

Suvremena sredstva za dekontaminaciju bojnih otrova: I. dio – zeoliti i metal-organske mreže

D. Tušek,* I. Cetina i V. Pehar

Ovo djelo je dano na korištenje pod
Creative Commons Attribution 4.0
International License



Ministarstvo obrane Republike Hrvatske, Hrvatsko vojno učilište "Franjo Tuđman"
Centar za obrambene i strateške studije "Janko Bobetko", NBK laboratorij
Ilica 256 b, 10 000 Zagreb

Sažetak

Suvremena sredstva za dekontaminaciju bojnih otrova moraju biti djelotvorna i ekološki prihvatljiva. Iz tih razloga novija znanstvena istraživanja usmjerena su na ispitivanje djelotvornosti metalnih oksida, prirodnih i sintetskih zeolita te metal-organskih mreža u dekontaminaciji bojnih otrova i drugih toksičnih spojeva poput organofosfornih pesticida. Iako su prvotna istraživanja zeolita kao dekontaminanata bila usmjerena na istraživanje sintetskih zeolita, u posljednje vrijeme sve interesantniji su i prirodni zeoliti, u prvom redu klinoptilolit. Pokazalo se da metal-organske mreže na bazi cirkonija mogu uspješno razgraditi kemijske ratne agense i njihove simulante te da spadaju među najbrže katalizatore za hidrolizu živčanih bojnih otrova. Razvoj suvremenih materijala nije usmjeren samo na istraživanje dekontaminacijskih svojstava nego i u svrhu zaštitnih premaza i slojeva koji mogu imati i samo-dekontaminacijski učinak.

Ključne riječi

Bojni otrovi, dekontaminacija, zeoliti, metal-organske mreže

1. Uvod

Teroristički napadi kemijskim ratnim agensima trenutačno su velika prijetnja s obzirom na činjenicu da se bojni otrovi mogu vrlo lako proizvesti od relativno lako dostupnih tvari. Kemijsko oružje i visokotoksični industrijski spojevi svojim djelovanjem mogu izazvati teška trovanja i smrt kod ljudi i životinja a u okolišu se mogu zadržati dulje vrijeme i trovati ekosustav. Zemlje posjednice kemijskog oružja i pristupnice Konvencije o zabrani kemijskog oružja (engl. *Chemical Weapons Convention* – CWC) proces uništavanja kemijskog oružja provele su pod nadzorom Organizacije za zabranu kemijskog oružja (engl. *Organisation for the Prohibition of Chemical Weapons* – OPCW) u razdoblju: Rusija od 2002. do 2017., Libija od 2014. do 2018., Irak od 2009. do 2018., Albanija od 2003. do 2007., Sirija od 2013. do 2016., Južna Koreja završila je uništavanje 2008. a Indija je završila proces 2009.¹ SAD još jedini nije završio proces uništenja kemijskog oružja, koji je započeo 2000. godine i do sad je uništio oko 92 % te će do 2023. završiti s cjelokupnim uništenjem. Sjeverna Koreja nije potpisnica Konvencije, a procjenjuje se da posjeduje arsenal s više od 5000 tona kemijskih agensa, a zemlje koje nisu pristupile Konvenciji, a mogle bi posjedovati kemijsko oružje još su Egipat i Izrael.

Također, vojna i civilna industrija, vojni i civilni istraživački laboratoriji i vojna djelovanja tijekom provedbi svojih zadaća upotrebljavaju i proizvode mnoge toksične spojeve koji mogu trajno kontaminirati okoliš i tako negativno utjecati na sva živa bića. S obzirom na navedeno, stvorila se potreba za razvojem lako dostupnog, jeftinog i neškodljivog

sredstva za dekontaminaciju. Pod pojmom dekontaminacija podrazumijeva se niz mjera, radnji i postupaka koji se provode s ciljem otklanjanja kontaminacije te sprječavanja i umanjivanja posljedica kontaminacije. U samom postupku dekontaminacije zapravo dolazi do fizičkih, kemijskih, a ponekad i bioloških procesa. Dekontaminacija nije važna samo za područje vojnih operacija već i za razne civilne laboratorije, skladišta, kemijske tvornice i postrojenja u kojima se proizvode ili uništavaju toksični spojevi, gdje može doći do otpuštanja kontaminacije. Dosadašnja iskustva pokazala su da je potrebno dekontaminaciju provesti čim prije kako ne bi došlo do kontaminacije okoliša, a time i potencijalne opasnosti za žive organizme.

Kao dekontaminanti upotrebljavaju se tvari za dekontaminaciju a najčešće se primjenjuju u obliku otopina, suspenzija, emulzija i praha. Dekontaminanti moraju zadovoljiti određene uvjete kako bi se mogli upotrebljavati za dekontaminaciju, kao npr. omogućiti brzu neutralizaciju svih kemijskih i bioloških agensa, stabilnost i jednostavnost primjene te uporabljivost za različite vrste dekontaminacije, biti inertni prema različitim konstrukcijskim materijalima, netoksični, postojani, dostupni s relativno niskom cijenom, primjenjivi u različitim klimatskim uvjetima te ekološki prihvatljivi.²⁻⁹

Većina javnosti ne zna kako se uništavalo kemijsko oružje i streljivo u prošlosti (zakopavanje ili bacanje u rijeke, jezera i mora) te kakve su posljedice i potencijalne opasnosti takvih postupaka. Prevladava stručno mišljenje da je pouzdanost kemijskog streljiva do pedesetak godina a da nakon tog razdoblja započinje proces kada je moguće istjecanje kemijskih agensa. Iznimno je aktualna tema zagađenje Baltičkog mora uslijed takvog odnosa u zbrinjavanju bojnih otrova.¹⁰⁻¹³

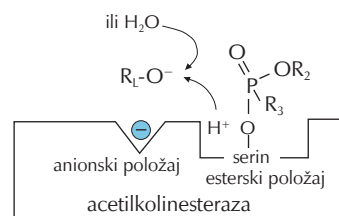
* Autor za dopisivanje: dr. sc. Dragutin Tušek
e-pošta: dragutin.tusek@morh.hr

2. Bojni otrovi i njihovi simulanti

Najopasniji kemijski ratni agensi (engl. *chemical warfare agents* – CWA) su živčani bojni otrovi (engl. *nerve agents*) i kožni bojni otrovi (engl. *blister agents*) zbog svoje visoke toksičnosti i pogodnosti za vojnu i terorističku upotrebu. Živčani bojni otrovi pripadaju skupini organofosforinih spojeva (OP) a mogu biti nepostojani i izrazito hlapljivi poput sarina do izrazito postojani i slabo hlapljivi poput VX-a. Organofosforini spojevi su derivati fosfatne, fosfonske ili fosfinske kiseline kod kojih su atomi kisika vezani neposredno na atom fosfora, mogu biti zamijenjeni atomima sumpora ili dušika. Ti spojevi često se upotrebljavaju kao pesticidi, neki kao lijekovi, a najtoksičniji spojevi iz te skupine su živčani bojni otrovi. Živčani bojni otrovi dijele se na dvije podgrupe, G i V, a najpoznatiji predstavnici G (G kao German) grupe su sarin, soman, tabun i ciklosarin, dok kod V (V kao Venomous (otrovan)) grupe postoje tri najpoznatije verzije V otrova, VX kao zapadna varijanta te VR i VC kao ruska i kineska verzija tog najotrovnijeg bojnog otrova. Glavni uzrok toksičnosti OP spojeva je inhibicija acetilkolinesteraze (AChE), ključnog enzima u prijenosu živčanog impulsa.^{14–19}

Acetilkolinesteraza omogućava hidrolizu acetilkolina na octenu kiselinu i kolin koji reaktivira kolinergičke receptore. Acetilkinolin prenosi signal duž živčanih stanica te je jedini klasični neurotransmiter koji nije aminokiselina ili koji nije izravno sintetiziran iz aminokiseline. Opuštanje živčanih transmitera iz receptora ključno je za deaktiviranje živčanih signala. Organofosforini živčani bojni otrovi i organofosforini pesticidi inhibiraju AChE pomoću kovalentnog vezivanja hidroksilne skupine serina (aminokiseline koja ima hidroksilnu skupinu u bočnom lancu) na aktivnom mjestu enzima (slika 1). To dovodi do akumulacije acetilkolina, što uzrokuje prekomjernu stimulaciju muskarinskih i nikotinskih acetilkolininskih receptora i nastanka kolinergičkog toksičnog učinka. Izlaganje organofosforinim spojevima izaziva simptome poput mioze (suženje zjenice oka), suženja bronhija, slinjenja, nekontroliranog mokrenja, suženja i gubitka mišićne kontrole.^{20–23}

Druga najpoznatija skupina bojnih otrova su kožni bojni otrovi. Specifičnost kožnih bojnih otrova je što ne djeluju samo na dišne organe nego na kožu, gdje uzrokuju bolne i teške rane koje nikako ili vrlo teško zarastaju. Najpoznatiji kožni bojni otrovi su sumporni i dušični iperiti. Imaju sličnu strukturu a zajednički im je i mehanizam djelovanja. Ključ-



Slika 1 – Fosforilacija aktivnog mjesta na AChE pomoću OP agensa^{20–23}

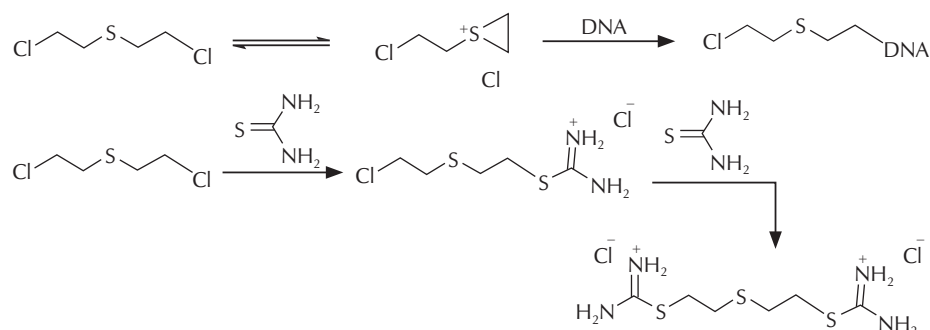
Fig. 1 – Active site phosphorylation on AChE by an OP agent^{20–23}

na reakcija je intermolekulska ciklizacija u polarnim otapalima (poput vode) do nastajanja cikličkog onium kationa i slobodnog kloridnog iona. Također, pokazuju i izrazito citotoksično djelovanje te djeluju kao alkilirajući agensi. Alkikiranjem nastaju aktivni spojevi etilenimin (dušični iperit) i etilensulfon (sumporni iperit) koji reagiraju sa staničnim strukturama poput proteina, nukleinskih kiselina mijenjajući njihove fiziološke funkcije (slika 2). Treći poznati kožni bojni otrov je luizit koji blokira stanične enzime koji sadrže tiolne skupine poput kompleksa piruvat-dehidrogenaze te enzima heksokinaze.^{24–26}

Za istraživanja često se umjesto bojnih otrova upotrebljavaju zamjenski spojevi koji imaju slična svojstva kao i bojni otrovi, ali su manje toksični. Umjesto živčanih bojnih otrova tipa G najčešće se upotrebljava dimetil metilfosfonat (DMMP), umjesto živčanih bojnih otrova tipa V najčešće se upotrebljava dietil 2-[(dimetoksifosforotiol)sulfanil] butandioat (malation), dok se umjesto sumpornog iperita najčešće upotrebljava 2-kloroetiletil sulfid (2-CEES) (tablica 1).^{27–41}

3. Suvremena sredstva za dekontaminaciju

Spojevi poput prirodnih zeolita ili metalnih oksida zbog svojih dobrih sorpcijskih svojstava mogu se upotrebljavati kao tvari za dekontaminaciju. Osim toga, neškodljivi su za ljude, ekološki prihvatljivi te ne zahtijevaju posebne uvjete skladištenja i zbrinjavanja. Međutim ti spojevi ponekad nisu dostupni, te se sintetiziraju spojevi kao što su sintetski



Slika 2 – Alkilacija DNA iperitom i reakcija iperita i tiouree²⁷

Fig. 2 – Alkylation of DNA by iperite and reaction of iperite and thiourea²⁷

Tablica 1 – Najpoznatiji simulanti bojnih otrova
Table 1 – The most famous battle poison simulants

Kemijski spoj	Kemijska formula	Simulant	Toksičnost	Upotreba
dimetil metilfosfonat (DMMP)	$C_3H_9O_3P$	živčani bojni otrovi tipa G (sarin)	slabo toksičan, oštećuje bubrege i ostale unutarnje organe	usporivač gorenja, stabilizator u proizvodnji plastike, prekursor u proizvodnji sarina
2-kloroetiletil sulfid (2-CEES)	C_4H_9ClS	sumporni iperit	ponajprije na kožu te moguća razna oštećenja unutarnjih organa	međuspoj u proizvodnji organskih spojeva poput kloriranih sulfida
malation	$C_{10}H_{19}O_6PS_2$	VX	znatno slabije toksičan od živčanih bojnih otrova, ali sa sličnim simptomima	organofosforni pesticid

zeoliti koji imaju poroznu strukturu i izraženu reaktivnost unutar kristalne rešetke. S obzirom na to da se dosadašnja uporaba aktivnog ugljena kao sorbensa u dekontaminacijske svrhe pokazala nepraktičnom, uporaba novih sorbensa mogla bi omogućiti provedbu jednostavnije, djelotvornije, neopasne i brže dekontaminacije. Poznato je nekoliko vrsta sorbensa kao što su: (a) sorbensi na bazi ugljika poput biomase, celuloze i aktivnog ugljena, (b) sorbensi na bazi prirodnih zeolita i minerala poput klinoptilolita, dolomita i kaolinitskih glina, (c) sorbensi na bazi silicija poput kvarca, silikagela i sintetskih zeolita, (d) sorbensi na bazi metalnih oksida poput aluminijske i magnezijevske oksida i (e) sorbensi na bazi metalno organskih struktura-mreža (engl. *metal-organic frameworks* – MOF). Svaka skupina zasebno kao i svaki sorbens pojedinačno imaju svoje prednosti i nedostatke.^{42–53}

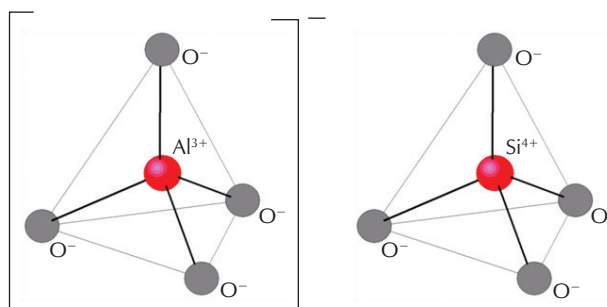
3.1. Dekontaminacija bojnih otrova suvremenim materijalima

Standardne metode dekontaminacije podrazumijevaju uporabu komercijalnih sredstava za dekontaminaciju koja sadrže vrlo jake oksidanse kao što su NaOCl, Ca(OCl)₂ i KMnO₄ te temperaturnu degradaciju na visokim temperaturama. Navedena sredstva i temperaturna degradacija imaju velik negativni učinak na okoliš u vidu visokih energetske troškova i troškova njihova zbrinjavanja te je nastala potreba za razvojem heterogenih katalizatora za selektivnu oksidaciju CWA kako bi nastali djelomično ili potpuno oksidirani netoksični produkti. Dekontaminacija bojnih otrova provodi se raspršivanjem ili izravnom aplikacijom sredstva u obliku praha ili peleta na kontaminiranu površinu. Proces uključuje hidrolitičke reakcije, eliminacijske reakcije, nukleofilne supstitucije i reakcije oksidacije, koje uključuju C–X ili P–X vezu (X=Cl, F ili CN), te C–S ili P–OR vezu.

3.2. Zeoliti za dekontaminaciju kemijskih ratnih agensa

Zeoliti su po definiciji aluminijski silikati, koji imaju otvorenu trodimenzionalnu kristalnu strukturu koja sadrži aluminijske, silicijske i kisikove atome u čijim se porama nalaze molekule vode. Glavna građevna jedinica zeolita je tetraedar u čijem je središtu atom silicija ili aluminijski je

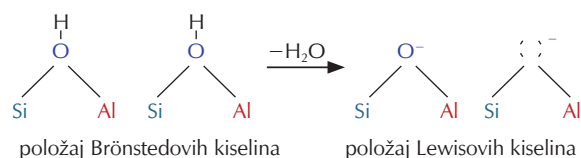
taj atom okružen s četirima atomima kisika koji se nalaze na vrhovima tetraedra (slika 3). Svaki kisikov atom dijeli se između dva tetraedra. Zbog neutralizacije negativnog naboja u aluminijskom [AlO₄]⁵⁻ tetraedru u strukturu rešetku ugrađuju se hidratizirani alkalijski i zemnoalkalijski kationi (Na⁺, K⁺, Ca²⁺ i Mg²⁺). Oni ulaze u šupljine i kanale u zeolitu gdje nisu čvrsto vezani te pokazuju dosta veliku pokretljivost.^{7–8,50–51} Struktura zeolita se ponavlja, što rezultira istovrsnim porama te velikim brojem zajedničkih svojstava. Strukture mogu sadržavati povezane rešetke, rupe ili kanale koji su određene veličine, pa dopuštaju ulaz malim molekulama veličine pora od 3 do 10 Å u promjeru. Šupljine i kanali unutar strukture zeolita zauzimaju oko 50 % volumena zeolita, a voda koja je zadržana unutar šupljina i kanala zeolita čini 10 % do 12 % njegove mase. Zeoliti su klasificirani kao molekulska sita, što znači da imaju sposobnost selektivne separacije koja se bazira na veličini ili obliku pora te se mogu upotrebljavati u svrhu molekularne identifikacije.



Slika 3 –Aluminijev (AlO₄)⁵⁻ i silicijev (SiO₄)⁴⁻ tetraedar
7–8,44,47,51,54

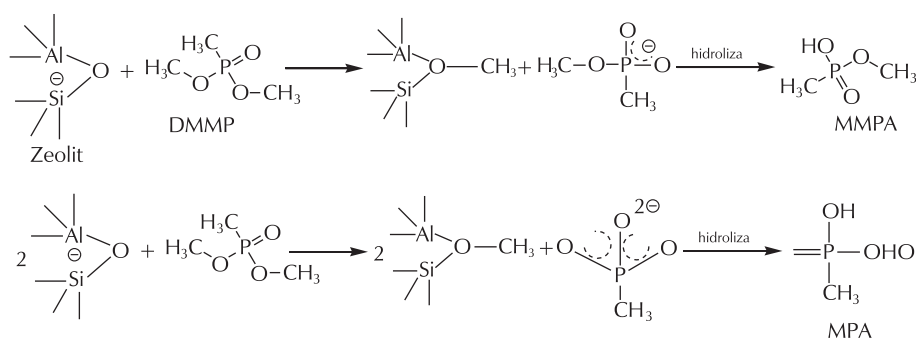
Fig. 3 –Aluminum (AlO₄)⁵⁻ and silicon (SiO₄)⁴⁻ tetrahedron
7–8,44,47,51,54

Zeoliti koji imaju svojstvo molekularne identifikacije mogu se upotrebljavati u visoko selektivnim reakcijama, ionskoj izmjeni, adsorpciji kao i odvajanju kemijskih enantiomera. Međutim, dosada je sintetiziran mali broj zeolita koji imaju svojstvo molekularne identifikacije. Sintetizirani zeoliti pretežno su alumosilikati i cinkosilikati. Najistraživaniji je prirodni zeolit klinoptilolit u svrhu sorpcije toksičnih tva-



Slika 4 – Položaj Brønstedovih i Lewisovih kiselina u strukturi zeolita^{54,56}

Fig. 4 – Brønsted and Lewis acids position in the structure of zeolites^{54,56}



Slika 5 – Mehanizam hidrolitičkog raspada CWA imitanta DMMP na zeolitu⁴⁸

Fig. 5 – Hydrolytic decomposition mechanism of CWA imitant DMMP on zeolite⁴⁸

ri te je dokazano da klinoptilolit veže teške metale kao i organske zagađivače poput imitanata bojnih otrova unutar^{52,55} svoje strukture, za što su odgovorna aktivna mjesta na površini zeolita (slika 4).

Prema omjeru Si i Al u zeolitu postoji nekoliko vrsta prirodnih i sintetskih zeolita uključujući zeolit-β, zeolit-A, zeolit-X i zeolit-Y, koji su najčešći komercijalni zeolitski adsorbenti.^{57–59}

Zeoliti koji su pokazali obećavajuća svojstva kao sredstva za dekontaminaciju CWA su X i Y tip zeolita koji sadrže aluminij.^{44,47,52,55} Tako je mineral faujasit, koji spada u X-tip zeolita sa svojstvima molekularnog sita, pridobio veliku pozornost upravo zbog činjenice što ima visok sadržaj aluminija unutar svoje kristalne strukture. Natrij X zeolit (Na-FAU) je pokazao poboljšano svojstvo degradacije spoja DMMP koje se, među ostalim, pripisuje znatnom nukleofilnom karakteru atoma kisika koji se nalaze u Na-FAU kristalnoj strukturi.

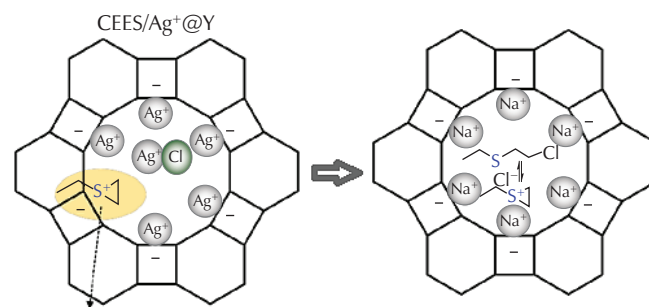
Neki od zeolita koji su se pokazali kao potencijalna sredstva za dekontaminaciju su: NaY, AgY, Alpha, 13X, ZSM-5, NaZSM-5, MCM-22, ZSM-22, BETA i Y.

NaZSM-5 zeolit pokazao je dobru reaktivnost prema spoju 2-CEES, pri čemu je kapacitet adsorpcije bio veći što je veličina čestica zeolita bila manja sugerirajući da do adsorpcije dolazi i na vanjskoj površini i u unutarnjim porama zeolita.^{21,34,47,60–66}

Istraživanja su pokazala da je sintetski zeolit AgY učinkovit za dekontaminaciju bojnog otrova HD i 2-CEES, dok na primjer NaY nije bio učinkovit. U slučaju dekontaminacije bojnog otrova VX oba zeolita, NaY i AgY, bila su učinkovi-

ta. VX hidrolizira na NaY i AgY pri sobnoj temperaturi, pri čemu dolazi do cijepanja P–S veze. Navedena hidroliza se nešto brže događa na AgY nego na NaY. Termičkom oksidacijom uz prisustvo H₂O i O₂ na NaY zeolitu pri 200 °C spoj DMMP se raspao na CH₃OH, CO₂ i CH₃OCH₃, a spoj 2-CEES na zeolitu NaZSM-5 se u istim uvjetima raspao na C₂H₄, HCl, CO₂, CO, SCO, CH₃CHO, CS₂, SO₂ i C₂H₅Cl. Zeolit 13X pokazao je učinkovitost za dekontaminaciju bojnog otrova HD. U konačnici sintetski zeoliti su za sada pokazali da imaju veći adsorpcijski kapacitet od prirodnih zeolita.^{48–49,63,66–67}

Sintetski zeolit Y[(Ag⁺)_n@Y, n = 5, 13, 21, 32, 43 i 55] sa svojstvom ionske izmjene srebrnih iona pokazao se iznimno učinkovitim u adsorpciji i hidrolizi sumpornog iperita i 2-CEES-a, što je koreliralo s količinom Ag⁺ iona u strukturi zeolita.^{67–68}



ionsko međudjelovanje između kationskog CEES međuspoja i rešetke zeolita CEES/Na⁺@Y

Slika 6 – Mehanizam djelovanja Ag zeolita Y i 2-CEES^{67–68}

Fig. 6 – Action mechanism of Ag zeolites Y and 2-CEES^{67–68}

Osim prirodnih i sintetskih zeolita, u novije vrijeme istražuju se kompozitni zeolitski materijali koji se sastoje od prirodnih zeolita poput klinoptilolita i nanokristalnih metalnih oksida. Takvi materijali istražuju se i za uklanjanje radioaktivne kontaminacije iz okoliša, poput stroncija (^{90}Sr). Učinkovitost u uklanjanju radioaktivnog stroncija pokazao je kompozitni materijal CuO NPs/Ag-klinoptilolit koji se sastoji od nanočestica bakrova(II) oksida i srebrnog klinoptilolita gdje su srebrni ioni inkorporirani u strukturu zeolita ionskom izmjenom.^{68–69}

Osim poroznih materijala, slojevite krutine kao što su gline mogu se razmatrati kao dobri kandidati za uklanjanje kemijskih ratnih agenasa. Njihove prednosti, kao što su velika robusnost, dobra kemijska otpornost i mali troškovi proizvodnje, svrstavaju glinu u skupinu obećavajućih katalizatora za oksidaciju CWA.

Glina saponit (SAP), kemijske formule $\text{Ca}_{0,25}(\text{Mg},\text{Fe})_3((\text{Si},\text{Al})_4\text{O}_{10})(\text{OH})_2 \cdot n(\text{H}_2\text{O})$, spada u grupu minerala smektita. Glina saponit koja sadrži metal niobij (Nb^{5+}), tj. niobijev saponit (Nb-SAP) pokazala se kao optimalni katalizator za oksidativno uklanjanje CWA jer ima oksidativna svojstva zbog prisutnosti iona Nb^{5+} te ima svojstva Brønstedove kiseline.³¹ Ioni Nb^{5+} uglavnom se nalaze u kristalnoj strukturi gline, a ne u šupljinama i prostoru među slojevima (slika 7). Nakon provedene dekontaminacije Nb-SAP se može regenerirati pomoću filtracije i ispiranja s otapalom (metanolom ili *n*-heptanom) te se može ponovno upotrebljavati.

3.3. Metal-organske mreže za dekontaminaciju bojnih otrova

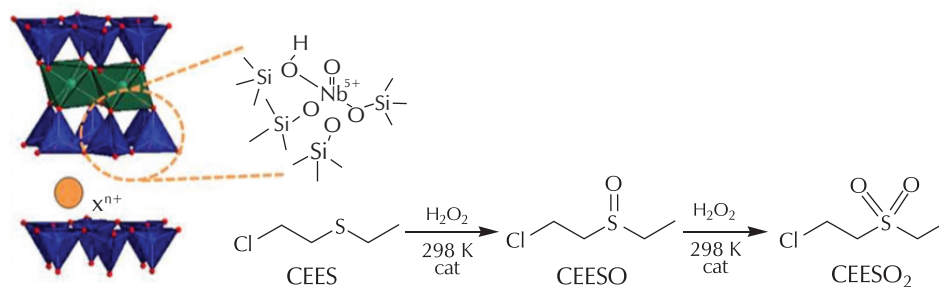
Metal-organske mreže (engl. *metal organic frameworks*, MOF) spadaju u noviju skupinu materijala koji se sastoje od anorganske jezgre koja sadrži centre s metalnim ionima

povezane s organskim ligandima tvoreći razgranatu mrežu velike poroznosti i vrlo velike površine.^{70–71}

Metal-organske mreže na bazi cirkonija (Zr-MOF) zanimljive su za katalizu zbog njihove stabilnosti u vodi i na visokim temperaturama. Određene Zr-MOF mreže pokazale su da mogu uspješno razgraditi kemijske ratne agense i njihove simulante te da spadaju među najbrže katalizatore za hidrolizu živčanih bojnih otrova u otopini. Istraživanja Plonka i suradnika pokazala su da se DMMP adsorbira unutar pora, pri čemu nakon adsorpcije (i desorpcije) dolazi do strukturnih promjena na Zr-MOF mreži, a da je Zr_6 klaster glavno mjesto gdje dolazi do vezanja DMMP simulanta (slika 8). Rezultati su također pokazali da izlaganjem MOF mreža organofosfatnim spojevima u plinovitom stanju može dovesti do snažnog vezanja tih spojeva na mrežu ili do kolapsa MOF strukture, koji onda dovode do inhibicije katalitičkog procesa. Slijedom navedenog, kao najvažniju karakteristiku, učinkoviti materijali zahtijevaju laku difuziju na aktivnim mjestima, pri čemu je izbjegnuto čvrsto vezanje produkata fosfonske kiseline na katalizator.⁷⁰ Buduća istraživanja u području MOF katalizatora za uklanjanje CWA potrebno je također usmjeriti i u razvoj postupaka kojima bi se, nakon provedene dekontaminacije, MOF katalizator uspješno regenerirao.

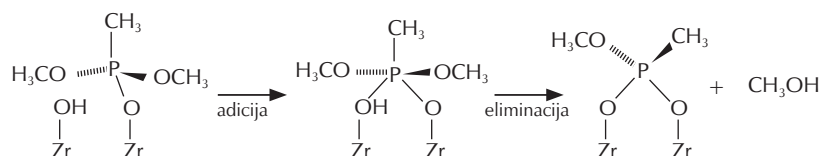
Katalitički raspad fosfo-esterskih veza velik je izazov procesu uništavanja živčanih bojnih otrova. Amorfni porozni organski polimeri koji sadrže metalni ion (engl. *porous organic polymer*, POP) pokazali su katalitičku aktivnost kod solvolize fosfortriestera, no kod njih je, kao i kod čistih metalnih oksida/hidroksida, određivanje mehanizma reakcije znatno zahtjevnije za razliku od MOF mreža kod kojih su u većini slučajeva kristalografski određene strukture pa je znatno lakše odrediti mehanizam reakcije.

Katz i sur. su pokazali da se UiO-66 MOF ponaša kao vrlo aktivni i selektivni biomimikrijski katalizator za razgradnju



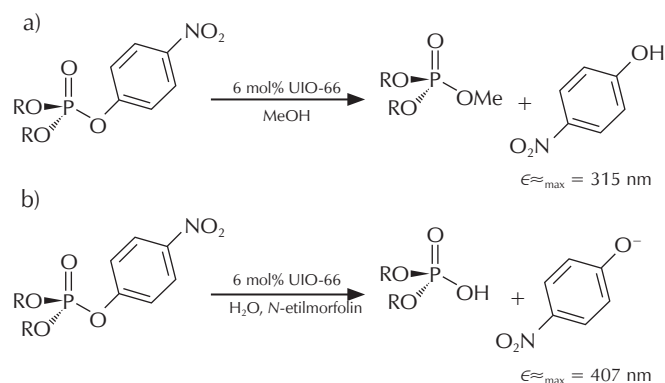
Slika 7 – Mehanizam oksidacije imitanta 2-CEES na Nb-SAP uz prisutnost H_2O_2 ³¹

Fig. 7 – Oxidation mechanism of 2-CEES imitant on Nb-SAP in the presence of H_2O_2 ³¹



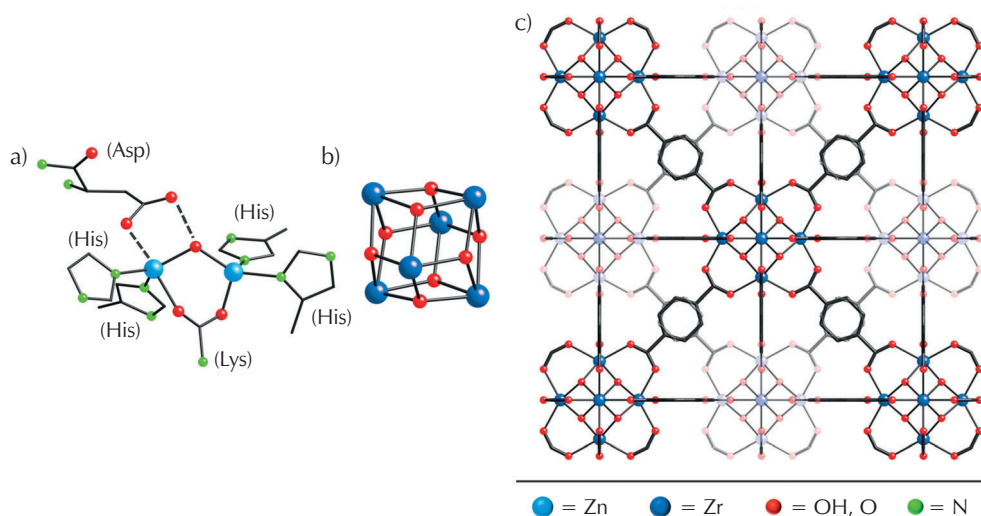
Slika 8 – Mehanizam razgradnje DMMP simulanta na Zr-MOF⁷⁰

Fig. 8 – Degradation mechanism of DMMP simulant on Zr-MOF⁷⁰



Slika 9 – Prikaz reakcije a) metanolize metil-paraoksone (R=CH₃) i PNPDP (R=fenil); b) hidrolize metil-paraoksone (R=CH₃) s UiO-66 MOF-om⁷²

Fig. 9 – Reaction demonstration of a) methanolysis of methyl paraoxone (R=CH₃), and PNPDP (R=phenyl); b) hydrolysis of methyl paraoxone (R=CH₃) with UiO-66 MOF⁷²



Slika 10 – Shematski prikaz a) strukture aktivnog mjesta fosfotriesteraze; b) [Zr₆O₄(OH)₄] klastera; c) 3D strukture MOF-a UiO-66⁷³

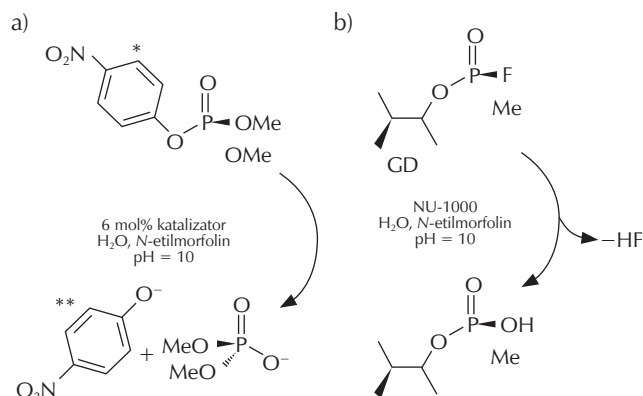
Fig. 10 – Schematic representation of a) phosphotriesterase active site structure; b) [Zr₆O₄(OH)₄] clusters; c) 3D structure of MOF UiO-66⁷³

metil-paraoksone i PNPDP (simulanti živčano-paralitičkih bojnih otrova) metanolizom i hidrolizom (slika 9).⁷² UiO-66 MOF mreža sastoji se od [Zr₆O₄(OH)₄] klastera koji sadrže nekoliko Zr–OH–Zr veza te se sposobnost razgradnje upravo pripisuje Zr–OH–Zr segmentu mreže gdje kombinacija jake Lewisove kiseline Zr(IV) i premošćujućih hidroksilnih aniona dovodi do vrlo brzih solvolitičkih reakcija. Taj Zr-bazirani MOF zapravo je inspiriran biološkim sustavom te ima sposobnost ponašanja kao aktivno mjesto bimetalnog enzima fosfotriesteraza koji ima funkciju katalitičke hidrolize fosfat-esterskih veza a sadrži Zn(II) premošćen s hidroksidnom skupinom (slika 10).⁷³

Iako su istraživanja pokazala da određeni MOF spojevi imaju odličnu sposobnost razgradnje bojnih otrova, oni

su za sada pokazali vrlo sporu kinetiku. Glavni problem kod upotrebe MOF spojeva za hidrolizu kemijskih ratnih agensa predstavlja premala veličina otvora pora zbog čega u njih ne mogu ući relativno velike molekule bojnih otrova odnosno ne mogu doći do potencijalnih aktivnih mjesta s obzirom na to da se većina njih nalazi upravo unutar pora. Kod većine MOF spojeva zapravo je gotovo sav sorpcijski kapacitet i rezultirajući proces hidrolize ograničen na mjesta koja se nalaze na vanjskoj strani MOF kristalita i to vjerojatno na mjestima na kojima se nalaze strukturni defekti. Navedeni problem veličine pora vidljiv je i kod UiO-66 MOF-a. Stoga su *Mondloch i sur.* istraživanja usmjerili na modificirani također Zr₆-bazirani MOF NU-1000, za koji su pokazali da je najaktivniji kruti heterogeni katalizator za hidrolizu vrlo toksičnog bojnog otrova GD i simulanta živ-

čano-paralitičkih bojnih otrova DMNP (slika 11). Uspješnost NU-1000 MOF-a proizlazi iz njegove strukture koja, za razliku od UiO-66, sadrži vrlo široke pore koje omogućavaju ulazak velikih molekula bojnih otrova i njihovo prodiranje do aktivnih mjesta unutar MOF mreže.⁷³



Slika 11 – Reakcije i reakcijski uvjeti katalitičke razgradnje pomoću NU-1000 MOF-a za a) DMNP; b) GD⁷³

Fig. 11 – Catalytic decomposition reactions and reaction conditions using NU-1000 MOF for a) DMNP; b) DC⁷³

Magnetski odvojivi (nano)sorbensi i (nano)katalizatori pokazali su određene prednosti u razvoju novih ekološki prihvatljivih materijala za potrebe dekontaminacije. *Janoš i sur.* su novu vrstu magnetski odvojivog kompozita koji se sastoji od granula maghemita i cerijeva oksida s nanokristalnim površinskim slojem ($\text{CeO}_2/\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$), uspješno upotrijebili kao “reaktivni sorbens” za razgradnju određenih organofosfatnih spojeva i kemijskih ratnih agenasa soman i VX. Pokazali su da je nukleofilna supstitucija $\text{S}_{\text{N}}2$ na centralnom P atomu organofosfatnog spoja glavni mehanizam kojim dolazi do razgradnje te toksične skupine spojeva. Vrlo visoki stupnjevi razgradnje, pri čemu je vrijeme poluživota reakcije iznosilo deset minuta i manje, postignuti su pri sobnim temperaturama te je stupanj pretvorbe iznosio gotovo 100 %. Ta vrsta kompozita također je pokazala i mimikrijsko ponašanje kao enzim fosfataza.⁷⁴

4. Zaključak

Razvoj suvremenih sredstava za dekontaminaciju usmjeren je na istraživanje ekološki prihvatljivih i jeftinih materijala s kojima je lako rukovati i ne zahtijevaju posebne uvjete čuvanja i skupo zbrinjavanje. Buduća primjena nanomaterijala u dekontaminaciji bit će u vidu nanošenja zaštitnog sloja na površinu razne opreme, vozila, borbenih oklopnih vozila, zgrada i slično, s ciljem da te iste površine dobiju svojstvo samo-dekontaminacije koje se aktivira u slučaju kontakta s kontaminacijom.

Popis kratica

List of abbreviations

- 2-CEES – 2-kloretil etilsulfid (imitant kožnog bojnog otrova HD)
– 2-chloroethyl ethyl sulphide (HD blister agent imitant)
- AC – cijanidna kiselina (krvni CWA)
– cyanic acid (blood CWA)
- ACh – acetilkolin
– acetylcholine
- BOt – bojni otrov
– chemical warfare agent
- ChE – kolinesteraza
– cholinesterase
- CWA – kemijski ratni agens (bojni otrov)
– chemical warfare agent
- CWC – Konvencija o kemijskom oružju
– Chemical Weapons Convention
- DMMP – dimetil metilfosfonat (imitant živčanog bojnog otrova GB)
– dimethyl methylphosphonate (GB nerve agent imitant)
- MOF – metal-organske mreže
– metal-organic networks
- NC – nanokristalni
– nanocrystalline
- VX – O-etil S-(2-dimetilaminoetil) metilfosfonotiolat (živčani CWA)
– O-ethyl S-(2-dimethylaminoethyl) methylphosphonothiolate (nerve CWA)

Literatura

References

1. “The Convention on the Prohibition of the Development, Production, Stockpiling and Use of Chemical Weapons and on their Destruction”, UN Treaty Collection, 2005., str. 1–165.
2. S. Bokan, A. Čizmek, B. Ilijaš, I. Jukić, Z. Orehovec, Ž. Radalj, Oružja za masovno uništavanje, Pučko otvoreno učilište, Zagreb, 2004, str. 321–380.
3. J. Millerioux, C. Cruz, A. Bazire, G. Lallement, L. Lefeuvre, D. Josse, *In vitro* selection and efficacy of topical skin protectants against the nerve agent VX, *Toxicol In Vitro* **23** (2009) 539–545, doi: <https://doi.org/10.1016/j.tiv.2009.01.008>.
4. T. Nagano, S. Nakashima, S. Nakayama, K. Osada, M. Senoo, Color variations associated with rapid formation of goethite from proto-ferrihydrite at pH 13 and 40 degrees C, *Clays Clay Miner* **40** (1992) 600–607, doi: <https://doi.org/10.1346/CCMN.1992.0400515>.
5. A. K. Meena, G. K. Mishra, S. Kumar, C. Rajagopal, Low cost adsorbents for the removal of mercury (II) from aqueous solution: a comparative study, *Def. Sci. J.* **54** (4) (2004) 537–548, doi: <https://doi.org/10.14429/dsj.54.2067>.
6. A. Satya, S. Subramanian, R. Seeram, Functionalized Cellulose: PET Polymer Fibers with Zeolites for Detoxification Against Nerve Agents, *J. Inorg. Mater.* **27** (2012) 332–336,

- doi: <https://doi.org/10.3724/SPJ.1077.2011.11558>.
7. J. Selbe, Applications of aluminosilicate and zincosilicate materials: aqueous phase ion exchange and gas phase adsorption, Dissertation, Kansas State University, 2005., str. 2–20.
 8. V. H. Grassian, S. C. Larsen, Applications of Nanocrystalline Zeolites to CWA Decontamination, Nanoscience and Nanotechnology for Chemical and Biological Defense, Eds. R. Nagarajan, W. Zukas, T. A. Hatton, S. Lee, ACS Symposium Series Book, 2009., str. 1–9.
 9. D. Waysbort, D. J. McCarvey, W.R. Creasy, K. M. Morrissey, A decontamination system for chemical weapons agents using a liquid solution on a solid sorbent, J. Hazard. Mater. **194** (2008) 1114–21, doi: <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2008.04.083>.
 10. T. Missiaen, M. Söderström, I. Popescu, P. Vanninen, Evaluation of a chemical munition dumpsite in the Baltic Sea based on geophysical and chemical investigations, Sci. Total. Environ. **408** (2010) 3536–3553, doi: <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2010.04.056>.
 11. H. Sanderson, P. Fauser, M. Rahbek, J. B. Larsen, Review of exposure concentrations of chemical warfare agent residues and associated the fish community risk following the construction and completion of the Nord Stream gas pipeline between Russia and Germany, J. Hazard. Mater. **279** (2014) 518–526, doi: <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2014.06.073>.
 12. H. Sanderson, P. Fauser, M. Thomsen, P. B. Sørensen, Human health risk screening due to consumption of fish contaminated with chemical warfare agents in the Baltic Sea, J. Hazard. Mater. **162** (2009) 416–422, doi: <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2008.05.059>.
 13. H. Sanderson, P. Fauser, M. Thomsen, P. B. Sørensen, Screening level fish community risk assessment of chemical warfare agents in the Baltic Sea, J. Hazard. Mater. **154** (2008) 846–857, doi: <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2007.10.117>.
 14. FM 3-11.9 Potential military chemical/biological agents and compounds, Multiservice tactics, techniques and procedures, U.S. Army, 2005., str. 32–245.
 15. T. C. Marrs, R. L. Maynard, F. R. Sidell, Chemical Warfare Agents. Chichester – Wiley & Sons, New York, 2007., str. 1–45.
 16. S. Chauhan, R. D’Cruz, S. Faruqi, K. K. Singh. S. Varma. M. Singh. V. Karthik, Chemical warfare agents, Environ Toxicol Pharmacol. **26** (2008) 113–122, doi: <https://doi.org/10.1016/j.etap.2008.03.003>.
 17. J. T. S. Chan, R. S. D. Yeung, S. Y. H. Tang, An overview of chemical warfare agents, Hong Kong J. Emerg. Med. **9** (2002) 201–205, doi: <https://doi.org/10.1177/102490790200900404>.
 18. NIOSH pocket guide to chemical hazards, Department of health and human services, Centers for Disease Control and Prevention, 3rd edition, National Institute for Occupational Safety and Health, Pittsburg, 2007., str. 1–340.
 19. N. B. Munro, K. R. Ambrose, A. P. Watson, Toxicity of the Organophosphate Chemical Warfare Agents GA, GB, and VX: Implications for Public Protection, Health Sciences Research Division, Oak Ridge National Laboratory, Oak Ridge, TN 37831-6383 USA.
 20. E. Reiner, Organophosphorus compounds and esterases: current research topics concerning the toxicity of and protection against organophosphates, Arh. Hig. Rada Toksikol. **52** (2001) 323–331.
 21. T. A. Haigh, Chemical Warfare Agents and their Hydrolysis Products, Prepared for NEMC Conference, Cambridge, MA, 20–24, 2007., str. 1–15.
 22. T. R. Fukuto, Mechanism of Action of Organophosphorus and Carbamate Insecticides, Environ. Health Perspect. **87** (1990) 245–254, doi: <https://doi.org/10.1289/ehp.9087245>.
 23. URL: https://www.atsdr.cdc.gov/csem/cholinesterase/cholinesterase_inhibitors.html (15. 1. 2015.).
 24. A. Gautam, R. Vijayaraghavan, M. Sharma, K. Ganesan, Comparative Toxicity Studies Of Sulfur Mustard (2,2'-Dichloro Diethyl Sulfide) And Monofunctional Sulfur Mustard (2-Chloroethyl Ethyl Sulfide), Administered Through Various Routes In Mice, J. Med. Chem. Biol. Radiol. Def. **4** (2006) 1–21.
 25. A. Östin, Review of Analytical Methods for the Analysis of Agents Related to Dumped Chemical Weapons for the CHEMSEA project, European CBRNE Center, 2012., str. 4–46.
 26. A. Bosak, Organofosforni spojevi: klasifikacija i reakcije s enzimima, Arh. Hig. Rada Toksikol. **57** (2006) 445–457.
 27. S. L. Bartelt-Hunt, D. R. U. Knappe, M. A. Barlaz, A review of chemical warfare agent simulants for the study of environmental behavior, Crit. Rev. Environ. Sci. Technol. **38** (2008) 112–136, doi: <https://doi.org/10.1080/10643380701643650>.
 28. A. R. Wilmsmeyer, Ultrahigh Vacuum Studies of the Fundamental Interactions of Chemical Warfare Agents and Their Simulants with Amorphous Silica, Dissertation Virginia Polytechnic Institute, 2012., str. 2–22.
 29. J. M. Bowen, C. R. Powers, A. E. Ratcliffe, M. G. Rockley, A. W. Hounslow, Fourier Transform Infrared and Raman Spectra of Dimethyl Methylphosphonate Adsorbed on Montmorillonite, Environ. Sci. Technol. **22** (1988) 1178–1181, doi: <https://doi.org/10.1021/es00175a008>.
 30. J. Lavoie, S. Srinivasan, R. Nagarajan, Using cheminformatics to find simulants for chemical warfare agents, J. Hazard. Mater. **194** (2011) 85–91, doi: <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2011.07.077>.
 31. F. Carniato, C. Bisio, R. Psaro, L. Marchese, A. Katsev, N. F. Starodub, M. F. Taran, M. Guidotti, Nb(V)-containing saponite clay: A catalyst for the oxidative abatement of blistering chemical warfare agents, DGMK conference: Selective oxidation and functionalization: classical and alternative routes and sources, Berlin, Germany, 2014.
 32. M. F. M. Nogueira, E. M. Fisher, Effects of dimethyl methylphosphonate on premixed methane flames, Combust. Flame **132** (2003) 352–363, doi: [https://doi.org/10.1016/S0010-2180\(02\)00464-9](https://doi.org/10.1016/S0010-2180(02)00464-9).
 33. S. Fichtner, J. Hofmann, A. Möller, C. Schrage, J. M. Giebelhausen, B. Böhringer, R. Gläser, Decomposition of 2-chloroethylethylsulfide on copper oxides to detoxify polymer-based spherical activated carbons from chemical warfare agents, J. Hazard. Mater. **262** (2013) 789–795, doi: <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2013.09.052>.
 34. S. C. Stout, S. C. Larsen, V. H. Grassian, Adsorption, desorption and thermal oxidation of 2-CEES on nanocrystalline zeolites, Micropor. Mesopor. Mat. **100** (2007) 77–86, doi: <https://doi.org/10.1016/j.micromeso.2006.10.010>.
 35. B. Singh, T. H. Mahato, A. K. Srivastava, G. K. Prasad, K. Ganesan, R. Vijayaraghavan, R. Jain, Significance of porous structure on degradatin of 2,2-dichloro diethyl sulphide and 2-chloroethyl ethyl sulphide on the surface of vanadium oxide nanostructure, J. Hazard. Mater. **190** (2011) 1053–1057, doi: <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2011.02.003>.
 36. A. Saxena, A. K. Srivastavab, B. Singh, A. Goyal, Removal of sulphur mustard, sarin and simulants on impregnated silica nanoparticles, J. Hazard. Mater. **211–212** (2012) 226–232, doi: <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2011.07.117>.
 37. J. G. Lundin, Development and Analysis of Self-decontam-

- inating Coatings, Dissertation, George Mason University, 2011., str. 1–26.
38. A. B. Kanu, P. E. Haigh, H. H. Hill, Surface detection of chemical warfare agent simulants and degradation products, *Anal. Chim. Acta* **553** (2005) 148–159, doi: <https://doi.org/10.1016/j.aca.2005.08.012>.
39. D. Matatagui, M. J. Fernández, J. Fontecha, J. P. Santos, I. Gracia, C. Cané, M. C. Horrillo, Love-wave sensor array to detect, discriminate and classify chemical warfare agent simulants, *Sens. Actuators B* **175** (2012) 173–178, doi: <https://doi.org/10.1016/j.snb.2012.02.061>.
40. P. K. Sharma, G. Gupta, A. K. Nigam, P. Pandey, M. Boopathi, K. Ganesan, B. Singh, Photoelectrocatalytic degradation of blistering agent sulfur mustard to non-blistering substances using pPy/NiOBPC nanocomposite, *J. Mol. Catal. A Chem.* **366** (2013) 368–374, doi: <https://doi.org/10.1016/j.molcata.2012.10.017>.
41. E. Y.-Y. Siu, Interaction between Organophosphorus and Oxide Surface for Air Pollution, Dissertation, Arizona State University, 2011., str. 4–55.
42. URL: <https://en.wikipedia.org/wiki/Clinoptilolite#/media/File:Clinoptilolite-Na-269082.jpg> (17. 3. 2019.).
43. URL: <https://www.w3livenews.com/News/ViewKeywordArticles> (17. 3. 2019.).
44. B. Bogdanov, D. Georgiev, K. Angelova, K. Yaneva, Natural zeolites: Clinoptilolite review, International science conference: “Economics and society development on the base of knowledge”, Stara Zagora, Bulgaria, 2009., str. 6–11.
45. Y. Zheng, P. Dutta, Exploitation of Unique Properties of Zeolites in the Development of Gas Sensors, *Sens.* **12** (2012) 5170–5194, doi: <https://doi.org/10.3390/s120405170>.
46. URL: <http://www.iza-structure.org/databases/> (17.3.2019.).
47. V. H. Grassian, S. C. Larsen, Application of nanocrystalline zeolites to CWA decontamination, Final report to U.S. Army research office, 2008., str. 1–10.
48. W. A. Khanday, S. A. Majid, S. C. Shekar, R. Tomar, Dynamic adsorption of DMMP over synthetic zeolite-Alpha, *Arab. J. Chem.* **7** (2014) 115–123, doi: <https://doi.org/10.1016/j.arabjc.2013.06.026>.
49. J. R. Morris, V. Tech, Adsorption and decomposition of CWA simulants on single crystal and nanostructured metal oxides, Final report to U.S. Army research office, 2009., str. 1–15.
50. E. Lucas, S. Decker, A. Khaleel, A. Seitz, S. Fultz, A. Ponce, W. Li, C. Carnes, K. J. Klabunde, Nanocrystalline Metal Oxides as Unique Chemical Reagents/Sorbents, *J. Inorg. Chem.* **7** (12) (2001) 2505–2510, doi: [https://doi.org/10.1002/1521-3765\(20010618\)7:12<2505::AID-CHEM25050>3.0.CO;2-R](https://doi.org/10.1002/1521-3765(20010618)7:12<2505::AID-CHEM25050>3.0.CO;2-R).
51. G. K. Prasad, P. V. R. K. Ramacharyulu, B. Singh, Nanomaterials based decontaminants against chemical warfare agents, *J. Sci. Ind. Res.* **70** (2011) 91–104.
52. I. Polatoglu, Chemical behaviour of Clinoptilolite rich natural zeolite in aqueous medium Master of Science, Dissertation, Izmir Institute of Technology, 2005., str. 3–9.
53. URL: www.hslu.ch/en/lucerne-school-of-engineering-architecture/research/kompetenzzentren/thermische-energiesysteme-und-verfahrenstechnik/sorption/cctevt-kuehlen-mit-sorption/ (18. 6. 2016.).
54. V. Štengl, V. Houšková, S. Bakardjieva, N. Murafa, M. Maříková, F. Opluštil, T. Němec, Zirconium doped nano-dispersed oxides of Fe, Al and Zn for destruction of warfare agents, *Mater. Charact.* **61** (2010) 1080–1088, doi: <https://doi.org/10.1016/j.matchar.2010.06.021>.
55. D. Tušek, D. Ašperger, I. Bačić, L. Čurković, J. Macan, Environmentally acceptable sorbents of chemical warfare agent simulants, *J. Mater. Sci.* **52** (2) (2017) 2591–2604, doi: <https://doi.org/10.1007/s10853-016-0552-x>.
56. S. Demirci, Z. Ustaoglu, G.A. Yilmazer, F. Sahin, N. Baç, Antimicrobial properties of zeolite-X and zeolite-A ion-exchanged with silver, copper, and zinc against a broad range of microorganisms, *Appl. Biochem. Biotechnol.* **172** (3) (2014) 1652–1662, doi: <https://doi.org/10.1007/s12010-013-0647-7>.
57. G. W. Wagner, L. R. Procell, R. J. O'Connor, M. Shekar, C. L. Carnes, P. N. Kapoor, K. J. Klabunde, Reactions of VX, GB, GD and HD with nanosize Al₂O₃. Formation of aluminum-phosphates, *J. Am. Chem. Soc.* **123** (2001) 1636–1644, doi: <https://doi.org/10.1021/ja003518b>.
58. D. Kešelj, D. Lazić, B. Škudrić, J. Penavin-Škudrić, M. Peručić, The possibility of hydrothermal synthesis of NaY Zeolite using different mineral acids, *IJLRST* **4** (2015) 37–41.
59. G. K. Prasad, P. V. R. K. Ramacharyulu, K. Batra, B. Singh, A. K. Srivastava, K. Ganesan, R. Vijayaraghavan, Decontamination of Yperite using mesoporous mixed metal oxide nanocrystals, *J. Hazard. Mater.* **183** (2010) 847–852, doi: <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2010.07.104>.
60. G. K. Prasad, Silver ion exchanged titania nanotubes for decontamination of 2 chloroethyl phenyl sulphide and dimethyl methyl phosphonate, *J. Sci. Ind. Res.* **68** (2009) 379–384.
61. S. Dadvar, H. Tavanai, M. Morshed, M. Ghiaci, The removal of 2-CEES using activated carbon nanofibers embedded with MgO and Al₂O₃ nanoparticles, *J. Chem. Eng. Data* **57** (2012) 1456–1462, doi: <https://doi.org/10.1021/je201328s>.
62. V. M. Bermudez, Computational study of environmental effects in the adsorption of DMMP, sarin and VX on γ -Al₂O₃: Photolysis and surface hydroxylation, *J. Phys. Chem. C* **113** (2009) 1917–1930, doi: <https://doi.org/10.1021/jp809053u>.
63. M. B. Mitchell, V. N. Sheinker, E. A. Mintz, Adsorption and Decomposition of Dimethyl Methylphosphonate on Metal Oxides, *J. Phys. Chem. B* **101** (1997) 11192–11203, doi: <https://doi.org/10.1021/jp972724b>.
64. G. K. Prasad, Decontamination 2 chloro ethyl phenyl sulphide using mixed metal oxide nanocrystal, *J. Sci. Ind. Res.* **69** (2010) 835–840.
65. V. N. Sheinker, M. B. Mitchell, Quantitative study of the decomposition of dimethyl methylphosphonate on metal oxides at room temperature and above, *Chem Mater.* **14** (3) (2002) 1257, doi: <https://doi.org/10.1021/cm010758x>.
66. M. Sadeghi, S. Yekta, E. Babanezhad, MnO₂-AgX zeolite nanocomposite as an adsorbent catalyst for the decontamination against sulfur mustard simulants, *CJC* **3** (2014) 57–75.
67. Y. R. Son, M. K. Kim, S. G. Ryu, H. S. Kim, Rapid Capture and Hydrolysis of a Sulfur Mustard Gas in Silver-Ion-Exchanged Zeolite Y, *ACS Appl. Mater. Interfaces* **10** (47) (2018) 40651–40660, doi: <https://doi.org/10.1021/acsami.8b15362>.
68. M. Sadeghi, S. Yekta, H. Ghaedi, E. Babanezhad, Effective removal of radioactive ⁹⁰Sr by CuO NPs/Ag-clinoptilolite zeolite composite adsorbent from water sample: isotherm, kinetic and thermodynamic reactions study, *Int. J. Ind. Chem.* **7** (2016) 315–333, doi: <https://doi.org/10.1007/s40090-016-0092-x>.
69. G. W. Wagner, L. R. Procell, ²⁷Al, ^{47,49}Ti, ³¹P, AND ¹³C MAS NMR Study of VX, GB, GD and HD reactions with nanosize Al₂O₃, TiO₂, aluminum and titanium, U.S. Army Edgewood Chemical Biological Center, Aberdeen OMB No. **0704-0188** (2003) 1–7.

70. A. M. Plonka, Q. Wang, W. O. Gordon, A. Balboa, D. Troya, W. Guo, C. H. Sharp, S. D. Senanayake, J. R. Morris, C. L. Hill, A. I. Frenkel, In Situ Probes of Capture and Decomposition of Chemical Warfare Agent Simulants by Zr-based Metal Organic Frameworks, *J. Am. Chem. Soc.* **139** (2017) 599–602, doi: <https://doi.org/10.1021/jacs.6b11373>.
71. S. Hindocha, The chemistry of metal-organic frameworks: Synthesis, characterization, and applications, *Johnson Matthey Technol. Rev.* **61** (2017) 138–141, doi: <https://doi.org/10.1021/la103590t>.
72. M. J. Katz, J. E. Mondloch, R. K. Totten, J. K. Park, S. T. Nguyen, O. K. Farha, J. T. Hupp, Simple and compelling biomimetic metal-organic framework catalyst for the degradation of nerve agent simulants, *Angew. Chem. Int. Ed.* **53** (2014) 497–501, doi: <https://doi.org/10.1002/anie.201307520>.
73. J. E. Mondloch, M. J. Katz, W. C. Isley III, P. Ghosh, P. Liao, W. Bury, G. W. Wagner, M. G. Hall, J. B. DeCoste, G. W. Peterson, R. Q. Snurr, C. J. Cramer, J. T. Hupp, O. K. Farha, Destruction of chemical warfare agents using metal-organic frameworks, *Nat. Mater.* **14** (2015) 512–516, doi: <https://doi.org/10.1038/nmat4238>.
74. P. Janoš, P. Kurán, V. Pilarová, J. Trögl, M. Štastný, O. Pelant, J. Henych, S. Bakardjieva, O. Životsky, M. Kormunda, K. Mazanec, M. Skoumal, Magnetically separable reactive sorbent based on the CeO₂/γ-Fe₂O₃ composite and its utilization for rapid degradation of the organophosphate pesticide parathion methyl and certain nerve agents, *Chem. Eng. J.* **262** (2015) 747–755, doi: <https://doi.org/10.1016/j.cej.2014.10.016>.

SUMMARY

Modern Decontaminants for Chemical Warfare Agents: Part I – Zeolites and Metal-Organic Frameworks (MOF)

Dragutin Tušek, Ivana Cetina, and Vesna Pehar*

The modern decontaminants for chemical warfare agents must be effective and environmentally acceptable. For these reasons, recent scientific research has focused on the investigation of the efficacy of metal oxides, natural and synthetic zeolites and metal-organic frameworks (MOF) in decontamination of chemical warfare agents and other toxic compounds such as organophosphorus pesticides. Although the first zeolite decontaminants research have been directed to the investigation of synthetic zeolites, the natural zeolites have become more interesting, especially clinoptilolite. It has been shown that zirconium-based metal-organic frameworks (MOF) can successfully break down chemical warfare agents and their simulants and be among the fastest catalysts for the hydrolysis of nerve agents. Development of modern decontamination materials is not intended only to exploring decontamination properties, but also in development of protective coatings and layers with a self-decontamination effect.

Keywords

Chemical warfare agents, decontamination, zeolites, metal-organic frameworks

*Ministry of Defense of the Republic of Croatia
Croatian Defense Academy "Franjo Tuđman"
Center for Defense and Strategic Studies "Janko
Bobetko"
CBRN Laboratory
Ilica 256 b
10 000, Zagreb, Croatia*

Review

*Received June 5, 2019
Accepted July 14, 2019*