

UNIVERSITÀ DEGLI STUDI DI PADOVA
DIPARTIMENTO DI INGEGNERIA CIVILE, EDILE E AMBIENTALE
Department Of Civil, Environmental and Architectural Engineering

Corso di Laurea in Ingegneria per l'ambiente e il territorio



TESI DI LAUREA

**Trattamenti innovativi per la rimozione dell'arsenico
da acque e terreni: criticità e possibilità**

Relatore: Chiar.ma Prof.ssa Maria Cristina Lavagnolo

Laureando: Devis Topao

ANNO ACCADEMICO 2023-2024

Sommario

Abstract.....	3
Introduzione.....	5
Arsenico.....	7
Materiali e Metodi.....	13
Ricerca bibliografica.....	13
Metodi di analisi.....	14
Risultati e Discussione.....	15
Dati ricavati dalla letteratura e relativa analisi.....	17
Nano-adsorbenti.....	21
Nano-adsorbenti a base di zeolite.....	24
Nanotubi di carbonio.....	26
Nano-adsorbenti a base di grafene.....	28
Biochar.....	31
Hydrochar.....	33
Bio-adsorbimento.....	36
Ossidazione dell'arsenico trivalente.....	38
Fitodepurazione.....	41
Trattamenti di bonifica del suolo.....	45
Confronto con i metodi convenzionali.....	47
Conclusioni.....	51
Bibliografia.....	53

Abstract

Nell'inquinamento ambientale, i metalli pesanti rappresentano un problema nella contaminazione delle acque, suoli ed atmosfera. Questi in generale possono essere fonte di gravi rischi sia per la salute umana che per gli ecosistemi naturali. L'arsenico in particolare è un elemento che si può trovare naturalmente in varie forme nel suolo, e sono molti i casi noti di inquinamento delle acque e dei terreni, con presenze rilevate anche nell'atmosfera. In letteratura sono diverse le tecnologie di trattamento conosciute per la rimozione o comunque la gestione dell'arsenico nei corpi contaminati. Lo scopo di questo elaborato è di effettuare un'analisi della letteratura corrente sulle attuali tecnologie disponibili per il disinquinamento da arsenico ed individuare i progressi più innovativi in materia. Verrà inoltre posta attenzione alle differenze di impiego tra le varie metodologie, con l'obiettivo di evidenziarne le limitazioni ed opportunità di applicabilità nella rimozione dell'arsenico.

Introduzione

La presenza dell'arsenico nell'ambiente non è una novità. Nei paesi in via di sviluppo in particolare, sono molti i casi noti di contaminazione da arsenico dei corpi idrici superficiali e sub-superficiali, nonché in suoli ed atmosfera. Le contaminazioni di arsenico possono avvenire sia per via naturale, essendo un elemento naturalmente presente nella crosta terrestre che tendenzialmente entra nell'ambiente tramite erosione delle formazioni minerali a cui è legato, sia per via antropica tramite vari processi industriali. Attraverso l'immissione nei corpi idrici o in atmosfera di composti contenenti arsenico, quest'ultimo può entrare facilmente a contatto con gli esseri umani. La tossicità di questo elemento, che può causare malattie gravi fino a provocare il decesso nei casi più gravi, fa sì che le conseguenze per la salute umana non siano trascurabili. Visti gli effetti che può provocare il contatto con l'arsenico, l'Organizzazione mondiale della sanità (OMS) pone la concentrazione limite di sicurezza per l'arsenico nell'acqua potabile di 10 µg/L. Volendo adottare un approccio più preventivo, il primo passo dovrebbe costituire lo sviluppo di politiche e tecnologie atte a limitarne la diffusione ed il rilascio nell'ambiente. Tuttavia, nel caso di contaminazione già avvenuta, il problema si sposta sul fronte decontaminazione degli ambienti e la purificazione delle acque. Trattandosi di un inquinante noto da molto tempo, esistono e sono utilizzate già numerose tecnologie per la decontaminazione degli ambienti. Tra queste si possono citare varie modalità di adsorbimento, immobilizzazione e precipitazione chimica, e varie tecnologie elettro-chimiche. Il problema è che queste tecnologie non sono spesso ottimali almeno in termini di prestazioni energetiche ed ambientali, dato che molti metodi sono energivori ed altri comportano la produzione di molti scarti di processo. Il presente lavoro si concentra dunque su questo aspetto e si propone di analizzare le pubblicazioni scientifiche più recenti relative alle tecnologie di rimozione dell'arsenico dai corpi idrici e dal suolo. Il focus sarà valutare lo stato dell'arte della ricerca in termini di progressi scientifici sulle tecnologie più innovative esistenti, se ve ne sono, e le eventuali nuove innovazioni in materia, analizzando i lavori di revisione già pubblicati.

Arsenico

L'arsenico è un costituente naturale della crosta terrestre e, in termini di disponibilità ed abbondanza si può collocare al ventesimo posto rispetto agli altri elementi costituenti. Si tratta di un metalloide che allo stato elementare si presenta in due forme diverse, gialla e grigia/metallica. L'arsenico può essere presente nell'ambiente in tre diverse categorie: arsenico inorganico, arsenico organico e come gas. L'arsina (AsH_3) è l'unica forma gassosa in cui si trova presente l'arsenico. La sua presenza nell'ambiente è quindi legata alle varie forme minerali in cui si trova legato che abbracciano un ventaglio di circa 320 composti inorganici. Sono poi i processi erosivi di rocce e sedimenti, nonché le attività idrotermali e geotermiche, che portano alla mobilità dei minerali a cui l'elemento si trova legato, e quindi al suo rilascio nei corpi idrici. In atmosfera, la sua presenza "naturale" è da ricondursi ad eventi di incendi boschivi o ad eruzioni vulcaniche, ovvero ad eventi che comportano il rilascio di polveri che vengono poi disperse dal vento. Nonostante questo, le sorgenti più impattanti sulla sua presenza sono quelle di natura antropica. In questo caso, l'arsenico può derivare da scarti di processi industriali, da attività di estrazione mineraria e le relative lavorazioni di raffinazione dei minerali, la produzione del vetro, la produzione di prodotti petroliferi e la combustione di combustibili fossili, la conservazione del legno, e l'eccessivo uso di erbicidi, pesticidi, e fertilizzanti a base di arsenico. La contaminazione da arsenico può avvenire anche per la lisciviazione dei rifiuti presenti nelle discariche. In realtà va sottolineato che l'uso dell'arsenico per la conservazione del legno e le attività agricole, è stato molto limitato negli anni. L'arsenico può presentarsi in diverse forme ossidate, tuttavia le più presenti sono la forma trivalente, prevalente in ambiente basico, la quale comprende composti come arsenito di sodio (NaAsO_2), triossido di arsenico (As_2O_3) e tricloruro di arsenico (AsCl_3), e la forma pentavalente, prevalente in ambiente acido con composti quali acido arsenico (H_3AsO_4), pentossido di arsenico (As_2O_5) e arseniato di calcio ($\text{Ca}_3(\text{AsO}_4)_2$) (Sevak & Pushkar, 2024). Le forme di arsenico inorganico trivalente e pentavalente sono assai più tossiche dell'arsenico organico ed inoltre, la forma trivalente è notoriamente la più tossica. I minerali di arsenico includono principalmente arsenico elementare, arsenolamprite, para-arsenolamprite e altri 320 composti inorganici. I minerali di arsenico possono essere classificati in cinque categorie: arsenico elementare, arseniuri, arsenosolfuri, arseniti e arseniati. Gli arseniuri e gli arsenosolfuri si trovano comunemente associati a depositi di minerali idrotermali e a rocce metamorfiche e ignee. Quando questi minerali entrano in contatto con l'acqua e l'ossigeno, vengono rapidamente convertiti in arseniti e arseniati (S. S. Khan & Flora, 2023).

L'arsenopirite (FeAsS), l'orpimento (As_2S_3) e il realgar ($\text{AsS}/\text{As}_4\text{S}_4$) sono i solfuri di arsenico più comuni, che si trovano principalmente nei depositi di minerali idrotermali e magmatici. L'arsenico si trova comunemente nei depositi di solfuro, specialmente con mineralizzazione dell'oro. L'orpimento ed il realgar venivano utilizzati nell'antichità come pigmenti e coloranti per vernici per via del colore proprio dei composti, rispettivamente dorato e rosso. L'ossidazione dell'arsenopirite è il meccanismo naturale più diffuso per la distribuzione dell'arsenico nell'ambiente. L'arsenopirite si forma ad alta temperatura e in un ambiente riduttivo, come le aree intorno alle radici delle piante sepolte o altri nuclei di materia organica in decomposizione. Gli arsenosolfuri si combinano anche con metalli di transizione come Co, Ni e Cu per formare una varietà di altri solfuri e solfosali. L'arsenico si trova anche associato ai minerali fosfatici e può essere trovato anche associato a molti altri minerali, tuttavia, le concentrazioni sono tendenzialmente inferiori.

Un gran numero di arseniuri metallici sono noti e generalmente possono essere considerati leghe metalliche con la formula MA_n , dove M è un metallo ed n vale $\frac{1}{4}$, 1, 2 o 3. In questi composti, l'arsenico esiste in uno stato di ossidazione negativo, tuttavia, essendo il legame fortemente covalente i composti sono di natura semi conduttrice. Un semiconduttore ben noto è il GaAs (Arseniuro di gallio) mentre altri arseniuri possono essere formati con Fe, Co, Ni e Cu. Il GaAs è un semiconduttore di natura sintetica che risulta impiegati in varie applicazioni come: semiconduttore in celle solari, diodi emettitori di luce (LED), finestre laser, ecc.

Gli arseniti più comuni sono i polimorfi di ossidi di As^{3+} , l'arsenolite (As_2O_3 , isometrica) e la claudetite (As_2O_3 , monoclina). Questi ossidi si presentano naturalmente come prodotti alternativi secondari dei solfuri di arsenico ed in alcuni processi industriali durante la combustione di minerali contenenti arsenico e carbone in forma gassosa, che dopo condensazione originano la forma in polvere di As_2O_3 bianco. I triossidi di arsenico sono moderatamente solubili in acqua e sono stati utilizzati industrialmente come pigmenti e pesticidi per lungo tempo.

Gli Arsenati sono considerati solitamente come una sottoclasse del gruppo dei fosfati minerali per via della somiglianza di dimensione e carica tra l'unità anionica del fosfato e dell'arsenato. Similmente ai minerali di fosfato, anche i minerali di arsenato compaiono in una varietà di suoli ed ambienti ossidati. Nel passato, gli arsenati di rame, piombo e calcio furono usati in maniera estensiva come erbicidi ed insetticidi impattando in modo significativo sul carico ambientale dell'arsenico. Un esempio di Arsenato può essere il composto As_2O_5 che, anche se difficilmente riscontrabile in natura, è invece sintetizzato ed utilizzato per la produzione degli

arsenati di rame ed i trattamenti conservativi del legno. In acqua si può dissolvere in varie specie come: H_3AsO_4 , H_2AsO_4^- , HAsO_4^{2-} , e AsO_4^{3-} , a seconda del pH della soluzione.

La mobilità dell'arsenico nelle acque superficiali e sotterranee dipende essenzialmente da cinque processi: reazioni redox; adsorbimento e desorbimento; adsorbimento competitivo; precipitazione e dissoluzione in fase solida; e attività biologica. Questi processi sono regolati dal potenziale redox, dal pH, dalla composizione chimica del sistema, dagli anioni concorrenti all'adsorbimento, dai minerali presenti nell'acquifero e dalla cinetica di reazione. Inoltre, ad influenzare sulla mobilità dell'arsenico hanno rilevanza anche le proprietà del suolo e la profondità delle falde acquifere, che vanno ad influenzare il tempo di residenza nel suolo e la velocità di drenaggio delle acque attraverso il corpo in esame. Vi sono anche altri parametri idrologici che possono influenzare il pH ed il tempo di residenza, e quindi la presenza e la mobilità delle varie forme dell'arsenico: tra questi si riportano la frazione di pioggia che ricarica le falde acquifere, la velocità di deflusso superficiale e sub-superficiale, nonché la quantità di precipitazioni (Zhang et al., 2023).

L'arsenico può entrare nell'atmosfera in vari modi, tra cui le emissioni vulcaniche, gli aerosol marini, la combustione di combustibili fossili e l'inquinamento di origine industriale; una volta in atmosfera viene quindi rilasciato al suolo attraverso i fenomeni di precipitazioni. Si stima che le fonti antropogeniche di emissione atmosferica di arsenico contribuiscano a circa il 30% del rilascio globale di arsenico. Le concentrazioni di arsenico nelle precipitazioni sono risultate molto elevate, circa $0,5 \mu\text{g/L}$, nelle aree interessate da operazioni di estrazione e lavorazione di minerali, oppure in presenza di centrali elettriche e di processi di combustione del carbone. Per quanto riguarda l'apporto di arsenico ai corpi idrici superficiali e sotterranei, l'impatto delle precipitazioni risulta essere minoritario rispetto ad altre possibili fonti di contaminazione. Nell'acqua piovana, le specie più dominanti di arsenico sono l'ossido arsenioso (As_2O_3) vicino alle fonderie e alle aree di combustione del carbone, e l'arsina (AsH_3) vicino alle discariche e ai suoli riducenti e, all'arseniato vicino agli aerosol marini. La concentrazione di arsenico nelle acque fluviali dipende dalla litologia del substrato roccioso, dal contributo dei flussi superficiali, e dagli effluenti industriali o fognari. Concentrazioni elevate di arsenico si trovano nelle aree in cui l'acqua scorre su rocce caratterizzate dalla presenza di minerali contenenti l'inquinante. Nelle acque dei fiumi, la concentrazione di arsenico aumenta anche a causa delle attività minerarie in relazione al dilavamento degli scarti derivanti dalle attività di estrazione. Anche la stratificazione termica delle acque di lago influisce sulla presenza dell'arsenico. D'estate, a causa dei fenomeni tipici della stratificazione quali l'esaurimento dell'ossigeno disciolto e l'aumento dell'attività biologica nelle

acque più profonde, si ha un aumento della concentrazione dell'As³⁺ a seguito della riduzione biologica dell'As⁵⁺. In generale, nelle acque lacustri e fluviali, l'arsenico pentavalente risulta come specie dominante (S. S. Khan & Flora, 2023).

Dai dati rilevabili in letteratura, globalmente circa 107 paesi sono interessati da acque sotterranee ad alto contenuto di As, con il numero più alto in Asia (32) ed Europa (31), seguito da Africa (20), Nord America (11), Sud America (9) e Australia (4). I paesi più colpiti sono Bangladesh, India, Pakistan, Cina, Nepal, Laos, Cambogia, Myanmar, Vietnam e Stati Uniti. In Bangladesh, sono state identificate 61 aree con acque sotterranee ad alto contenuto di As e la popolazione potenzialmente a rischio è di circa 20 milioni di persone. In India, le acque sotterranee ad alto contenuto di As hanno già interessato venti stati e quattro territori dell'Unione e di conseguenza, circa 100 milioni di persone sono minacciate dalla tossicità delle acque sotterranee ad alto contenuto di As. Circa 50-60 milioni di individui in Pakistan, in aree vulnerabili, consumano acque sotterranee ad alto contenuto di As (>50 µg/L). Anche la Cina è una delle aree più colpite al mondo dalla presenza di acque sotterranee ad alto contenuto di As, con oltre 20 province/regioni autonome in cui la concentrazione risulta essere oltre i limiti. In Europa, la contaminazione da As nelle acque sotterranee è attribuita a sistemi geotermici e idrotermali, dominati da depositi rocciosi e vulcanici. Si riporta anche, che la concentrazione più alta di arsenico è stata riscontrata nei pressi dell'isola di Ischia, con valori di 1479 µg/L, notevolmente al di sopra dei limiti minimi consigliati. In America Latina, i composti di arsenico nelle acque sotterranee derivano principalmente da fluidi geotermici e dall'attività vulcanica. In Messico, i livelli di As nell'acqua potabile sono troppo elevati in 13 dei 31 stati (Guo et al., 2024).

La tossicità dell'arsenico è fonte di numerosi problemi di salute per l'uomo. L'avvelenamento da arsenico, in caso di esposizione di breve durata, può causare fenomeni quali salivazione, nausea, dolore addominale e morte in condizioni estreme. L'arsenico può anche causare altre gravi condizioni come necrosi delle cellule epiteliali della mucosa e deterioramento dei capillari gastrointestinali e del tubulo renale. Un'esposizione cronica all'arsenico può causare depressione, anoressia, disidratazione, temperatura corporea non regolata, minzione ricorrente (Shrivastava et al., 2015), ma può portare anche a manifestazioni cliniche come melanosi (iperpigmentazione), lesioni cutanee, cheratosi e leucomelanosi (Abou-Shanab et al., 2020). La presenza di arsenico nell'acqua potabile a concentrazioni elevate può causare malattie cardiovascolari, aterosclerosi carotidea, cardiopatia ischemica, rischio di diabete mellito, un disturbo cardiometabolico, lesioni cutanee e capacità cognitive e funzioni motorie compromesse negli esseri umani (Zacarias-Estrada et al., 2020). Gli effetti tossici e cancerogeni sono anche legati

ai processi metabolici dell'uomo: l' As^{5+} una volta assorbito dall'organismo, circolando nel sangue può venire ridotto ad As^{3+} , la forma notoriamente più tossica (Sevak & Pushkar, 2024). Per tutti questi motivi, come già accennato, l'organizzazione mondiale della sanità ha stabilito un limite massimo di $10 \mu\text{g/L}$ alla concentrazione dell'arsenico nelle acque affinché queste siano considerate sicure. Inoltre, afferma che per concentrazioni di $50 \mu\text{g/L}$ o superiore, la sua presenza nelle acque può causare malattie gravi come quelle sopra elencate.

Materiali e Metodi

Ricerca bibliografica

Per le attività di ricerca bibliografica, è stata utilizzata la piattaforma di ricerca per articoli scientifici Scopus, da dove sono stati estratti gli articoli da cui ricavare i dati di efficacia dei vari trattamenti nella rimozione dell'arsenico dalle acque. Ai fini della ricerca in questione, sono stati utilizzati solamente dati provenienti da articoli di review sull'argomento. Per quanto riguarda gli approfondimenti sui metodi di trattamento e sulla natura dell'arsenico, sono stati utilizzati anche articoli veri e propri che scendessero più nel dettaglio.

La prima selezione di articoli è stata inerente alla ricerca dei trattamenti innovativi per la rimozione dalle acque dell'arsenico, ed è stata effettuata con la seguente combinazione di keywords: "Arsenic Innovative Water Treatment". Il motore di ricerca Scopus ha estratto 145 articoli scientifici di cui solo 18 di review. Di questi ultimi, sono stati considerati solamente quelli di pubblicazione successiva all'anno 2015, ed inoltre escludendo un articolo che risulta irreperibile, si scende ad un totale di 14 articoli. Questo perché l'obbiettivo è quello di ricercare le tecnologie di rimozione dell'arsenico più innovative o comunque di più recente studio. Dagli articoli selezionati sono stati ricavati i dati sull'efficienza dei trattamenti in riferimento agli studi sperimentali delle varie tecnologie.

La seconda selezione di articoli è stata rivolta sulla gestione/rimozione dell'arsenico dal suolo. L'estrazione degli articoli è stata effettuata ricercando le keywords: "Arsenic Innovative Soil Remediation". Sono stati rinvenuti 42 articoli scientifici, da cui, volendo considerare solo gli articoli di review, si è passati a solamente sette articoli. Inoltre, alcuni di questi sono risultati in comune con la precedente selezione. Sostituendo il termine "Remediation" con "Treatment" invece Scopus ha presentato solo 30 articoli scientifici, di cui due sole review. Queste ultime sono entrambe presenti nella selezione di articoli inerenti al trattamento delle acque.

Metodi di analisi

Le attività di analisi hanno riguardato la lettura degli articoli al fine di identificare i dati di utilizzo sperimentale delle tecnologie di rimozione. Questi dati sono stati raccolti in un “database” su Excel da cui poi sono state effettuate alcune attività di analisi statistica base per rilevare i trattamenti più efficienti. Tra i dati recuperati, non sempre disponibili per ogni metodologia, vi sono:

- La tecnica di base a cui afferisce la rimozione dell'arsenico (adsorbimento, ossidazione, ...);
- Il fatto che questa sia considerata o meno dagli autori come un metodo emergente o meno;
- Il medium o composto utilizzato dalla tecnologia;
- Il target di riferimento. Alcuni trattamenti sono rivolti solo ad una delle forme ossidate (As^{3+} ed As^{5+}), altre all'arsenico totale;
- Le caratteristiche del composto (superficie specifica, dimensione delle particelle, volume dei pori, Temperatura di produzione o di utilizzo, pressione di utilizzo, dosaggio del composto);
- La concentrazione iniziale del contaminante;
- Tempi di reazione previsti;
- Efficienza della rimozione (%) e/o capacità di adsorbimento (mg/g);

Dei dati ottenuti, i valori più rilevanti e tenuti in considerazione sono quelli relativi all'efficienza del trattamento ed alla capacità di adsorbimento della tecnologia rinvenuta. Partendo da questi ultimi sono state svolte alcune operazioni di confronto tra le metodologie convenzionali e recenti, e tra le varie tecniche di adsorbimento per valutarne la differenza in termini di efficienza ed adsorbimento.

Risultati e Discussione

Nel presente capitolo si provvederà all'analisi dei dati ricavati dalla letteratura, si discuteranno i metodi più efficaci ed efficienti e li si confronterà con i metodi tradizionali. Inoltre, si cercherà di svolgere una valutazione anche nella fattibilità di utilizzo dei vari metodi con un occhio di riguardo sugli impatti economici che comportano e su quali altri fattori vadano tenuti a mente nell'utilizzo di tali metodi. In letteratura, sono molti gli articoli che trattano la gestione delle acque contaminate da arsenico, in quanto si tratta di un fenomeno di inquinamento noto da molto tempo. La sempre maggiore difficoltà nel far fronte al fabbisogno idrico della popolazione, soprattutto nei paesi in via di sviluppo, o comunque in aree caratterizzate da forte povertà, porta alla necessità di dover utilizzare le fonti d'acqua presenti in loco. Queste possono essere talvolta caratterizzate da concentrazioni di arsenico superiori ai limiti suggeriti per la salute umana. Questo fatto porta alla necessità di individuare le tecniche più innovative ed emergenti nel campo del trattamento delle acque per consentire una sempre più efficace e sostenibile decontaminazione delle acque. La letteratura scientifica come si può vedere dai grafici sotto riportati (Figura 1 e Figura 2), sta aumentando l'attenzione verso questa tipologia di contaminante e, di conseguenza la quantità di articoli che trattano l'argomento è in aumento.

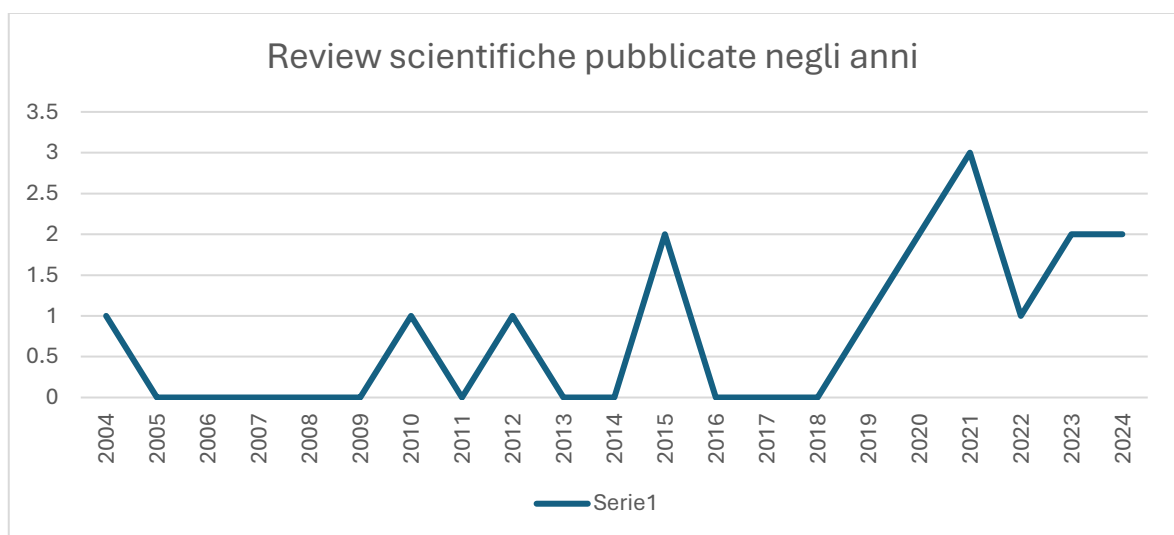


Figura 1 Quantità di pubblicazioni scientifiche di review nel tempo

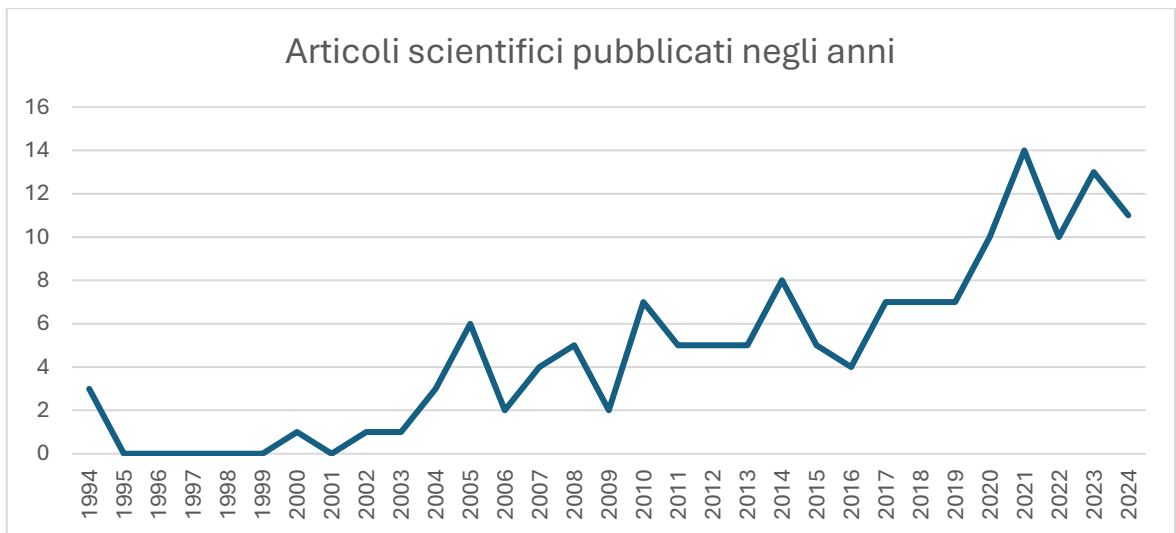


Figura 2 Quantità di pubblicazioni scientifiche nel tempo

Dati ricavati dalla letteratura e relativa analisi

Relativamente ai trattamenti per la rimozione dell'arsenico dalle acque, dagli articoli di review, sono state rilevate 24 tipologie di trattamenti differenti, riportate di seguito classificate come metodi convenzionali o metodi emergenti.

Tabella 1 Trattamenti convenzionali ed emergenti rilevati dalle review

Trattamenti convenzionali	Trattamenti emergenti
Adsorption	Biochar adsorbent
Chemical precipitation	Biological process
Coagulation	Biosorption
Coagulation-flocculation	Carbon nanotubes
Electro-adsorption	Graphene/graphene oxide nanomaterials
Electro-coagulation	Hydrochar adsorption
Electro-dialysis	Nano-adsorption
Low-cost adsorbent	Phytoremediation
Nano-filtration	Zeolite nanoadsorbents
Ossidazione e adsorbimento	
Ossidazione e precipitazione	
Oxidation + filtration	
Precipitazione	
Reverse osmosis	
Ultra-filtration	

Volendo ridurre il numero solamente ad i trattamenti che secondo gli articoli sono più innovativi o che hanno delle potenzialità interessanti, si riportano di seguito due grafici per mostrare il numero di articoli in cui si parla di tali tecnologie ed il numero di possibili diversi composti e tecniche per ogni trattamento.

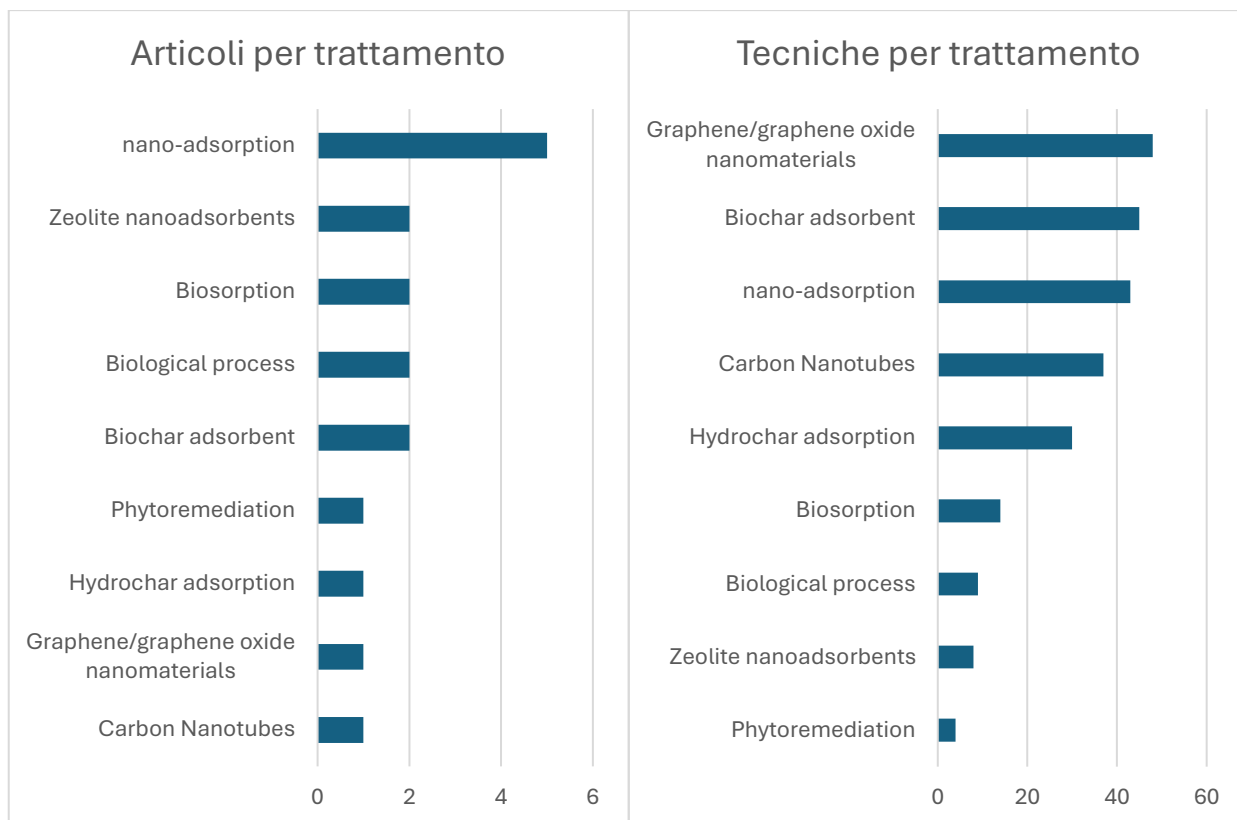


Figura 3 Numero di articoli inerenti ai vari trattamenti (a sx), numero di tecniche citate per ogni trattamento (a dx)

Come si può evincere dai grafici, su dieci trattamenti selezionati, la maggior parte dell'attenzione è rivolta ai trattamenti adsorbenti, che si possono distinguere a seconda che si utilizzino nanomateriali o materie prime di origine più naturale, come le zeoliti ed i biochar o hydrochar. Questi sono sicuramente i più noti, mentre quelli che forse meritano più attenzione sono i metodi di intervento più naturali come il bio-adsorbimento, processi biologici e la fitodepurazione. Anche le sole tecniche di ossidazione vanno tenute in considerazione in quanto servono a portare l'arsenico ad una forma più stabile e gestibile, e meno tossica per l'uomo.

Analizzando, i dati sull'efficacia dei trattamenti, dagli articoli di review sono stati estratti dati relativi a 382 modalità diverse di trattamento, comprensivi anche dei trattamenti convenzionali, che poi sono state organizzate secondo le modalità già illustrate. Scegliendo di analizzare i dati solo dei trattamenti classificati più emergenti o innovativi, i casi da osservare si attestano a 261. Per alcuni di essi, in letteratura sono stati riportati solo i valori percentuali di efficacia nella rimozione dell'arsenico, mentre per altri è stata indicata anche la capacità di adsorbimento dell'adsorbente. Per questo motivo si riportano due grafici contenenti i box plot dei singoli trattamenti rispetto all'efficacia percentuale e rispetto alla capacità di adsorbimento, a seconda dei dati a disposizione. Relativamente ai dati per cui si dispone della percentuale di

efficacia, come mostrato in Figura 4, si può constatare che i trattamenti di più recente sviluppo sono caratterizzati da un'elevata efficienza di rimozione. Per alcuni materiali il range che copre la metà centrale dei valori è più ampio e tocca anche valori poco efficienti, ma è sostanzialmente dovuto a pochi valori che si discostano molto rispetto agli altri. Tendenzialmente, infatti, sono tutti metodi molto efficienti e la loro applicazione, quindi, va valutata caso per caso.

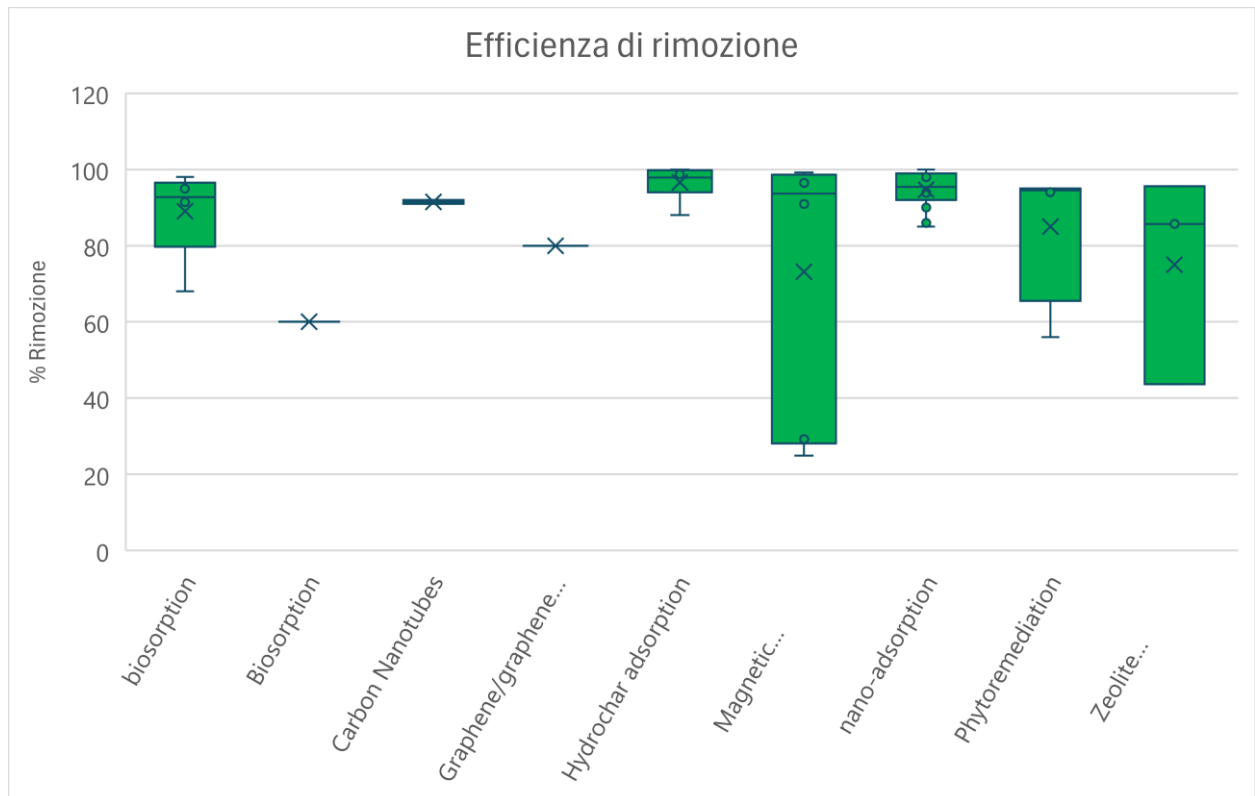


Figura 4 Efficienza percentuale di rimozione dei metodi emergenti per la rimozione dell'arsenico dalle acque

Per quanto riguarda i dati sulla capacità di adsorbimento (Figura 5), i valori rinvenuti sono mediamente simili, attestandosi per la maggior parte sotto i 50 mg di arsenico per grammo di adsorbente. Vi sono comunque dei metodi più promettenti di altri, come ad esempio l'hydrochar ed i nanoadsorbenti a base di grafene che sono risultati molto efficaci. Ogni tecnologia, inoltre, si può notare avere delle tipologie di materiali adsorbenti che discostandosi dalle medie, possiedono elevate capacità di adsorbimento, superando talvolta anche i 200 mg/g di arsenico assorbito.

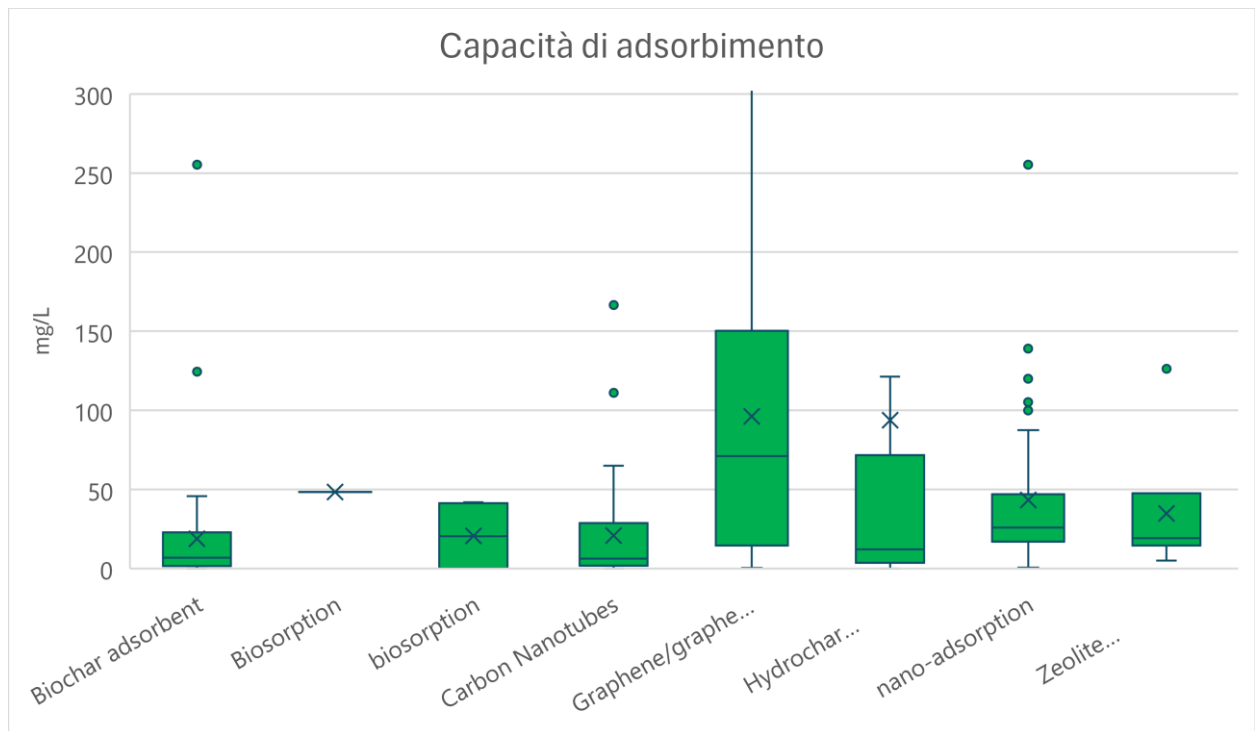


Figura 5 Capacità di adsorbimento dei metodi emergenti per la rimozione dell'arsenico dalle acque

Relativamente ad i trattamenti per la decontaminazione dei suoli non sono state trovate molte informazioni. Come già accennato anche il numero di articoli incentrati su questa tematica è stato piuttosto risicato, limitandosi a sole tre review significative se si considerano entrambe le selezioni di articoli descritte in precedenza. I dati presenti nelle review sono limitati e sono più orientati alla descrizione dei metodi di decontaminazione.

A seguire, verrà proposta una breve revisione dei vari metodi considerati emergenti riportati sopra per evidenziarne le caratteristiche principali e stabilire quali siano le limitazioni e gli aspetti positivi di ciascuno di essi. Inoltre, per i casi di cui si dispone di dati sull'efficienza del trattamento, verrà inserita a piede di ogni sezione una tabella contenente i dati rilevati.

Nano-adsorbenti

I nano-adsorbenti sono dei materiali che vengono utilizzati nella tecnica di rimozione per adsorbimento dove, grazie alle proprie proprietà fisico-chimiche come elevata superficie specifica, elevata capacità di selezione dei contaminanti ed alta reattività, risultano essere degli ottimi candidati per la purificazione delle acque. Grazie all'elevata superficie specifica, sono in grado di adsorbire grandi quantità di contaminanti, rispetto ad adsorbenti più ordinari. I nano-adsorbenti sono sempre più utilizzati negli ultimi anni anche grazie alla possibilità di essere modificati per incrementarne le caratteristiche e la capacità di essere rigenerati attraverso tecniche particolari, rendendoli riutilizzabili e garantendo un notevole risparmio economico visto l'alto costo di avvio della tecnologia. Tipicamente, questi materiali vengono utilizzati per la decontaminazione dalle acque in reattori batch e non in reattori in continuo; questo a causa della loro ridotta dimensione. A discapito della capacità di adsorbimento del materiale, sono stati effettuati anche degli studi riguardo la possibilità di vincolare ad un supporto il nano-adsorbente. I materiali presi in esame da questi studi riguardano materiali solidi porosi come silice, carboni, polimeri, resine a scambio ionico, bentonite, caolinite, zeoliti o perle di chitosano (Karakoç & Erçağ, 2024).

Come già accennato un grande problema relativo all'uso dei nano-adsorbenti, è l'elevato costo di produzione. Inoltre, vi è anche la difficoltà di separare questi materiali dall'acqua una volta avvenuta la purificazione. Le tecniche che si ritrovano in letteratura, utilizzate per rimuovere i medium nano-adsorbenti dalle acque sono: separazione magnetica, filtrazione e centrifugazione. Quest'ultimo è individuato come un metodo efficace soprattutto per quelle nano particelle non magnetiche; in generale, è riportato che ad una velocità di 20,000 – 30,000 rpm ha la capacità di rimuovere le nano particelle dall'acqua (Alidokht et al., 2021).

Un ulteriore problema nel loro utilizzo è risultato essere la tendenza ad aggregarsi facilmente in aggregati di varie dimensioni. Questo provoca la diminuzione della superficie disponibile e la diminuzione della capacità di adsorbimento. Per ovviare a questo problema, si è visto che stabilizzatori come amido e carbosimetilcellulosa sono risultati efficaci per nanoparticelle metalliche ed a base di ossidi metallici (Mosafieri et al., 2014).

Un ulteriore utilizzo di questi materiali è stato anche l'utilizzo in applicazioni in situ per la rimozione dell'arsenico. A valle di una contaminazione, ad esempio, possono essere iniettate nelle acque sotterranee al fine di immobilizzarli e rimuoverli da un pozzo di estrazione successivo tramite separazione magnetica.

I fattori che influenzano il processo di adsorbimento sono i seguenti:

- pH dell'ambiente: Nell'adsorbimento di metalli, a pH acidi, le forze di repulsione elettrostatica che insorgono debilitano la capacità di adsorbimento dell'adsorbente. Gli ioni H^+ ed H_3O^+ presenti maggiormente a pH acidi, concorrono con il metallo per l'adsorbimento.
- Dosaggio dell'adsorbente: un suo aumento porta all'aumento della capacità di rimozione dell'adsorbente, ma oltre ad una certa quantità può portare alla formazione di aggregati che invece inficiano negativamente sul processo.
- Temperatura dell'adsorbente;
- Tempo di contatto: Più facilmente gli ioni hanno accesso all'area attiva dell'adsorbente, più rapidamente si raggiungerà l'equilibrio nell'adsorbente raggiungendo in tempi più celeri la massima capacità di adsorbimento.
- Presenza di altri ioni; l'affinità di altri ioni presenti in acqua con i gruppi funzionali dell'adsorbente, inibisce la capacità adsorbente per via della competitività con i metalli per i siti attivi dell'adsorbente. Gli ioni che notoriamente possono avere questi effetti sono PO_4^{3-} , Cl^- , NO_3^- , SO_4^{2-} e CO_3^{2-} .

Tabella 2 Capacità di adsorbimento ed efficienza di rimozione per diversi nano-adsorbenti (Fraga et al., 2020; Karakoç & Erçağ, 2024; Kurniawan et al., 2023; Rathi & Kumar, 2021; Shrestha et al., 2021)

Adsorbent	Target pollutant	Surface area (m ² /g)	Particle size (nm)	Dose (g/l)	Initial concentration (mg/l)	Ph	Reaction time (min)	Removal efficiency (%)	Adsorption capacity (mg/g)
Akageneite [b-feo(oh)]	AS(V)	231	4.6	0.5	20	7.5	180	99	120.00
Magnetic γ -fe2o3 nanoparticles	AS(V)			1.6	10		30		105.25
Nanozerovalent iron (nzvi)	AS(V)		48 ± 9		0.1				99.9
Nano-sized fe3o4 magnetic nanoparticles into the polymer to remove arsenic	AS(V)						5		87.57
Akageneite [l-feo(oh)]	AS(III)	231	4.6	5	50	7	100	NA	84.00
Nano-sized fe3o4 magnetic nanoparticles into the polymer to remove arsenic	AS(III)		30-40						76.83
Magnetic γ -fe2o3 nanoparticles	AS(III)			1.6	10		30		74.83
Nanozerovalent iron (nzvi)	AS(III)		48 ± 9		0.1				70.9
Nanocrystalline tio2	AS(III)	330	6	0.2	2	7.5	240	95	47.00
Nanocrystalline tio2	AS(V)	330	6	0.2	2	8	240	95	37.50
Magnetic fe3o4 nanoparticles	Arsenico totale		100					99	33.36
Magnetic fe3o4 nanoparticles coated with silica	Arsenico totale		100					99	32.1
Cupric oxide nanoparticles	AS(III)			2	0.9		30		26.9
Copper oxide (cuo) nanoparticles	AS(III)		12-18			6-10			26.90
Copper oxide (cuo) nanoparticles	AS(V)		12-18			6-10			22.60
Cupric oxide nanoparticles	AS(V)			2	0.9		30		22.6
Fe(ii)-coated zeolite	AS(V)	21	4	10	20	5-8	1440	95	22.50
Fe/cu nanoparticles	AS(V)			0.1	1.5		30		21.32
Fe/cu nanoparticles	AS(III)			0.1	5		15		19.68
H-fe3o4 microspheres	AS(III)	179.98				3-10			18.22
Ceria-incorporated zirconia nanocomposite	AS(III)			0.25	35		120		17.07
Activated carbon	AS(V)				40	6.5	150	99	14
Poly (hema-co-gma) cryogel hybrid column	AS(III)					7		95.4	11.44
Fe-doped chitosan electro-spun nanofibers	AS(V)		128 - 152				7.2		11.2
H-fe3o4 microspheres	AS(V)	179.98				3			7.74
Poly (hema-co-gma) cryogel hybrid column	AS(V)					7		95.4	5.79

Nano-adsorbenti a base di zeolite

La zeolite sta emergendo come un efficiente metodo per il trattamento delle acque. Grazie alla elevata superficie specifica, un ottimo grado di reattività, sua struttura porosa ben definita ed alle proprietà di scambio ionico, può essere utilizzata come un ottimo adsorbente nella rimozione di contaminanti dai corpi idrici. Gli adsorbenti a base di zeolite sono caratterizzati da costi vantaggiosi, la possibilità di essere riutilizzati, e compatibilità con processi già esistenti. L'efficienza della zeolite come adsorbente è fortemente dipendente da fattori quali: capacità di adsorbimento, superficie specifica, distribuzione dei pori. Inoltre, anche la possibilità di rigenerazione della zeolite usata comporta alla sostenibilità del suo utilizzo.

Osservando i dati riportati dalla letteratura, si può vedere una tendenza ad aumentare le performance di adsorbimento all'aumentare della superficie specifica e della dimensione dei pori. Inoltre, al pari dei nano-materiali, altri fattori che influenzano le cinetiche del processo di adsorbimento sono il pH, la temperatura, tempo di contatto, e la concentrazione iniziale del contaminante.

Un altro utilizzo della zeolite avviene in combinazione con l'utilizzo di processi fotocatalitici per la degradazione dei contaminanti. Il suo utilizzo in questo ambito garantisce le stesse prestazioni sopra descritte, oltre all'aumentare l'attività fotocatalitica e la stabilità. Nel caso dell'arsenico, la fotocatalisi interviene nell'ossidazione dell' As^{3+} , la forma tossica, portandolo allo stato pentavalente. Tra i materiali semiconduttori che si possono utilizzare in combinazione con la zeolite sono citati il diossido di titanio, l'ossido di zinco ed il triossido di tungsteno, i quali sono caratterizzati da diversi livelli di energia e capacità di adsorbimento. La quantità di materiali semiconduttore, vanno gestite in modo ottimale per garantire una buona resa del processo ed una sostenibilità anche economica.

Come detto sopra, la rigenerazione degli adsorbenti è una prassi fondamentale per la sostenibilità dell'uso della zeolite come adsorbente. Il processo inizia con un primo lavaggio con acqua per rimuovere i contaminanti superficiali. A seguire, si ha l'applicazione di un eluente chimico sull'adsorbente per riportare in soluzione i contaminanti adsorbiti. Possono essere richieste grandi quantità di soluzione rigenerante. Segue un ulteriore lavaggio con acqua per rendere effettivamente riutilizzabile il materiale. Il processo di desorbimento può impiegare diversi agenti, come soluzioni alcaline quali l'idrossido di sodio o soluzioni acide come l'acido cloridrico, a seconda del fattore pH e della natura dell'adsorbito (Alcalde-Garcia et al., 2023), tuttavia pochi

sono ancora gli studi che riguardano il processo di deadsorbimento. Un esempio è dato dall'utilizzo di KOH come eluente (0.1151 usd/g); si è visto che dopo 5 cicli di rigenerazione l'efficienza di rimozione per la 'Fe-modified zeolite' è rimasta all'84%.

Per quanto riguarda i costi di esercizio degli adsorbenti a base di zeolite, in generale, il costo dipende da vari fattori come il metodo di produzione e la provenienza, ma generalmente il prezzo oscilla tra gli 85 \$ ed i 160 \$ per tonnellata. In conclusione, gli studi evidenziano che le zeoliti sono dei materiali dall'elevato potenziale per la trattazione delle acque, con interessanti capacità adsorbenti e costi di gestione accessibili.

Tabella 3 Capacità di adsorbimento ed efficienza di rimozione per diversi nano-adsorbenti a base di zeolite (Karakoç & Erçağ, 2024; Liaquat et al., 2024)

Adsorbent	Target pollutant	Surface area (m²/g)	Pore size (Å)	Removal efficiency (%)	Adsorption capacity (mg/g)
Ms-10a zeolite	Arsenic totale	439.31	9.66		126.21
Fe(ii)-coated zeolite	As(V)	21		95	22.50
Ms-5a zeolite	Arsenic totale	391.31	5.33		21.27
Zeolite (mncz) adsorbent coated with magnetic nanoparticle (γ -fe ₂ o ₃)	Arsenic totale			95.6	19.39
Ms-4a zeolite	Arsenic totale	290.54	4.79		19.21
MS-3A zeolite	Arsenic totale	224.95	3.52		17.75
Zeolite/zno nanocomposites	Arsenic totale			85.7	
Zeolite alone	Arsenic totale			43.6	

Nanotubi di carbonio

I Nanotubi di carbonio (CNT) sono costituiti da fogli di grafene arrotolati su sé stessi a formare dei nanotubi che si distinguono in nanotubi di carbonio a parete singola (SWCNT) e nanotubi di carbonio a parete multipla (MWCNT). (Biswas et al., 2023). I nanotubi di carbonio di “grandi” dimensioni sono caratterizzati da molecole con una struttura cristallina esagonale di atomi di carbonio. I nanotubi di carbonio sono noti per le loro proprietà fisiche e chimiche uniche. Resistenza alla trazione estremamente elevata, elevato modulo di Young, buona stabilità chimica e termica e buona conduttività termica ed elettrica sono le caratteristiche salienti dei CNT. Nel campo dell'ingegneria ambientale, i nanotubi di carbonio sono in grado di interagire con inquinanti organici ed inorganici grazie alla loro struttura cava altamente porosa, all'elevata area superficiale specifica, alla bassa densità, ai gruppi funzionali ed alle superfici idrofobiche. I CNT possono avere le estremità aperte o chiuse, tuttavia questo è un dettaglio che influisce sulla capacità adsorbente: i CNT aperti hanno una maggiore capacità adsorbente, ed inoltre in questi casi la cinetica di adsorbimento è accelerata (Hsu et al., 2023). Un elemento limitante è invece il pH; a valori acidi, l'efficienza adsorbente è ridotta notevolmente, e questo è dovuto alla competizione per l'accesso ai siti attivi dell'adsorbente da parte degli ioni idrogeno che tendono a formarsi nelle acque acide. Valori di pH per un processo di rimozione ottimale sono prossimi alla neutralità.

Dopo aver utilizzato questi nano-adsorbenti, è possibile rigenerarli e riutilizzarli senza ridurne l'efficienza eseguendo operazioni di riduzione, ad esempio con lavaggi con idrossido di sodio (NaOH). Tramite queste operazioni di recupero, i costi delle operazioni di trattamento delle acque mediante adsorbimento di nanotubi di carbonio si riducono drasticamente. Nonostante i numerosi vantaggi dell'utilizzo di nanotubi di carbonio come nano adsorbenti, l'uso di questi nanotubi nel processo di trattamento delle acque è ancora limitato. Il limite principale è l'altissimo costo di produzione dei nanotubi di carbonio. Sebbene i nanotubi a parete multipla abbiano un costo di produzione rispetto ai nanotubi a parete singola, la produzione di CNT è molto costosa ed è di circa mille volte superiore a quella di un carbone attivo granulare. Pertanto, l'uso di nanotubi di carbonio su scala industriale non è economicamente sostenibile. Tuttavia, la capacità dei nanotubi di carbonio di rimuovere i contaminanti nell'acqua è molto maggiore del convenzionale carbone attivo granulare e il recupero dei nanotubi come già detto, consente di ridurre il costo del loro utilizzo.

Di seguito si riportano dei valori di capacità di adsorbimento riscontrati in letteratura. Come si può osservare si tratta di ottimi adsorbenti che, per concentrazioni iniziali di contaminanti entro i 0.6 mg/L, sono in grado di rimuovere dall'80 al 99% dei contaminanti presenti in acqua. Inoltre, si può notare come siano molteplici le possibilità di modificazione dei CNT, tramite integrazione con altri materiali che ne possono aumentare le capacità adsorbenti. Il più notevole è il miglioramento dato dall'utilizzo del ferro zero-valente.

Tabella 4 Capacità di adsorbimento per diversi CNT (Biswas et al., 2023; Karakoç & Erçağ, 2024)

Adsorbent	AS(III)		As(V)	
	Adsorption capacity (mg/g)	pH	Adsorption capacity (mg/g)	pH
Mwcnt-zerovalent iron	111.10	7	166.60	7
Ceo2-cnt			65.00	3.1
Fe3o4-mwnts-based electrodes			53.00	4
Iron oxide-swcnts			49.65	4
Cf-cnts	28.74	7.5	30.96	4
Ce-fe oxides-mwcnts	28.74	7.5	30.90	4
Fe-cnfs			27.70	6.5
E-mwcnts/fe2+			23.47	4
Tio2-coated cnt filter	13.60	7	14.10	7
E-mwcnts/fe3+			13.14	4
E-mwcnts			12.18	4
Mi/cnts	8.13	8	9.74	5.5
Functionalized mwcnts	5.99	6.5	6.37	6.5
Cnt-zro2	2.00	6	5.00	6
Mwcnt-zirconia	2.00	7	5.00	5
Mwcnts-zro2	2.00	6	5.00	6
Mwcnt	0.12	7	0.37	7
Mwcnt-iron oxide	1.72	7	0.18	7
Iron oxides-mwcnts	1.72	4	0.18	4
Fe-cnts	0.10	4	0.09	4
Cu/mwcnt-cooh membrane	45.00	7		
Fe-modified mcnts	4.00	8		

Nano-adsorbenti a base di grafene

L'utilizzo di grafene ed ossidi di grafene per migliorare le performance dei trattamenti di adsorbimento dei contaminanti dalle acque è stato molto approfondito dai ricercatori. La sfida principale è lo sviluppo di nuovi metodi per ossidare e migliorare i materiali a base di grafene per renderli più performanti, poco impattanti a livello ambientale, pur mantenendo economicamente sostenibile il processo. Per raggiungere questo scopo sta aumentando l'uso di agenti chimici "green" come fibre naturali e polimeri che tuttavia, risultano ancora di limitata applicazione (Fraga et al., 2020).

L' As^{3+} è più tossico e difficile da rimuovere dall'acqua rispetto ad As^{5+} a causa della minore superficie caricata negativamente e della maggiore mobilità nella fase acquosa. Di solito quindi, viene ossidato ad As^{5+} prima della rimozione dell'arsenico. Il processo di pre-ossidazione, tuttavia, non risulta necessario per l'adsorbimento da parte di materiali a base di grafene per la rimozione dell'arsenico. L' As^{3+} è infatti adsorbito più favorevolmente dell' As^{5+} sulla maggior parte dei materiali a base di grafene a causa dei vari meccanismi di adsorbimento legati alla coordinazione del legame che si instaura tra arsenico ed adsorbente. È possibile quindi risparmiare l'energia necessaria all'ossidazione preliminare, evitando tale processo. Detto ciò, questi materiali sono ottimi anche per l'adsorbimento di As^{5+} , determinato dall'attrazione elettrostatica tra i materiali a base di grafene e gli anioni arsenico. (Biswas et al., 2023).

I materiali a base di grafene, con le loro specifiche proprietà fisico-chimiche, superficie specifica, struttura porosa ben definita, sensibilità allo scambio ionico e versatilità fisica, sono da considerarsi validi per la produzione di strumenti duraturi per i trattamenti di decontaminazione delle acque (Foti et al., 2020).

Un esempio di miglioramento del materiale è dato dall'accumulo di nanomateriali ferrosi sulla superficie degli ossidi di grafene. Il risultato è un incremento delle cinetiche di estrazione dell'arsenico che, tramite queste nanotecnologie può raggiungere capacità di rimozione dell'arsenico di 306 mg/g per l' As^{3+} e di 431 mg/g per l' As^{5+} (Das et al., 2020). Alcuni miglioramenti possono facilitare il processo di separazione dell'adsorbente dalle acque a valle del trattamento, ad esempio ancorando al grafene delle nanoparticelle magnetiche, o integrando il grafene con matrici polimeriche e compositi derivati dalla silice. Anche un'elevata capacità di rigenerazione può essere indotta al materiale tramite queste modificazioni. Sono indicati in letteratura casi in cui l'efficienza nella rimozione dei contaminanti permane anche dopo dieci cicli

di rigenerazione. Queste caratteristiche, unite all'elevata versatilità del grafene, stimolano l'applicazione di nano adsorbenti di grafene nei trattamenti delle acque reflue. In questo aspetto, un ulteriore vantaggio che viene riportato è che tali tecnologie possono essere ampliate e adattate a gestire le acque reflue di una comunità. Ciò può risultare interessante per le aree rurali e remote dove occorre installare dei sistemi decentralizzati ed in cui può risultare complesso gestire il monitoraggio della qualità dell'acqua in maniera continuativa.

Per quanto riguarda invece le difficoltà e sfide riscontrabili da questi compositi, è segnalato il problema di evitare il fenomeno di aggregazione delle particelle, che andrebbe ad incidere sulla disponibilità di siti attivi e quindi sull'efficienza di rimozione. Un modo per ovviare a tale problema è l'introduzione di gruppi di ossigeno nelle strutture chimiche del materiale, consentendo di migliorare la proprietà di dispersione nelle soluzioni. Di contro, questo sistema rende più complessa la separazione dell'adsorbente alla fine del trattamento. Inoltre, i processi su larga scala sono ancora di difficile realizzazione, soprattutto se riguardano nanomateriali modificati, perché i costi dei reagenti, il consumo di energia, l'installazione e la manutenzione delle apparecchiature, hanno un notevole impatto economico. (Fraga et al., 2020)

Di seguito si riportano i valori ritrovati in letteratura. Anche in questo caso, come per i nanotubi di carbonio, le capacità di adsorbimento sono ottime, se non addirittura più performanti.

Tabella 5 Capacità di adsorbimento per diversi nano-adsorbenti a base di grafene (Biswas et al., 2023; Karakoç & Erçağ, 2024)

Adsorbents	Surface Area (m ² /g)	Adsorption capacity (mg/g)	
		As (III)	As(V)
FeGN@GO	252.12	306.00	431.00
MGO-IL		160.65	104.12
FAH-RGO/SA-1	151.35	151.29	
FAH-RGO/SA-4	151.35	151.29	190.84
QDs@GO	255.24	147.38	69.03
FeOx-GO-80	341.00	147.00	13.00
Functionalized Graphene sheets	442.87	138.79	141.92
Sn0.95fe0.05O2-d	135.00	105.00	
Go-ZrO(OH)2	420.90	95.15	84.89
B-feooh@go-cooh		77.50	45.70
Go/cCuFe2O4		51.64	124.68
Fe3O4/go		42.90	18.80
Fe3O4/rgo		29.80	8.42
ZrO(OH)2	120.10	26.87	18.31
Water-dispersible fe3o4/rgo	148.00	13.10	5.83
Fe-fe2o3/graphene	42.10	11.34	
3D Fe3O4/graphene	13.22	0.31	0.38
Y-GO-SA			273.39
CGO-Gd	61.28		252.12
GO-Gd ₂ O ₃	50.91		216.7
Zr-MnO2@RGO	205.24		201.10
3d MgAl LDG/GO ₂	35.40		183.11
GONR			155.61
Mag-PRGO	95.70		131.90
2D LDHs/graphene (MGL)	123.30		73.14
MGOGH	287.00		66.88
Magnetic go			59.60
MgAl LDH	40.80		37.73
Go/ferric hydroxide			23.78
Ag-Cu ₂ o/RGO			11.51
Smart magnetic graphene	165.00		3.26
RGO			1.28
Go			0.68

Biochar

Le tecnologie di trattamento dell'acqua basate sull'uso di biochar rappresentano soluzioni a basso costo, sostenibili e rinnovabili. Si tratta di prodotti che si ottengono dalla combustione di materie prime in un ambiente a limitato contenuto di ossigeno (Berslin et al., 2022). Tra i vari processi utilizzati per la produzione vi sono: la pirolisi, carbonizzazione idrotermale (HTC), gassificazione e torrefazione e tra questi, la pirolisi risulta essere quella più utilizzata. Le materie prime che possono essere utilizzate vengono classificate in tre categorie principali: biochar a base agricola, biochar a base vegetale e biochar vari. Le biomasse di natura agricola possono essere la lolla di riso, i pellet di letame, la bagassa di canna da zucchero. A livello vegetale, si hanno a disposizione frutta e noci, foglie, steli e legno. Infine, i biochar di origine mista possono essere composti da fanghi e rifiuti, microbi e alghe. In quest'ottica, ad esempio anche i rifiuti solidi urbani (RSU) ed i fanghi di depurazione possono costituire una buona materia prima per la produzione di biochar. Il Biochar rimuove i contaminanti tramite adsorbimento, ed i target di riferimento possono essere sia composti organici che inorganici. Le sue proprietà dipendono fortemente dalla biomassa di origine e dalle condizioni di produzione, il che può portare a variabilità di efficacia. Inoltre, il biochar può essere sottoposto a modificazioni per incrementarne notevolmente le capacità di adsorbimento e scambio ionico. Le operazioni di modifica ovviamente vanno ad incidere negativamente sui costi di produzione e sulla complessità del processo.

I costi di produzione del biochar sono influenzati da vari fattori, tra cui il tipo di biomassa utilizzata e il processo di produzione impiegato. La pirolisi lenta, preferita per la produzione di biochar di alta qualità, richiede tempi lunghi e specifiche condizioni di temperatura, comportando un consumo energetico significativo.

Dalla letteratura emerge che i biochar possano essere rigenerati tramite opportuni processi con reagenti chimici appropriati, mantenendo delle ottime prestazioni a rigenerazione avvenuta. Una volta che invece vengano considerati come esausti e non riutilizzabili, vengono comunque ripuliti dai contaminanti, ma vengono quindi destinati a vari scopi come la produzione di nutrienti per il suolo, produzione di biocombustibili ed al sequestro di carbonio (Srivastav et al., 2022).

La tabella seguente contiene i dati sull'efficienza del biochar ricavati da due articoli, ed è rappresentativa della vastità di composti e materie prime che possono apprestarsi ad essere utilizzati per la produzione del biochar, oltre al mostrare l'ampio range di capacità di adsorbimento che il metodo è in grado di offrire.

Tabella 6 Capacità di adsorbimento di diversi biochar (Karakoç & Erçağ, 2024; Srivastav et al., 2022)

Adsorbent	Target pollutant	Ph	Adsorption capacity (mg/g)	Adsorbent	Target pollutant	Ph	Adsorption capacity (mg/g)
Ph-sensitive nanocellulose-based nanoparticles	As(V)		255.19	Fe-Mn Oxides impregnated kaolinite	Arsenico totale	3-7	8.8
Fe+ pine wood	Arsenico totale	4.1	124.50	Saccharum-ravannae L.) Based activated biochar	Arsenico totale	9.4-9.8	8.67
Magnetic gelatin	Arsenico totale	3-4	45.80	Fe-Mn modified kaolinite	Arsenico totale	7	8.25
Fe(iii)+fruit bunch	Arsenico totale		31.40	Magnetite water hyacinth	Arsenico totale	5.7	7.41
Koh+municipal solid waste	Arsenico totale	6	30.98	FeO + bamboo	Arsenico totale	5.5	7.367
Fe(iii)+rice husk	Arsenico totale	8	30.70	Fe impregnated	Arsenico totale	5-6	6.8
Zncl ₂ +biogas residue	Arsenico totale	7	27.67	Oak bark	Arsenico totale	3.5	6.25
Zero valent nano iron activated date palm biochar	Arsenico totale	2-6	26.52	Biogas residues	Arsenico totale	7	5.00
Zinc impregnated coffee husk and corn cob	Arsenico totale	6-6.5	25.90	Municipal solid waste	Arsenico totale	7-9.5	4.25
Municipal solid waste	Arsenico totale	6	24.49	Japanese oak wood	Arsenico totale	6-7	3.89
Feo,caco ₃ +paper mill sludge	Arsenico totale	8.6	23.10	Sewage sludge	Arsenico totale		3.54
Fabricated paper mill sludge	Arsenico totale	6	22.80	Γ-Fe ₂ O ₃ + pine wood	Arsenico totale	-	3.15
Rice husk	Arsenico totale	8	19.30	Magnetic kans	Arsenico totale	7	3.13
Empty fruit bunch	Arsenico totale		18.90	Rice husk	Arsenico totale		2.59
Aiooh+cotton-wood	Arsenico totale	-	17.41	Fe(III)+hickory	Arsenico totale	5.8	2.16
Bi ₂ o ₃ + wheat straw	Arsenico totale	9.3	16.21	Dolomite mixed	Arsenico totale	7.2	2.16
Fe+red oak & switch grass	Arsenico totale	7.0-7.5	15.58	Fe-loaded pyrolysis	Arsenico totale	7	1.91

Hydrochar

L'hydrochar, noto anche come carbonio idrotermale, è un materiale ricco di carbonio formato dal trattamento di biomassa o materiali a base di carbonio in acqua ad alte temperature e pressioni. L'hydrochar, è prodotto tramite carbonizzazione idrotermale, ed è noto per la sua efficacia nel trattamento delle acque reflue. Grazie alla sua struttura porosa, all'abbondanza di gruppi funzionali, all'economicità e all'ampia superficie specifica disponibile, questo materiale si dimostra altamente efficace come adsorbente per eliminare ioni, coloranti e metalli pesanti dall'acqua (Velusamy et al., 2021). Questo adsorbente, in relazione alla tecnica utilizzata per produrlo, presenta una serie di vantaggi, tra cui minori emissioni, minore energia utilizzata, temperature di esercizio più basse e nessuna necessità di ulteriore essiccazione del prodotto (Fang et al., 2018).

La carbonizzazione idrotermale (HTC) è un processo che comporta il riarrangiamento strutturale della biomassa in prodotti solidi, liquidi e gassosi (T. A. Khan et al., 2019). L'hydrochar, è un composto solido che presenta caratteristiche fisiche distinte e una composizione chimica diversa dalla materia prima. La trasformazione chimica ha luogo nel processo HTC coinvolgendo diversi meccanismi di reazione come l'idrolisi, la disidratazione, la decarbossilazione, l'aromatizzazione e la ricondensazione. L'hydrochar viene prodotto riscaldando la biomassa in assenza di ossigeno e in presenza di umidità a temperature comprese tra 200 e 300 °C e pressioni di 2-6 MPa (Aragón-Briceño et al., 2021).

Le alghe utilizzate per la produzione possono provenire da diversi ambienti acquatici e sono di diversa tipologia, come microalghe, macroalghe e cianobatteri. La biomassa delle alghe viene sottoposta al trattamento idrotermale ad alta temperatura e ad alta pressione per produrre un materiale versatile con diverse applicazioni. Gli hydrochar a base algale hanno un eccezionale potenziale di adsorbimento, che lo rende efficace nella rimozione di contaminanti dalle acque reflue o dai flussi di gas. Tuttavia, questa è una tecnologia ancora poco esplorata (Khan Khanzada et al., 2023).

In analogia al biochar, la capacità di adsorbimento di un hydrochar è influenzata dai seguenti parametri:

- i) Una maggiore superficie disponibile consente di avere a disposizione più siti di adsorbimento per i contaminanti. La regolazione delle condizioni di trattamento come temperatura, pressione e tempo di reazione, possono influenzarne l'estensione;

- ii) I micropori, i mesopori e i macropori presenti né aumentano l'adsorbimento. Il controllo del processo di carbonizzazione consente di ottenere una struttura dei pori ottimale;
- iii) I gruppi ossidrilici (-OH), carbonilici (C=O) e carbossilici (-COOH) sulla superficie dell'hydrochar formano interazioni chimiche con i contaminanti durante l'adsorbimento;
- iv) Il tipo di biomassa o materia prima a base di carbonio utilizzata influisce sulle prestazioni di adsorbimento a causa del diverso contenuto di carbonio, dell'area superficiale e dei gruppi funzionali;
- v) Diversi contaminanti presentano una diversa affinità verso l'hydrochar, per cui non è detto quindi che per tutti i contaminanti, l'hydrochar sia una soluzione ottimale;
- vi) Il pH e la temperatura del mezzo influenzano la carica superficiale e la reattività chimica dell'hydrochar, influenzando le sue prestazioni di adsorbimento;
- vii) La facile rigenerazione dell'hydrochar senza una significativa perdita di capacità di adsorbimento per molti cicli di utilizzo, lo rende un'opzione economicamente vantaggiosa e sostenibile.

Tabella 7 Capacità di adsorbimento ed efficienza di rimozione per diversi hidrochar (Khan Khanzada et al., 2023)

Adsorbent	Target pollutant	Adsorption capacity (mg/g)	Removal efficiency (%)
Guadua chacoensis bamboo biochar with fe ₃ o ₄	As(V)	868.00	
Clustered iron oxide nanoparticles	Arsenico totale	121.40	
Modified hidrochar (thiourea & fe(no ₃) ₃)	As(V)	98.74	
Fe ₂ o ₃ @thc	As(V)	44.80	98.72
Activated aluminum	Arsenico totale	36.60	
Sesbania bispinosa biochar (sbc)/cuo nanocomposite	Arsenico totale	12.47	96
Hidrochar with sodium silicate binder	Arsenico totale	12.20	
Iron oxide nanoparticles	Arsenico totale	11.10	
Iron-impregnated biochar (fbc)	As(V)	6.80	
Olive pomace-derived hidrochar (fe-coated)	Arsenico totale	4.00	
Mg-al ldhs & ferrous hydrothermal carbonization (fhc)	As(V)		100
Hidrochar derived from dairy cattle manure	As(V)		99.7
Red mud (acid treated)	As(V)		97
Red mud (acid treated)	As(III)		88

Bio-adsorbimento

Negli ultimi anni, il bio-adsorbimento è considerato una tecnologia alternativa efficiente ed ecologica per la rimozione di metalli pesanti dagli effluenti delle acque reflue generati da diverse industrie. Il bio-adsorbimento è un processo fisico-chimico che consiste nel legare gli ioni metallici alla superficie di un bio-adsorbente. I potenziali adsorbenti potrebbero essere alghe, funghi, batteri, lieviti, rifiuti agricoli e industriali e biopolimeri (Shrestha et al., 2021). Di seguito due esempi a dimostrazione del fatto che i batteri possono essere utilizzati per la rimozione degli arseniti: il batterio *Pseudomonas stutzeri* TS44, caratterizzato da una genetica che gli consente l'ossidazione dell'arsenite e la resistenza all'arsenico, (Marinho et al., 2019). Un altro caso si ha dall'uso di fanghi granulari aerobici con ossidi di manganese (Mn-AGS), In particolare è stata evidenziata la capacità dei batteri *Dechloromonas* sp. e *Brevundimonas* sp. di immobilizzare l'83% di As^{3+} dalle acque reflue ossidandolo ad As^{5+} (Taharia et al., 2024).

Come per tutte le tecnologie adsorbenti riportate nell'elaborato, anche i bio-adsorbenti possono essere soggetti a modifiche strutturali per migliorarne le capacità depurative. In un innovativo processo di bio-adsorbimento, le macroalghe *Gracilaria* e *Oedogonium* sono state trattate con ferro e trasformate in Fe-biochar tramite pirolisi lenta. Il Fe-biochar prodotto ha mostrato una buona capacità di adsorbimento per l'arsenico risultante in circa 70 mg/g. Anche, la filtrazione biologica adsorbente si è rivelata una variante innovativa di questa metodologia. La tecnica consiste nell'uso di un biofiltro con microrganismi nativi in grado di ossidare ferro e manganese, che possono essere naturalmente innestati sui supporti. Le acque sotterranee contenenti specie di arsenico, quindi, possono essere trattate mediante la combinazione di questi processi di adsorbimento biologico/fisico-chimico: l'ossidazione e l'adsorbimento sugli ossidi biogenici di ferro e manganese (Marinho et al., 2019).

Ulteriori vantaggi sono relativi alla possibilità di rigenerazione degli adsorbenti tramite ad esempio l'utilizzo di $NaOH$ (Kurniawan et al., 2023). Inoltre, poiché le materie prime costituenti il biosorbente sono tendenzialmente materiali a basso costo e facilmente reperibili localmente, questo aiuta a ridurre i costi operativi del trattamento delle acque reflue nel lungo periodo (Westerhoff et al., 2016). Nel complesso, come riflesso dai risultati dei trattamenti, il metodo del bio-adsorbimento è promettente come scelta per un processo ecologico ed economico della bonifica delle falde acquifere. Tuttavia, i meccanismi di adsorbimento in questo complesso risultano essere complessi e richiederebbero altre indagini approfondite.

Tabella 8 Capacità di adsorbimento ed efficienza di rimozione per diversi bio-adsorbenti (Rathi & Kumar, 2021; Shrestha et al., 2021)

Adsorbent	Target pollutant	Ph	Removal efficiency (%)	Adsorption capacity (mg/g)
Floating (azolla filiculoides) and submerged (hydrilla verticillata) macrophytes	As(III)			48.4
Cellulose in the zn/al layered double hydroxide	As(V)	6		42
Cellulose in the ca/al layered double hydroxide	As(V)	6		41.18
Cellulose in the zn/al layered double hydroxide	As(III)	6		30.15
Cellulose in the ca/al layered double hydroxide	As(III)	6		10.91
Allyl alcohol treated chicken feathers	As(III)	8		0.115
Trisilanolcyclohexyl treated chicken feathers	As(III)	8		0.11
Bacillus cereus biomass	As(III)	7.5	85.24	
Charred orange peel	As(V)	6.5	98	
Acacia nilotica	As(V)	7.5	95	
Thioglycolated sugarcane carbon	As(III)	6	92.7	
Thioglycolated sugarcane carbon	As(V)	6	91.4	
Natural orange peel	As(V)	6.5	68	
Lactobacillus acidophilus	As(III)		60	

Ossidazione dell'arsenico trivalente

L'ossidazione dell'arsenico trivalente in arsenico pentavalente è una buona pratica nei processi di rimozione dell'arsenico, in quanto consente di rimuoverne la forma più tossica, ed inoltre facilita il processo di rimozione dell' As^{5+} per quei trattamenti che sono più orientati alla rimozione di questa forma ossidata. L'ossidazione chimica può avere luogo per mezzo di svariati agenti ossidanti. Alcuni ossidanti più comuni possono essere permanganato di potassio, ipoclorito di sodio, monocloramina e biossido di cloro. Secondo Zhang P et al. (2017), utilizzando il permanganato di potassio e l'ipoclorito di sodio, l' As^{3+} è risultato ossidato per l'80 % dopo 1 e 5 min rispettivamente. Mentre è risultato che la monocloramina e il biossido di cloro, dopo 2 giorni, hanno portato all'ossidazione del 70% e 50% di As^{3+} rispettivamente. Relativamente ai processi di ossidazione più avanzati, l'idea è di utilizzare il radicale idrossile (-OH) come agente ossidante principale. Si tratta infatti di un radicale con un elevato potenziale ossidante ($E_0 = 2,8 \text{ V}$) in grado di reagire con praticamente tutte le classi di composti organici e inorganici in tempi relativamente brevi (Zhang P et al., 2017).

La reazione del Fenton è la più utilizzata nei processi a base di ferro. I composti a base di ferro con rese più elevate sono i complessi di idrossido $\text{Fe}(\text{OH})^{2+}$ e $\text{Fe}(\text{RCO}_2)^{2+}$, dove R è un legante organico. Krishna et al. hanno riportato l'ossidazione di una soluzione contenente As^{3+} con il Fenton e la soluzione di As^{5+} ottenuta è stata fatta passare attraverso degli adsorbenti in ferro e filtrata attraverso sabbia. Dopo un processo di 10 min, la concentrazione di arsenico complessivo è risultata inferiore a $0,13 \mu\text{M}$. Un altro caso riportato riguarda il Fe^{3+} in presenza di citrato, che ha dimostrato di realizzare un'ossidazione più rapida dell'arsenico trivalente rispetto allo stesso ossidante in assenza di citrato, dimostrando che la fotolisi del complesso Fe^{3+} -CitOH produce specie ossidanti in modo più efficiente della fotolisi di $\text{Fe}(\text{OH})^{2+}$ (Hug SJ et al., 2001).

La fotolisi del perossido di idrogeno mediante radiazione UVC rappresenta uno dei modi più semplici per produrre radicali -OH. Questo semplice processo ha una potente capacità di ossidazione e non comporta la generazione di fanghi indesiderati. Tuttavia, comporta l'uso di grandi quantità di perossido di idrogeno ed un rigoroso controllo di pH e temperatura per prevenire la decomposizione dell' H_2O_2 . L'ossidazione dell' As^{3+} può anche essere effettuata al buio, tuttavia, Litter MI et al.(2010) ha riferito che, in questo caso, è necessario un grande apporto di perossido di idrogeno per raggiungere l'ossidazione totale ed inoltre, l'ossidazione dell' As^{3+} mediante fotolisi diretta con radiazione UV non è molto efficiente. Al contrario, utilizzando il processo combinato UVC/ H_2O_2 , la rimozione dell' As^{3+} è resa più efficiente e sono necessarie dosi inferiori di H_2O_2

rispetto al sistema al buio. In un recente lavoro (Marinho et al., 2018), è stata dimostrata l'ottima resa dell'ossidazione dell' As^{3+} mediante UVC/ H_2O_2 utilizzando un foto-reattore micro-strutturato sotto diversi schemi di illuminazione, al fine di garantire un'irradiazione uniforme dell'intera miscela di reazione.

Nei processi fotocatalitici eterogenei, le coppie di elettroni e di lacune nella banda di valenza vengono generate dall'assorbimento di fotoni con energia uguale o superiore al bandgap del fotocatalizzatore (Wu Q et al., 2013). Le lacune generate sono altamente ossidanti, portando a reazioni di ossidazione con contaminanti sia organici, sia inorganici, o alla reazione con l'acqua che porta alla formazione del radicale $\cdot\text{OH}$.

Negli ultimi decenni, grazie alla stabilità chimica, al basso costo e alla capacità di utilizzare una piccola percentuale di radiazione solare ultravioletta, il TiO_2 è stato il semiconduttore più utilizzato nelle applicazioni fotocatalitiche. Altri semiconduttori, come ZnO , CdS , WO_3 , Fe_2O_3 e SnO_2 , sono stati meno studiati ma possono essere utilizzati. L'efficienza della fotocatalisi eterogenea è influenzata da diversi parametri, tra cui la concentrazione iniziale del contaminante, il flusso di fotoni, la presenza di ossigeno, il catalizzatore, il pH e la temperatura. Poiché i processi fotocatalitici eterogenei sono attivati dai fotoni che raggiungono la superficie del catalizzatore, il sistema non necessita di riscaldamento e potrebbe essere condotto a temperatura ambiente. Alle basse temperature, sebbene venga favorito l'adsorbimento di reagenti/inquinanti, vi è anche la possibilità di adsorbimento simultaneo di altri composti, il che potrebbe portare a saturare la superficie del catalizzatore, inibendo il processo. Allo stesso modo, a temperature più elevate, superiori a $80\text{ }^\circ\text{C}$ e vicine al punto di ebollizione dell'acqua, l'adsorbimento di reagenti/inquinanti è rallentato. Inoltre, la concentrazione di ossigeno disciolto nell'acqua diminuisce con l'aumento della temperatura. Di conseguenza, l'intervallo di temperatura ideale è solitamente compreso tra 20 e $80\text{ }^\circ\text{C}$ (Malato et al., 2016). Un altro fattore limitante è dato dall'accessibilità della superficie del catalizzatore da parte dei reagenti/inquinanti e fotoni. Una linea di sviluppo interessante e quindi data dallo sviluppo di foto-catalizzatori con elevata attività e risposta alla luce visibile, in combinazione con nano-adsorbenti. Un esempio applicativo è dato da Ferguson & Hering (2006) che hanno utilizzato perle di vetro rivestite con TiO_2 per l'ossidazione di As^{3+} in un reattore a flusso continuo, utilizzando una matrice di acqua di falda. Gli autori hanno ottenuto il 70% di ossidazione di As^{3+} a seguito di un tempo di residenza di 10 min.

Tabella 9 Efficienza di ossidazione di diversi agenti ossidanti (Marinho et al., 2019)

Inquinante	Ossidante	Lamp	Ph	Dose (g/L)	Time (min)	Efficienze %
As(III)	Tio2-p25	1000 w xe lampada ad arco corto	5-9	0.05	0.83	100
As(III)	Tio2-p25	Lampada ad arco xe da 300 w	3	0.5	90	100
As(III)	Tio2-p25	Lampada a vapori di mercurio ad alta pressione da 125 w	9	0.1	15	100
As(III)	Tio2-p25	8 w uvp model uvl-28 lamp	6.3	0.05	10	100
As(III)	Wo3	H2o2=2mm	2.5	0.5	90	100
As(III)	Tio2-p25	Lampada ad arco xe da 300 w	3	1.5	30	100
As(III)	Tio2-p25	Lampada sankyodenki, f4t5blb da 4 w	3	0.1	40	80

Fitodepurazione

In natura esistono delle piante capaci di crescere in un suolo contaminato dall'arsenico e di assorbirne in certa quantità nelle radici senza accusarne la tossicità. Altre tipologie di piante sono in grado di crescere nell'ambiente contaminato, senza assorbirne i contaminanti. Vi sono poi delle piante che sono più interessanti sul fronte della purificazione delle acque che si definiscono accumulatrici e super-accumulatrici (S.A.) di arsenico, in funzione delle quantità che riescono ad adsorbirne nelle radici. In letteratura (Roy et al., 2015) vengono presentate quattro metodologie di fitodepurazione differenti:

1. Phytoextraction/phytoaccumulation;

In questo processo, le radici delle piante assorbono l'arsenico, assieme all'acqua ed ai vari nutrienti presenti nel suolo, e lo immagazzinano in varie zone della pianta. Le piante S.A. sono in grado di immagazzinare arsenico in quantità pari a circa l'1% del loro peso asciutto. Una pianta caratterizzata da buone capacità adsorbenti è la felce *P.vittata* che riesce a trattenerne il 2.3% di cui il 93% viene ritrovato nelle sue fronde. Va sottolineato tuttavia che, come riportato dallo studio di Niazi et al. (2012) per abbattere le concentrazioni nel suolo al di sotto dei 20 mg/Kg potrebbero occorrere dai 6 ai 15 anni.

2. Phytostabilization/phytoimmobilisation/phytorestoration;

Questi processi riguardano l'utilizzo dell'ampio sistema radicale delle piante in combinazione con il relativo rizobioma (l'insieme di microrganismi che vivono in simbiosi con le radici) per immobilizzare il contaminante in situ, riducendo quindi la possibilità che questo, tramite lisciviazione, vada a contaminare le falde acquifere o possa volatilizzare in atmosfera. L'obiettivo di questi impianti non è quindi la rimozione in sé dell'arsenico, quanto la sua stabilizzazione per ridurre il rischio di entrarne in contatto. Sono strategie di intervento che vengono anche praticate quando vi è un impedimento a procedere alla decontaminazione in vaste aree di territorio.

3. Phytovolatilization/rhizovolatilization;

La terza metodologia riguarda l'adsorbimento dell'arsenico da parte di piante che, anche aiutandosi con opportuni microrganismi, convertono l'arsenico in una forma volatile che viene poi rilasciata in atmosfera. Anche la felce *P.Vittata* è risultata capace di volatilizzare l'arsenico trasferendo in atmosfera entrambe le sue forme ossidate. Va tuttavia sottolineato che, questa forma

di trattamenti non è congeniale con l'arsenico, in quanto quest'ultimo nella sua forma gassosa può risultare tossico.

4. Phytofiltration/rhizofiltration;

Questo trattamento rappresenta un interessante metodo per la rimozione dell'arsenico dalle acque. In particolare, le piante vengono coltivate all'interno di serre idroponiche dove le radici delle piante sono sospese in acqua contenente i minerali necessari allo sviluppo della pianta. Una volta cresciute a sufficienza vengono trapiantate esponendo le radici delle piante ad acque contaminate dall'arsenico. Tra i vantaggi di questo sistema, vi è la facilità di monitoraggio che consente l'assenza di suolo. Tuttavia, molte piante acquatiche sono caratterizzate da un lento processo di crescita, ridotta estensione radicale, ed un elevato contenuto d'acqua nell'apparato radicale che ne rende complicato lo smaltimento. Le piante terrestri di contro sono risultate molto più prestanti in questi termini.

Oltre ai trattamenti che considerano l'utilizzo delle piante per trattare suoli ed acque, vi sono anche dei trattamenti detti Phytobialremediation che integrano i meccanismi di depurazione delle piante con quelli dei microorganismi propri delle piante o disponibili nel suolo. Questa metodologia sfrutta le interazioni tra le radici delle piante e i microbi del suolo per mobilizzare, immobilizzare, trasformare o volatilizzare i contaminanti come l'arsenico. La popolazione microbica gioca un ruolo fondamentale nell'ecosistema, in quanto può influenzare direttamente le caratteristiche delle piante, sia in termini di crescita, sia in termine di adsorbimento del contaminante. Sostanzialmente sono quattro le modalità in cui questa tecnica può essere considerata, e dipendono dalla popolazione microbica (Roy et al., 2015):

1. Phytobialremediation con microbi liberi nel suolo;

I microorganismi in questione agiscono mobilizzando i contaminanti trasformandoli in forme più accessibili per le piante, immobilizzando l'arsenico legandolo a composti solidi per ridurne la biodisponibilità, e trasformando o volatilizza l'arsenico in forme meno tossiche.

2. La phytobialremediation da microbi rizosferici, o phytorhizoremediation;

Vengono sfruttati i microorganismi che vivono nella rizosfera per migliorare la crescita delle piante e la loro capacità di assorbire e trasformare i contaminanti.

3. La phytobialremediation da microbi endofitici, o endophytoremediation;

Si utilizzano i microorganismi che vivono all'interno delle piante per migliorare la capacità delle piante di trattare i contaminanti adsorbiti nei loro tessuti.

4. La phytobialremediation da funghi micorrizici, o phytomycoremediation;

Viene sfruttata la simbiosi tra funghi micorrizici e le radici delle piante per migliorare l'assorbimento dei nutrienti e dei contaminanti.

In letteratura sono riportate anche delle possibili modificazioni a queste tecnologie. Dei possibili sviluppi possono riguardare l'utilizzo di organismi geneticamente modificati per aumentare le capacità di bonifica. Le modifiche possono riguardare l'efficientamento nella degradazione dei contaminanti, la crescita delle piante e la depurazione dei contaminanti. Anche le piante stesse possono subire delle variazioni genetiche al fine di aumentare le capacità di adsorbimento, di trasformazione ed accumulo dei contaminanti. Un secondo miglioramento è dato dall'introduzione nel suolo di nutrienti o altre sostanze che favoriscano l'attività microbica del suolo. È possibile introdurre direttamente anche nuovi ceppi microbici dotati di spiccate capacità di degradazione dei contaminanti. Un terzo metodo è dato dall'applicazione di trattamenti elettrici in combinazione alla fitodepurazione. I campi elettrici che si generano hanno lo scopo di aumentare la mobilità dei contaminanti per favorirne l'adsorbimento da parte delle piante. Infine, viene anche fatto cenno alle barriere reattive permeabili, ovvero strutture installate nel suolo per trattare le acque sotterranee contaminate mentre queste le attraversano. Queste barriere sono composte da materiali reattivi che interagiscono con i contaminanti, assorbendoli e trasformandoli. I materiali utilizzati possono includere microorganismi immobilizzati, piante, ferro zero valente o altre nanoparticelle. L'idea è di intervenire con un approccio passivo e a lungo termine, andando di fatto a filtrare l'acqua in movimento, riducendo così la concentrazione di arsenico e altri inquinanti.

Di seguito si propongono alcune aree di intervento in cui, le tecniche di fitodepurazione si potrebbero inserire. Bacini idrologici artificiali dove la vegetazione e le popolazioni microbiche si integrano per simulare un ambiente naturale. Si tratta di soluzioni economiche, rappresentano l'applicazione pratica delle tecniche di fito-bio-depurazione e sono progettate per integrarsi in modo naturale con il contesto urbano. Sono delle valide soluzioni nel drenaggio acido delle miniere, dove le tecniche convenzionali possono risultare molto dispendiose. Possono essere utilizzate, le piante idonee, per tutelare le attività agricole dall'adsorbimento dell'arsenico nelle colture e possono fungere da copertura per le discariche.

Il principale aspetto negativo di queste metodologie, similmente alle altre tecnologie presentate, è la gestione degli scarti post-trattamento. In particolare, in questo caso si possono avere come risultato grandi quantità di piante cariche di arsenico, che vanno gestite in modo opportuno. Un'ipotesi proposta è di attuare un pretrattamento di compostaggio, a cui seguirà la

termovalorizzazione dei rifiuti ottenuti. Naturalmente, in questa seconda operazione vanno gestiti i fumi in uscita in atmosfera e le ceneri contenenti arsenico vanno trattate, ad esempio immobilizzandole nel cemento, prima di conferirle in discarica.

Trattamenti di bonifica del suolo

La rimozione dell'arsenico dai terreni rappresenta un problema tecnico non indifferente. Ovviamente il problema principale è dettato dalla vastità del terreno contaminato che si intende trattare. Nel caso di piccole porzioni di terreno si potrebbe anche valutare la rimozione del terreno stesso, ma ovviamente dati i costi che tale operazione comporterebbe, per non parlare dei problemi logistici derivanti lo spostamento del volume di terreno contaminato e la sua gestione/stoccaggio post rimozione, rendono tale scelta appunto considerabile solo per piccoli volumi di terreno.

Data la natura statica del suolo, è complesso progettare dei sistemi in grado di trattarlo opportunamente in situ. Esistono comunque delle possibilità che si possono intraprendere.

1- Immobilizzazione chimica;

Dilavando il terreno con opportuni agenti chimici, e facendo infiltrare nel suolo tali agenti, è possibile andare a modificare la forma in cui si trova presente l'arsenico, tramutandolo in un composto più stabile e meno soggetto a mobilitazione. In questo modo si evita che l'arsenico possa contaminare le falde o essere esposto all'atmosfera. Inoltre, la sua immobilizzazione può anche mutarlo in forme meno tossiche.

2- Bio-remediation;

Si tratta di una pratica emergente per la decontaminazione dei terreni, e delle acque sotterranee, ed è nota per essere una pratica ambientalmente sostenibile e dai costi più contenuti rispetto a tecniche più invasive. Si basa sostanzialmente sull'utilizzo di meccanismi naturali adoperati da batteri o microorganismi che sono in grado di far precipitare ed immobilizzare l'arsenico ed altri metalli pesanti, in composti inerti, meno tossici, limitandone la mobilità. Si può dividere in tecniche in-situ ed ex-situ. Le tecniche di rimozione in loco, si basano sull'incrementare l'attività delle popolazioni microbiche già presenti attraverso l'iniezione nel suolo di nutrienti, o attraverso l'immissione nell'ambiente di batteri geneticamente modificati studiati per una rimozione mirata dell'arsenico. I processi di trattamento che avvengono in situ differiscono, riguardano sempre l'utilizzo di batteri per la degradazione dei contaminanti, ma in questo caso il processo avviene in un ambiente controllato e si può unire al trattamento di altre categorie di rifiuti solidi. Ad esempio, nello studio di (Achal et al., 2012) è stato utilizzato il *Sporosarcina ginsengisoli* per immobilizzare quasi il 96,3% di As^{3+} da un terreno altamente contaminato producendo calcite. Studi recenti hanno anche dimostrato l'efficace immobilizzazione dell'arsenico e di altri metalli pesanti da parte dei batteri

ureolitici, potenzialmente in combinazione con *Sporosarcina* sp., anche in condizioni ambientali ostili (Arias et al., 2017). Un altro esempio è dato dai batteri *Dechloromonas* sp. e *Brevundimonas* sp., citati anche nella rimozione biologica dell'arsenico, i quali concorrono anche all'immobilizzazione in carbonati e ossidi di Fe/Mn dell'arsenico presente nel suolo (Taharia et al., 2024).

3- Fitodepurazione;

Anche la fitodepurazione, comprendendo tutti i meccanismi già esposti nell'apposita sezione precedente, è una metodologia che si può adottare per trattare i suoli contaminati. Con l'ausilio delle piante opportune, ed eventualmente integrando il sistema con degli opportuni microorganismi per efficientare in processo, è possibile rimuovere i contaminanti accumulandoli nelle piante, e trasformandoli in forme meno tossiche. Tuttavia, questo approccio può richiedere anche degli anni per abbattere la concentrazione di arsenico a livelli tollerabili.

Uno studio ha mostrato che il costo per ripulire suoli e sedimenti contaminati da metalli pesanti, tramite deposizione in discarica e trattamenti chimici, si aggira sui 100-500 usd/ton. Per trattamenti come la vitrificazione i costi sono di 90-870 usd/ton. Mentre per attività di biotratamenti e fitodepurazioni, i costi si aggirano rispettivamente sui 15-200 usd/ton e 5-45 usd/ton (Meier et al., 2012).

Si tratta di interventi che, economicamente parlando, dipendono fortemente dall'estensione del terreno e dalle concentrazioni di arsenico presenti. Se si tratta di terreni che vengono dilavati da acque contaminate, allora la fitodepurazione può essere la scelta più opportuna, andando ad intercettare l'arsenico prima che si insinui nelle profondità del suolo. Una criticità nella trattazione dei suoli è data dalla potenziale contaminazione delle falde acquifere sottostanti. Qualora ciò accadesse, si dovrà integrare la decontaminazione del suolo ad impianti per il trattamento delle acque a cui andrà portata l'acqua di falda, o ad altre strategie come l'immissione nella falda di nano-adsorbenti.

Confronto con i metodi convenzionali

L'arsenico è un inquinante, la cui presenza nelle acque è di evidenza pubblica da molto tempo. Di conseguenza sono moltissime le tipologie di trattamenti che sono già state sviluppate e sono in uso in tutto il mondo. Tra i trattamenti convenzionali, si possono citare l'adsorbimento, la coagulazione, flocculazione, scambio ionico, separazione tramite nanofiltrazione e trattamenti elettro-chimici. Come si può evidenziare dal seguente grafico, anche i trattamenti più tradizionali offrono delle valide possibilità di rimozione dell'arsenico dalle acque; tuttavia, i loro problemi generalmente sono relativi all'elevato consumo di energia e la produzione di elevati scarti, tutto ciò ai danni dell'ambiente.

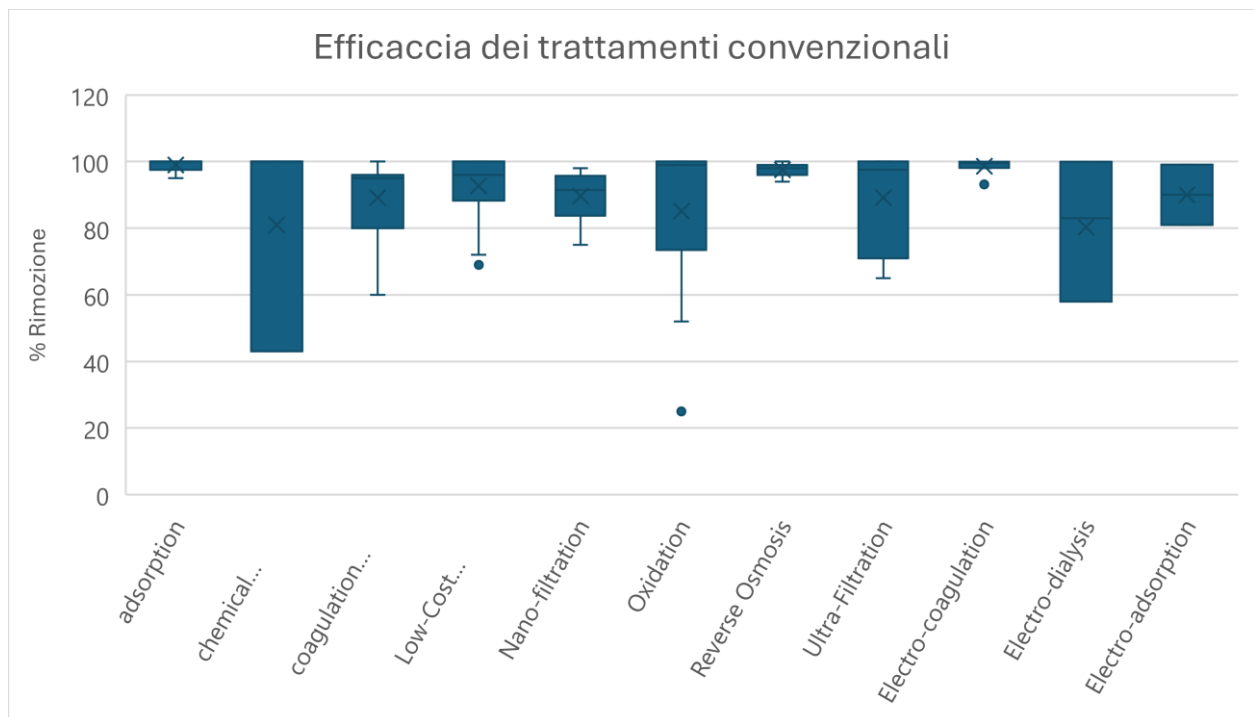


Figura 6 Efficacia dei trattamenti convenzionali

Negli ultimi anni, gli sviluppi nei nanomateriali hanno permesso lo sviluppo di approcci efficienti, economici ed ecocompatibili con le bonifiche ambientali. Ad oggi i nanomateriali, in relazione alle proprie caratteristiche quali ampia area superficiale specifica, superfici funzionalizzate per un adsorbimento maggiore e selettivo ed una minore tendenza ad agglomerarsi, hanno attirato grande attenzione nei processi di decontaminazione dell'acqua. Anche i materiali naturali, come la zeolite sono di notevole interesse, sia per quanto riguarda la funzione di

adsorbimento, sia per la possibilità di essere adoperati anche nelle operazioni di ossidazione tramite fotocatalisi. Tuttavia, gli adsorbenti di nuova generazione, ed in particolare quelli basati su nanomateriali, possono essere caratterizzati da maggiori instabilità e risultare complessi da rimuovere dalle acque a trattamento concluso, soprattutto se lasciati in forma granulare. Oltremodo va riportato anche che, data la loro difficoltà di separazione dalle acque a seguito del trattamento, non è ben definita la tossicità dei nano-adsorbenti esausti o contenenti arsenico. Inoltre, questi adsorbenti hanno costi di produzione notevolmente elevati, e tendenzialmente vengono utilizzati in laboratorio su reattori batch o piccoli impianti industriali. Non sono ottimali per il trattamento in grandi affluenti d'acqua. Anche considerando di dover effettuare la rigenerazione dell'adsorbente per rendere sostenibile l'operazione. Le convenzionali tecniche di adsorbimento, considerando anche adsorbenti di recente produzione, sono caratterizzate invece da basso costo di gestione, alte capacità di adsorbimento di metalli pesanti, un ampio range di pH in cui sono operativi, ed una buona flessibilità di impiego. Infatti, come si può rilevare da Figura 7, gli adsorbenti tradizionali, messi a confronto con i più emergenti, risultano essere i più efficaci. Per contro, non sempre consentono di essere rigenerati per essere riutilizzati, sono caratterizzati da una scarsa capacità di selettività degli inquinanti da rimuovere e producono molti scarti.

Il Biochar e l'hydrochar sono altre due delle tipologie di adsorbenti molto promettenti, dai bassi impatti ambientali, grazie alla possibilità di utilizzare materie prime di origine naturale, anche provenienti da scarti agricoli ed urbani. Data la natura delle materie prime, hanno minori costi di produzione, non di meno possono comunque essere molto performanti in termini di rimozione dell'arsenico. La possibilità di rigenerare questi adsorbenti e di poterli riutilizzare conservando per diversi cicli di adsorbimento la stessa performance ne attribuisce un valore aggiunto. L'Hydrochar inoltre essendo derivato da materie prime naturali come le alghe, una volta esausto e ripulito dai contaminanti adsorbiti, è biodegradabile e può essere riciclato per altri scopi. Questi adsorbenti di contro dipendono molto dalle condizioni in cui avviene il processo di rimozione, quindi pH e temperatura, oltre che dal contaminante da rimuovere. La ricerca dovrebbe focalizzarsi sulle proprietà di questi adsorbenti e sulle relative modalità di produzione. Inoltre, un altro aspetto interessante riguarda l'integrazione di questi materiali con nanoparticelle che ne aumentino la selettività verso l'arsenico e con altri metodi di trattamento per aumentarne l'efficienza.

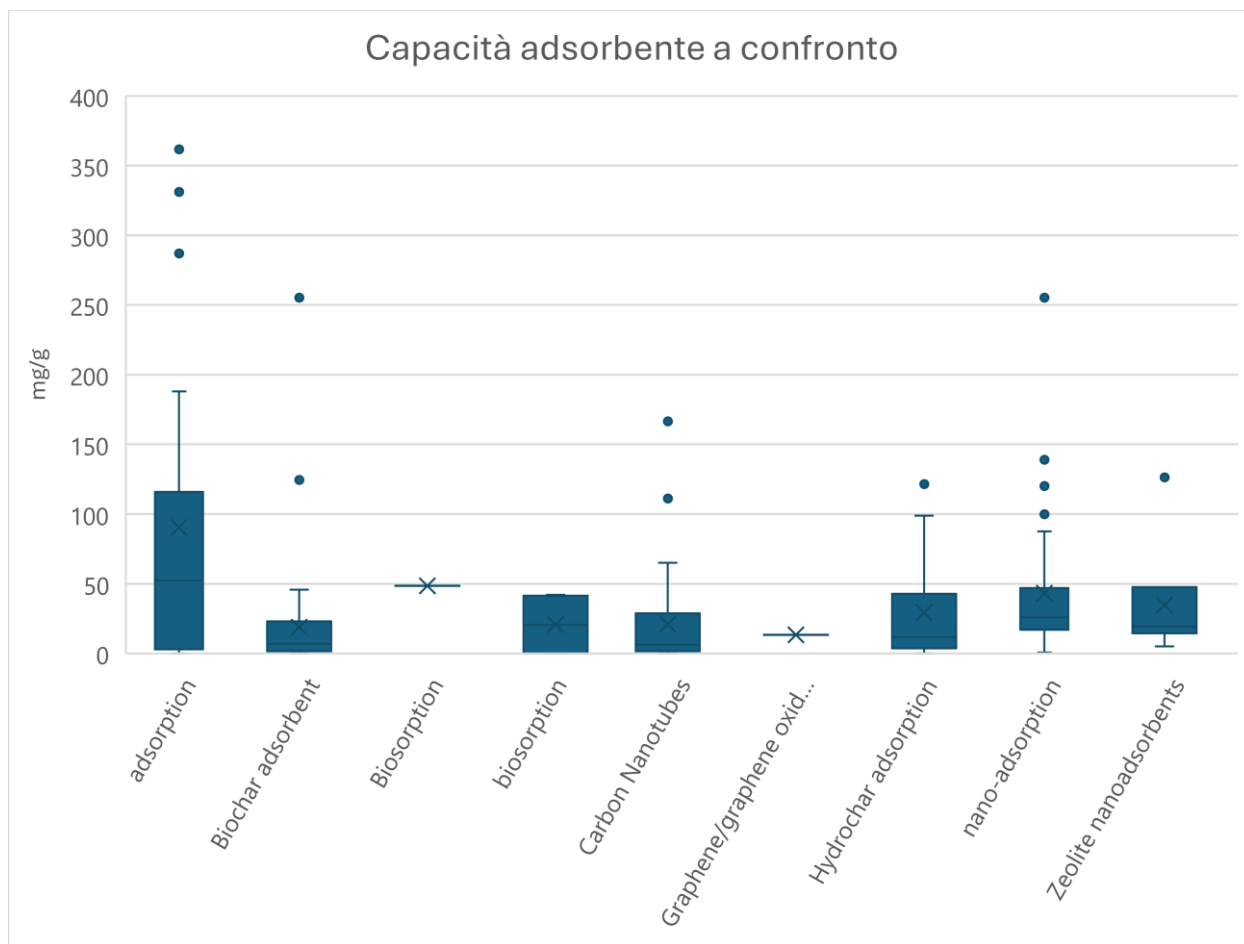


Figura 7 Capacità di adsorbimento a confronto tra metodi tradizionali e metodi più emergenti

La precipitazione indotta dai batteri è una promettente linea di ricerca per la bonifica di metalli pesanti ed elementi radioattivi in ambienti contaminati, ma appunto rimane in fase di sviluppo. La tecnologia presenta delle limitazioni che ne ostacolano l'implementazione su larga scala. Innanzitutto, il costo elevato ne limita l'impiego su scala di laboratorio. È necessario indagare quali batteri siano più efficaci nella rimozione. Questo processo è anche in grado di sequestrare CO₂, tuttavia come sottoprodotto emette grandi quantità di NH₄, fatto decisamente dannoso sia per l'ambiente che per l'uomo. Un ulteriore aspetto negativo è che il processo, con il passare del tempo, può portare al rilascio di metalli pesanti. A livello di studi, resta comunque la necessità di determinare le condizioni più ottimali per il processo.

La più convenzionale separazione a membrana è adattabile a contaminanti sia organici che inorganici e può avere una alta selettività nella rimozione degli inquinanti. Non richiede grandi impianti per la sua attuazione, tuttavia, a seconda della dimensione dei pori della maglia, può richiedere alti costi di gestione, ed elevati consumi energetici, sia per la pressione da imprimere all'acqua, sia per la rigenerazione dei filtri.

Le tecnologie elettro-chimiche, come Elettro-coagulazione, Elettro-dialisi ed Elettro-adsorbimento, sono in grado di abbattere le concentrazioni iniziali di arsenico fino a sotto la soglia minima richiesta. Tuttavia, la selezione di quale tecnica elettro-chimica utilizzare dipende da diversi fattori, tra cui i requisiti energetici dell'impianto, i costi dei materiali, le caratteristiche chimiche dell'acqua e la presenza di eventuali altri contaminanti. Per quanto riguarda il consumo energetico, la domanda di energia per i sistemi elettro-chimici dipende dalle proprietà fisico-chimiche dell'acqua da trattare. Fattori come bassa conducibilità, alta durezza, pH acido e presenza di altri contaminanti possono aumentare i costi e diminuire l'applicabilità dei sistemi elettro-chimici per il trattamento delle acque. Pertanto, è necessario effettuare una valutazione completa della fonte d'acqua e delle sue caratteristiche al fine di determinare quale possa essere la tecnologia più appropriata ed economicamente vantaggiosa per la rimozione dell'arsenico. Inoltre, questi sono processi che possono produrre grandi quantità di fanghi contenenti arsenico che quindi vanno appositamente trattati, impattando non poco sul costo di gestione.

L'ossidazione ed in particolare la fotocatalisi sono attività che non producono dei fanghi, in quanto tendono a convertire l'arsenico in una forma differente che va comunque trattata con altre metodologie. È un processo praticabile su scala di laboratorio che richiede grandi quantità di ossigeno per l'ossidazione, e può richiedere tempi di esecuzione piuttosto lunghi, rendendola quindi un'applicazione limitata.

Ad oggi quindi, i metodi tradizionali risultano essere i più applicati, essendo anche già studiati l'applicazione in grandi impianti di depurazione. I metodi più emergenti sono talvolta ancora limitati agli ambiti da laboratorio e ad applicazioni su reattori batch. Questo a causa delle loro caratteristiche e della non ottimizzazione ed economicità dei processi di produzione e gestione, rappresentando quindi una linea di ricerca che deve essere affrontata per consentire una più rapida proliferazione di questi sistemi più efficaci ed ecosostenibili.

Conclusioni

La presente revisione aveva l'obiettivo di analizzare le review più recenti in tema di decontaminazione di acqua e suolo da arsenico, per valutare se gli interventi di più recente sviluppo e considerati dalla letteratura come emergenti avessero delle caratteristiche tali da poterne prevedere un utilizzo pratico e quali criticità la loro implementazione andrebbe ad incontrare. Gli articoli di review hanno portato in risalto diverse tecniche degne di nota che sia gli studi futuri che le aziende del settore dovrebbero tenere in considerazione in casi di contaminazione da arsenico. Tra queste, distinguiamo tra i metodi attualmente più efficaci ed i metodi che, sotto vari punti di vista, hanno delle ottime potenzialità di sviluppo.

In primo luogo, abbiamo le nano-tecnologie adsorbenti, come l'impiego di nanotubi di carbonio e materiale a base di grafene, anche modificati per migliorarne le caratteristiche. Gli studi in questa tematica vanno sicuramente incentrati sulla produzione di questi materiali, in quanto questo è l'aspetto che più incide nel loro costo d'impiego. In sé, si tratta già di ottimi materiali adsorbenti per questo motivo, un altro aspetto da ottimizzare è la capacità di rigenerazione del materiale, in modo da poter riutilizzare gli stessi adsorbenti il più a lungo possibile, pur mantenendo delle valide prestazioni. Il tutto dovrebbe essere fatto tenendo sempre a mente la sostenibilità ambientale dei processi che si va a sviluppare.

La seconda categoria di tecniche da sviluppare sono quelle che più si rivolgono all'utilizzo di processi più naturali per effettuare il disinquinamento delle acque e dei suoli. Il riferimento è sia ai processi biologici che adoperano batteri e microorganismi per immobilizzare e trasformare i composti contenenti arsenico in forme meno tossiche, sia agli impianti di fitodepurazione, con tutte le varianti del caso. Questi impianti hanno una connotazione più naturale e quindi meno impattante sull'ambiente, ed inoltre hanno costi di gestione tendenzialmente inferiori rispetto agli impianti più industriali come per l'uso di adsorbenti. Gli aspetti che in questo ambito vanno sviluppati sono invece più orientati all'efficacia dei trattamenti ed alla gestione degli scarti, che nel caso della fitodepurazione possono raggiungere volumi consistenti.

Vi è poi anche una categoria di tecnologie intermedia che utilizza sempre un approccio adsorbente, ma utilizza come materie prime per la produzione dei materiali, risorse di origine più naturale come le alghe, o addirittura scarti agricoli ed urbani consentendone un possibile riutilizzo. Si tratta dei Biochar ed Hydrochar e costituiscono una soluzione interessante sia da un punto di vista dell'efficienza che da un punto di vista ambientale, avendo anche in questo caso la possibilità

di rigenerare l'adsorbente. Inoltre quando questi vengono dismessi, avendo perduto le prestazioni originali a seguito di vari processi di rigenerazione, possono venire comunque impiegati ad esempio in agricoltura, evitando così di divenire dei rifiuti. Di materie prime valide a questo scopo, ne sono state individuate ormai molteplici, pertanto la ricerca dovrebbe concentrarsi su quali possano essere le più efficaci, sulla loro rigenerazione, ed infine sulla chiusura del ciclo di vita del prodotto, trovando il giusto impiego per i prodotti esausti.

Le tecniche di Ossidazione dei contaminanti, utilizzate per ottenerne una forma meno tossica potrebbero essere sviluppate ulteriormente, per ottenere un processo più rapido e consentire così una loro applicazione in quei contesti in cui adottare strategie di depurazione delle acque può risultare difficoltoso.

Un'ultima nota va da rivolgere all'utilizzo effettivo di alcune di queste metodologie in contesti con affluenti di grande portata. Le tecnologie di nuovo sviluppo, talvolta anche a causa degli elevati costi, sono più attuabili su scala di laboratorio e quindi a reattori batch, che non ad affluenti in continuo. Questo è sicuramente un aspetto che deve essere migliorato dagli studi futuri. Inoltre, una maggiore attenzione andrebbe rivolta anche alla chiusura dei processi di decontaminazione, relativamente al percorso da intraprendere per gestire accuratamente gli scarti carichi di arsenico che si ottengono dai vari processi. Nonostante questo, i metodi di più recente sviluppo hanno dimostrato di possedere notevoli capacità di decontaminazione delle acque ed ampi margini di miglioramento.

Bibliografia

- Abou-Shanab, R. A. I., Mathai, P. P., Santelli, C., & Sadowsky, M. J. (2020). Indigenous soil bacteria and the hyperaccumulator *Pteris vittata* mediate phytoremediation of soil contaminated with arsenic species. *Ecotoxicology and Environmental Safety*, *195*, 110458. <https://doi.org/10.1016/j.ecoenv.2020.110458>
- Achal, V., Pan, X., Fu, Q., & Zhang, D. (2012). Biomineralization based remediation of As(III) contaminated soil by *Sporosarcina ginsengisoli*. *Journal of Hazardous Materials*, *201–202*, 178–184. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2011.11.067>
- Alidokht, L., Anastopoulos, I., Ntarlagiannis, D., Soupios, P., Tawabini, B., Kalderis, D., & Khataee, A. (2021). Recent advances in the application of nanomaterials for the remediation of arsenic-contaminated water and soil. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, *9*(4), 105533. <https://doi.org/10.1016/j.jece.2021.105533>
- Aragón-Briceño, C. I., Pozarlik, A. K., Bramer, E. A., Niedzwiecki, L., Pawlak-Kruczek, H., & Brem, G. (2021). Hydrothermal carbonization of wet biomass from nitrogen and phosphorus approach: A review. *Renewable Energy*, *171*, 401–415. <https://doi.org/10.1016/j.renene.2021.02.109>
- Arias, D., Cisternas, L., & Rivas, M. (2017). Biomineralization Mediated by Ureolytic Bacteria Applied to Water Treatment: A Review. *Crystals*, *7*(11), 345. <https://doi.org/10.3390/cryst7110345>
- Berslin, D., Reshmi, A., Sivaprakash, B., Rajamohan, N., & Kumar, P. S. (2022). Remediation of emerging metal pollutants using environment friendly biochar- Review on applications and mechanism. *Chemosphere*, *290*. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2021.133384>
- Biswas, R., Anshuman, A., & Samal, B. N. (2023). A review on arsenic removal from wastewater using carbon nanotube and graphene-based nanomaterials as adsorbents. In *Nanotechnology for Environmental Engineering* (Vol. 8, Issue 4, pp. 1033–1046). Springer Science and Business Media Deutschland GmbH. <https://doi.org/10.1007/s41204-023-00332-x>
- Das, T. K., Sakthivel, T. S., Jeyaranjan, A., Seal, S., & Bezbaruah, A. N. (2020). Ultra-high arsenic adsorption by graphene oxide iron nano hybrid: Removal mechanisms and potential applications. *Chemosphere*, *253*, 126702. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2020.126702>

- Fang, J., Zhan, L., Ok, Y. S., & Gao, B. (2018). Minireview of potential applications of hydrochar derived from hydrothermal carbonization of biomass. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 57, 15–21. <https://doi.org/10.1016/j.jiec.2017.08.026>
- Ferguson, & Hering. (2006). TiO₂-photocatalyzed As(III) oxidation in a fixed-bed, flow-through reactor. *Environ Sci Technol*, 40, 4261–4267.
- Foti, C., Mineo, P. G., Nicosia, A., Scala, A., Neri, G., & Piperno, A. (2020). Recent Advances of Graphene-Based Strategies for Arsenic Remediation. *Frontiers in Chemistry*, 8. <https://doi.org/10.3389/fchem.2020.608236>
- Fraga, T. J. M., Ghislandi, M. G., Carvalho, M. N., & da Motta Sobrinho, M. A. (2020). One step forward: How can functionalization enhance the adsorptive properties of graphene towards metallic ions and dyes? *Environmental Research*, 184. <https://doi.org/10.1016/j.envres.2020.109362>
- Guo, J., Cao, W., Lang, G., Sun, Q., Nan, T., Li, X., Ren, Y., & Li, Z. (2024). Worldwide Distribution, Health Risk, Treatment Technology, and Development Tendency of Geogenic High-Arsenic Groundwater. In *Water (Switzerland)* (Vol. 16, Issue 3). Multidisciplinary Digital Publishing Institute (MDPI). <https://doi.org/10.3390/w16030478>
- Hsu, C. Y., Rheima, A. M., Mohammed, M. S., Kadhim, M. M., Mohammed, S. H., Abbas, F. H., Abed, Z. T., Mahdi, Z. M., Abbas, Z. S., Hachim, S. K., Ali, F. K., Mahmoud, Z. H., & Kianfar, E. (2023). Application of Carbon Nanotubes and Graphene-Based Nanoadsorbents in Water Treatment. In *BioNanoScience* (Vol. 13, Issue 4, pp. 1418–1436). Springer. <https://doi.org/10.1007/s12668-023-01175-1>
- Hug SJ, Canonica L, Wegelin M, Gechter D, & von Gunten U. (2001). Solar oxidation and removal of arsenic at circumneutral pH in iron containing waters. *Environ Sci Technol*, 35, 2114–2121.
- Karakoç, V., & Erçağ, E. (2024). New Generation Nanoadsorbents and Conventional Techniques for Arsenic Removal from Waters. *Journal of the Turkish Chemical Society, Section A: Chemistry*, 11(2), 845–868. <https://doi.org/10.18596/jotcsa.1438869>
- Khan Khanzada, A., Al-Hazmi, H. E., Śniatała, B., Muringayil Joseph, T., Majtacz, J., Abdulrahman, S. A. M., Albaseer, S. S., Kurniawan, T. A., Rahimi-Ahar, Z., Habibzadeh, S., Habibzadeh, S., & Maćkinia, J. (2023). Hydrochar-nanoparticle integration for arsenic removal from wastewater: Challenges, possible solutions, and future horizon. *Environmental Research*, 238. <https://doi.org/10.1016/j.envres.2023.117164>

- Khan, S. S., & Flora, S. J. S. (2023). Arsenic: Chemistry, occurrence, and exposure. In *Handbook of Arsenic Toxicology* (pp. 1–49). Elsevier. <https://doi.org/10.1016/B978-0-323-89847-8.00024-9>
- Khan, T. A., Saud, A. S., Jamari, S. S., Rahim, M. H. A., Park, J.-W., & Kim, H.-J. (2019). Hydrothermal carbonization of lignocellulosic biomass for carbon rich material preparation: A review. *Biomass and Bioenergy*, *130*, 105384. <https://doi.org/10.1016/j.biombioe.2019.105384>
- Krishna MVB, Chandrasekaran K, Karunasagar D, & Arunachalam J. (2001). A combined treatment approach using Fenton's reagent and zero valent iron for the removal of arsenic from drinking water. *J Hazard Mater*, *84*, 229–240.
- Kurniawan, T. A., Lo, W., Liang, X., Goh, H. H., Othman, M. H. D., Chong, K.-K., & Chew, K. W. (2023). Remediation technologies for contaminated groundwater due to arsenic (As), mercury (Hg), and/or fluoride (F): A critical review and way forward to contribute to carbon neutrality. *Separation and Purification Technology*, *314*. <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2023.123474>
- Liaquat, I., Munir, R., Abbasi, N. A., Sadia, B., Muneer, A., Younas, F., Sardar, M. F., Zahid, M., & Noreen, S. (2024). Exploring zeolite-based composites in adsorption and photocatalysis for toxic wastewater treatment: Preparation, mechanisms, and future perspectives. *Environmental Pollution*, *349*. <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2024.123922>
- Litter MI, Morgada ME, & Bundschuh J. (2010). Possible treatments for arsenic removal in Latin American waters for human consumption. *Environ Pollut*, *158*, 1105–1118.
- Malato, Maldonado MI, Fernández-Ibáñez P, Oller I, Polo I, & Sánchez- Moreno R. (2016). Decontamination and disinfection of water by solar photocatalysis: the pilot plants of the Plataforma Solar de Almeria. *Mater Sci Semicond Process*, *42*, 15–23.
- Marinho, B. A., Cristóvão, R. O., Boaventura, R. A. R., & Vilar, V. J. P. (2019). As(III) and Cr(VI) oxyanion removal from water by advanced oxidation/reduction processes—a review. *Environmental Science and Pollution Research*, *26*(3), 2203–2227. <https://doi.org/10.1007/s11356-018-3595-5>
- Marinho et al. (2018). Application of a micro-meso-structured reactor (NETmix) to promote photochemical UVC/H₂O₂ processes—oxidation of As(III) to As(V). *Photochem Photobiol Sci*.

- Meier, S., Borie, F., Bolan, N., & Cornejo, P. (2012). Phytoremediation of Metal-Polluted Soils by Arbuscular Mycorrhizal Fungi. *Critical Reviews in Environmental Science and Technology*, 42(7), 741–775. <https://doi.org/10.1080/10643389.2010.528518>
- Mosaferi, M., Nemati, S., Khataee, A., Nasser, S., & Hashemi, A. A. (2014). Removal of Arsenic (III, V) from aqueous solution by nanoscale zero-valent iron stabilized with starch and carboxymethyl cellulose. *Journal of Environmental Health Science and Engineering*, 12(1), 74. <https://doi.org/10.1186/2052-336X-12-74>
- Niazi, N. K., Singh, B., Van Zwieten, L., & Kachenko, A. G. (2012). Phytoremediation of an arsenic-contaminated site using *Pteris vittata* L. and *Pityrogramma calomelanos* var. *austroamericana*: a long-term study. *Environmental Science and Pollution Research*, 19(8), 3506–3515. <https://doi.org/10.1007/s11356-012-0910-4>
- Rathi, B. S., & Kumar, P. S. (2021). A review on sources, identification and treatment strategies for the removal of toxic Arsenic from water system. *Journal of Hazardous Materials*, 418. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2021.126299>
- Roy, M., Giri, A. K., Dutta, S., & Mukherjee, P. (2015). Integrated phytobial remediation for sustainable management of arsenic in soil and water. *Environment International*, 75, 180–198. <https://doi.org/10.1016/j.envint.2014.11.010>
- Sevak, P., & Pushkar, B. (2024). Arsenic pollution cycle, toxicity and sustainable remediation technologies: A comprehensive review and bibliometric analysis. In *Journal of Environmental Management* (Vol. 349). Academic Press. <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2023.119504>
- Shrestha, R., Ban, S., Devkota, S., Sharma, S., Joshi, R., Tiwari, A. P., Kim, H. Y., & Joshi, M. K. (2021). Technological trends in heavy metals removal from industrial wastewater: A review. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 9(4). <https://doi.org/10.1016/j.jece.2021.105688>
- Shrivastava, A., Ghosh, D., Dash, A., & Bose, S. (2015). Arsenic Contamination in Soil and Sediment in India: Sources, Effects, and Remediation. *Current Pollution Reports*, 1(1), 35–46. <https://doi.org/10.1007/s40726-015-0004-2>
- Srivastav, A. L., Pham, T. D., Izah, S. C., Singh, N., & Singh, P. K. (2022). Biochar Adsorbents for Arsenic Removal from Water Environment: A Review. *Bulletin of Environmental*

Contamination and Toxicology, 108(4), 616–628. <https://doi.org/10.1007/s00128-021-03374-6>

- Taharia, M., Dey, D., Das, K., Sukul, U., Chen, J. S., Banerjee, P., Dey, G., Sharma, R. K., Lin, P. Y., & Chen, C. Y. (2024). Microbial induced carbonate precipitation for remediation of heavy metals, ions and radioactive elements: A comprehensive exploration of prospective applications in water and soil treatment. In *Ecotoxicology and Environmental Safety* (Vol. 271). Academic Press. <https://doi.org/10.1016/j.ecoenv.2024.115990>
- Velusamy, S., Roy, A., Sundaram, S., & Kumar Mallick, T. (2021). A Review on Heavy Metal Ions and Containing Dyes Removal Through Graphene Oxide-Based Adsorption Strategies for Textile Wastewater Treatment. *The Chemical Record*, 21(7), 1570–1610. <https://doi.org/10.1002/tcr.202000153>
- Westerhoff, P., Alvarez, P., Li, Q., Gardea-Torresdey, J., & Zimmerman, J. (2016). Overcoming implementation barriers for nanotechnology in drinking water treatment. *Environmental Science: Nano*, 3(6), 1241–1253. <https://doi.org/10.1039/C6EN00183A>
- Wu Q, Zhao J, Qin G, Wang C, Tong X, & Xue S. (2013). Photocatalytic reduction of Cr(VI) with TiO₂ film under visible light. *Appl Catal B Environ*, 142, 142–148.
- Zacarias-Estrada, O. L., Ballinas-Casarrubias, L., Montero-Cabrera, M. E., Loredó-Portales, R., Orrantia-Borunda, E., & Luna-Velasco, A. (2020). Arsenic removal and activity of a sulfate reducing bacteria-enriched anaerobic sludge using zero valent iron as electron donor. *Journal of Hazardous Materials*, 384, 121392. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2019.121392>
- Zhang P, Yao W, & Yuan S. (2017). Citrate-enhanced release of arsenic during pyrite oxidation at circumneutral conditions. *Water Res*, 109, 245–252.
- Zhang, Z., Guo, H., Han, S., Gao, Z., & Niu, X. (2023). Controls of Geochemical and Hydrogeochemical Factors on Arsenic Mobility in the Hetao Basin, China. *Groundwater*, 61(1), 44–55. <https://doi.org/10.1111/gwat.13230>