

**PRIRODNA REŠENJA ZA DEKONTAMINACIJU VODA: REDUKCIJA ARSENA
PRIMENOM BIOMATERIJALA
NATURE BASED SOLUTIONS FOR WATER DECONTAMINATION: REDUCTION OF
ARSENIC USING BIOMATERIALS**

Gala Stojanović, Sanja Radović, Daria Ilić, Maja Turk Sekulić, *Fakultet tehničkih nauka, Novi Sad*

**Oblast – INŽENJERSTVO TRETMANA I ZAŠTITE
VODA**

Kratak sadržaj – Ovaj rad istražuje različite metode za uklanjanje arsena iz vode, sa posebnim osvrtom na tehniku adsorpcije. U radu je dat pregled kontaminacije arsena u vodama i tretmani sa ekonomski isplativijim tehnologijama koristeći prirodne adsorbente. Posebna pažnja je posvećena upotrebi alternativnih, prirodnih, jeftinih adsorbenata u procesu adsorpcije, koji mogu zameniti skuplji aktivni ugalj. Rad takođe razmatra hibridne sisteme, sa kombinovanjem različitih tehnika, poput adsorpcije i ultrafiltracije, radi postizanja boljih rezultata. Prikazana je efikasnost prirodnih adsorbenata kao što su hidroksilapatit, struvit, zeoliti, gline, stene, zemljište i biosorbenti. Uklanjanje arsena iz vodenih rastvora omogućeno je širokim spektrom fizičko-hemijskih metoda.

Ključne reči: arsenit, arsenat, biougalj, low-cost tehnologije, integrisani sistemi, prirodni adsorbenti

Abstract – Abstract – This research paper examines various methods for arsenic removal from water, with a particular emphasis on adsorption techniques. The study provides an overview of arsenic contamination in water sources and explores cost-effective treatment technologies using natural adsorbents. Special attention is given to the use of alternative, natural, and cheap adsorbents that can replace the more costly activated carbon. The paper also investigates hybrid systems that combine different techniques, such as adsorption and ultrafiltration, to achieve enhanced results. The efficacy of natural adsorbents, including hydroxylapatite, struvite, zeolites, clays, rocks, soil, and biosorbents, is presented. Arsenic removal from aqueous solutions is facilitated by a wide range of physicochemical methods.

Keywords: arsenite, arsenate, biochar, low-cost technologies, wastewater treatment, integrated systems, natural adsorbents.

1. UVOD

Arsen, metaloid široko rasprostranjen u podzemnim vodama, samo je jedan od mnogih polutanata

NAPOMENA:

Ovaj rad proistekao je iz rada čiji mentor je bila dr Maja Turk Sekulić, red. prof.

koji ugrožavaju izvore vodosnabdevanja i izazivaju ozbiljnu zabrinutost za ljudsko zdravlje.

Od presudnog je značaja da se arsen ukloni iz industrijskih otpadnih voda putem odgovarajuće tehnike prečišćavanja. Tehnike adsorpcije zbog svoje visoke efikasnosti uklanjanja, prilagodljivosti, niske cene i jednostavnosti upotrebe, tehnike adsorpcije su efikasne i koriste se u industriji otpadnih voda za uklanjanje neorganskih i organskih zagađenja, kao i u procesima tretmana za uklanjanje arsena. Za proizvodnju biouglja (ekonomski isplativog adsorbenata) za uklanjanje As (III) i As (V) iz vode primenjene su različite sirovine kao što su borovo drvo, kukuruzna svila, pirinčana ljuska, hrastovo drvo, ljuska kestena, itd., od kojih je većina imala visoku efikasnost. Razni ostaci poljoprivrednih otpadnih proizvoda, predstavljaju potencijalnu sirovinu za stvaranje novih materijala za procese prečišćavanja vode, koji su ekonomski isplativiji, posebno predstavljaju prednost za zemlje u razvoju, sa malom stopom prihoda. Danas je za uklanjanje arsena iz vodenih tokova dostupan veliki broj adsorpcionih materijala, koji su predstavljeni u ovom radu, uključujući prirodne, biološke materijale, mineralne okside, različita zemljišta, gline, biougalj i polimerne smole. Ispitan je i potencijal kombinovanja ili hibridizacije tehnologija čime je nekoliko procesa tretmana integrisano u jedan jedinstven proces.

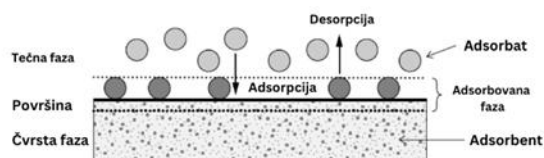
2. TEORIJSKE OSNOVE

2.1. Ekonomski isplative, opravdane tehnologije za uklanjanje arsena

2.1.1. Adsorpcija

Adsorpcija je difuziona operacija kojom se iz fluida (tečnosti ili gasova) uklanja jedna ili više komponenti (adsorbat) pomoću čvrstih prozernih materijala, koji se nazivaju *adsorbenti*. Proces se definiše kao površinski fenomen koncentrisanja hemijskih vrsta (atoma, molekula, jona) na međufaznoj graničnoj površini [1]. Adsorpcija As (III) i As (V) korišćenjem prirodnih materijala ili otpadnih nusproizvoda iz industrijskih ili poljoprivrednih izlaznih tokova pojavila se kao opcija za razvoj ekonomskog i ekološki prihvatljivog procesa prečišćavanja otpadnih voda. Adsorpciona tehnologija se pokazala kao veoma efikasna i ekonomična metoda za uklanjanje arsena iz vodenih rastvora. Prirodni materijali i poljoprivredni otpad, bilo u izvornom ili modifikovanom obliku, često su primenjivani kao tzv. „low-cost“ adsorbenti. Efikasnost datih, navedenih, pomenutih adsorbenata zavisi od njihovih fizičko-hemijskih karakteristika, koncentracije

arsena u vodenom radtvoru, pH vrednosti sredine, temperature i vremena kontakta adsorbata i adsorbenta. Mnogi prirodni materijali, uključujući osušene biljke, pokazali su se kao efikasni u uklanjanju arsena. Međutim, često je potrebna aktivacija ili modifikacija datih materijala kako bi se poboljšao njihov adsorpcijski kapacitet, posebno za As (III) i As (V).



Slika 1. Osnovni pojmovi adsorpcije [2].

Istraživanja su pokazala da biouglj proizveden od različitih sirovina, poput kukuruzne svile, drveta bora, ljuske pirinča, može uspešno da ukloni arsen iz vode. Modifikacija biougla, posebno one sa Fe i Mn, poboljšavaju njegovu efikasnost. Impregnirani biouglj pokazuje veću specifičnu površinu i termičku stabilnost. Mehanizmi vezivanja arsena predstavljaju jonsku izmenu, reakcije sa funkcionalnim grupama i/ili formiranje površinskih kompleksa. Mogućnost regeneracije zasićenog biougla destilovanom vodom ili rastvorom NaOH, dodatno povećava njegovu ekonomsku isplativost. Na slici 2 su prikazani ekonomski isplativi materijali za separaciju arsena.



2.1.2. Agro-industrijski otpad

Poljoprivredni otpad, bogat hidroksilnim funkcionalnim grupama, pokazao se efikasnim za adsorpciju arsena iz vode. Demonstrirano je da se kombinovanjem Fe₃O₄ (gvožđe (III) oksid) i pšenične slame može veoma efikasno ukloniti As(III) i As(V) kroz najmanje 10 ciklusa adsorpcije. Posebno se ističe mulj dobijen ispiranjem filtera na bazi gvožđa, koji nastaje tokom postupka

uklanjanja Fe(II) iz vode. Hemijski sastav ovog mulja je raznovrstan i uključuje jedinjenja poput Fe(SO₄)OH, gvožđe oksihidroksida (-FeOOH), kvarca (SiO₂) i kalcijum karbonata (CaCO₃). Istraživanja su pokazala da se mehanizmi uklanjanja različitih oblika arsena razlikuju. Dok se As(V) uglavnom vezuje stvaranjem unutrašnjih sfernih kompleksa, As(III) se uklanja kroz procese izmene liganda, koprecipitacije sa Fe(III) i vezivanja za površinske hidroksilne grupe. Ova razlika u mehanizmima adsorpcije objašnjava zašto mulj pokazuje različiti kapacitet adsorpcije za As(III) i As(V). Takvo saznanje je od velikog značaja za optimizaciju procesa prečišćavanja vode i efikasno uklanjanje oba oblika arsena iz vodenih rastvora. Takođe je istraženo da crveni mulj, nusproizvod proizvodnje aluminijum-oksida, može postići preko 90% uklanjanja As(V) nakon 8 sati. Međutim, uočeno je da prisustvo konkurentskih jona može ometati uklanjanje As. Ustanovljeno je da piritni pepeo (PP) efikasno uklanja As(V) iz podzemnih voda u širokom opsegu pH (3–9), sa maksimalnom adsorpcijom pri pH 9 [3]. Leteći pepeo od sagorevanja mrkog uglja i biomase pokazao se efikasnim za uklanjanje As(III) iz ekstremno alkalnih rastvora [4].

2.1.3. Minerali

Gline i zeoliti pokazuju značajan potencijal za uklanjanje arsena iz vode. Istraženo je da modifikovana bentonitna gлина može postići preko 70% uklanjanja arsena iz otpadnih voda rudnika zlata u alkalnim uslovima. Utvrđeno je da kiselo luženje bentonita i kaolina može više nego udvostručiti efikasnost uklanjanja arsena [5]. Takođe, Fe-modifikovani sericit u prahu bolje uklanja As(III) i As(V) u poređenju sa perlama [6]. Zeoliti, kao hidratizirani aluminosilikati sa mikroporoznom strukturom, takođe su efikasni u uklanjanju As (III) i As (V) iz vodenih rastvora, ustanovljeno je da je širasu-zeolit napunjen aluminijumom efikasan u širokom opsegu pH (3 do 10) za uklanjanje As(V) iz vode za piće (Ruggieri i sar., 2008., Xu i sar., 2002).

2.1.4. Adsorbenti na bazi hitozana

Hitozan, biološki adsorbent dobijen od hitina koji se nalazi u egzoskeletu rakova pokazuje visoku hidrofilnost i fleksibilan polimerni lanac sa brojnim hidroksilnim i amino grupama koje služe kao potencijalna mesta adsorpcije. Modifikacija hitozana, posebno impregnacija metalima, značajno poboljšavaju njegovu efikasnost. Zrnca hitozana impregnirana gvožđem mogu adsorbovati 95% arsenita, ovo dejstvo se dodatno poboljšava umrežavanjem sa glutaraldehidom. Hitozan imobilizovan na inertnim nosačima, poput peska ili keramičke alumine (gvožđe-oksida), pokazuje sposobnost uklanjanja oba oblika arsena. Studije su pokazale da pH vrednost igra ključnu ulogu u efikasnosti adsorpcije, sa optimalnim vrednostima u kiselom području. Novija istraživanja uključuju upotrebu magnetnog binarnog oksida (MBO) sa hitozanom za uklanjanje As (III) iz podzemnih voda. Ovaj pristup ne samo da efikasno smanjuje koncentraciju arsena, već i značajno smanjuje provodljivost vode, ukazujući na uklanjanje i drugih rastvorenih materija. Hitozan i njegovi derivati predstavljaju ekološki prihvatljivu i potencijalno ekonomičnu opciju za tretman voda kontaminiranih arsenom.

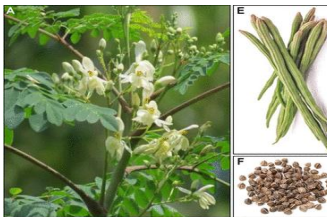
2.1.5. Biomasa gljiva i mikroalgi

Mikroalge i biomasa gljiva pokazale su značajan potencijal za uklanjanje arsena iz vode. Utvrđeno je da biomasa mrtvih zelenih algi (*Maugeotia genulflexa*) ima maksimalni jednoslojni sorpcioni kapacitet od 57,48 mg/g za As (III) pri pH 6. Naučnici su demonstrirali da biomasa gljive *Aspergillus niger* obložena oksidom gvožđa može postići maksimalno uklanjanje As (V) i As (III) od 95% i 75%, respektivno, pri pH 6. Takođe, predtretman biomase gljive (*Mycon*) katjonskim surfaktantima značajno povećava kapacitet adsorpcije As (V). Maksimalni kapacitet adsorpcije za biomasu Mycan/HDTMA bio je 57,85 mg/g, a za biomasu Mycan/DA 33,31 mg/g, što predstavlja značajno povećanje u poređenju sa nemodifikovanom biomasom (24,52 mg/g).

2.1.6. Koagulacija

Konvencionalne metode tretmana za uklanjanje arsena uključuju koagulaciju i flokulaciju, koristeći metalne soli ili omekšavanje krečom. Proces koagulacije podrazumeva destabilizaciju koloida neutralisanjem sila koje ih razdvajaju. Visokointenzivno mešanje je neophodno da bi se koagulant raspršio kroz tečnost. Kao rezultat sudara čestica, stvaraju se veće čestice koje se lakše talože. Efikasnost ove tehnologije uklanjanja u velikoj meri zavisi od početne koncentracije arsena, doze koagulant, pH vrednosti i valence arsenovih vrsta. Tabela 1 prikazuje prirodne koagulanate i opisuje delove biljaka koji se koriste u ove svrhe. Istraživanje ekstrakta semena *Moringa peregrina* kao biokoagulant za uklanjanje As (V). Optimalna pH vrednost bila je 6, a koagulant je dodavan u koncentracijama između 0,1 i 5 mL/L što je dovelo do smanjenja od preko 98% početne koncentracije As (V) (100-500 µg/L) [7].

Tabela 1. Biljke pogodne kao biokoagulanati. (Jayalakshmi. i sar., modifikovano 2017).

Билјни коагулант и	Коришћен и делови билјке	Слика билјке
<i>Moringa oleifera</i>	Семена	
<i>Vigna angusticulat a</i>	Семена	
<i>Parkinsoni a aculeate</i>	Семена	

*Opuntia
spp.,*

Mahuna



2.1.7. Integrirani sistemi

Integrirani (hibridni ili kombinovani) sistemi predstavljaju sisteme sastavljene od dve ili više konvencionalnih/naprednih/jeftinih tehnologija koje se međusobno dopunjuju na način da se prednosti jedne tehnologije koriste za prevazilaženje nedostataka/ograničenja druge kako bi se postiglo potpuno iskorenjivanje ciljanih zagađivača i kako bi se smanjili troškovi procesa tretmana [9]. U potrazi za isplativijim i ekološki prihvatljivijim, ali održivim putem, istraživana je hibridna metodologija tretmana, naime, istražena je efikasnost zdrobljenog semena *Moringa oleifera* kao prirodnog koagulant praćenog mikrofiltracijom (MFF) za uklanjanje arsena ispod dozvoljenog nivoa od 10 ppb. Pripremljeni su simulirani rastvori soli arsenata i arsenita (100 ppb). Nakon tretmana, postignuto je 91,01% dekontaminacije arsena za rastvor As (V) i 70,61% za rastvor As (III) u odgovarajućem pH opsegu 7–9. Zaključeno je da je ova alternativna metoda koagulacije, bio-adsorpcije (interakcija amino kiselina-arsen) praćena mikrofiltracijom (MF) postigla značajnu efikasnost uklanjanja arsena u poređenju sa metodom sa neorganskim feri-hloridom, sintetičkim koagulantom. Utvrđeno je da je mulj koji se stvara u slučaju gvožđe hlorida toksičan i veoma korozivan u poređenju sa onim dobijenim sa semenom *Moringa oleifera*.

3. REZULTATI - Analiza efikasnosti prirodnih adsorbenata za uklanjanje arsena

U okviru ovog istraživanja, analizirana je efikasnost različitih prirodnih adsorbenata za uklanjanje arsena iz vodenih rastvora. Rezultati obuhvataju širok spektar materijala, od biougla do modifikovanih glina i poljoprivrednih nusproizvoda. Među ispitanim adsorbentima, posebno se ističu oni bazirani na biouglu. Na primer, biougalj dobijen od lista perile, pirolizovan na 700°C, pokazao je izuzetan kapacitet adsorpcije od 11,01 mg/g za As (III) i 7,21 mg/g za As (V), uz efikasnost uklanjanja od 88-90%. Ovaj materijal se odlikuje velikom specifičnom površinom od 473,4 m²/g, što objašnjava njegovu visoku efikasnost. Značajne rezultate pokazali su i adsorbenti dobijeni modifikacijom poljoprivrednih otpada. Prazan grozd voća obložen gvožđem dostigao je kapacitet adsorpcije od 31,4 mg/g za As(III) i 15,2 mg/g za As(V). Takođe, pirinčana ljuska obložena gvožđem pokazala je kapacitet od 30,7 mg/g za As(III) i 16 mg/g za As(V). Među glinama, bentonit modifikovan gvožđem i manganom (FePILC i MnPILC) pokazao je izvanredne rezultate, sa kapacitetom adsorpcije do 26,178 mg/g za As(V) i specifičnom površinom od 275 m²/g. Hitozan, kao prirodni biopolimer, takođe je pokazao veliki potencijal. Naročito se ističe umreženi nanosorbent na bazi hitozana, sa izuzetno visokim kapacitetom adsorpcije od 337,83 mg/g za As(V) i efikasnošću uklanjanja od 80%. Uočava se nedostatak istraživačkih podataka o efikasnosti uklanjanja arsena iz vode pomoću biougla dobijenog iz

nusproizvoda bioloških procesa. Ovaj nedostatak podataka u literaturi ukazuje na potrebu za daljim istraživanjima u ovoj oblasti, što bi moglo dovesti do razvoja inovativnih i održivih rešenja za tretman vode zagađene arsenom. Prema brojnim studijama (Lai C.H. i sar., 2002; Smedley P.L. i sar., 2005), granule obložene gvožđe-oksikom iz granulacije pokazale su povećanu sposobnost adsorpcije, što je dovelo do uklanjanja nepotrebnih jona iz vode. Međutim, određeni granulirani adsorbenti u sistemima filtera na bazi kolona su podvrgnuti pilot testiranju. Za pesak obložen oksikom gvožđa i novi pesak, približni troškovi za jedan gram uklanjanja arsena bili su 2,3-5,1 US\$ i 3,3-4,2 US\$, respektivno. Ipak, smatra se da je sa nulto-valentnim nanočesticama gvožđa (NVNG) izuzetno isplativo (oko 1 \$ po g arsena uklonjenog iz vode). Buduća istraživanja bi trebala da sagledaju troškove povezane sa pristupima uklanjanja arsena na pilot skali ili na terenu jer oni još uvek nisu u potpunosti ispitani (Baig S.A., 2015). Neophodno je zameniti hemikalije održivijim i ekološki prihvatljivijim alternativama. Pored toga, svaka metoda bi se mogla koristiti i kao izvor za sekundarnu dekontaminaciju arsena. Očekuje se da će novi razvoji inovativnih hibridnih metoda (na primer, tehnike koje kombinuju više postupaka uklanjanja) rešiti problem uklanjanja arsena.

3. ZAKLJUČAK

Jeftini i prirodni adsorbenti mogu biti efikasne alternative za tretman otpadnih voda kontaminiranih metalima. Ove prirodne supstance uključuju hidroksilapatit, zeolite, gline, stene, zemljišta i biosorbente. S obzirom na to da većina prirodnih adsorbenata ima relativno slab početni kapacitet za adsorpciju As (III) i As (V), hemijski izmenjeni biosorbenti pokazali su veću sposobnost za uklanjanje arsena. Oni se aktiviraju toplotom, tretmanom sa kiselinama ili drugim hemikalijama kako bi se poboljšao njihov površinski afinitet za As, čime se povećava adsorpcioni kapacitet prirodnih materijala. Neki biosorbenti, kao što je hitozan, zahtevaju hemijske izmene kako bi se povećao njihov kapacitet za adsorpciju arsena, kao i njihova mehanička izdržljivost i otpornost na kiseline. Ovi rezultati ukazuju na veliki potencijal prirodnih i modifikovanih prirodnih materijala za efikasno uklanjanje arsena iz vode. Posebno se ističu materijali sa visokom specifičnom površinom i oni modifikovani gvožđem ili manganom, što otvara nove mogućnosti za razvoj ekonomičnih i efikasnih metoda za prečišćavanje vode kontaminirane arsenom.

4. LITERATURA

- [1] P. Sabolč, "Novi adsorpcioni medijumi za separaciju neorganskih polutanata otpadnih voda bazirani na termohemijskoj konverziji biomase," PhD, University of Novi Sad, NS, 2017.
- [2] Bonilla-Petriciolet, Adrián. ed., Didilia Ileana Mendoza-Castillo ed., and Hilda Elizabeth Reynel-Ávila ed. Adsorption Processes for Water Treatment and Purification. 1st ed. 2017.
- [3] Turk, T., Removal of Dissolved Arsenic by Pyrite Ash Waste. Mine Water Environ. 36, 255–263, 2017.
- [4] Polowczyk, I., Bastrzyk, A., Ulatowska, J., Szczałba, E., Koźlecki, T., Sadowski, Z., 2016. Influence of pH on arsenic (III) removal by fly ash. Sep. Sci. Technol. 51, 2612–2619
- [5] Dousova, B., Lhotka, M., Filip, J., Kolousek, D., 2018. Removal of arsenate and antimonate by acid-treated Fe-rich clays. J. Hazard. Mater. 357, 440–448. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2018.06.028>
- [6] Kim, J., Lee, C., Lee, S.M., Lallhumsiam, Jung, J., Chemical and toxicological assessment of arsenic sorption onto Fe-sericite composite powder and beads. Ecotoxicol. Environ. Saf. 147, 80–85, 2018. <https://doi.org/10.1016/j.ecoenv.2017.08.033>
- [7] Bazrafshan, E., Faridi, H., Mostafapour, F.K., Mahvi, A.H., Removal of arsenic from aqueous environments using moringa peregrina seed extract as a natural coagulant. Asian J. Chem. 25, 3557–3561, 2013. <https://doi.org/10.14233/ajchem.2013.13647>
- [8] Jayalakshmi, G., Saritha, V. and Dwarapureddi, B.K., A review on native plant based coagulants for water purification. International Journal of Applied Environmental Sciences, 12(3), pp.469–487, 2017.
- [9] Sanja Radovic, Sabolc Pap, Lydia Niemi, Jelena Prodanović, Maja Turk Sekulic, A review on sustainable technologies for pharmaceutical elimination in wastewaters — A ubiquitous problem of modern society, Journal of Molecular Liquids, Volume 383, 2023.

Kratka biografija:



Gala Stojanović rođena je u Novom Sadu, 1995. godine. Osnovne akademske studije Ekologije je završila na Fakultetu prirodnih-matematičkih nauka u Novom Sadu. Master studije završava na Fakultetu Tehničkih nauka, modul Inženjerstvo tretmana i zaštite voda. Kontakt: galastojanovic1@gmail.com



Sanja Radović rođena je u Novom Sadu 1994. godine. Osnovne i master studije je završila na Fakultetu tehničkih nauka, gde je trenutno u okviru doktorskih studija zaposlena na poziciji istraživač saradnik.



Maja Turk Sekulić rođena je u Novom Sadu 1976. godine. Diplomirala je na Tehnološkom fakultetu 2003. godine i doktorirala na Fakultetu tehničkih nauka 2009. godine. Uža oblast interesovanja – Zelene tehnologije tretmana u domenu inženjerstva zaštite životne sredine.



Daria Ilić je rođena u Novom Sadu 1996. god. Osnovne akademske studije završila na Fakultetu tehničkih nauka, Diplomirani inženjer zaštite životne sredine i master inženjer tretmana i zaštite voda. Trenutno je student doktorskih studija Inženjerstva zaštite životne sredine na Fakultetu tehničkih nauka Univerziteta u Novom Sadu. Kontakt: dariailic23@gmail.com