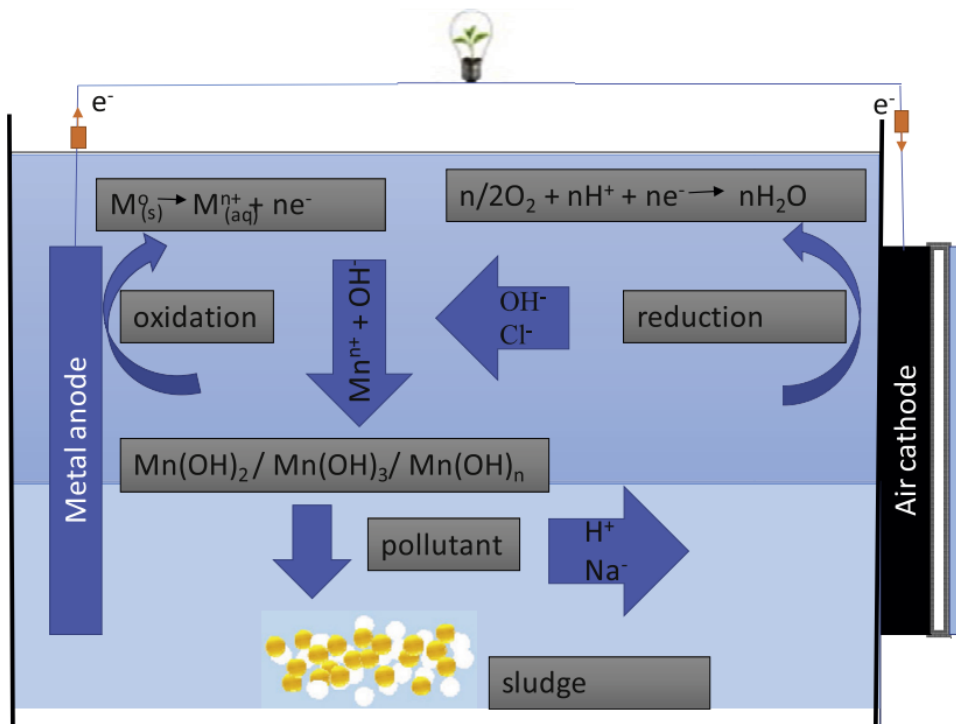
Uklanjanje arsena iz onečišćene vode korištenjem magnetitnih nano kompozita sintetiziranih iz otopina željezovog(II)nitrate ($\text{Fe}(\text{NO}_3)_2$) provedeno je u radu Di Iorio i suradnika (2019). Primjena magnetskih nano kompozita za remedijaciju vode onečišćene As(V) nudi prednost jednostavnog odvajanja primjenom slabog vanjskog magnetskog polja. [39]

3.5. ELEKTROKOAGULACIJA

Elektrokoagulacija (EK) je složen proces s kompaktnim postrojenjima za obradu, potpunom automatizacijom i visokom učinkovitošću uklanjanja, iako ima neke nedostatke, poput pasivacije elektroda, optimizacije dizajna elektrokoagulacijskog reaktora i velike potrošnje energije na velikim razmjerima. Elektrokoagulacija je vrijedna metoda za uklanjanje arsenata i arsenita iz vode s učinkovitošću uklanjanja od 93 do 99,9%. Elektrokoagulacija koristi metalne reaktore, kao što su željezo ili aluminij, pri čemu su aluminijske anode manje učinkovite u usporedbi sa željeznim elektrodama. Elektrokoagulacija djeluje tako što otapa teške metale pomoću električne energije koja destabilizira koloidne suspenzije, što dovodi do flotacije i flokulacije onečišćivača. Proces uklanjanja arsena uključuje oslobađanje OH^- iona na katodi kada se elektrolit otapa na potrošnoj anodi. Tijekom ovog procesa, željezna elektroda stvara kompleks Fe^{3+} sa arsenatom. [2]

Istraživanja Mohora i dr. (2018) su pokazala da prisutnost različitih tvari u vodi može ometati proces obrade arsena. Dugoročni procesi elektrokoagulacije često uključuju eksperimente koji traju 8 sati (>100 L), što stvara praznine u znanju o uklanjanju arsena i otežava usporedbu različitih elektrokoagulacijskih sustava. Uklanjanje arsena iz vode pomoću elektrokoagulacije može se postići korištenjem različitih metala kao što su željezo, aluminij ili titan, pri čemu svaki metal doprinosi različitoj učinkovitosti. Zamjena aluminijske površine za adsorpciju arsena, ometajući oblik željeznih oksida. [40]

Alternativna tehnika elektrokoagulacije sa zrakom i gorivom ćelijom (*engl. Metal-Air Fuel Cell Electrocoagulation, MAFCE*) predložena je kao rješenje za mnoge nedostatke, posebno visoku potrošnju energije povezanu s trenutnim ciklusom elektrokoagulacije. Ova tehnika koristi se za pročišćavanje vodenih izvora onečišćenih arsenom i istovremeno proizvodi električnu energiju. Mehanizam uklanjanja arsena elektrokoagulacijom prikazan je grafički na slici 9. Integracija procesa elektrokoagulacije sa zrakom i gorivom ćelijom smatra se uspješnim načinom uklanjanja arsena bez potrebe za električnom energijom [41]



Slika.9. Mehanizam uklanjanja arsena elektrokoagulacijom [41]

Elektrokoagulacija je učinkovit način za postizanje standarda WHO za zdravu pitku vodu (10 $\mu\text{g/L}$) bez dugoročnih negativnih učinaka na ljudsko zdravlje. Općenito, implementacija procesa elektrokoagulacije zahtijeva dodatnu analizu kako bi se potvrdila njegova sposobnost kao učinkovite tehnike za pročišćavanje vode onečišćene arsenom. [41]

4. BUDUĆI TRENDОВI RAZVOJA

Uspješna primjena budućih tehnologija za uklanjanje arsena ovisi o mnogim čimbenicima. To uključuje skalabilnost, mogućnost regeneracije i ponovne upotrebe materijala, kompatibilnost i stabilnost u različitim okruženjima, sposobnost obrade visokih koncentracija arsena, kao i nadzor i kontrolu procesa. Također, važno je osigurati dugoročnu učinkovitost i održavanje sustava, pristupačnost u sredinama s ograničenim resursima te minimalizirati utjecaj na okoliš. Rješavanjem ovih izazova možemo razviti rješenja za onečišćenje arsenom u vodi koja će biti učinkovita, dugotrajna i ekonomična. [42] U nastavku biti će dan pregled o materijalima koji su budući trendovi razvoja u uklanjanju arsena iz onečišćenih područja.

4.2. NOVI FUNKCIONALNI MATERIJALI

Za uklanjanje iona teških metala koriste se razne fizikalne i kemijske metode, koje uključuju, ali nisu ograničene na adsorpciju, ekstrakciju otapala, ionsku izmjenu, taloženje, filtraciju i fotokatalitičku razgradnju. Adsorpcijski procesi s različitim troškovno učinkovitim poroznim adsorbensima privlače veliku pažnju zbog njihove visoke sposobnosti uklanjanja sa selektivnošću, jednostavnosti rada i niskog stvaranja štetnih nusproizvoda. Porozni aktivni ugljeni, ugljikove nano cjevčice, zeoliti i bioadsorbensi naširoko se koriste kao adsorbensi za uklanjanje teških metala. Međutim, praktična primjena ovih materijala ograničena je njihovim niskim adsorpcijskim kapacitetima, niskom učinkovitošću ili visokim troškovima. [43]

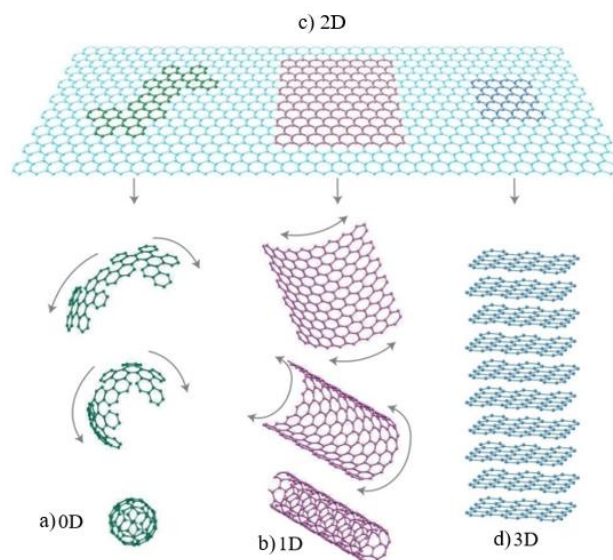
Metalno-organski okviri su kristalni mikroporozni materijali bogati dobro definiranim kanalima i raznovrsnim funkcionalnostima, formirani koordinacijom metalnih skupina ili iona s organskim povezačima. Zbog svoje velike specifične površine, visoke poroznosti, jednostavnog razdvajanja, mogućnosti prilagodbe veličine i oblika pora te raznolikosti struktura i funkcija, metalno-organski okviri privukli su veliku pažnju tijekom posljednja dva desetljeća. Metalno-organski okviri imaju velike potencijalne primjene u raznim područjima kao što su elektronika, biomedicina, odvajanje i pročišćavanje plinova. Kombiniranjem metalno-organskih okvira s drugim odgovarajućim materijalima, sinteza, fizikalno-kemijska svojstva, morfologija i potencijalne primjene ovih okvira mogu se značajno poboljšati.

Među različitim materijalima za izradu kompozita na bazi metalno-organskih okvira, grafen oksid (GO) i ugljikove nano cjevčice privukli su posebnu pažnju tijekom posljednjeg desetljeća. Zbog svoje vrlo velike površine, grafen oksid i ugljikove nano cjevčice izvrsne su platforme za opterećivanje nano čestica i drugih materijala. [4]

4.2.1. GRAFEN I NJEGOVI OBLICI

Prije nekoliko desetljeća, ideja o molekularnom sloju debljine samo jednog atoma činila bi se kao nemogući san. 2004. godine objavljen je prvi rad o ovom izvanrednom materijalu, no priča je započela prethodne godine kada su Geim A. i Novoselov K. primijenili malo selotejpa na blok grafita, stvarajući materijal koji je 2010. godine osvojio Nobelovu nagradu za fiziku. Ovaj materijal bio je jači od dijamanta, bolji provodnik od bakra i milijun puta tanji od papira. Taj novi materijal nazvan je grafen. Sastoji se samo od ugljikovih atoma povezanih u jednom sloju u obliku saća. U jednostavnim pojmovima, ultra-tanki sloj grafita naziva se grafen. U kemijskim terminima, grafen je monoslojni alotrop sp^2 hibridiziranih ugljikovih atoma s duljinom veze od 0,142 nm.

Kao što je prikazano na slici 10., ova molekulska struktura može poprimiti različite morfologije: (a) kada se presavije u 0D strukturu, tvori sferne molekule nazvane fullerene; (b) kada se smota u 1D strukturu, tvori ugljikove nano cjevčice; (c) kada čini jedan 2D atomski sloj, to je grafen; i (d) kada se složi u 3D masivnu strukturu, to je grafit. U strukturi grafita, ugljikovi atomi su povezani jakim sp^2 kovalentnim vezama, koje zajedno sa slabim Van der Waalsovima drže slojeve zajedno, čineći grafit mekim materijalom nasuprot vrlo tvrdome dijamantu s svim sp^3 kovalentnim vezama. [44]



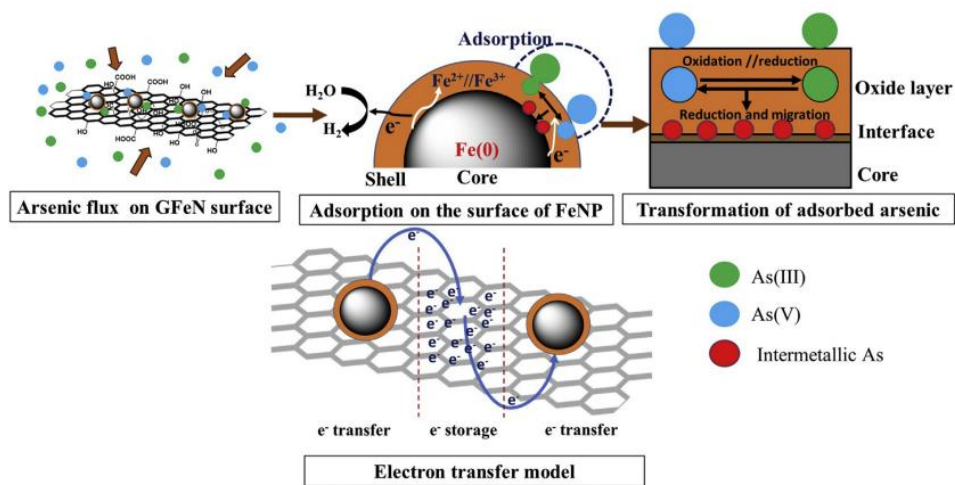
Slika 10. Grafen (2D) s različitim morfologijama: 0D, fuleren, 1D nanocjevčice i 3D grafit [45]

Grafen posjeduje impresivna svojstva zahvaljujući svojoj jedinstvenoj kemijskoj strukturi i geometriji. Neka od tih svojstava uključuju: intrinzičnu fleksibilnost, izuzetnu optičku prozirnost (97,7%), izvrsnu električnu i toplinsku vodljivost, visoku mobilnost naboja (200 puta veća od silicija), sposobnost prijenosa elektrona, veliki specifični površinski sadržaj (2630 m²/g), visoku elektrokemijsku aktivnost s visokom kemijskom stabilnošću, visoki specifični kapacitet (teorijska vrijednost od 744 mAh/g) i specifičnu kapacitivnost (550 F/g), ultra-visoki omjer površine i volumena, izuzetno visoki Youngov modul od gotovo 1,1 TPa, intrinzičnu čvrstoću na lom od 125 GPa, sve u kombinaciji s dobrom biokompatibilnošću. [44]

Nano hibrid grafen oksid-željezo (GFeN) pokazuje vrlo visoke kapacitete adsorpcije za As(V) (431 mg/g) i As(III) (306 mg/g) u usporedbi s drugim dostupnim nano hibridnim adsorbentima (kapaciteti adsorpcije su 12-240 mg/g). Na ekološki relevantnim koncentracijama arsena (do 140 mg/L), GFeN može smanjiti koncentracije arsena u vodi ispod maksimalno dozvoljene koncentracije (MDK, 10 mg/L) u roku od 10 minuta. Adsorbent djeluje za oba oblika arsena, čak i kada su prisutni istovremeno. Nano hibrid GFeN uklanja više od 90% arsena čak i u prisutnosti potencijalnih natjecateljskih aniona (SO₄²⁻, NO₃⁻, HCO₃⁻, PO₄³⁻, SiO₃²⁻) i organskih tvari (organske kiseline) u ekološki relevantnim koncentracijama. Uklanjanje arsena pomoću GFeN-a ne kontrolira samo elektrostatske sile, već je površinsko kompleksiranje imalo glavnu ulogu kako bi bila učinkovita u širokom pH

rasponu (pH 3-9). Željezne nano čestice bile su dobro raspoređene na listićima grafen oksida (GO), čime su većina reaktivnih površina na nano česticama bile dostupne za uklanjanje arsena. [46]

Na temelju eksperimentalnih i karakterizacijskih podataka u radu Tonoy K. i suradnika (2020), predložen je mogući mehanizam uklanjanja arsena pomoću nano hibrida GFeN, prikazan na slici 11. Predloženi mehanizam uklanjanja arsena uključuje nakupljanje toka arsena na granici između otopine i adsorbensa, nakon čega slijedi adsorpcija na željezne nano čestice prisutne u GFeN. Tijekom tog procesa dolazi do istovremene oksidacije i redukcije adsorbiranog arsena, a reducirani arsen se pomiče prema jezgri željeznih nano čestica. Na dnu, grafen oksid (GO) djeluje kao rezervoar za elektrone (e^-) koji se oslobađaju tijekom oksidacije željeza, a pohranjeni elektroni se koriste za obnavljanje oksidnog sloja na željeznim nano česticama kako bi omogućili daljnju adsorpciju arsena. [46]



Slika 11. Mogući mehanizam uklanjanja arsena pomoću nano hibrida GFeN [46]

Ove karakteristike čine grafen prikladnim za mnoge različite primjene u nano kompozitima, istraživanju energije, kvantnoj fizici, katalizi, nano elektronici, biomaterijalima i nano medicini, uključujući platforme za isporuku lijekova za kulturu stanica i inženjering tkiva, biooslikavanje, biosenzoriku, isporuku sredstava protiv raka, gensku terapiju i antibakterijske

primjene. S obzirom na planarnu strukturu grafena, postoji veliki potencijal za punjenje raznim egzogenim molekulama kao što su terapijski lijekovi, biološki agensi (proteini i nukleinske kiseline), metali i fluorescentne sonde za detekciju intraćelijskih komponenti. [44]

Kada se grafen uspoređuje sa svojim rolama u obliku cijevi, ugljikovim nano cjevčicama, potrebno je napomenuti da grafen ima manju toksičnost i superiornu biokompatibilnost, jednostavnije metode proizvodnje i modifikacije, niže troškove, odsutnost toksičnih metalnih onečišćivača i veći specifični površinski sadržaj. [44]

4.2.2. UGLJIKOVE NANO CJEVČICE

Ugljikove nano cjevčice privukle su veliku pažnju u usporedbi s drugim nano česticama zbog njihove izvrsne strukture i fizikalnih svojstava koja utječu na kemijska, mehanička, optička, električna, toplinska i adsorpcijska svojstva ugljikovih nano cjevčica. Tehnike za sintezu ugljikovih nano cjevčica uključuju lučno pražnjenje, kemijsku taložnu depoziciju i lasersku ablaciju. Obje metode sinteze, lučno pražnjenje i laserska ablacija, su šaržni procesi koje karakteriziraju visoka temperatura sinteze, visoki troškovi dizajna, visoki zahtjevi za energijom, niska količina proizvedenih ugljikovih nano cjevčica, niska selektivnost ugljikovih nano cjevčica, poteškoće u dizajnu i kontroli varijabli rasta. [47]

S druge strane, metoda kemijske taložne depozicije je kontinuirani proces s niskom temperaturom sinteze, niskim energetske zahtjevima, visokim utjecajem metalnih katalizatora, visokom selektivnošću ugljikovih nano cjevčica, dostupnošću izvora ugljika, lakoćom dizajna i kontrolom varijabli rasta za postizanje visoke količine proizvedenih ugljikovih nano cjevčica. Različiti parametri procesa, kao što su katalizator, izvor ugljika, prijenosni plin, temperatura i vrijeme rasta, identificirani su kao faktori koji značajno utječu na količinu i kvalitetu ugljikovih nano cjevčica.

Među svim parametrima rasta, katalizator je dokazano ključan za rast ugljikovih nano cjevčica. Iako se prijelazni metali poput željeza, nikla, kobalta, molibdena, mangana, bakra i platine mogu impregnirati na nosač materijala (kaolin, zeolit, kalcijev karbonat, magnezijev oksid, aluminijev oksid) za rast ugljikovih nano cjevčica, istraživanja su pokazala da kombinacija prijelaznih metala (bimetalni katalizatori) poboljšava sintezu višeslojnih ugljikovih nano cjevčica s visokom proizvodnjom i kvalitetom.

Nadalje, potrebno je da katalizatori za sintezu ugljikovih nano cjevčica prolaze kroz visoko temperaturni postupak naknadne obrade poput kalcinacije kako bi se uklonili zaostali elementi (klorid, nitrat ili sulfid) i voda na temperaturi između 350 i 600 stupnjeva Celzijusa, te konačno formiraju aktivne metale. [47]

Zbog deaktivacije katalizatora uzrokovane oksidnim nosačima katalizatora i postupkom naknadne kalcinacije, postoji potreba za alternativnim nosačima koji su učinkoviti u disperziji i stabilizaciji čestica katalizatora nakon taloženja katalizatora uz manje intenzivnu post-termalnu obradu. U novije vrijeme, istraživači su identificirali neoksidne nosače katalizatora, kao što je aktivni ugljen, za rast ugljikovih nano cjevčica zbog kontrolirane disperzije metalnih čestica i neformiranja neaktivnih materijala poput karbonata, aluminata i silikata. Slično tome, aktivni ugljen se uglavnom razmatra zbog otpornosti na kisele i bazične uvjete, niske cijene, mehaničke i toplinske stabilnosti te kontrole poroznosti. Ostale karakteristike koje posjeduje aktivni ugljen uključuju fleksibilnost specifičnih interakcija metala i nosača koje poboljšavaju aktivnost i selektivnost, a iznad svega, oni su vrlo jeftini u usporedbi s prethodno korištenim nosačima poput karbonata, aluminijevog oksida i silicijevog dioksida. [47]

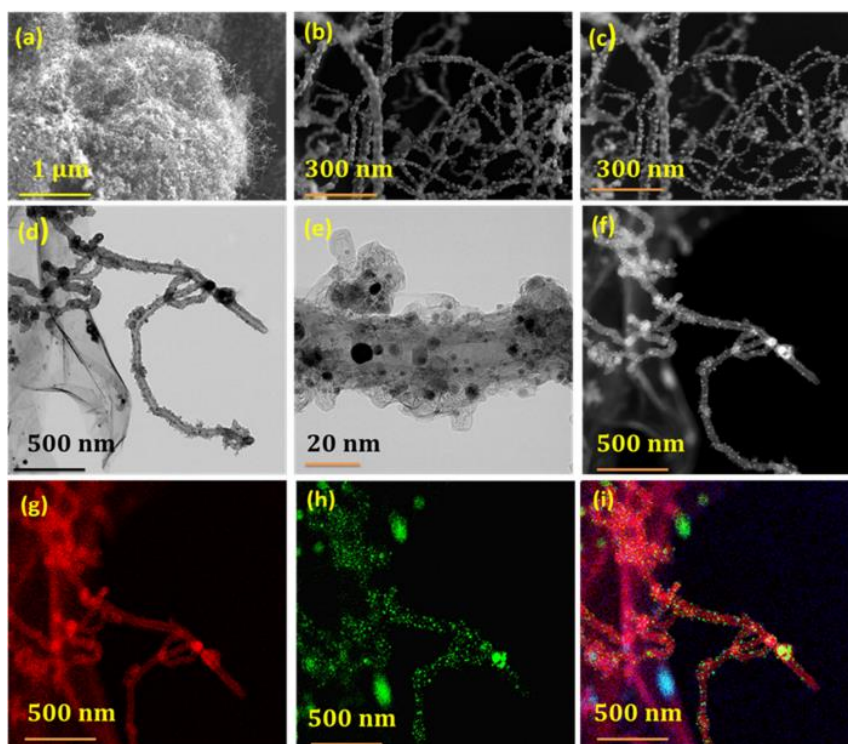
Ugljikove nano cjevčice mogu se kategorizirati u dvije vrste: jednoslojne ugljikove nano cjevčice i višeslojne ugljikove nano cjevčice. Zbog urbanizacije, različite vrste onečišćivača ispuštaju se u okoliš u velikim količinama. Osim toga, poljoprivrednici često koriste pesticide za povećanje plodnosti tla u poljoprivredne svrhe, dok se teški metali obično nalaze tijekom antropogenih aktivnosti. Dugotrajna apsorpcija teških metala u tjelesna tkiva akumulira toksične učinke, što dovodi do poremećaja tjelesnog sustava. Stoga se tehnologije ugljikovih nano cjevčica, uključujući adsorpciju, filtraciju membranama, dezinfekciju, hibridnu katalizu i senzore za praćenje, mogu primijeniti za sanaciju ovih onečišćivača. Međutim, primjena nano

tehnologije i ugljikovih nano cjevčica suočava se s nekoliko izazova, poput troškova proizvodnje, toksičnosti, ekoloških rizika i javne prihvaćenosti. Primjena ugljikovih nano cjevčica također ima svoje prednosti i nedostatke, kao što je činjenica da njihova mala težina omogućuje zamjenu metalnih žica, ali rad s nano veličinskim komponentama predstavlja izazov. [48]

Višeslojne ugljikove nano cjevčice i višeslojne ugljikove nano cjevčice s etil esterom karboksilne kiseline istražene su u radu T.C. Egbosiuba i suradnika (2020) za remedijaciju arsena (V) i mangana (VII) iz kemijskih industrijskih otpadnih voda. Evaluirani su izotermički modeli adsorpcije, kinetički i termodinamički parametri. Uspješna primjena aktivnog ugljena kao nosača bimetalnog (željezo-nikal) katalizatora za rast višeslojnih ugljikovih nano cjevčica predstavlja održivu inovativnu alternativu prethodno korištenim nosačima materijala te predstavlja značajno poboljšanje postojećih metoda, s visokom kvalitetom višeslojnih ugljikovih nano cjevčica. U radu T.C. Egbosiuba i suradnika, (2020) izotermička i kinetička analiza adsorpcije pokazala je dobru usklađenost s Langmuir i pseudo-drugim rednim modelima za adsorpciju arsena (V) i mangana (VII) pomoću višeslojnih ugljikovih nano cjevčica i višeslojnih ugljikovih nano cjevčica s etil esterom karboksilne kiseline. Fenomen karboksilacije povećao je kapacitet adsorpcije na ovim nano materijalima. Termodinamički rezultati su pokazali da je adsorpcija arsena (V) i mangana (VII) endotermna, spontana i kemisorpcija po prirodi. Mogućnosti ponovne uporabe ovih nano adsorbenata ukazuju da se mogu reciklirati i ponovo koristiti nakon nekoliko ciklusa regeneracije. [47]

U radu Sridhar V. i suradnika. (2020) istražena je brzina adsorpcije arsena (pH vrijednosti od 4 do 8), pokazuje da su njihove Fe@NCNT-CF nano strukture imale vrlo visoki kapacitet adsorpcije pri svim izmjerenim koncentracijama arsena. Fe@NCNT-CF se odnosi na hibridni materijal u kojem je željezo integrirano u strukturu ugljičnih nano cjevčica s dušikom povezano s ugljičnim vlaknima. [49] U usporedbi s prethodnim istraživanjima Vadahanambi, S. i suradnika. (2013) s grafen-ugljikove nano cjevčice-željezo (G-CNT-Fe) ili u radu Zhang, S. i dr. (2010) s magnetitom obloženim ugljičnim vlaknima, kapacitet adsorpcije kod nano struktura Sridhar V. i suradnika (2020) je gotovo dvostruko veći. [50][51] Izvanredne performanse adsorpcije arsena kod fleksibilnih Fe@NCNT-CF hibridnih nano struktura mogu se pripisati njihovoj visokoj mezoporoznosti i otvorenoj mreži pora, koje omogućuju

učinkovito i optimalno hvatanje arsenovih molekula zahvaljujući dobro raspoređenim, visoko koncentriranim i ravnomjerno raspoređenim nano česticama željeznog oksida kao što je moguće vidjeti na slici 12. [49]



Slika 12. Mikrografije pri niskom i visokom uvećanju (a i b) i slika koja prikazuje površinske detalje uzorka (c) Fe@NCNT-rGO. TEM slika pri niskom (d) i visokom (e) uvećanju koja pokazuje prisutnost željeznih nano čestica vezanih na CNT; (f) prikazuje sliku s visokim kutom tamnog polja, a (g) i (h) prikazuju slike dušika i željeza, (i) prikazuje kombiniranu sliku koja prikazuje raspodjelu dušika i željeza u uzorku [49]

4.2.3. METALNO-ORGANSKI OKVIRI

Metalno-organski okviri (*engl. Metal-Organic Framework, MOF*) predstavljaju novu klasu kristalnih poroznih materijala koji se sintetiziraju spajanjem metalnih iona s organskim ligandima. Ovi okviri omogućuju precizno dizajniranje i jednoliku strukturu pora, što ih čini obećavajućim za razne primjene. Kontrolirana integracija metalno-organskih okvira s funkcionalnim materijalima omogućava stvaranje novih višefunkcionalnih kompozita ili hibrida. Ovi kompoziti često pokazuju superiorna svojstva u odnosu na pojedinačne komponente zbog kolektivnog djelovanja funkcionalnih jedinica. [52]

Ključna strukturna karakteristika metalno-organskih okvira je izuzetno visoka poroznost (do 90% slobodnog volumena) i nevjerojatno velika unutarnja površina, koja može prelaziti Langmuirovu površinu od 10 000 m²/g. Ove karakteristike igraju ključnu ulogu u funkcionalnim primjenama, obično u skladištenju i remedijaciji, senzorskim aplikacijama, provođenju protona i isporuci lijekova. Općenito, porozni metalno-organski okviri prikazuju mikroporozne karakteristike (manje od 2 nm), dok se veličine pora mogu prilagoditi od nekoliko angstrema do nekoliko nanometara, obično kontroliranjem duljine dvostrukih ili višepodalnih krutih organskih veza. [52]

Metalno-organski okviri imaju nekoliko slabih točaka, poput slabe kemijske stabilnosti, koja otežava korištenje njihovog punog potencijala. Međutim, nedavno je predloženo kombiniranje metalno-organskih okvira s različitim funkcionalnim materijalima kako bi se spojile prednosti oba komponente i ublažili njihovi nedostaci. Do sada su kompoziti na bazi metalno-organskih okvira uspješno napravljeni s aktivnim vrstama, uključujući metalne nano čestice/nano štapiće, okside, kvantne točke, polimerne oksometalate, polimere, grafen, ugljikove nano cijevčice, biomolekule i druge materijale. [52]

Kompoziti temeljeni na metalno-organskim okvirima su materijali sastavljeni od jednog metalno-organskog okvira i jednog ili više različitih materijala, uključujući druge metalno-organske okvire, sa svojstvima koja se značajno razlikuju od svojstava pojedinačnih komponenti. U kompozitnim materijalima prednosti oba metalno-organska okvira (strukturna prilagodljivost i fleksibilnost, visoka poroznost s jednolikim kristalnim porama) i različitih vrsta funkcionalnih materijala (jedinstvena optička, električna, magnetska i katalitička svojstva) mogu se učinkovito kombinirati. Stoga se mogu postići nova fizička i kemijska svojstva te poboljšana učinkovitost koja nije dostupna pojedinačnim komponentama. Porozni metalno-organski okviri su termički robusni i posjeduju trajne nano veličinske šupljine ili otvorene kanale. S obzirom na sličnost sa zeolitima, metalno-organski okviri mogu se koristiti kao nosači za metalne nano čestice s kontroliranim veličinama unutar pora, čime se izbjegava uobičajeni problem agregacije nano čestica i poboljšava njihova primjena u područjima kao što je kataliza, budući da metalno-organski okviri pružaju snažne učinke zatvaranja. Metalno-

organski okviri kompoziti mogu se kategorizirati u tri glavne strukturne tipove, svaki s vlastitim jedinstvenim karakteristikama i prednostima. [52]

Prvi tip uključuje metalno-organske okvire koji se koriste kao potpore ili matrice za smještaj i disperziju nano objekata. U ovom pristupu, metalno-organski okviri djeluju kao porozne potpore koje omogućuju smještaj nano objekata različitih sastava unutar svojih struktura. Ova primjena metalno-organskih okvira pruža značajne prednosti, uključujući učinkovito sprečavanje agregacije i difuzije nano objekata zahvaljujući učinku zatvora koji metalno-organski okviri stvaraju. Različite veličine pora i kanala unutar metalno-organskih okvira omogućuju ravnomjernu distribuciju nano objekata, a metalno-organski okviri s velikim šupljinama i smanjenim otvorima posebice su pogodna potpora za očuvanje nano objekata. Kristalne porozne strukture metalno-organskih okvira dodatno ograničavaju migraciju i agregaciju malih metalnih nakupina ili čestica, što ih čini vrlo prikladnim kao matrice za nano čestice. Osim što omogućuju smještaj sitnih nano objekata kao što su čestice silikona i polimerni nano objekti, metalno-organski okviri također mogu disperzivno sadržavati i jednodimenzionalne i dvodimenzionalne nano materijale poput ugljikovih nano cjevčica i grafena, čime se poboljšavaju njihova svojstva.

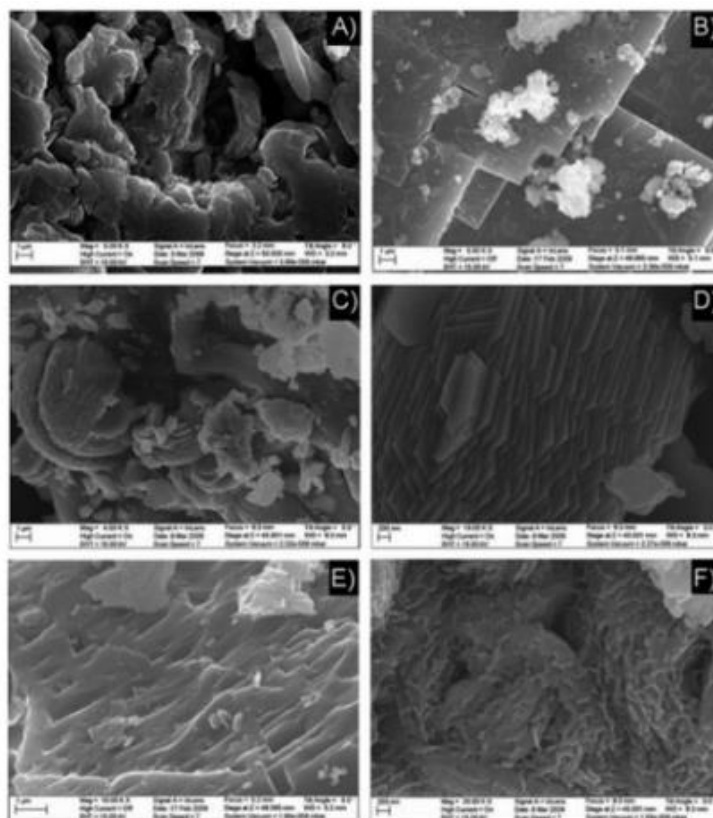
Drugi tip metalno-organskih okvira kompozita uključuje strukture koje koriste metalno-organske okvire kao porozne školjke. Ove školjke iskorištavaju selektivnost veličine pora metalno-organskih okvira u različitim primjenama, uključujući remedijaciju, katalizu i senzorsku tehnologiju. U ovom slučaju, metalno-organski okviri služe kao vanjski sloj koji omogućuje kontrolu nad prolaskom određenih tvari, čime se poboljšavaju performanse sustava. Kako bi se poboljšala stabilnost, vodena disperzibilnost i biokompatibilnost nano metalno-organskih okvira za biološke primjene, kao što su snimanje i dostava lijekova, često se primjenjuju strategije površinske modifikacije. Ove modifikacije uključuju premazivanje nano metalno-organskih okvira sa silikonom ili organskim polimerima.

Treći tip metalno-organskih okvira kompozita uključuje depoziciju metalno-organskih okvira na dvodimenzionalne ili trodimenzionalne čvrste podloge. Depozicija metalno-organskih okvira na dvodimenzionalne podloge omogućuje pripremu tankih filmova temeljenih na

metalno-organskim okvirima. Kada se metalno-organski okviri nanose na trodimenzionalne podloge, kao što su porozni polimeri i silikoni u obliku monolita i kuglica, mogu se dobiti hijerarhijski porozne strukture. Ove strukture su važan element za primjene u dinamičkim sustavima, gdje su potrebni materijali koji mogu podnijeti složene uvjete. [52]

Ukratko, različiti tipovi metalno-organskih okvira kompozita nude brojne prednosti i mogućnosti, uključujući poboljšane performanse u različitim aplikacijama zahvaljujući svojoj sposobnosti da kombiniraju jedinstvene osobine metalno-organskih okvira s različitim funkcionalnim materijalima. Ove inovacije omogućuju razvoj naprednih materijala s novim fizičkim i kemijskim svojstvima koja su nedostupna pojedinačnim komponentama. [52]

GO/MOF-5 je kompozitni materijal koji kombinira grafen oksid (GO) i MOF-5. Grafen oksid poboljšava svojstva MOF-5, poput stabilnosti i kapaciteta za adsorpciju, dok MOF-5 doprinosi strukturalnoj čvrstoći i velikoj površinskoj aktivnosti. Na slici 13. je kompozit GO/MOF-5 koji je prikazan tehnikom SEM-a gdje vidimo da se morfologija GO/MOF-5 kompozita mijenja se s porastom udjela GO-a. U procesu izgradnje, MOF-5 blokovi se vežu za sloj grafena reakcijom s epoksidnim skupinama na GO-u, slično interakciji vode s MOF-5, nakon čega se izmjenjuju vezivanje GO slojeva i MOF-5 blokova. [52]



Slika 13. SEM slike prikazuju: (A) izvorni MOF-5, (B) grafen oksid (GO) i GO/MOF-5 kompozite s udjelima GO od (C, D) 5 težinskih %, (E) 10 težinskih % i (F) 20 težinskih %.[53]

5. ZAKLJUČAK

U uklanjanju arsena iz onečišćenih područja, napredak tehnologije i znanstveno istraživanje igrali su ključnu ulogu u razvoju učinkovitih i održivih metoda. Arsen je ozbiljan ekološki i zdravstveni problem zbog svoje visoke toksičnosti i sposobnosti da se akumulira u ekosustavima. Tradicionalne metode uklanjanja, poput kemijskih reakcija i fizikalnih procesa, često su bile skupe i ekološki neprihvatljive. U posljednjim godinama, inovacije poput metalno-organskih okvira (MOF-ova), ugljikovih nano cjevčica i grafen oksida pružile su nove perspektive za učinkovitije i održivije rješavanje ovog problema. Metalno-organski okviri, koji su poznati po svojoj visokoj specifičnosti i kapacitetu za adsorpciju, pokazali su se izuzetno korisni u uklanjanju arsena iz onečišćenih voda. Ovi materijali nude izuzetnu površinsku površinu i prilagodljive strukture koje omogućuju visoku selektivnost u odnosu na arsen. Sposobnost metalno-organskih okvira da se prilagode različitim uvjetima onečišćenja čini ih izuzetno fleksibilnim alatima u borbi protiv onečišćenja arsenom. Ugljikove nano cjevčice, koje se odlikuju izvanrednim kemijskim i fizičkim svojstvima, također su se pokazale kao obećavajuća rješenja. Zbog svoje izuzetne površinske površine i stabilnosti, ove cijevi mogu učinkovito adsorbirati i ukloniti arsen iz onečišćenih izvora. Njihova primjena može značajno poboljšati učinkovitost u procesu pročišćavanja, čime se smanjuje potreba za skupim i kompleksnim tretmanima. Grafen oksid, s druge strane, nudi jedinstvene prednosti zbog svoje visoke sposobnosti adsorpcije i reaktivnosti. Kao materijal sa složenom strukturalnom mrežom, grafen oksid može se koristiti u različitim oblicima za uklanjanje arsena iz onečišćenih voda ili tla. Njegova upotreba doprinosi razvoju tehnologija koje su ne samo učinkovite već i ekološki prihvatljive. Uzimajući u obzir i izazove onečišćenih područja, ova tehnologija nudi održiva rješenja koja mogu smanjiti utjecaj arsena na okoliš i zdravlje ljudi. Uz kontinuirano istraživanje i razvoj, ove inovativne tehnologije imaju potencijal da značajno unaprijede postojeće metode pročišćavanja i pruže dugoročna rješenja za probleme onečišćenja. Stoga je nužno nastaviti s istraživanjima i implementacijom ovih naprednih tehnologija kako bi se osigurao održiv i učinkovit pristup u rješavanju problema onečišćenja arsenom.

6. LITERATURA

- [1] Jones, F. T. A broad view of arsenic *Poultry Science* **86**(2007)2-14. <https://doi.org/10.1093/ps/86.1.2>
- [2] Alka, S., Shahir, S., Ibrahim, N., Ndejiko, M. J., Vo, D. N., Abd Manan, F. Arsenic removal technologies and future trends: A mini review *Journal of Cleaner Production* **278**(2021)123805. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2020.123805>
- [3] Karalija, E., Demir, A. Fitoremedijacija kao održiva i ekološki prihvatljiva metoda *Science of the Total Environment* (2021) https://www.prf.unze.ba/Docs/Anali/Anali28god14/14_28_3.pdf
- [4] Ahsan, M. D. A., Jabbari, V., Imam, M. A., Castro, E., Kim, H., Curry, M. L., Valles-Rosales, D. J., Noveron, J. C. Nanoscale nickel metal organic framework decorated over graphene oxide and carbon nanotubes for water remediation *Science of The Total Environment* **698**(2020)134214. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2019.134214>
- [5] El-sayed, M. E. A. Nanoadsorbents for water and wastewater remediation *Science of The Total Environment* **739**(2020)139903. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2020.139903>
- [6] Tseng, C. H. Arsenic methylation, urinary arsenic metabolites and human diseases: Current perspective *Journal of Environmental Science and Health, Part C* **25**(2007)1-22. <https://doi.org/10.1080/10590500701201695>
- [7] <http://www.pse.pbf.hr/hrvatski/elementi/as/spojevi.html#SPOJEVI> (Pristup kolovoz 2024.)
- [8] Ferguson, J. F., Gavis, J. A review of the arsenic cycle in natural waters *Water Research* **6**(1972)1259-1274. [https://doi.org/10.1016/0043-1354\(72\)90052-8](https://doi.org/10.1016/0043-1354(72)90052-8)
- [9] Roy, N. K., Murphy, A., Costa, M. Arsenic Methyltransferase and Methylation of Inorganic Arsenic *Biomolecules* **10**(2020)1351. <https://doi.org/10.3390/biom10091351>
- [10] Emsley, J. *Nature's building blocks: An A-Z guide to the elements*; Oxford University Press: USA, (2011)
- [11] Singh, P., Borthakur, A., Singh, R., Bhadouria, R., Singh, V. K., Devi, P. A critical review on the research trends and emerging technologies for arsenic decontamination from water *Groundwater for Sustainable Development* **14**(2021)100607. <https://doi.org/10.1016/j.gsd.2021.100607>
- [12] Habuda-Stanić, M., Kuleš, M., Kalajdžić, B., Romić, Ž. Quality of groundwater in eastern Croatia: The problem of arsenic pollution *Desalination* **210**(2007)157-162.

<https://doi.org/10.1016/j.desal.2006.05.040>

[13] Hassan, R. A review on different arsenic removal techniques used for decontamination of drinking water *Environmental Pollutants and Bioavailability* **35**(2023)2165964.

<https://doi.org/10.1080/26395940.2023.2165964>

[14] Zheng, Y. Global solutions to a silent poison *Science* **368**(2020)818-819.

<https://doi.org/10.1126/science.abb9746>

[15] Monárrez-Cordero, B. E., Amézaga-Madrid, P., Leyva-Porras, C. C., Pizá-Ruiz, P., Miki-Yoshida, M. Study of the Adsorption of Arsenic (III and V) by Magnetite Nanoparticles Synthesized via AACVD *Materials Research* **19**(2016)103-112. <https://doi.org/10.1590/1980-5373-MR-2015-0667>

[16] Mohan, D., Markandeya, S., Dey, S. B., Dwivedi, S. P., Shukla, S. P. Adsorption of Arsenic Using Low Cost Adsorbents: Guava Leaf Biomass, Mango Bark and Bagasse *Current Science* **117**(2019)649-661. <https://www.jstor.org/stable/27138314>

[17] Kang, S., Park, S.-M., Park, J.-G., Baek, K. Enhanced adsorption of arsenic using calcined alginate bead containing alum sludge from water treatment facilities *Journal of Environmental Management* **234**(2019)181-188.

<https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2018.12.105>

[18] Uppal, H., Chawla, S., Joshi, A. G., Haranath, D., Vijayan, N., Singh, N. Facile chemical synthesis and novel application of zinc oxysulfide nanomaterial for instant and superior adsorption of arsenic from water *Journal of Cleaner Production* **208**(2019)458-469.

<https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2018.10.023>

[19] Favas, P. J. C., Pratas, J., Sarkar, S. K. Phytoremediation of soils contaminated with metals and metalloids at mining areas: Potential of native flora *Environmental Risk Assessment of Soil Contamination* **3**(2014)485-516.

[20] Irshad, S., Xie, Z., Wang, J., Nawaz, A., Luo, Y., Wang, Y., Mehmood, S., Faheem. Indigenous strain Bacillus XZM assisted phytoremediation and detoxification of arsenic in Vallisneria denseserrulata *Journal of Hazardous Materials* **381**(2020)120903.

<https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2019.120903>

[21] Yang, C., Ho, Y.-N., Makita, R., Inoue, C., Chien, M.-F. Cupriavidus basilensis strain r507, a toxic arsenic phytoextraction facilitator, potentiates the arsenic accumulation by Pteris vittata *Ecotoxicology and Environmental Safety* **190**(2020)110075.

<https://doi.org/10.1016/j.ecoenv.2019.110075>

[22] Xiao, X., Chen, T., An, Z., Lei, M., Huang, Z., Liao, X., Liu, Y. Potential of Pteris vittata L. for phytoremediation of sites co-contaminated with cadmium and arsenic: The tolerance

- and accumulation *Journal of Environmental Sciences* **20**(2008)62-67.
[https://doi.org/10.1016/S1001-0742\(08\)60009-1](https://doi.org/10.1016/S1001-0742(08)60009-1)
- [23] Liao, X. Y., Chen, T. B., Xie, H., Xiao, X. Y. Effect of application of P fertilizer on efficiency of As removal in contaminated soil using phytoremediation: Field demonstration *Acta Scientiae Circumstantiae* **24**(2004)455-462.
- [24] Fayiga, A. O., Ma, L. Q. Using phosphate rock to immobilize metals in soil and increase arsenic uptake by hyperaccumulator *Pteris vittata* *Science of the Total Environment* **359**(2006)17-25.
- [25] Elless, M. P., Poynton, C. Y., Willms, C. A., Doyle, M. P., Lopez, A. C., Sokkary, D. A., Ferguson, B. W., Blaylock, M. J. Pilot-scale demonstration of phytofiltration for treatment of arsenic in New Mexico drinking water *Water Research* **39**(2005)3863-3872.
- [26] Natarajan, S., Stamps, R. H., Saha, U. K., Ma, L. Q. Phytofiltration of arsenic-contaminated groundwater using *Pteris vittata* L.: Effect of plant density and nitrogen and phosphorus levels *International Journal of Phytoremediation* **10**(2008)222-235.
- [27] Huang, Y., Miyauchi, K., Inoue, C., Endo, G. Development of suitable hydroponics system for phytoremediation of arsenic-contaminated water using an arsenic hyperaccumulator plant *Pteris vittata* *Bioscience, Biotechnology, and Biochemistry* **80**(2016)614-618.
- [28] Srivastava, S., Shukla, A., Rajput, V. D., Kumar, K., Minkina, T., Mandzhieva, S., Shmaraeva, A., Suprasanna, P. Arsenic Remediation through Sustainable Phytoremediation Approaches *Minerals* **11**(2021)936. <https://doi.org/10.3390/min11090936>
- [29] Moameri, M., Abbasi Khalaki, M. Capability of *Secale montanum* trusted for phytoremediation of lead and cadmium in soils amended with nano-silica and municipal solid waste compost *Environmental Science and Pollution Research* **26**(2019)24315-24322.
<https://doi.org/10.1007/s11356-017-0544-7>
- [30] Liang, Q., Zhao, D. Immobilization of arsenate in a sandy loam soil using starch-stabilized magnetite nanoparticles *Journal of Hazardous Materials* **271**(2014)16-23.
<https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2014.01.055>
- [31] Hussain, F., Hadi, F., Akbar, F. Magnesium oxide nanoparticles and thidiazuron enhance lead phytoaccumulation and antioxidative response in *Raphanus sativus* L. *Environmental Science and Pollution Research* **26**(2019)30333-30347. <https://doi.org/10.1007/s11356-019-06206-7>
- [32] Baghaie, A. Robust Principal Component Analysis for Background Estimation of Particle Image Velocimetry Data 2019 *IEEE Long Island Systems, Applications and Technology*

- Conference (LISAT) (2019)1-6. <https://doi.org/10.1109/LISAT.2019.8817345>
- [33] De Souza, T. D., Borges, A. C., Braga, A. F., Veloso, R. W., Matos, A. T. Phytoremediation of arsenic-contaminated water by Lemna Valdiviana: An optimization study *Chemosphere* **234**(2019)402-408. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2019.06.004>
- [34] Yang, P., Qin, F., Dai, G., Luo, Q., Jiang, X., Huang, X. Reducing the Leachability and Bioaccessibility of Arsenic in Soils using Supported Nano Titanium Dioxide *Soil and Sediment Contamination: An International Journal* **28**(2019)347-359. <https://doi.org/10.1080/15320383.2019.1575335>
- [35] Rahman, Z., Singh, V. P. Bioremediation of toxic heavy metals (THMs) contaminated sites: Concepts, applications and challenges *Environmental Science and Pollution Research* **27**(2020)27563-27581. <https://doi.org/10.1007/s11356-020-08903-0>
- [36] Ke, C., Zhao, C., Rensing, C., Zhu, Y. Characterization of recombinant E. coli expressing arsR from Rhodospseudomonas palustris CGA009 that displays highly selective arsenic adsorption *Applied Microbiology and Biotechnology* **102**(2018)6247-6255. <https://doi.org/10.1007/s00253-018-9080-8>
- [37] Senn, A.-C., Hug, S. J., Kaegi, R., Hering, J. G., Voegelin, A. Arsenate co-precipitation with Fe(II) oxidation products and retention or release during precipitate aging *Water Research* **131**(2018)334-345. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2017.12.038>
- [38] Wang, Y., Lv, C., Xiao, L., Fu, G., Liu, Y., Ye, S., Chen, Y. Arsenic removal from alkaline leaching solution using Fe (III) precipitation *Environmental Technology* **40**(2018)1714-1720. <https://doi.org/10.1080/09593330.2018.1429495>
- [39] Di Iorio, E., Colombo, C., Cheng, Z., Capitani, G., Mele, D., Ventrucci, G., Angelico, R. Characterization of magnetite nanoparticles synthesized from Fe(II)/nitrate solutions for arsenic removal from water *Journal of Environmental Chemical Engineering* **7**(2019)102986. <https://doi.org/10.1016/j.jece.2019.102986>
- [40] Mohora, E., Rončević, S., Agbaba, J., Zrnić, K., Tubić, A., Dalmacija, B. Arsenic removal from groundwater by horizontal-flow continuous electrocoagulation (EC) as a standalone process *Journal of Environmental Chemical Engineering* **6**(2018)512-519. <https://doi.org/10.1016/j.jece.2017.12.042>
- [41] Koby, M., Soltani, R. D. C., Omwene, P. I., Khataee, A. A review on decontamination of arsenic-contaminated water by electrocoagulation: Reactor configurations and operating cost along with removal mechanisms *Environmental Technology & Innovation* **17**(2020)100519. <https://doi.org/10.1016/j.eti.2019.100519>
- [42] Mahamallik, P., Swain, R. A mini-review on arsenic remediation techniques from water

- and future trends *Water Science and Technology* **87**(2023)3108-3123.
<https://doi.org/10.2166/wst.2023.190>
- [43] Chowdhury, T., Zhang, L., Zhang, J., Aggarwal, S. Removal of Arsenic(III) from Aqueous Solution Using Metal Organic Framework-Graphene Oxide Nanocomposite *Nanomaterials* **8**(2018). <https://doi.org/10.3390/nano8121062>
- [44] Farjadian, F., Abbaspour, S., Sadatlu, M. A. A., Mirkiani, S., Ghasemi, A., Hoseini-Ghahfarokhi, M., Mozaffari, N., Karimi, M., Hamblin, M. R. Recent Developments in Graphene and Graphene Oxide: Properties, Synthesis, and Modifications: A Review *Chemistry Select* **5**(2020)10200-10219. <https://doi.org/10.1002/slct.202002501>
- [45] Geim, A., Novoselov, K. The rise of graphene *Nature Materials* **6**(2007) 183-191.
<https://doi.org/10.1038/nmat1849>
- [46] Das, T. K., Sakthivel, T. S., Jeyaranjan, A., Seal, S., Bezbaruah, A. N. Ultra-high arsenic adsorption by graphene oxide iron nanohybrid: Removal mechanisms and potential applications *Chemosphere* **253**(2020)126702.
<https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2020.126702>
- [47] Egbosiuba, T. C., Abdulkareem, A. S., Kovo, A. S., Afolabi, E. A., Tijani, J. O., Roos, W. D. Enhanced adsorption of As(V) and Mn(VII) from industrial wastewater using multi-walled carbon nanotubes and carboxylated multi-walled carbon nanotubes *Chemosphere* **254**(2020)126780. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2020.126780>
- [48] Chung, J. H., Hasyimah, N., Hussein, N. Application of Carbon Nanotubes (CNTs) for Remediation of Emerging Pollutants - A Review *Tropical Aquatic and Soil Pollution* **2**(2021)13-26. <https://doi.org/10.53623/tasp.v2i1.27>
- [49] Sridhar, V., Jung, K. H., Park, H. Vitamin Derived Nitrogen Doped Carbon Nanotubes for Efficient Oxygen Reduction Reaction and Arsenic Removal from Contaminated Water *Materials* **13**(2020)1686. <https://doi.org/10.3390/ma13071686>
- [50] Vadahanambi, S., Lee, S.-H., Kim, W.-J., Oh, I.-K. Arsenic Removal from Contaminated Water Using Three-Dimensional Graphene-Carbon Nanotube-Iron Oxide Nanostructures *Environmental Science & Technology* **47**(2013)10510-10517
- [51] Zhang, S., Li, X., Chen, J. P. Preparation and evaluation of a magnetite-doped activated carbon fiber for enhanced arsenic removal *Carbon* **48**(2010)60-67
- [52] Zhu, Q.-L., Xu, Q. Metal-Organic Frameworks: Synthesis, Structure, and Applications *Chemical Society Reviews* **43**(2014)5468-5512. <https://doi.org/10.1039/C3CS60472A>
- [53] Petit, C., Bandosz, T. J. MOF-graphite oxide composites: combining the uniqueness of graphene layers and metal-organic frameworks *Advanced Materials* **21**(2009)4753-4757

POPIS SIMBOLA

DMA– dimetilarsonska kiselina, $(\text{CH}_3)_2\text{AsO}_2\text{H}$

DPPH – 2,2-difenil-1-pikrilhidrazil

Fe@NCNT-CF – željezo integrirano unutar ugljikovih nanocjevčica dopiranih dušikom povezanih s ugljičnim vlaknima

FT-IR – Fourierova transformacijska infracrvena spektroskopija

G-CNT-Fe – grafen-ugljikove nanocjevčice-željezo

GFeN – nano hibrid grafen oksid-željezo

GO – grafen oksid

GO/MOF-5 – kompozit grafen oksida i metalno-organskog okvira-5

MAFCE – Metal-Air Fuel Cell Electrocoagulation

MDK – maksimalna dopuštena koncentracija

MMA– monometilarsonska kiselina, $\text{CH}_3\text{AsO}_3\text{H}_2$

NP – nano fitoremedijacija

OH⁻ – hidroksidni ion

ORP – oksidacijsko-redukcijski potencijal

PGPB – bakterije koje pospješuju rast biljaka (Plant Growth Promoting Bacteria)

SEM – skenirajuća elektronska mikroskopija

SMRT – Single-Molecule Real-Time

TDZ – Thidiazuron

TEM – transmisivna elektronska mikroskopija

WHO – World Health Organization (Svjetska zdravstvena organizacija)