

Примјена биомасе као сорбента за адсорпцију тешких метала из водених раствора

Кирил Лисичков, Катерина Атковска, Стефан Кувенџиев,
Ерхан Мустафа, Мирко Маринковски

Сажетак: *Свјетски раст становништва и индустријски развој довели су до масовног загађења животне средине. У воденим ресурсима се свакодневно производе и испуштају различите врсте отпада који садрже тешке метале. Тешки метали сматрају се главним извором контаминације који узрокује озбиљне проблеме у животној средини, па таква вода постаје неупотребљива и угрожава здравље људи и екосистеме. Токсичност и не-биоразградивост тешких метала, као и њихова тенденција да се акумулирају у земљишту, воденим ресурсима и живим организмима, чини их значајним загађивачима околине. Уклањање јона тешких метала из водених ресурса већ дуго представља изазов. Од посебног интереса за савремено инжењерство еколошких процеса је дефинисање адекватних софистицираних поступака за третман природних и отпадних вода, без обзира да ли је извор загађења геогеног или антропогеног поријекла. Најчешће коришћене методе за уклањање тешких метала из водених раствора су: хемијско таложeње, мембрански процеси, електродијализа и адсорпција.*

Цитирање: Лисичков К, Атковска К, Кувенџиев С, Мустафа Е, Маринковски М (2023) Примјена биомасе као сорбента за адсорпцију тешких метала из водених раствора. У: Тркуља В, Говедар З, Пржуљ Н (уредници) Управљање ресурсима у производњи и преради биомасе. Академија наука и умјетности Републике Српске, Бања Лука, Монографија LII:431–458

Cite as: Lisičkov K, Atkovska K, Kuvendžiev S, Mustafa E, Marinkovski M (2023) Biomass application as a sorbent for adsorption of heavy metals from aqueous solutions. In: Trkulja V, Govedar Z, Pržulj N (eds) Resource management in biomass production and processing. Academy of Sciences and Arts of the Republic of Srpska, Banja Luka, Monograph LII:431–458

Већина ових поступака веома је скупа за пречишћавање великих количина воде, неефикасни су при ниским концентрацијама метала и производе велике количине других токсичних производа који захтијевају пажљиво уклањање и одлагање. Од свих предложених поступака, адсорпција се најчешће користи и сматра се ефикасном, ефективном и економичном методом пречишћавања воде. Одрживи развој процеса раздвајања у новије вријеме намеће потребу за развојем савремених поступака биоодвајања за уклањање токсичних метала из отпадних вода коришћењем неконвенционалних сорбената са малим комерцијалним трошковима. Биосорпција је еколошки прихватљива алтернативна метода која има предности у односу на конвенционалне поступке. Велике количине природног отпадног материјала, попут агроотпада и нуспроизвода прехранбене индустрије, потенцијални су биосорбенти за уклањање тешких метала. Примијењени биосорбенти могу се физички или хемијски модификовати како би се повећао њихов адсорпциони капацитет.

У оквиру овог поглавља извршено је моделирање и оптимално дефинисање процеса биосорпције тешких метала: $Mn(II)$, $Fe(II)$, $Ni(II)$ $Cr(VI)$ и $Pb(II)$ из водених средина, као алтернативни поступак биосепарације коришћењем природних и модификованих биосорбената домаћег поријекла. Од испитиваних потенцијалних биосорбената, пиринчана љуска и љуске кикирикија, као и њихови модификовани облици, показали су најбољи афинитет биосорпције за испитиване тешке метале у воденим растворима, при чему је испитиван утицај сљедећих радних параметара: рН вриједност, почетна концентрација адсорбата и вријеме биосорпције.

За реализацију постављеног циља представљен је детаљан опис, оптималан избор одговарајућих врста биомасе за биосорпцију, карактеризација коришћених природних и модификованих сорбената, моделирање и анализа равнотеже, кинетике и динамике испитиваних система коришћењем софистицираних рачунарских алата и процесних симулатора.

Кључне ријечи: Тешки метали, биосорпција, одвајање, љуска пиринча, љуска кикирикија

10.1. Увод

У савременом друштву, питање пречишћавања отпадних вода и управљања воденим ресурсима постаје све актуелније. Раст становништва и индустријски развој довели су до стварања све већих количина отпадних вода, што представља пријетњу за квалитет животне средине (Mustafa et al. 2018;

Lisichkov et al. 2019; Mustafa et al. 2019). Најновији прописи међународних здравствених организација, са аспекта еколошке и здравствене тачке гледишта, препоручују примјену сложеног третмана отпадних вода који ће елиминисати све токсичне компоненте из воде, уз истовремено коришћење прецизних поступака са минималним, еколошки прихватљивим утицајем на животну средину.

Загађење воде тешким металима један је од највећих еколошких проблема данас. За разлику од органских загађивача, јони тешких метала остају у животној средини, јер нису биоразградиви. Неки тешки метали као Со, Си, Фе, Мп, Мо, Ni и Zn, елементи су од суштинског значаја за људе, животиње и биљке. Други елементи, као Cd, Hg и Pb немају никакву биолошку функцију. Тешки метали из обје групе, ако су присутни у количинама већим од максимално дозвољене, опасни су за живи свијет. Јони тешких метала нису биоразградиви и имају тенденцију да се акумулирају у тлу и у живим организмима, стога су значајни загађивачи животне средине (Nagajyoti et al. 2010). Као токсични и неограничено отпорни, тешки метали могу ући у прехранбени ланац преко воде и проузроковати многе здравствене проблеме, попут болести бубрега, оштећења нервног система, карцинома и менталне ретардације (Mubarak et al. 2014). Типични здравствени проблеми који се јављају код људи током њихове краткотрајне или хроничне изложености неким тешким металима представљени су у Таб. 10.1. (Afal and Wiener 2014). Стога је уклањање тешких метала из отпадних вода веома важно за заштиту животне средине и јавног здравља. Најчешће коришћене методе за уклањање тешких метала из водених раствора су: адсорпција, размјена јона, електролиза, хемијско таложење, мембрански процеси (Budak 2013; Jadhao 2013; Bezhovska et al. 2018; Atkovska et al. 2019; Bashkim and Salih 2019; Lesley et al. 2019). Већина ових метода веома је скупа или је неефикасна када се ради о врло ниским концентрацијама тешких метала растворених у раствору. Најчешће се користи адсорпција. То је врло ефикасан и економичан поступак за уклањање тешких метала из водених система. Процес адсорпције пружа флексибилност у дизајну и током поступка рада, те омогућава да отпадне воде, након адсорпционог третмана, имају висок квалитет. Будући да адсорпција може бити реверзибилна, адсорбенти се могу регенерисати одговарајућим процесима десорпције и поново користити. Многи материјали, попут глине, зеолита, активног угља, перлита, оксида метала и у новије вријеме наноматеријала, користе се као адсорбенси за уклањање тешких метала из водених система (Jakupi et al. 2016; Memedi et al. 2017; Marinkovski et al. 2019).

Биосорпција је алтернативни поступак одвајања, односно уклањања присутних тешких метала, коришћењем релативно јефтиних и лако доступних природних

сировина (биомасе), које обично спадају у пољопривредни отпад и отпад прехрамбене индустрије. Овакав приступ отклањања металних загађивача је од посебне важности за земље у развоју, како са економског становишта, тако и у смислу испуњавања строгих критеријума зелене хемије и зеленог процесног инжењерства (Singanan et al. 2006; Vijayaraghavan and Yun 2008).

Таб. 10.1. Здравствени проблеми изазвани излагањем тешким металима: арсен, олово, никл и гвожђе (Afal and Wiener 2014)

Table 10.1. Health problems that occur when exposed to heavy metals: arsenic, lead, nickel and iron (Afal and Wiener 2014)

Елемент	Акутна изложеност	Хронична изложеност
Арсен (Ar)	Мучнина, повраћање, дијареја, енцефалопатија, болна неуропатија	Дијабетес, хипопигментација, рак плућа, коже, бешике
Олово (Pb)	Мучнина, повраћање, енцефалопатија (главобоља, напади)	Енцефалопатија, анемија, абдоминална бол, нефропатија
Никл (Ni)	Дерматитис, никл карбонил миокардитис, енцефалопатија	Плућна фибриоза, смањење броја сперматозоида, тумори
Гвожђе (Fe)	Повраћање, крварење, срчана депресија	Хепатална цироза

Главне предности биосорпције, као модерног поступка биосепарације, у поређењу са конвенционалним методама су следеће: јефтинији сорбент, висока ефикасност, минимизација хемијског и биолошког отпада, могућност регенерације биосорбента и могућност поновне употребе елиминисаног метала. Постоји низ таквих материјала, који се могу успјешно користити у процесима уклањања тешких метала из отпадних вода: отпад од чаја, отпад од кафе, љуске пиринча, љуске кикирикија, љуске јајета, љуске сунцокрета итд. (Kyzas 2012; Thakur and Parmar 2013; Atkovska et al. 2018; Lisichkov et al. 2018; Ljatifi et al. 2018).

10.2. Биосорпција

Идеја о коришћењу биомасе као алата за пречишћавање животне средине датира још од 1900. године, када је откривено да су одређене врсте бактерија, које живе у житарицама, могле да вежу азот и фосфор из отпадних вода.

Биосорпција се може дефинисати као једноставан метаболички физичко-хемијски процес који укључује везивање јона метала (биосорбат) за површину адсорбента биолошког поријекла (бисорбента) (Mrvčić et al. 2012). Употреба биосорпције за побољшање животне средине посебно је занимљива у посљедње вријеме, јер пружа економски оправдану алтернативу уклањању тешких, токсичних метала из индустријских отпадних вода, што доприноси значајном побољшању и очувању животне средине (Moussavi and Barikbin 2010). То је реверзибилан брз процес у току којег се кроз различите интеракције јони метала везују за функционалне групе које су присутне на површини биосорбента (Davis et al. 2003). Биолошко одлагање укључује употребу микроорганизама, биљног материјала, пољопривредног или индустријског отпада, биополимера итд. Предности овог процеса укључују: једноставност у раду, нема потребе за додавањем хранљивих састојака, настаје мала количина муља, оперативни трошкови су ниски, ефикасност висока, лака регенерација биосорбента, нема повећања хемијске потрошње кисеоника (ХПК) воде, која иначе представљају главна ограничења за већину конвенционалних техника (Chojnacka 2010).

10.2.1. Механизам биосорпције

Процес биосорпције укључује чврсту фазу и течну фазу – растварач који садржи растворене врсте које треба адсорбовати. Због високог афинитета сорбента за чврсту фазу (јони метала), у течној фази одвијају се сложени процеси, који се одвијају под утицајем неколико механизма (укључујући адсорпцију на површини и порама, размјену јона, адсорпцију физичким силама, имобилизовање у интер- и унутар- капиларама и унутар мреже полисахарида), што резултира појавом градијента концентрације и дифузијом јона метала кроз ћелијски зид и мембрану. Да би се разумјело како се метали везују за биомасу, неопходно је идентификовати функционалне групе одговорне за везивање метала. Већина ових функционалних група укључених у процес везивања метала налази се у ћелијским зидовима биљака. Зидови биљних ћелија обично се објашњавају као структуре изграђене од молекула целулозе, организованих у микрофibrиле, окружене хемицелулозним супстанцама (ксилани, галактани, глукоманани), лигнином и пектином, заједно са малим количинама протеина. На Схеми 10.1. и Сл. 10.1. приказан је процес биосорпције.

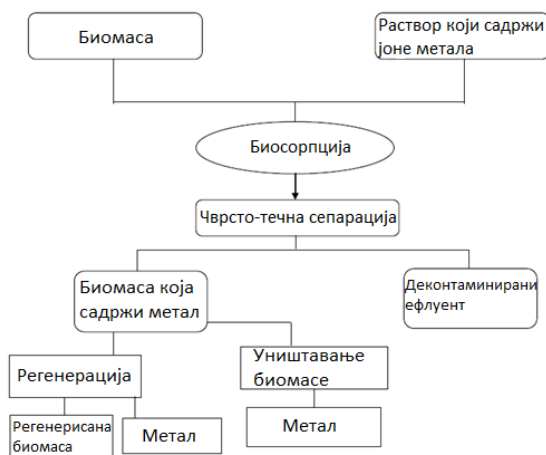
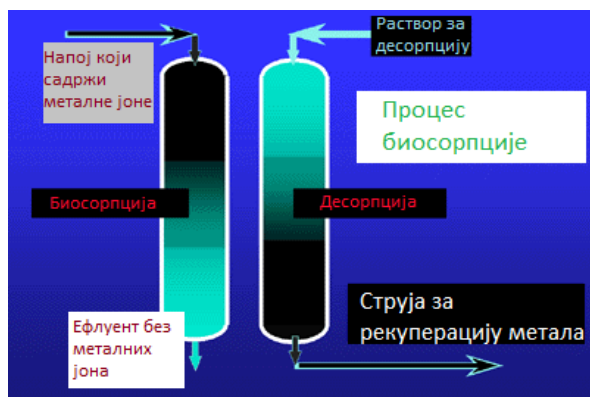


Схема 10.1. Шематски приказ процеса биосорпције (Ljatif 2015)
Scheme 10.1. Scheme of biosorption process (Ljatif 2015)

Кључни фактори који контролишу и описују механизам биосорпције према Park et al. (2010) су:

- карактеристике металних јона, као што су молекулска тежина, радијус јона и стање оксидације;
- својства биосорбента, односно структура и природа (у случају микроорганизама – живи/неживи);
- параметри процеса као што су рН, температура, концентрација сорбента и присуство других конкурентских јона метала, и
- доступност мјеста за везивања.



Сл. 10.1. Процес биосорпције (Ljatif 2015)
Fig. 10.1. Biosorption process (Ljatif 2015)

10.3. Врсте биосорбента

Проналажење погодног биосорбента за процес биосорпције јона тешких метала велики је изазов. Пожељно је коришћење биосорбента великог капацитета и афинитета за везивање присутних метала у воденим растворима (Масек and Маскова 2011). Широки спектар материјала доступних у природи може се користити као биосорбенти за уклањање метала из загађених водених ресурса. Све врсте биљака, животиња и микроорганизама и њихови деривати, нуспроизводи код гајења поврћа, нуспроизводи из прехранбене индустрије и пољопривреде могу се користити као биосорбенти. Пожељна својства биосорбента су:

- висок афинитет за метале (висок адсорпциони капацитет);
- ниска цијена;
- доступност у великим количинама;
- лака десорпција адсорбованих јона метала и могућа вишекратна употреба биосорбента.

Генерално, све врсте биоматеријала имају добар биосорпциони капацитет за све врсте металних јона (Febrianto et al. 2009). Проведено је више испитивања о биосорпцији метала помоћу осушених морских зелених алги као адсорбента: биосорпција Cu^{2+} и Zn^{2+} (Ajjabi and Chouba 2009), адсорпција Cu^{2+} , Cd^{2+} , Pb^{2+} и Zn^{2+} јона (Pavasant et al. 2006) и други. El-Sikaily et al. (2007) испитивали су биосорпцију хрома из отпадних вода. Различите врсте гљива, *Aspergillus niger*, *Saccharomyces cerevisiae*, *Rhizopus arrhizus* и др., могу се користити као биосорбенти тешких метала (Aksu and Balibek 2007; Сојосару et al. 2009; Tsekova et al. 2010). Група научника проучавала је адсорпцију Pb(II) , Cu(II) , Zn(II) , Cd(II) и Ni(II) јона на лигнину изолованом из црне течности, отпадног производа папирне индустрије. Они су утврдили да је афинитет лигнина за јоне метала слједећи: $\text{Pb(II)} > \text{Cu(II)} > \text{Cd(II)} > \text{Zn(II)} > \text{Ni(II)}$ (Guo et al. 2008). Wan and Hanafiah (2008) су дали листу отпадака биљног поријекла који се могу користити као адсорбенти: љуске пиринча, пиљевина, отпад од шећерне трске, воћни отпад, коров итд. Неки од наведених адсорбента показали су добар капацитет за адсорпцију Cd , Cu , Pb , Zn и Ni (Wan and Hanafiah 2008). Choјnaska (2005) је показала да љуске јаја имају релативно велики капацитет адсорпције за адсорпцију Cr(III) јоне. Брзина адсорпције се повећавала са повећањем количине љуске јаја, повећањем концентрације јона хрома и порастом температуре. Kumita et al. (2005) су испитивали адсорпцију хексавалентних јона хрома, Cr(VI) , употребом коришћених листова црног чаја као адсорбента. Утврдили су да се најбољи резултати адсорпције постижу у слједећим радним условима: почетна концентрација Cr(VI) јона мања од 150 мг/л; рН система у граници од 1,54–2 и температура већа од

50 °C. Да адсорбенти припремљени од остатака чаја имају добар потенцијал за уклањање тешких метала утврдили су Shaikh et al. (2011), који су добили 92,5% адсорпцију арсена при рН 7 и Aikropodion et al. (2010), који су испитивали адсорпцију јона никла у воденим системима. Lokendra and Mukesh (2013) су током експеримента утврдили висок степен адсорпције јона никла (од 94%), бакра (од 89%) и цинка (од 90%) на остацима чаја. Отпад кафе такође може бити погодан биосорбент за уклањање тешких метала. Током адсорпције Cu(II) и Cr(VI) јона, George (2012) је добио максимални адсорпциони капацитет талога од 70 мг/г за Cu(II) и 45 мг/г за Cr(VI). Овај материјал као адсорбент могао би се поново користити у десет циклуса адсорпције-десорпције, што указује на велику економску исплативост. Као и код других адсорбената, одговарајућа модификација може побољшати адсорпциона својства и код биосорбената. Тешки метали Cr(III), Cu(II) и Zn(II) уклоњени су из отпадних вода употребом отпада од шаргарепе обрађене са HCl. Према Nasernejad et al. (2005), максимални адсорпциони капацитети били су 45,09 мг/г, 32,74 мг/г и 29,61 мг/г за Cr(III), Cu(II) и Zn(II). У хемијски модификованим сјеменкама маслине, током адсорпције јона кадмијума, адсорпциони капацитет од 49,3 мг/г израчунат је примјеном Langmuir-овог модела (Azis et al. 2009). Адсорпцију двовалентних јона тешких метала Cu(II), Zn(II), Co(II), Ni(II) и Pb(II), на кори банане и поморанџе третиране киселином, HNO₃ и базом, NaOH, извели су од Annadurai et al. (2003). Генерално, адсорпциони капацитети за оба адсорбента смањују се слједећим редослиједом: Pb(II) > Ni(II) > Zn(II) > Cu(II) > Co(II). Коре банане показале су већи адсорпциони капацитет за све јоне метала од коре наранџе: 7,97 Pb(II), 6,88 Ni(II), 5,80 Zn(II), 4,75 Cu(II) и 2,55 мг/г Co(II) за кору банане, а примјеном коре поморанџе добијене су вриједности: 7,75 Pb(II), 6,01 Ni(II), 5,25 Zn(II), 3,65 Cu(II) и 1,82 мг/г Co(II). Бољи адсорпциони капацитети добијени су киселом модификацијом коре, праћене алкалном модификацијом, а најмањи капацитети за уклањање испитиваних јона тешких метала показале су коре које су третиране само водом (Annadurai et al. 2003). У оквиру овог рада извршена су испитивања процеса биосорпције тешких метала Mn(II), Fe(II), Ni(II) Cr(VI) и Pb(II) из водене средине примјеном природних и модификованих биосорбената – љуске пиринча и љуске кикирикија.

10.3.1. Пиринчане љуске

У свом раду, Jabbar and Simaa (2016) извршили су процјену адсорпционог капацитета и ефикасности уклањања тешких метала кадмијума, олова и хрома, користећи пиринчане љуске као биосорбент. Резултати су показали слједећу ефикасност уклањања: 97,96% за Cd(II), 90% за Pb (II) и 84% за

Cr(VI). Експерименти равнотеже су изведени примјеном изотермичких модела Langmuir-а и Freundlich-а, при чему је боље подударане продуковала Freundlich-ова изотерма са коефицијентом корелације 0,9934 (Jabbar and Simaa 2016). Ying et al. (2014) показали су да љуске пиринча, које су модификоване хемијским путем са H_3PO_4 , повећавају адсорпциони капацитет Cu(II) са максималним адсорпционим капацитетом од 17,0358 мг/г. Најбољи резултати су добијени при рН 4 са брзином уклањања Cu(II) јона од 88,9% (Ying et al. 2014). Извршена је упоредна анализа ефикасности немодификоване (URH) и карбонизоване љуске (CRH) пиринча у уклањању Ni(II), Cr(VI) и Mn(II). Резултати у погледу процента уклањања су сљедећи: за Cr(VI) 99,6% са CRH > 99,5% са URH > 98,9%, за Ni(II) 98,9% за CRH > 98,7% URH и 99,3 % за CRH и 98,5 % за URH за Mn(II). Такође, испитан је утицај радних параметара и утврђено је да је најбоље уклањање Ni(II) и Mn(II) при рН 6, са почетном концентрацијом јона метала од 0,6 мг/л и са количином биосорбента 0,2 г/л (Samaila and Alayande 2019). У другој студији испитивана су адсорпциона својства карбонизоване (CRH) и хемијски активирани љуске пиринча (ARH) за уклањање Pb, Cd, Cu и Zn. Том приликом, за уклањања јона са CRH добијени су сљедећи проценти: 54,3%, 8,24%, 51,4% и 56,7% за Pb, Cd, Cu и Zn, односно ефикасност уклањања када се користи иста количина ARH је била 74,04%, 43,4% , 70,08% и 77,2% (Nhapi et al. 2011). Ligate and Mdoe (2016) показали су да се употребом пепела од љуске пиринча специфичне површине 17,8 м²/г добије ефикасност уклањања Ni(II), Zn(II), Pb(II), Cu(II), Co(II) од око 99%. Тестови су изведени примјеном 1,0 г адсорбента, на рН 4 и са почетним концентрацијама металних јона у распону од 21–27 мг/л. Друга научна студија (Kaya et al. 2010) имала је за циљ да утврди ефикасност хемијски модификоване љуске пиринча у уклањању јона олова, кадмијума и цинка из водених раствора. Утврђено је издвајање Pb, Cd и Zn на собној температури у износу од 99,8%, 95%, односно 97%. Hegazi (2013) је у својим експериментима користио реални систем у погледу отпадних вода. Током испитивања адсорпције са љуске пиринча у количини од 60 мг/л, постигнуте су сљедеће вриједности ефикасности адсорпције: 99,25%, 87,18%, 67,92%, 98,18% и 96,95% за Fe(II), Pb(II), Cd(VI), Cu(II) и Ni(II), респективно. Максимална адсорпција је постигнута за два сата, а оптимални рН на коме су изведени експерименти био је у распону између 6 и 7 (Hegazi 2013). Недавна студија (Sanka et al. 2020) открила је резултате уклањања јона хрома, гвожђа и олова помоћу карбонизоване љуске пиринча. Ефикасност уклањања има сљедећи редослијед: Pb (>90%) > Fe (90%) > Cr (65%). Експериментални подаци показали су добро слагање са изотермама Langmuir-а и Freundlich-а. Адсорпциона равнотежа за три јона метала постигнута је за 20 до 30 мин (Sanka et al. 2020).

10.3.2. Љуске кикирикија

Уклањање шестовалентног хрома из водених система помоћу љуски кикирикија истраживали су Ossman и сарадници (Ossman et al. 2014). Утврђен је утицај времена контакта, рН раствора и количине адсорбента на процес адсорпције. Експериментални подаци су показали да адсорпција у трајању од 30 минута при рН 4 представља оптималне услове за постизање равнотеже. Langmuir-ова и Freundlich-ова изотерма показале су добро слагање са експерименталним подацима. Кинетички модел слиједио је модел псеудо I реда (Ossman et al. 2014). Елиминисање јона олова из воденог раствора помоћу љуски кикирикија и отпадака чаја истраживали су Sarifah et al. (2015) и утврдили су да је употребом 0,5, 1 и 1,5 г љуске кикирикија на 100 мл раствора проценат уклањања јона Pb(II) био 74,36, 74,57 и 74,05%, респективно. Са повећањем времена контакта, оба биосорбента су показала тренд повећања процента уклањања испитиваног метала (Sarifah et al. 2015). Monisha et al. (2014) истраживали су потенцијал економски одрживих природних материјала, попут љуске кикирикија и банане, као биосорбента за уклањање токсичних јона тешких метала Pb, Cu, Zn и Cd. Елиминација тешких метала помоћу љуске кикирикија била је сљедећим редослиједом: Pb > Zn > Cu > Cd (Monisha et al. 2014). Oliveira et al. (2010) уклонили су јоне Cu(II), Ni(II) и Zn(II) у моно- и тро-компонентним системима користећи љуске кикирикија као адсорбенте. Извршена је хемијска карактеризација љуске која је показала висок садржај целулозе (44,8%) и лигнина (36,1%). Такође је испитан утицај рН и утврђено је да је најповољнији рН између 5 и 6, како за моно-, тако и за тро-компонентни систем. Freundlich-ов изотермички модел најбоље је описао равнотежне експерименталне податке за све системе, а кинетика адсорпције одговарала је кинетичком моделу псеудо-другог реда. Овај рад је показао да љуске кикирикија имају већи афинитет за бакар него за никал и цинк, односно већа ефикасност уклањања бакра и у моно- и у тро-компонентним системима (Oliveira et al. 2010). Rozimová et al. (2013, 2016) први су тестирали адсорпциону способност магнетно модификованих љуски кикирикија да би елиминисали јоне тешких метала из водених раствора. Прва студија се бавила адсорпцијом јона кадмијума и цинка. Експериментални подаци за оба метала показали су боље слагање са Freundlich-овом изотермом. Специфична површина магнетно модификованих љуски кикирикија износила је 9,45 м²/г. У другом раду, ови аутори су користили модификоване љуске кикирикија за уклањање јона олова и кадмијума. Процес адсорпције анализиран је помоћу изотерми Langmuir-а, Freundlich-а, Dubnin-Radushkevich-а и Temkin-а, а експерименталне вриједности најбоље су усклађене са Langmuir-овом изотермом. Максимални адсорпциони капацитети били су 28,3 односно 7,68 мг/г за Pb(II) и Cd(II). Испитивање адсорпције у биметалном раствору

показало је смањење адсорпционих капацитета за оба метала. Уклањање јона кадмијума хемијски модификованом љуском кикирикија истраживали су Liang and Zhijun (2014). Користећи Langmuir-ову једначину, на температури од 25 °C, израчунат је максимални адсорпциони капацитет адсорбента од 105,26 мг/г. Резултати су показали да је кинетика адсорпције слиједила кинетички модел псеудо II реда, а равнотежне експерименталне вриједности за три радне температуре (10 °C, 25 °C и 35 °C) показале су боље слагање са Langmuir-овом изотермом од изотерме Freundlich-а (Liang and Zhijun 2014). Нова студија представља резултате добијене анализом уклањања Pb(II) и Cd(II) коришћењем биоугља добијеног из љуски кикирикија са високом специфичном површином од 1224 м²/г. Као резултат велике специфичне површине, постигнута је висока ефикасност уклањања од 95,96% за Pb (II) и 99,05% за Cd(II). Као оптимални експериментални услови одређен је pH између 5 и 7 и 14 г/л биосорбента. Утврђено је да адсорпциони капацитети термички активираних љуски кикирикија износе 2,528 мг/г и 0,314 мг/г за Pb(II) и Cd(II). Експериментални подаци показали су најбоље слагање са Freundlich-овом изотермом и псеудо-кинетичким моделом другог реда (Kuvendziev et al. 2010, 2015; Pugllaet et al. 2020).

10.4. Биосорпциона испитивања

Ово поглавље ће представити неке од резултата добијених моделирањем и оптимизацијом процеса биосорпције тешких метала Mn(II), Fe(II), Ni(II) Cr(VI) и Pb(II) из водених средина, користећи двије врсте биосорбента – љуске пиринча и љуске кикирикија и њихових модификованих облика. Експерименти адсорпције изведени су у лабораторији у шаржним условима, у чашу од 2 л (реактор) у коју је стављен раствор са одређеном почетном концентрацијом испитиваног јона метала и одговарајућег адсорбента у количини од 2,5 г/л. Реактор је стављен на магнетну мјешалицу и сви експерименти су изведени на 400 rpm на собној температури. Истражен је утицај pH раствора, почетне концентрације јона метала, као и утицај времена адсорпције на ефикасност уклањања јона метала. Процент уклањања јона метала израчунат је помоћу сљедеће једначине:

$$\%R = \frac{C_0 - C_e}{C_0} \cdot 100$$

гдје су C_0 и C_e [мг/л] почетна, односно равнотежна концентрација јона метала.

Количина адсорбованог јона метала у датом тренутку q_t [мг/г], је дефинисана једначином:

$$q_t = \frac{(C_0 - C_t) \cdot V}{m}$$

гдје је C_t [мг/л] концентрација јона метала у времену t [мин], V [л] је запремина раствора и m [г] је маса примијењеног сорбента.

У оквиру адсорпционих испитивања извршена је анализа равнотеже и кинетике испитиваних система. Најчешће коришћене изотерме у примјени процеса адсорпције за пречишћавање воде и отпадних вода од присуства тешких метала су изотерме Langmuir, Freundlich, Langmuir-Freundlich и Redlich-Peterson.

Поред познавања адсорпционе равнотеже, важно је утврдити механизам адсорпције у испитиваном систему. У ту сврху користе се различити кинетички модели: I и II реда, псеудо I и псеудо II реда и кинетички модел Elovic-a.

10.4.1. Модификација радних сировина

Да би се повећао адсорпциони капацитет и афинитет за одређене испитиване јоне тешких метала, извршена је одговарајућа модификација почетних природних радних сировина. Љуске пиринча (Сл. 10.2) модификоване су карбонизацијом у инертном окружењу, односно стављене су у одговарајуће алуминијумске посуде, на температури од 400 °C. Ова радна температура за карбонизацију љуске пиринча дефинисана је према резултатима добијеним термогравиметријском анализом почетне сировине. Карбонизовани узорци су такође активирани киселином да би се уклонили поједини оксиди. За киселу активацију карбонизованих радних узорака током периода од 2 часа коришћен је 4% раствор HCl. Након извршене активације, материјал је опран дестилованом водом до неутралне реакције. Љуске кикирикија (Сл. 10.3), прво су активирани са 0,3M HNO₃, непрекидно мијешајући магнетним мјешачем на 200 rpm током 24 часа. Љуске су затим филтриране кроз Бицнеров лијевак сталним испирањем дестилованом водом до pH 5–6. Љуске су осушене у сушници око 2 часа на 80 °C, а затим третиране са 0,1 M NaOH на магнетној мјешалици при 200 rpm за вријеме од 2 часа. Након активирања са NaOH, модификоване љуске кикирикија поново су филтриране кроз Бицнеров лијевак и испране дестилованом водом до вриједности pH ~7.



Сл. 10.2. Природне и карбонизоване љуске пиринча (Ljatif 2015)
Fig. 10.2. Natural and modified rice husks (Ljatif 2015)

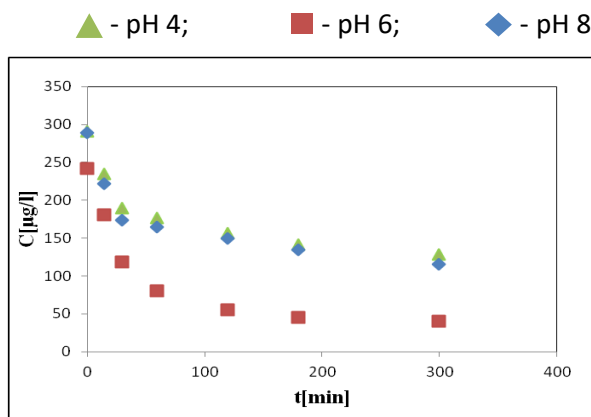


Сл. 10.3. Љуске кикирикија (Atkovska 2017)
Fig. 10.3. Peanut husks (Atkovska 2017)

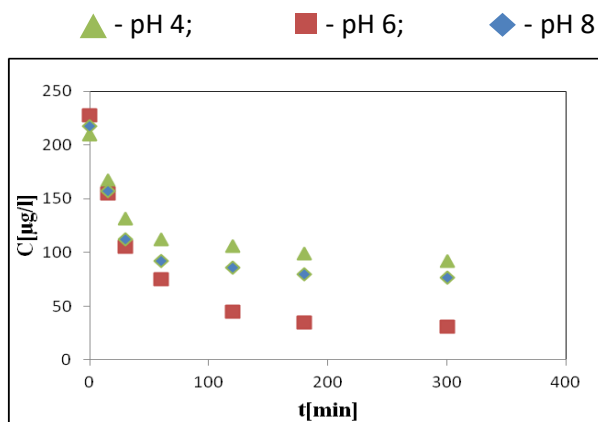
10.4.2. Утицај рН вриједности

Један од најважнијих параметара у процесу адсорпције јона тешких метала у воденим системима је рН средина. Почетни рН медијума утиче на стање функционалних група присутних на површини биосорбента и на врсту јонских облика у којима се могу наћи јони метала.

На Граф. 10.1 и Граф. 10.2 приказана је промјена концентрације испитиваних јона метала током времена, за системе јона метала-модификоване љуске пиринча, у зависности од рН вриједности.



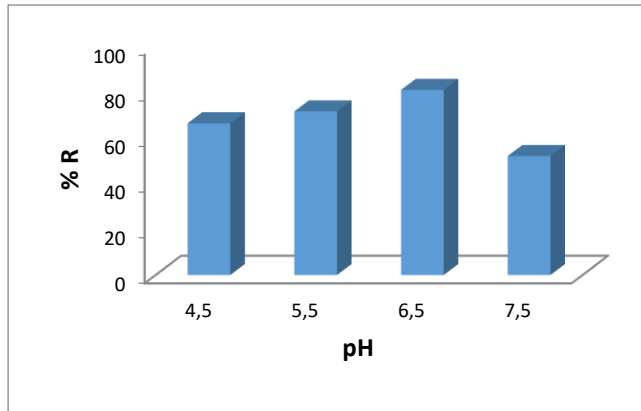
Граф. 10.1. Утицај рН на биосорпцију система Mn(II) – модификована љуска пиринча при концентрацији јона $C_0=300 \mu\text{g}/\text{dm}^3$ (Ljatifi 2015)
Graph. 10.1. Effect of pH on the biosorption of the system Mn(II)-modified rice husk at ion concentration $C_0=300 \mu\text{g}/\text{dm}^3$ (Ljatifi 2015)



Граф. 10.2. Утицај рН на биосорпцију система Cr(VI) – модификована љуска пиринча при концентрацији јона $C_0=200 \mu\text{g}/\text{dm}^3$ (Ljatifi 2015)
Graph. 10.2. Effect of pH on the biosorption of the system Cr(VI) - modified rice husk at ion concentration $C_0=200 \mu\text{g}/\text{dm}^3$ (Ljatifi 2015)

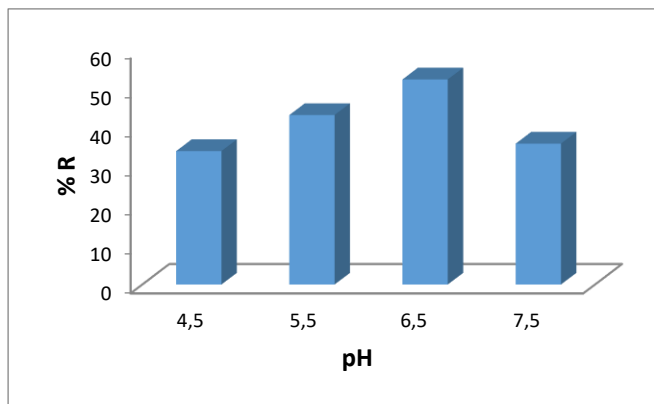
На Граф. 10.3. и Граф. 10.4. приказан је утицај рН на ефикасност уклањања Ni(II) и Pb(II) са љуском кикирикија. Извршена експериментална истраживања у вези са утицајем рН вриједности свих испитиваних система на процес биосорпције показују да је оптимална рН вриједност за извођење овог процеса у интервалу од 6 до 7. При нижим

pH вриједностима раствор се протонише са јонима водоника, при чему се јони водоника фаворизују у односу на јоне метала, што резултира смањењем биосорпционог капацитета. С друге стране, при pH вриједностима већим од 7, испитивани јони метала у раствору формирају нестабилне хидроксиде, што смањује њихову покретљивост, односно пренос масе кроз основни раствор до контактне површине за биосорпцију.



Граф. 10.3. Утицај pH на биосорпцију у систему Ni(II) – љуске кикирикија (Atkovska 2017)

Graph. 10.3. Effect of pH on the biosorption of the system Ni(II) – peanut husks (Atkovska 2017)

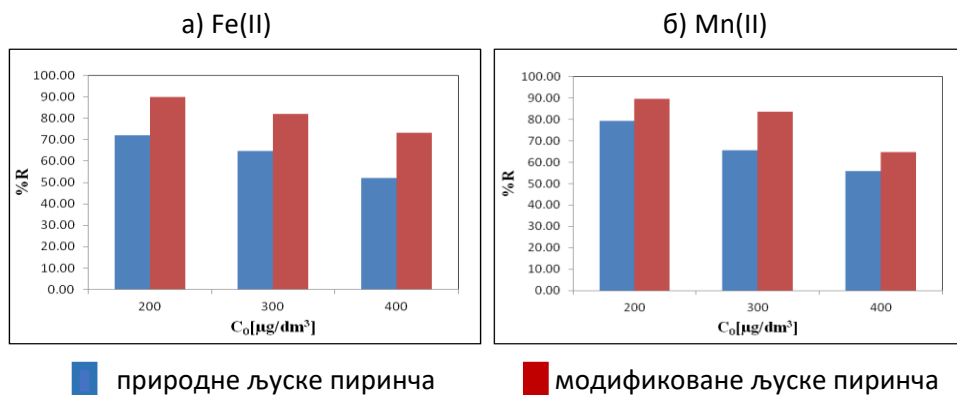


Граф. 10.4. Утицај pH на биосорпцију у систему Pb(II) – љуске кикирикија (Atkovska 2017)

Graph. 10.4. Effect of pH on the biosorption of the system Pb(II) – peanut husks (Atkovska 2017)

10.4.3. Утицај почетне концентрације металних јона

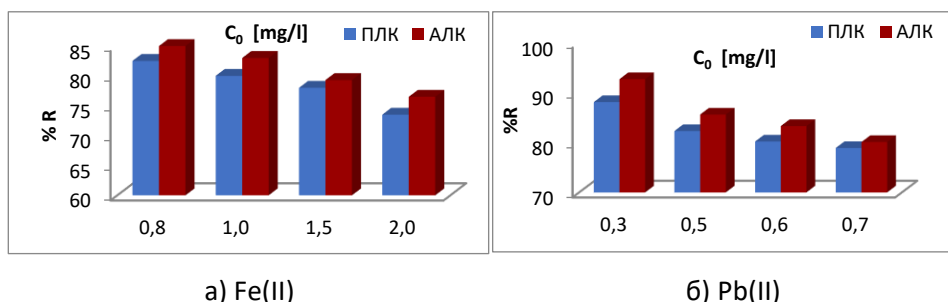
Почетна концентрација јона метала у раствору игра веома важну улогу као покретачка сила за превазилажење отпора преноса масе између течне и чврсте фазе, односно између адсорпционог медијума и адсорбента.



Граф. 10.5. Утицај почетне концентрације на адсорпцију Fe(II) и Mn(II) са природним и модификованим љускама пиринча (Ljatici 2015)

Graph. 10.5. Effect of initial concentration on biosorption of Fe(II) and Mn(II) with natural and modified rice husks (Ljatici 2015)

На Граф. 10.5. приказана је упоредна анализа процеса биосорпције за системе Fe(II) и Mn(II) са природном и модификованом љуском пиринча, за различите почетне концентрације јона метала. С друге стране, поређење ефикасности уклањања јона Fe(II) и Pb(II), при различитим почетним концентрацијама, користећи природне и активираним љуске кикирикија, дато је на Граф. 10.6.



Граф. 10.6. Утицај почетне концентрације на адсорпцију Fe(II) и Pb(II) са природним и активираним љускама кикирикија (Atkovska 2017)

Graph. 10.6. Effect of initial concentration on biosorption of Fe(II) and Pb (II) with natural and modified peanut husks (Atkovska 2017)

Као што се очекивало, повећани број пора и шупљина добијених као резултат активирања љуски, под истим условима рада, омогућава да активирани љуске буду ефикасније у уклањању јона тешких метала.

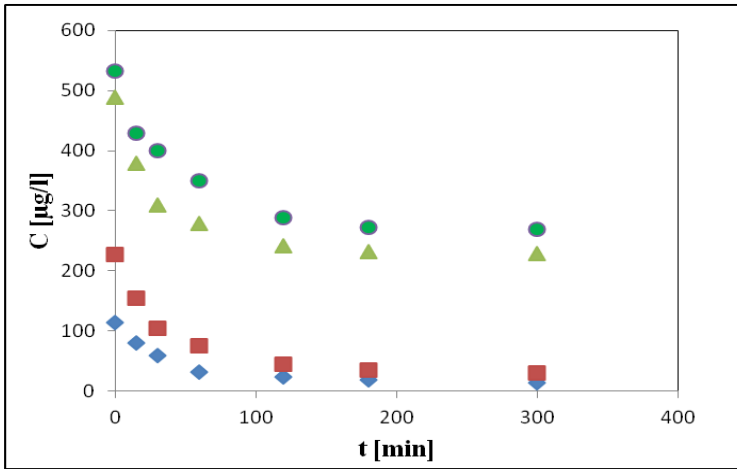
На основу представљених резултата може се закључити да повећањем почетне концентрације јона свих испитиваних метала долази до смањења процента уклањања код оба примијењена биосорбента. То је због чињенице да при нижим почетним концентрацијама металних јона постоје довољно доступни активни центри за адсорпцију на површини биосорбента, док при вишим концентрацијама, више јона метала остаје неадсорбовано у раствору, јер долази до засићења мјеста адсорпције.

10.4.4. Утицај времена биосорпције

На Граф. 10.7. и Граф. 10.8. приказана је промјена концентрације јона Cr(VI) и Ni(II) током времена, када се примјењује биосорпција са модификованом љуском пиринча и активираним љуском кикирикија, при различитим почетним концентрацијама јона метала. Из приказаних графикана може се видјети утицај времена биосорпције на начин на који се процес одвија. Промјена концентрације јона свих испитиваних метала током времена показује високу ефикасност оба биосорбента. Графици показују да се процес уклањања јона у функцији времена одвија у двије фазе. Прва фаза је брза фаза, у периоду 30–50 минута на љускама пиринча или 20–30 минута адсорпције на љускама кикирикија, при чему је постигнута највећа ефикасност у уклањању јона метала. Ово је довољно времена за постизање адсорпционе равнотеже за све метале код оба биосорбента. Након тога слиједи спора фаза и до краја третмана нема значајне промјене у концентрацији металних јона у растворима. Овај начин одвијања процеса адсорпције временом, настаје услед чињенице да је на почетку обраде висока концентрација метала у раствору, као и број слободних активних центара на површини сорбената. Ово повољно утиче на брзину процеса, који се одвија углавном под контролом дифузије јона.

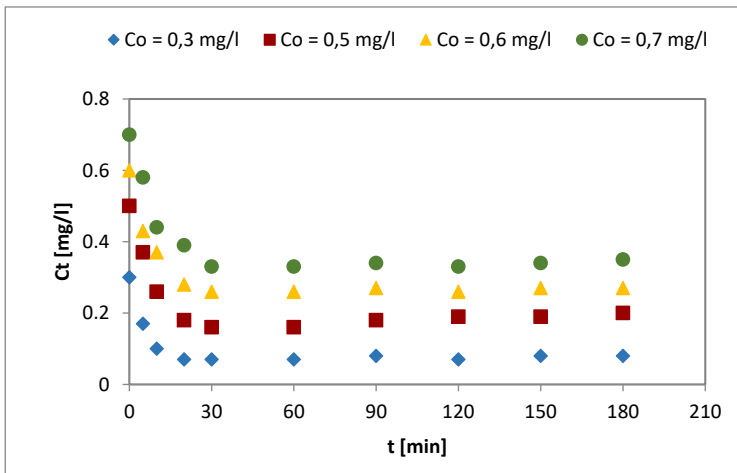
Смањивање концентрације металних јона доводи до смањења погонске силе процеса адсорпције, чија брзина, између осталог, зависи од дифузије јона кроз поре сорбента. Такође, засићењем активних центара на површини биосорбената временом се смањује вјероватноћа везивања металних јона, а тиме и укупна брзина процеса.

● - $C_0=500 \mu\text{g}/\text{dm}^3$ ▲ - $C_0=450 \mu\text{g}/\text{dm}^3$ ■ - $C_0=200 \mu\text{g}/\text{dm}^3$ ◆ - $C_0=100 \mu\text{g}/\text{dm}^3$



Граф. 10.7. Промјена концентрације са временом адсорпције за систем Cr(VI) – модификоване љуске пиринча (Ljatif 2015)

Graph. 10.7. Dependence of concentration of Cr(VI) from time of biosorption for modified rice husks (Ljatif 2015)



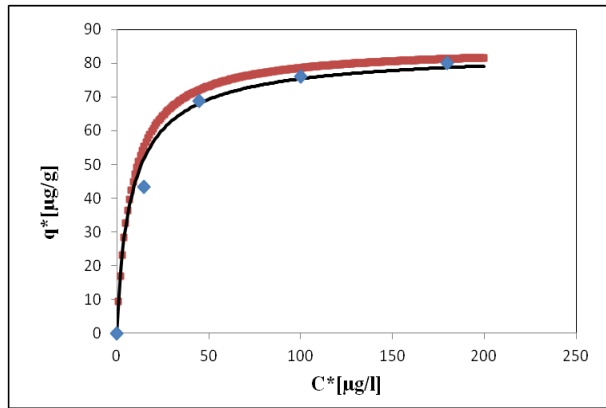
Граф. 10.8. Промјена концентрације са временом адсорпције за систем Ni(II) – активирани љуске кикирикија (Atkovska 2017)

Graph. 10.8. Dependence of concentration of Ni(II) from time of biosorption for activated peanut husks (Atkovska 2017)

10.4.5. Биосорпциона равнотежа

Испитивање равнотеже адсорпције, која омогућава одређивање капацитета адсорбента и даје равнотежни однос између адсорбента и адсорбата, описани су адсорпционим изотермама. Адсорпционе изотерме су основни извор података за разумијевање, дизајн и оптимизацију процеса адсорпције. Експериментални подаци обрађени су помоћу четири најчешће коришћене изотерме: Langmuir, Freundlich, Langmuir – Freundlich и Redlich – Peterson, уз примјену софтверског програма MATLAB/Curve Fitting Toolbox.

Резултати фитовања експериментално добијених података за Langmuir-ову и Langmuir-Freundlich – ову изотерму за систем Mn(II) – природне љуске пиринча приказани су на Граф. 10.9.



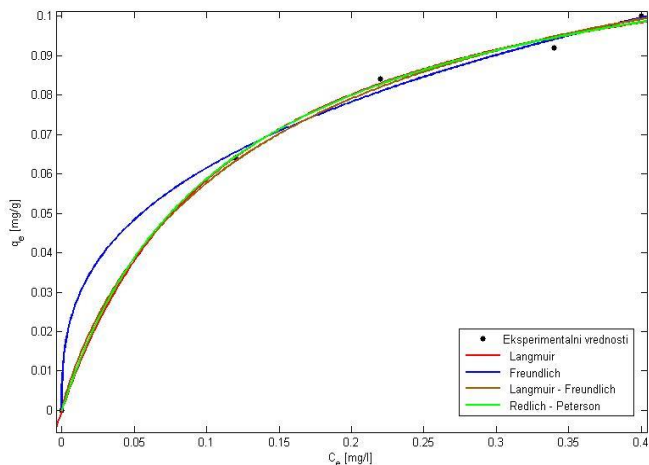
◆ - експериментални подаци — - Langmuir — - Langmuir-Freundlich

Граф. 10.9. Поређење експерименталних и фитованих података за равнотежне изотерме система Mn(II) – природне љуске пиринча (Ljatif 2015)
Graph. 10.9. Modeling of the experimental data for the system Mn(II) – natural rice husks (Ljatif 2015)

На Граф. 10.10. приказано је моделовање експерименталних података о равнотежи система Ni(II) – природне љуске кикирикија. Избор изотерме која најбоље одговара експерименталним подацима заснован је на вриједности коефицијента корелације. Према томе, равнотежне експерименталне вриједности, у оба приказана система, најбоље описују изотерме Langmuir-а и Langmuir-Freundlich-а, које имају коефицијенте корелације, R^2 , веће од 0,99.

Резултат за максимални адсорпциони капацитет, q_m , добијен из Langmuir-ове изотерме, за љуске кикирикија у односу на адсорпцију јона Ni(II) је

0,1273 мг/г, а за љуске пиринча, за биосорпцију јона $Mn(II)$, максимални капацитет адсорпције је 0,0848 мг/г. За активирание љуске кикирикија, равнотежне експерименталне вриједности најбоље се описују емпиријским моделима, односно изотермама Freundlich-а и Redlich-Peterson-а.



Граф. 10.10. Поређење експерименталних и фитованих података за равнотежне изотерме система $Ni(II)$ – природне љуске кикирикија (Atkovska 2017)

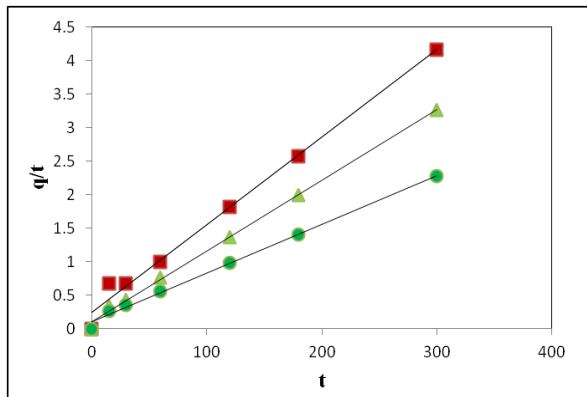
Graph. 10.10. Modeling of the experimental data for the system $Ni(II)$ – natural peanut husks (Atkovska 2017)

10.4.6. Кинетика биосорпције

Поред познавања адсорпционе равнотеже, важно је утврдити механизам адсорпције у испитиваном систему. Да би се утврдио механизам биосорпције и потенцијални степен који контролише брзину биосорпције, која укључује пренос масе или хемијску реакцију, неопходно је утврдити кинетику процеса адсорпције. Кинетика адсорпције зависи од својстава адсорбента и адсорбата и од експерименталних услова: температура, рН средине, почетна концентрација адсорбата, количина адсорбента, величина честица, брзина мијешања. За одређивање реда реакције и константу брзине измјену честица адсорбата између раствора и адсорбента коришћени су различити кинетички модели: I и II ред, псеудо I и псеудо II ред и кинетички модел Elovic-а. Од свих примијењених кинетичких модела, кинетички модел псеудо II реда најбоље описује кинетичке експерименталне податке за све анализиране системе метални јон-

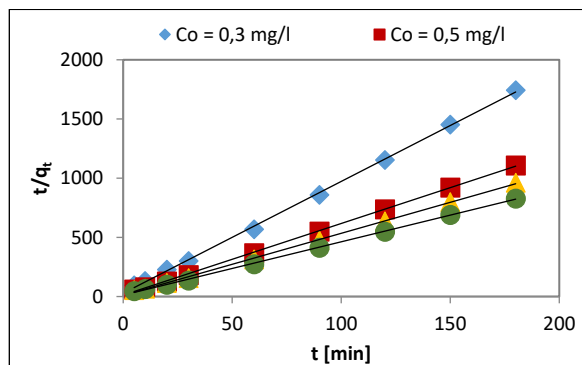
биосорбент. Граф. 10.11. и Граф. 10.12. приказују линеарну зависност t/q_t у односу на t , на моделу кинетичке реакције псеудо II реда, за системе Fe(II) – модификоване љуске пиринча и Pb(II) – активирани кикирикија.

● - $C_0=400 \mu\text{g}/\text{dm}^3$ ▲ - $C_0=300 \mu\text{g}/\text{dm}^3$ ■ - $C_0=200 \mu\text{g}/\text{dm}^3$



Граф. 10.11. Кинетичка биосорпција псеудо II - реда за систем Fe(II) – модификоване пиринчане љуске (Ljatifi 2015)

Graph. 10.11. Pseudo II-order model for Fe(II) bisorption on modified rice husks (Ljatifi 2015)



Граф. 10.12. Кинетичка биосорпција псеудо II - реда за систем Pb(II) – активирани кикирикија (Atkovska 2017)

Graph. 10.12. Pseudo II-order model for Pb(II) bisorption on activated peanut husks (Atkovska 2017)

Коефицијенти корелације, R^2 , код свих реакција псеудо-II реда, за све почетне концентрације јона метала код оба биосорбента, имају вриједности изнад 0,99. Ово представља изврсно фитовање кинетичких

експерименталних података. Из овога се може закључити да је хемисорпција ограничавајући степен за брзину процеса биосорпције, који укључује силе валенције кроз дијелење и размјену електрона између металних јона и функционалних група сорбента.

10.5. Закључак

Биосорпција је еколошки прихватљива и економична метода за уклањање јона тешких метала из водених раствора. У поређењу са конвенционалним методама, биосорпција има неколико предности, као што су нижа цијена сорбента, висока ефикасност, смањење количине хемијских и биолошких отпадних талоба, могућност регенерације биосорбента и могућност поновне употребе елиминисаног метала. Претходна истраживања пружила су мноштво информација о различитим врстама биосорбента који се користе у поступцима уклањања металних јона из водених средина. Наше истраживање је дало научни и апликативни допринос пољу интегралног процесног инжењерства и инжењерства заштите животне средине, моделирањем и оптималним дефинисањем процеса биосорпције тешких метала Mn(II), Fe(II), Ni(II), Cr(VI) и Pb(II) из водених средина, као алтернативни биосепарациони поступак, користећи природне и модификоване биосорбенте домаћег поријекла, са ниским комерцијалним трошковима и високом ефикасношћу.

Литература

- Azis A, Ouali MS, Elandaloussi EH, De Menorval LC, Lindheimer M (2009) Chemically modified olive stone: A low-cost adsorbent for heavy metals and basic dyes removal from aqueous solutions. *Journal of Hazardous Materials* 163:441–447
- Aikpokpodion PE, Ipinmoroti RR, Omotoso SM (2010) Biosorption of Nickel(II) from aqueous solution using waste tea (*Camellia cinencis*) materials. *American-Eurasian Journal of Toxicological Science* 2(2):72–82
- Ajjabi LC, Chouba L (2009) Biosorption of Cu²⁺ and Zn²⁺ from aqueous solutions by dried marine green macroalga *Chaetomorpha linum*. *Journal of Environmental Management* 90:3485–3489
- Aksu Z, Balibek E (2007) Chromium(VI) biosorption by drie *Rhizopus arrhizus*: Effect of salt (NaCl) concentration on equilibrium and kinetic parameters. *Journal of Hazardous Materials* 145:210–220
- Annadurai G, Juang RS, Lee DJ (2003) Adsorption of heavy metals from water using banana and orange peels. *Water Science and Technology* 47(1):185–190

- Atkovska K. (2017) Application of natural sorbents and nanomaterials for removal of heavy metals distributed in the groundwater system of the microlocality Drisla. PhD dissertation, Faculty of Technology and Metallurgy, Skopje, Macedonia, pp 1–127
- Atkovska K, Memedi H, Lisichkov K, Kuvendzиеv S, Marinkovski M, Ruseska G, Grozdanov A (2018) Biosorption of nickel ions from aqueous solutions by natural and modified peanut husks: equilibrium and kinetics. *Water and Environment Journal* 32(2):276–284
- Atkovska K, Mustafa E, Kuvendzиеv S, Marinkovski M, Lisichkov K (2019) Adsorption characteristics of activated clinoptilolite for removal of Mn(II) ions from water systems. *Knowledge – International Journal* 35(3):749–754
- Afal A, Wiener SW (2014) Metal toxicity. Доступно на: <https://www.medscape.org/>, Приступљено: 21 октобар 2020
- Bashkim ST, Salih TG (2019) Reverse osmosis removal of heavy metals from wastewater effluents using biowaste materials pretreatment. *Polish Journal of Environmental Studies* 28(1):337–341
- Bezhovska V, Mustafa E, Lisichkov K, Kuvendzиеv S, Marinkovski M, Atkovska K (2018) Separation of Mn(II) ions from water solutions by perlite. *Knowledge – International Journal* 26(5):1445–1449
- Budak BT (2103) Removal of heavy metals from wastewater using synthetic ion exchange resin. *Asian Journal of Chemistry* 25(8):4207–4210.
- Vijayaraghavan K, Yun YS (2008) Bacterial biosorbents and biosorption. *Biotechnology Advances* 26:266–291
- George ZK (2012) Commercial coffee wastes as materials for adsorption of heavy metals from aqueous solutions. *Materials* 5:1826–1840
- Guo X, Zhang S, Shan XQ (2008) Adsorption of metal ions on lignin. *Journal of Hazardous Materials* 151:134–142
- Davis TA, Volesky B, Mucci A (2003) A review of the biochemistry of heavy metal biosorption by brown algae. *Water Research* 37:4311–4330
- El-Sikaily A, Nemr AE, Khaled A, Abdelwehab O (2007) Removal of toxic chromium from wastewater using green alga *Ulva lactuca* and its activated carbon. *Journal of Hazardous Materials* 148:216–228
- Jabbar Al-Baidhani H, Simaa Al-Salihy T (2016) Removal of heavy metals from aqueous solution by using low cost rice husk in batch and continuous fluidized experiments. *International Journal of Chemical Engineering and Applications* 7(1):6–10
- Jadhao KR (2013) Application of electro-dialysis (ED) to remove divalent metals ions from wastewater. *International Journal of Chemical Science and Applications* 4(1):68–72
- Jakupi S, Lisichkov K, Golomeova M, Atkovska K, Marinkovski M, Kuvendzиеv S, Memedi H (2016) Separation of Co(II) from water resources by natural zeolite (clinoptilolite). *Material and Environment Protection* 5(1):57–66
- Kaya IN, Sinhia PK, Kundu D (2010) Application of chemically modified rice husk for the removal of heavy metals from aqueous solution. *Journal of Environmental Science and Engineering* 52(1):15–18

- Kuvendziev S, Marinkovski M, Lisichkov K, Paunović P (2015) Artificial neural network modeling of Cd(II) ions adsorption on nano-porous inorganic sorbents. In: Petkov P, Tsiulyanu D, Kulisch W, Popov C (eds) *Nanoscience Advances in CBRN Agents Detection, Information and Energy Security*. Springer, Amsterdam, Netherlands, pp 469–476
- Kuvendziev S, Lisichkov K, Dimitrovski D (2010) Optimization of the biological treatment process of rural wastewater by application of surface method. *Natura Montenegrina* 9(3):731–738
- Kumita M, Hossain MA, Michigami Y, Mori S (2005) Optimization of parameters for Cr(VI) adsorption on used black tea leaves. *Adsorption* 11:561–568
- Kyzas Z (2012) Commercial coffee wastes as materials for adsorption of heavy metals from aqueous solutions. *Materials* 5:1826–1840
- Lesley J, Byung-Moon J, Joseph RVF, Chang MP, Yeomin Y (2019) Removal of heavy metals from water sources in the developing world using low-cost materials: A review. *Chemosphere* 229:142–159
- Liang X, Zhijun Z (2014) Removal of cadmium ions from aqueous solution using chemically modified peanut husks. *Journal of Chemical and Pharmaceutical Research* 6(6):649–653
- Ligate FJ, James EGM (2016) Removal of heavy metal ions from aqueous solution using rice husks-based adsorbents. *Tanzania Journal of Science* 41:90–102
- Lisichkov K, Mustafa E, Marinkovski M, Kuvendziev S, Baara N, Jakupi S (2018) Biosorption of heavy metals from aqueous solution by sunflower seed husks. *Knowledge – International Journal* 23(5):1709–1713
- Lisichkov K, Mustafa E, Atkovska K, Kuvendziev S, Marinkovski M (2019) Physico-chemical characteristics of wastewater from the solid waste landfill. *Knowledge – International Journal* 35(3):861–864
- Lokendra ST, Mukesh P (2013) Adsorption of heavy metal (Cu^{2+} , Ni^{2+} and Zn^{2+}) from synthetic waste water by tea waste adsorbents. *International Journal of Chemical and Physical Sciences* 2(6):6–19
- Ljatifi M (2015) Modelling of the process of separation of heavy metals from water resources by application of natural and modified biosorbents. PhD dissertation, Faculty of Technology and Metallurgy, Skopje, Macedonia, pp 1–138
- Ljatifi M, Kuci J, Ljatifi E, Lisichkov K, Marinkovski M, Kuvendziev S (2018) Cleaning polluted waters from ions Mn(II) with rice husk as a biosorbent. *Journal of Natural Sciences and Mathematics of UT* 3(5–6):47–53
- Marinkovski M, Kuvendziev S, Atkovska K, Aliu F, Mustafa E, Jakupi S, Ghaffari P, Lisichkov K (2019) Biosorption of Mn (II) ions from water solutions by natural sorbent. Kinetic modeling. *Knowledge - International Journal* 30(3):525–530
- Marinkovski M, Markovska L, Meshko V (2006) Equilibrium studies of Pb(II), Zn(II) and Cd(II) ions onto granular activated carbon and natural zeolite. In: Chirila E (ed) *Chemicals as Intentional and Accidental Global Environmental Threats*. Springer, Amsterdam, Netherlands, pp 477–486

- Macek T, Mackova M (2011) Potential of biosorption technology. In: Kotrba P, Mackova M, Macek T (eds) *Microbial Biosorption of Metals*. Springer, Amsterdam, Netherlands, pp 7–17
- Memedi H, Atkovska K, Lisichkov K, Marinkovski M, Kuvendziev S, Bozinovski Z, Reka AA (2017) Separation of Cr(VI) from aqueous solutions by natural bentonite: Equilibrium study. *Quality of Life* 8(1-2):41–47
- Monisha J, Blessy BM, Moshami SS, Krishna MTP, Sangeetha GKR (2014) Biosorption of few heavy metal ions using agricultural waste. *Journal of Environment Pollution and Human Health* 2(1):1–6
- Moussavi G, Barikbin B (2010) Biosorption of chromium(VI) from industrial wastewater onto pistachio hull waste biomass. *Chemical Engineering Journal* 162(3):893–900
- Mrvčić J, Stanzer D, Šolić E, Stehlik-Tomas V (2012) Interaction of lactic acid bacteria with metal ions: Opportunities for improving food safety and quality. *World Journal of Micro-biology and Biotechnology* 28:2771–278
- Mubarak NN, Sahu JN, Abdullah EC, Jayakumar NS (2014) Removal of heavy metals using carbon nanotubes. *Separation & Purification Reviews* 43:311–338
- Mustafa E, Lisichkov K, Marinkovski M, Kuvendziev S, Bozinovski Z, Radevski A (2018) Characterisation of Wastewater from Urban Commercial Building. *Knowledge – International Journal* 22(4):1007–1011
- Mustafa E, Atkovska K, Aliu F, Kuvendziev S, Marinkovski M, Tomova A, Lisichkov K (2019) Characterization of drinking water springs for the city of Skopje. *Knowledge-International Journal* 34(3): 645–650
- Nagajyoti PC, Lee KD, Sreekanth TVM (2010) Heavy metals, occurrence and toxicity for plants: a review. *Environmental Chemistry Letters* 8:199–216
- Nasernejad B, Zadeh TE, Pour BB, Bygi ME, Zamani A (2005) Comparison for biosorption modeling of heavy metals(Cr(III), Cu(II), Zn(II)) adsorption from wastewater by carrot residues. *Process Biochemistry* 40:1319–1322
- Nhapi I, Banadda N, Murenzi R, Sekomo CB, Wali UG (2011) Removal of heavy metals from industrial wastewater using rice husks. *Environmental Engineering Journal* 4:170–180
- Oliveira FD, Soares AC, Freitas OM, Figueiredo SA (2010) Copper, nickel and zinc removal by peanut hulls: batch and column studies in mono, tri-componet systems and with real effluent. *Global NEST Journal* 12(2):206–214
- Ossman ME, Mansour MS, Fattah MA, Taha N, Kiros Y (2014) Peanut shells and talc powder for removal of hexavalent chromium from aqueous solutions. *Bulgarian Chemical Communications* 46(3):629–639
- Pavasant P, Apiratikul R, Sungkhum V, Suthiparinynont P, Wattanachira S, Marhaba TF (2006) Biosorption of Cu²⁺, Cd²⁺, Pb²⁺ and Zn²⁺ using dried marine green macroalga *Caulerpa lentillifera*. *Bioresource Technology* 97:2321–2329
- Park D, Yun Y-S, Park JM (2010) The past, present, and future trends of biosorption. *Biotechnology and Bioprocess Engineering* 15:86–102
- Puglla EP, Guaya D, Tituana C, Osorio F, García-Ruiz MJ (2020) Biochar from agricultural by-products for the removal of lead and cadmium from drinking water. *Water* 12(10):2933

- Rozumová L, Seidlerová J, Šafařík I, Šafaříková M (2013) Sorption of cadmium and zinc on magnetically modified peanut husks. NanoCon 5th International Conference October 16th-18th, Brno, Czech Republic, pp 21–26
- Rozumová L, Životský O, Seidlerová J, Motyka O, Šafařík I, Šafaříková M (2016) Magnetically modified peanut husks as an effective sorbent of heavy metals. Journal of Environmental Chemical Engineering 4:549–555
- Samaila MB, Alayande KA (2019) Comparative evaluation for the adsorption of toxic heavy metals on to millet, corn and rice husks as adsorbents. Journal of Analytical & Pharmaceutical Research 8(3):119–125
- Sanka PM, Rwiza MJ, Mtei KM (2020) Removal of selected heavy metal ions from industrial wastewater using rice and corn husk biochar. Water, Air & Soil Pollution 231(5):244
- Sarifah FSD, Norzila M, Nor Hafiza IW, Nurul SZ, Nor Fatin AAB (2015) Adsorption of lead(II) ions in aqueous solution using selected agro-waste. Journal of Engineering and Applied Sciences 10(1):297–300
- Singanan M, Vinodhini S, Alemayehu A (2006) Phytoremediation of heavy metals from industrial waste waters by using indigenous biomaterials. Indian Journal of Environmental Protection 26(5):385–391
- Shaikh MS, Qureshi K, Bhatti I (2011) Utilization of tea waste for the removal of arsenic (III) from aqueous solution. Sindh University Research Journal 43(1):97–104
- Tsekova K, Todorova D, Dancheva V, Ganeva S (2010) Biosorption of cooper(II) and cadmium (II) from aqueous solutions by free and immobilized biomass of *Aspergillus niger*. Bioresource Technology 101:1727–1731
- Thakur LS, Parmar M (2013) Adsorption of heavy metal (Cu^{2+} , Ni^{2+} and Zn^{2+}) from synthetic waste water by tea waste adsorbent. International Journal of Chemical and Physical Sciences 2:6–19
- Febrianto J, Kosasih AN, Sunarso J, Ju YH, Indraswaiti N, Ismadji S (2009) Equilibrium and kinetic studies in adsorption of heavy metals using biosorbent: A summary of recent studies. Journal of Hazardous Materials 162(2–3):616–645
- Hegazi HA (2013) Removal of heavy metals from wastewater using agricultural and industrial wastes as adsorbents. HBRC Journal 9(3):276–282
- Cojocar C, Diaconu M, Cretescu I, Savic J, Vasic V (2009) Biosorption of copper (II) ions from aqueous solutions using dried yeast biomass. Colloids and Surfaces 335:181–188
- Chojnacka K (2005) Biosorption of Cr(III) ions by egg shells. Journal of Hazardous Materials 121(1-3):167–173
- Chojnacka K (2010) Biosorption and bioaccumulation—the prospects for practical applications. Environment International 36:299–307
- Wan NWS, Hanafiah MAKM (2008) Removal of heavy metal ions from wastewater by chemically modified plant wastes as adsorbents: A review. Bioresource Technology 99:3935–3948
- Ying Z, Ru Z, Jiaying Z, Fang M, Yingchao Z, Qingjuan M (2014) Characterization of H_3PO_4 -treated rice husk adsorbent and adsorption of copper(II) from aqueous solution. BioMed Research International 2014(5):496878

Biomass application as a sorbent for adsorption of heavy metals from aqueous solutions

Kiril Lisichkov, Katerina Atkovska, Stefan Kuvendziev,
Erhan Mustafa, Mirko Marinkovski

Summary

The increase of the population and the industrial development, lead to enormous environmental pollution. Various types of waste containing heavy metals are produced and discharged into water resources. Heavy metals are considered to be the main source of contamination that causes serious environmental problems. The polluted water becomes unusable and threatens the human health and the ecosystem. Toxicity and non-biodegradability of heavy metals, as well as their tendency to accumulate in soils, water resources and living organisms, makes them significant environmental pollutants. Removing heavy metal ions from water resources has been a challenge for a long time. Modern eco-process engineering emphasizes the need for appropriate and sophisticated methods for the natural and wastewater treatment, regardless of the geogenic or anthropogenic origin of the source of pollution. The most commonly used methods for elimination of heavy metals from aqueous solutions are: chemical deposition, membrane processes, electro dialysis and adsorption. Most of these methods are significantly expensive when treating large amounts of water, ineffective at low concentrations of metals, and produce large amounts of other toxic products that require adequate removal and disposal. Among these proposed processes, adsorption is the most commonly used and is considered to be an effective, efficient and economical method for water purification. The sustainable development of separation processes is focused on development of modern, bioseparation techniques for elimination of toxic metals from wastewater using unconventional sorbents with low commercial cost. Adsorption is an environmentally friendly alternative method that has advantages over conventional methods. Large quantities of natural waste materials, such as agro-waste and food industry by-products, can be applied as a potential biosorbents for the removal of heavy metals. In order to increase their adsorption capacity, biosorbents can be physically or chemically modified. Modelling and optimization of the process of biosorption of heavy metals (Mn(II), Fe(II), Ni(II), Cr(VI) and Pb(II)) from water resources through application of natural and modified biosorbents of domestic origin, has been performed in the frame of this work, as an alternative bioseparation technique. From the

examined potential biosorbents, rice husks and peanut husks, as well as their modified forms, showed the best biosorption affinity for the analyzed heavy metals. On the efficiency of removal of heavy metals from aqueous solutions, the influence of the following operating parameters has been investigated: pH value, initial adsorbate concentration and biosorption time.

This work contains a detailed literary review, optimal biomass selection, characterization of the used natural and modified biosorbents. Modeling and analysis of the equilibrium, kinetics and dynamics of the investigated systems, was also conducted, using sophisticated computing tools and process simulators.

Keywords: Heavy metals, biosorption, separation, rice husks, peanut husks