

Poglavlje 11

MODIFICIRANI NUSPROIZVODI PREHRAMBENE INDUSTRIJE U OBRADI OTPADNIH VODA

Marija Stjepanović*, Mirna Habuda-Stanić

*Sveučilište Josipa Jurja Strossmayera u Osijeku, Prehrambeno-tehnološki fakultet Osijek,
Franje Kuhača 18, 31000 Osijek, Hrvatska, *marija.nujic@ptfos.hr*

SAŽETAK

Brza industrijalizacija i naglo povećanje broja ljudi te nesputano iskorištavanje prirodnih resursa, značajno su pridonijeli onečišćenju okoliša različitim onečišćujućim tvarima. Konvencionalne su metode za uklanjanje onečišćujućih tvari iz plinovitih i vodenih medija: biološka obrada, flokulacija, membranski separacijski procesi, kemijska precipitacija, adsorpcija i ionska izmjena. Od navedenih metoda, adsorpcija se smatra najučinkovitijom u upravljanju onečišćujućim tvarima u okolišu jer je jeftin i fleksibilan proces. Nusproizvodi prehrambene industrije imaju izuzetno velik potencijal u obradi vode i otpadne vode jer su bogati lignocelulozom, odnosno obiluju funkcijskim skupinama, kao što su karboksilne i hidroksilne funkcijske skupine koje pogoduju adsorpciji. Njihova primjena sve se više istražuje s obzirom na dostupnost, količine, jednostavnost pripreme i moguće relativno jednostavne modifikacije fizikalno-kemijskih svojstava. Učinkovitost modificiranih nusproizvoda prehrambene industrije za uklanjanje organskih i anorganskih onečišćujućih tvari iz otpadnih voda ovisi o specifičnoj površini, distribuciji i veličini pora, funkcijskim skupinama i o veličini molekule koja se želi ukloniti. U ovom poglavlju sažeti su neki rezultati istraživanja o modificiranim nusproizvodima prehrambene industrije koji su primijenjeni za adsorpciju onečišćujućih tvari iz otpadnih voda, a također je dana perspektiva budućeg razvoja i primjene modificiranih nusproizvoda prehrambene industrije kao adsorbensa.

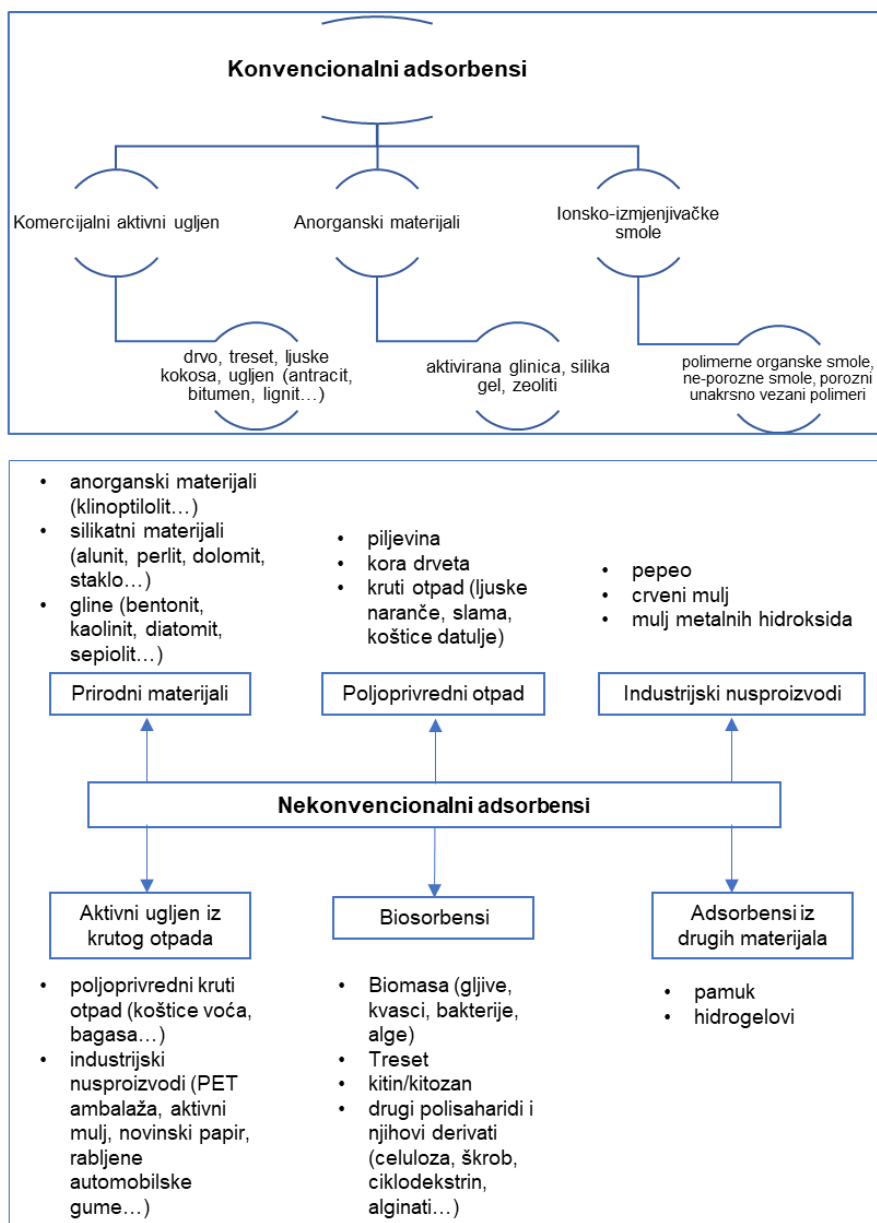
Ključne riječi: adsorpcija, modificirani nusproizvodi prehrambene industrije, onečišćujuće tvari, otpadna voda

UVOD

Razne aktivnosti u industrijama, poljoprivredi i domaćinstvima utječu na okoliš na način da se stvaraju velike količine otpadnih voda s visokim koncentracijama onečišćujućih tvari (Gupta i sur., 2009.). Bojila, teški metali, surfaktanti, farmaceutici, pesticidi, proizvodi za osobnu njegu i drugo, vrlo su postojani u prirodi i mogu negativno utjecati na ekološki sustav (Enaime i sur., 2020). Danas se nalazimo u „dobu uklanjanja onečišćujućih tvari” pa ne iznenađuje činjenica da su mnoga istraživanja usmjerena prema pronalaženju optimalne tehnologije za smanjenje emisije onečišćujućih tvari u okoliš. Obrada otpadnih voda postala je ključna s obzirom na smanjenje vodnih resursa i strožim zahtjevima za kakvoćom emisije otpadnih voda u prirodne recipijente. Različite onečišćujuće tvari u otpadnim vodama zahtijevaju i različite metode obrade otpadnih voda koje trebaju biti ne samo učinkovite, nego i tehnološki i ekonomski isplative (Crini i sur., 2018). Diljem svijeta primijenjeno je nekoliko konvencionalnih metoda za uklanjanje onečišćujućih tvari iz otpadnih voda, uključujući koagulaciju i flokulaciju, adsorpciju, membransku filtraciju, kemijsku precipitaciju, ionsku izmjenu, elektrokemijsku obradu, ekstrakciju otapala i flotaciju za uklanjanje anorganskih onečišćujućih tvari. Među navedenim metodama, adsorpcija se pokazala učinkovitom i ekonomski isplativom metodom za uklanjanje onečišćujućih tvari. Adsorpcija se najjednostavnije može definirati kao proces razdvajanja prilikom kojeg se tvar iz tekućine ili plina veže na vanjsku i unutarnju površinu čvrstog materijala. Tvar koja se adsorbira zove se adsorbat, a materijal koji ga adsorbira zove se adsorbens. Svojstva adsorbata i adsorbensa specifična su i ovise o njihovom sastavu. Ukoliko je interakcija između adsorbata i adsorbensa fizikalne prirode, ovaj se proces naziva fisorpcija. U tom su slučaju privlačne sile van der Waalsove sile, a s obzirom da su slabe, proces može biti reverzibilan. Nadalje, ova se pojava odvija oko ili ispod kritične temperature adsorbirane tvari. S druge strane, ako su privlačne sile između adsorbirane molekule i adsorbensa kemijske veze, adsorpcijski proces naziva se kemisorpcija. Suprotno fisorpciji, kemisorpcija događa se samo u monomolekularnom sloju i adsorbat se teže uklanja s površine adsorbensa uslijed jačih sila vezivanja. Oba procesa mogu se odvijati spontano ili alternativno. Ukoliko je fizikalni proces popraćen smanjenjem slobodne energije i entropije u adsorpcijskom sustavu, proces je egzoterman (De Gisi i sur., 2018).

Adsorpcija se najčešće provodi na aktivni ugljen. Međutim, ugljen je sam po sebi fosilno gorivo pa je, prema tome, skup i neobnovljiv izvor koji bi uskoro mogao nestati. Kako bi riješili navedeni problem, danas se aktivni ugljen (ali i druge vrste adsorbenasa) proizvodi iz obnovljivih i povoljnih resursa, kao što su lignocelulozni otpadni materijali biomase (Katheresan i sur., 2018). Lignocelulozni materijali u najvećem postotku čine lignin, celuloza i hemiceluloza (Dai i sur. 2018). Lignin je aromatski polimer koji se sastoji od karbonilnih, hidroksilnih, metilnih i drugih funkcijskih skupina. Hemiceluloza i celuloza sadrže kisikove funkcijske skupine, uključujući karbonilne i hidroksilne skupine i eter. Dakle, čvrsti materijali koji se koriste kao adsorbensi mogu adsorbirati različite onečišćujuće tvari zahvaljujući svojoj strukturi i kemijskom sastavu. Stoga se, u ovisnosti o

primjeni u industriji ili u laboratorijskim uvjetima, adsorbensi najčešće klasificiraju u pet kategorija: (1) prirodni materijali poput piljevine ili kore drveta, (2) prirodni materijal čijom se obradom utječe na svojstva u strukturi (aktivni ugljen ili aktivirana glina), (3) sintetizirani materijali poput polimernih smola, (4) nusproizvodi iz poljoprivredne i prehrambene industrije kao što su koštice voća, mulj i sl. i (5) biosorbensi kao što su kitozan, bakterijska biomasa i dr. Na Slici 1 prikazana je još jedna podjela konvencionalnih i nekonvencionalnih adsorbensa u obradi otpadnih voda, koju su predložili Crini i sur. (2018).



Slika 1 Konvencionalni i nekonvencionalni adsorbensi za uklanjanje onečišćujućih tvari iz otpadnih voda (Izvor: Crini 2005; 2006; Crini i sur., 2018)

Općenito govoreći, nusproizvodi prehrambene industrije mogu sami po sebi već biti adsorbens, o čemu je već ranije bilo riječi (Habuda-Stanić i Stjepanović, 2019), no, znanstvenici velik naglasak stavljaju na povećanje adsorpcijskog kapaciteta modifikacijama (kemijskim i/ili fizikalnim putem). S obzirom na sve veći trend „obrade otpadnih voda otpadom“, mnoga istraživanja usmjerena su na ispitivanje novih, jeftinijih i održivih adsorbensa.

U ovom radu dan je kratak pregled modificiranih nusproizvoda prehrambene industrije koji su uspješno primijenjeni za uklanjanje anorganskih i organskih onečišćujućih tvari iz vodenih medija.

NAJČEŠĆE METODE MODIFIKACIJE NUSPROIZVODA PREHRAMBENE INDUSTRIJE

Mnogo je različitih čimbenika koji mogu utjecati na kapacitet adsorpcije nekog adsorbensa. Među njima se najčešće spominju specifična površina, distribucija veličine pora, volumen pora i prisustvo funkcijskih skupina. Stoga se gotovo svaki materijal može modificirati s ciljem poboljšanja fizikalnih i kemijskih svojstava kako bi se povećao afinitet prema određenoj onečišćujućoj tvari iz vodenog medija. Uobičajeno je da se kapacitet adsorpcije povećava s povećanjem specifične površine adsorbensa zbog veće dostupnosti brojnih adsorpcijskih mjesta, dok su veličina pora i distribucija mikropora usko vezane uz sastav adsorbensa i vrstu sirove biomase za sintezu (Gautam i sur., 2014). Proučavanjem literature, često se može naići na pojam BET koji označava Brunauer-Emmet-Teller teoriju. Ovom se teorijom objašnjava fizikalna adsorpcija molekule plina na čvrstu površinu i služi kao temelj za vrlo važnu tehniku analize specifične površine nekog materijala. Standardna BET analiza provodi se u struji dušika kod njegove temperature vrenja (77 K). BET analiza nam daje važne informacije o fizikalnoj strukturi materijala. BET teorija usko je vezana uz Langmuirovu teoriju koja pretpostavlja da će molekule plina tvoriti monomolekularni sloj, što bi bila idealna situacija. S obzirom da se površina nekog materijala može mijenjati sintezom i bilo kakvom drugom obradom, BET teorija može pomoći u određivanju veličine površine i pora nekog materijala. (Ambroz i sur., 2018).

Sirovi biološki materijali mogu se obraditi na različite načine i obično se misli na modifikaciju kemijskih, fizikalnih i bioloških svojstava površine adsorbensa. Fizikalna obrada uključuje zagrijavanje/vrenje, zamrzavanje/otapanje, sušenje i liofilizaciju, dok kemijska obrada podrazumijeva pranje biološkog (lignoceluloznog) materijala deterdžentima, kiselinama ili lužinama, formaldehidom i sl. Predobrada materijala može modificirati površinu adsorbensa uklanjanjem ili maskiranjem funkcijskih skupina, ili osiguravajući više mjesta za vezanje adsorbata. Pod fizikalnim metodama modifikacije adsorbensa misli se na sušenje vakuumom ili sušenje zamrzavanjem, kuhanje ili

zagrijavanje, sterilizaciju i mehaničko usitnjavanje (Gautam i sur., 2014). U Tablici 1 prikazane su prednosti i nedostaci postojećih metoda modifikacije aktivnog ugljena.

Tablica 1 Tehničke prednosti i nedostaci postojećih metoda modifikacije (Gautam i sur., 2014).

Modifikacija	Obrada	Prednosti	Nedostaci
Kemijska	Kiselinama	Povećava broj kiselih funkcijskih skupina na površini aktivnog ugljena te povećava mogućnost keliranja s metalnim ionima	Može smanjiti BET površinu i volumen pora
	Lužinama	Poboljšava adsorpciju organskih tvari	U nekim slučajevima može smanjiti adsorpciju metalnih iona
	Impregnacija drugih materijala	Poboljšava mogućnost katalitičke oksidacije	Može smanjiti BET površinu i veličinu pora
Fizikalna	Toplina	Povećava BET površinu i volumen pora	Smanjuje broj kisikovih funkcijskih skupina na površini
Biološka	Bioadsorpcija	Produljuje iskoristivost aktivnog ugljena brzom oksidacijom organskih tvari pomoću bakterija prije nego matrijal okupira aktivna mjesta	Debeli biofilm može enkapsulirati aktivni ugljen te ometati difuziju adsorbata

Neke konvencionalne fizikalne metode za konverziju biomase u karbonizirane materijale su piroliza, hidrotermalna karbonizacija, torefakcija i rasplinjavanje.

Piroliza je jedan od glavnih termičkih postupaka obrade organskog otpada u karbonizirane materijale koji se mogu koristiti za pročišćavanje otpadnih voda. Tijekom pirolize, lignin, celuloza, hemiceluloza i masti, u uvjetima bez kisika, razgrađuju se kako bi se obogatio sadržaj ugljika početnog materijala (Enaime i sur., 2017). Temperatura karbonizacije, brzina zagrijavanja, protok dušika i vrijeme ključni su čimbenici koji kontroliraju proces pirolize (Enaime i sur., 2020). Hidrotermalna karbonizacija (HTC) najatraktivnija je termokemijska konverzija materijala. Ova metoda pokazala se vrlo dobrom za vlažne sirovine, pri kojoj nije potrebna dodatna energija za sušenje, a učinkovitost konverzije je visoka s velikim iskorištenjem pri niskim temperaturama. Tijekom HTC-a, biomasa u prisutnosti tekućine podvrgava se temperaturama od 180 do 300 °C i tlaku između 2 i 10 MPa tijekom nekoliko sati (Liu i sur., 2013). Rasplinjavanje je termokemijski proces

konverzije biomase ili druge organske tvari u mješavinu sintetičkog plina (85 %), koji se sastoji od H₂, CO, CO₂ i vjerojatno malih ugljikovodika, kao što su CH₄, ugljen (10 %) i tekuća faza „katran“ (5 %). Katran i ugljen neželjeni su nusproizvodi procesa rasplinjavanja. Svojstva ugljena koji se dobije tom metodom razlikuje se u ovisnosti o prirodi sirovine, dizajnu reaktora, agensu rasplinjavanja i temperaturi (Skoulou i sur., 2008). Torefakcija je konvencionalna termička predobradba biomase koja se izvodi kako bi se poboljšala fizikalna, kemijska i termokemijska svojstva biomase. Ovaj se proces uglavnom provodi pri sporim brzinama zagrijavanja i atmosferskom tlaku kod temperatura od 200 do 300 °C te bez ili s ograničenim zalihama kisika. Torefakcija se najčešće koristi za proizvodnju bioplina, dok je piroliza namijenjena za pripremu ugljena za pročišćavanje voda i otpadnih voda (Rousset i sur., 2011). Međutim, zbog malo funkcijskih skupina i male površine i volumena pora koje imaju ove vrste aktivnih ugljena, kao i zbog činjenice da se suhom pirolizom pore zatvaraju s katranskim materijalom, odgovarajuća kemijska ili fizikalna obrada uglavnom je nužna zbog poboljšanja svojstava adsorbensa (specifične površine, volumena pora i strukture pora) (Enaime i sur., 2020).

Među procesima modifikacije površine adsorbensa, preferira se kemijska modifikacija jer izravno utječe na kemiju površine nekog materijala. Ovom metodom jeftini se materijali različitih prekursora prevode u visokovrijedne proizvode s velikim adsorpcijskim kapacitetima. Osim obrade materijala kiselinama i lužinama, modifikacija se često provodi kemijskim tvarima kao što su oksidirajući agensi (KMnO₄ i H₂O₂), s neutralnim agensima (ZnCl₂ i NaCl), impregnacijom metala (željezovim kloridom, cerijem, cirkonijem, hidroksidima, karbonatima, kromatima ili nitratima) i nekim organskim agensima (etanolom) (Abegunde i sur., 2020).

UKLANJANJE ANORGANSKIH ONEČIŠĆUJUĆIH TVARI

Teški metali

Uklanjanje teških metala iz vodenih medija od posebnog je značaja zbog njihove postojanosti u okolišu. Konvencionalne tehnologije obrade voda onečišćene teškim metalima obično nisu ekonomski isplative, a također mogu generirati veliku količinu otrovnog otpadnog mulja. Prisutne funkcijske skupine u nusproizvodima prehrambene industrije imaju afinitet prema teškim metalima te s njima mogu kompleksirati ili kelirati. Navedene su funkcijske skupine acetamidne, alkoholne, karbonilne, amidne, amino, sulfhidrilne i ostale. Najčešći mehanizmi adsorpcije obično su kemisorpcija, kompleksacija, adsorpcija na površinu, difuzija kroz pore adsorbensa i ionska izmjena (Sud, Mahajan i Kaur, 2008). Povećan broj istraživanja potvrdio je da otpad poljoprivredno-prehrambene industrije može doprinijeti imobilizaciji teških metala te je u narednim potpoglavljima navedeno nekoliko različitih adsorbensa primijenjenih za uklanjanje teških metala iz vodenih medija adsorpcijom.

Arsen

Arsen je čest sastojak industrijskih otpadnih voda, a mogućnost uklanjanja arsena iz otpadnih voda adsorpcijom već se ispituje desetljećima. Među prvim znanstvenicima, cjeloviti rad o mogućnostima i učinkovitosti uklanjanja arsena objavili su Gupta i Chen, davne 1978. godine te na taj način potaknuli mnogobrojne znanstvenike diljem svijeta na izradu stotine studija i ispitivanja o mogućnosti korištenja različitih materijala u svrhu izdvajanja arsena i vode. Interes je znanstvenika nadalje velik, a suvremene tehnologije strukturnih analiza omogućile su posljednjeg desetljeća i detaljan uvid u procese koji se pri tome odvijaju u reakcijama vezanja adsorbensa i adsorbata. Mondal i Garg (2017) u preglednom radu navode da su do sada ispitane mogućnosti uklanjanja arsena nizom različitih otpadnih materijala, od kojih se iz skupine otpadnih materijala iz prehrambene industrije najčešće spominju sirovine poput češnjaka, pšenice, ostataka iz proizvodnje maslinova ulja, suncokreta, repice, šećerne trske, ljuske badema, ljuske jaja, ljuske oraha, voćnih koštica, životinjskih kostiju, ljuske kokosa te ostataka iz proizvodnje palmina ulja, a nedavno objavljene publikacije prikazuju rezultate ispitivanja učinkovitosti uklanjanja arsena primjenom modificirane kore naranče, otpadnog ekstrakta zelenog čaja, rižinih ljuskica, ljuski kikirikija, ljuski zrna soje te rižine slame. Yoon i sur. (2020) ispitali su mogućnost primjene u svrhu uklanjanja As(V) i Ni(II) iona iz otpadne vode i adsorpcijske kapacitete kompozitnih adsorbenasa dobivenih pirolizom crvenog blata i narančine kore u atmosferama N₂ i CO₂. Adsorpcijski testovi pokazali su da dobiveni kompozitni materijal na bazi narančine kore, pripremljen u atmosferi dušika, ima adsorpcijski kapacitet za As(V) 7,5 mg/g, dok je adsorbens pripremljen u struji CO₂ najviše adsorbirao 5,6 mg/g peterovalentnog arsena. Autori navode da je uklanjanje arsena značajno povećano ukoliko su ioni As(V) prije adsorpcije kompleksirani ionima nikla. Adsorpcijski testovi nakon kompleksiranja pokazali su povećanje adsorpcijskog kapaciteta modificirane kore naranče na 13,4 mg/g. Obayomi i sur. (2019) iskoristili su kompozitni otpad poljoprivredno-prehrambene industrije (rižine ljuskice, ljuske kikirikija i ljuske zrna soje) za uklanjanje olova i arsena iz vodenih medija. Aktivni ugljen (AWCAC) pripremili su karboniziranjem kompozitnog prirodnog materijala na 400 °C tijekom 30 minuta, koji su kasnije impregnirali otopinom KCl. Autori su zaključili da je adsorpcija oba metala na AWCAC veća pri većim pH vrijednostima te je, pri pH 10 i početnoj koncentraciji metala od 150 mg/L, maksimalni adsorpcijski kapacitet iznosio 139,46 mg/L za olovo i 121,35 mg/L za arsen. Prema Langmuirskoj adsorpcijskoj izotermi, adsorpcijski su kapaciteti iznosili 250 mg/g za Pb(II) te 200 mg/g za As(III). Također su zaključili da je sam proces adsorpcije spontan, egzoterman i po prirodi fizikalan. Mukherjee i sur. (2021) ispitali su uklanjanje arsena (V) iz otpadne vode pomoću rižine slame koju su prethodno modificirali pirolizom na 600 °C. Adsorpcijskim testovima provedenim na sobnoj temperaturi ispitali su utjecaj sljedećih parametara na učinkovitost uklanjanja arsena: početna koncentracija arsena, doza adsorbensa, početna pH vrijednost i vrijeme kontakta. Autori navode da je adsorpcijski proces slijedio kinetiku pseudo-drugog reda te Langmuirov adsorpcijski model, pri čemu je

zabilježen najveći adsorpcijski kapacitet od 25,6 µg/g za As(V) te više od 60 % uklonjenog arsena pri optimalnim procesnim uvjetima. Wu i sur. (2021) testirali su uklanjanje arsena pomoću ekstrakta zelenog čaja zasićenog nanočesticama željeza (nFe). Prema rezultatima modificiranim ekstraktom zelenog čaja, moguće je vezanje i do 19,9 mg/g peterovalentnog arsena pri sobnoj temperaturi. Tehnikama strukturne analize (XRD, TEM i SEM) te primjenom masene spektroskopije (GC-MS i LC-MS) autori su utvrdili da su biomolekule prisutne u ekstraktu zelenog čaja, uključujući polifenole i L-teanin, kompleksirale trovalentno željezo te, potom, pomoću slobodnih hidroksilnih skupina vezale ione As(V) na površinu adsorbensa. Adsorpcijskim testovima utvrdili su da je adsorpcija spontana te da se odvija prema kinetičkom modelu pseudo-drugog reda.

Bakar

Bakar je jedan od čestih i problematičnih sastojaka otpadnih industrijskih voda, a u preglednom radu Al-Saydeh, El-Naas i Zaidi (2017) navode niz otpadnih materijala koji su u izvornom stanju ili nakon modifikacije pokazali dobra adsorpcijska svojstva pri uklanjanju bakra iz otpadnih voda. Iz skupine otpada prehrambene industrije, autori navode rezultate ispitivanja uklanjanja bakra iz otpadnih voda adsorbensima dobivenih iz ljuski graha, oraha i datulja, komine masline, ljuske jaja i niza materijala sličnih strukturnih karakteristika. Fernández-González i sur. (2020) ispitali su adsorpcijskim testovima u koloni učinkovitost vezanja bakra na tzv. pogaču koja zaostaje nakon prešanja maslina i proizvodnje maslinova ulja. Autori u radu navode da, nakon provedene modifikacije pogače hidrolizom, materijal pokazuje dobre adsorpcijske karakteristike, pri čemu je, uz optimalne uvjete, najviše adsorbirano 7,32 mg/g bakra. U istoj studiji, autori su ispitali i učinkovitost adsorpcije bakra na komercijalne ionske izmjenjivače te navode da je adsorbens na bazi maslinove pogače pokazao bolja adsorpcijska svojstva, a testovima desorpcije i regeneracije dokazali su da se navedeni adsorbens može učinkovito koristiti u više ciklusa obrade otpadne vode. Kitozan je polisaharid koji se dobiva ekstrakcijom kitina iz oklopa rakova i školjaka, a koji zaostaju nakon proizvodnje prehrambenih proizvoda na bazi mesa rakova i školjaka. Adsorpcijska svojstva kitozana ispitana su u cilju uklanjanja niza štetnih anorganskih i organskih tvari iz vode. Velasco-Garduño i sur. (2020) nedavno su objavili rezultate istraživanja uklanjanja bakra adsorbensom na bazi kitozana. Nakon prevođenja kitozana u biorazgradive cilindrične kuglice, adsorpcijskim testovima ispitana je mogućnost uklanjanja dvovalentnih iona bakra iz otpadne vode. Autori navode da su kuglice kitozana pokazala učinkovitu adsorpciju bakra, pri čemu je, uz optimalne uvjete, zabilježen najveći adsorpcijski kapacitet od 62,5 mg/g. Ispitivani adsorbens pokazao je i dobra regeneracijska te biorazgradiva svojstva. Bashir, Tyagi i Annachatre (2020) objavili su rezultate istraživanja adsorpcije bakar(II) iona iz otpadne vode na adsorbense dobivene modifikacijom ljuski jaja i ostataka lišća čaja. Provodeći adsorpcijske testove, uz optimalne uvjete, autori su postigli do 84,5 % uklanjanja bakra primjenom modificiranih ljuski jaja

(najviši adsorpcijski kapacitet 422,5 mg/g), odnosno do 91 % uklanjanja bakra primjenom modificiranog lišća čaja (najviši adsorpcijski kapacitet 447,5 mg/g). Celuloza je najrasprostranjeniji netopljivi spoj ugljika na Zemlji, koji se u većim količinama nalazi u pšenici, grahu, artičoci, mekinjama i smokvi. Karboksimetil-celuloza ili celulozni glukolat derivat je celuloze topljiv u vodi, a kao bazni materijal korištena je pri sintezi mnogobrojnih adsorpcijskih materijala. Gad, Ali i Hegazy (2021) ispitali su mogućnost uklanjanja bakar(II) iona modificiranom karboksimetil-celulozom. Autori istraživanja karboksimetil-celulozu modificirali su dodatkom glicerola, limunske kiseline i gline. Nakon sušenja navedene smjese, ista je korištena kao adsorbens u adsorpcijskim testovima provedenim u cilju uklanjanja bakar(II) iona iz otpadne vode. Autori su u radu naglasili da pri optimalnim uvjetima modificirana karboksimetil-celuloza može adsorbirati do 54,6 mg/g bakra.

Krom

Krom je jedan od najzastupljenijih i dominantnih onečišćujućih tvari u okolišu, gdje se pojavljuje u stabilnom šestovalentnom i trovalentnom obliku, dok se u otpadnim vodama krom najčešće nalazi u obliku šestovalentnog iona. U preglednom radu Ghosh i Mitra (2018) prikazali su rezultate više studija u kojima je istraživana mogućnost uklanjanja krom(IV) iona iz otpadne vode primjenom modificiranih nusproizvoda prehrambene industrije. Tako navode da su primjenom modificirane pulpe, dobivene u procesu proizvodnje šećera iz šećerne trske, Mohan i Singh (2002) zabilježili uklanjanje Cr(VI) iz otpadne vode u rasponu od 80 do 100 %, dok su istim baznim materijalom Khan, Ali i Ayub (2001) adsorpcijom pri pH 2 iz otpadne vode uklonili više od 99 % šesterovalentnog kroma. Gupta i Ali (2004) korištenjem su pepela, dobivenog spaljivanjem pulpe šećerne trske adsorpcijskim testovima pri optimalnom vremenu kontakta, početnoj koncentraciji kroma, pH, dozi adsorbenta i temperaturi, postigli vezanje iona Cr(VI) u rasponu 96 – 98 %, dok su pri testiranju učinkovitosti adsorbensa u koloni zabilježili uklanjanje do 96 % pri brzini protoka od 0,5 mL/min. Ghosh i Mitra (2018) nadalje navode rezultate nekoliko istraživanja koja su ispitala uklanjanje kroma ljuskicama riže te navode da su Vempati i sur. (1995) aktivnim ugljenom proizvedenim od rižine ljuske uklonili više od 93 % šestovalentnog kroma iz otpadne vode. Kaya i sur. (2014) ispitali su pšenične mekinje (PM) i tartaratnom kiselinom modificirane pšenične mekinje (M-PM; 1 g:12 mL tartaratne kiseline) za uklanjanje Cr(VI) iz vodenih otopina. Mijenjajući procesne parametre, zaključili su da se adsorpcija povećava s povećanjem vremena, a optimalna postaje nakon 180 minuta za PM te nakon 200 minuta za M-PM. Također, uočili su da se povećanjem pH vrijednosti otopine, jedan dio otrovnog Cr(VI) reducirao u manje otrovan Cr(III) na površini PM. Iz otopine s početnom koncentracijom Cr(VI) od 200 mg/L pri pH 2, 51 % Cr(VI) se uklonilo s PM i 90 % s M-PM. Adsorpcijske izoterme najbolje se mogu opisati pomoću Freundlichovog adsorpcijskog modela, a kapacitet adsorpcije pri pH 2 bio je 4,53 mg Cr(VI)/g PM i 5,28 mg Cr(VI)/g M-PM pri pH 2,2. Abdelkader, El-Gendy i El-Haggar (2021)

nedavno su publicirali rezultate istraživanja uklanjanja trovalentnog kroma iz otpadnih voda primjenom adsorbentasa na bazi pojedinih nusproizvoda prehrambene industrije, i to rižinu ljusku, rižinu slamu te ostatke šećerne trske. Autori studije navode da su navedene materijale prije upotrebe ispirali i sušili na 80 °C te mehanički usitnili. Nakon provedenih adsorpcijskih testova, autori navode da testirani materijali bez dodatnih modifikacija mogu ukloniti najviše do 13 % trovalentnog kroma iz otpadnih voda.

Nikal

Iako esencijalan element koji ulazi u sastav enzima, nedostatak nikla u organizmu može uzrokovati narušavanje funkcija stanične membrane i prekinuti metabolizam željeza. S druge strane, prisutan u visokim koncentracijama u okolišu, nikal je toksičan za biljke i životinje, dok unesen u ljudski organizam putem hrane i vode može uzrokovati pojavu karcinoma. Usljed navedenog, kao i za prethodno navedene toksične teške metale, znanstvenici nastoje iznaći nove i ekološke metode kojima će iz vode ukloniti povećane koncentracije nikla. Iz grupe nusproizvoda prehrambene industrije dosad je ispitano niz različitih materijala. Tako su Bhatnagar i Minocha (2010) ispitali ljusku nara na učinkovitost uklanjanja nikla iz vode. Adsorbens je pripremljen na način da su koru nara samljeli i termički aktivirali (na 600 °C). Dobiveni rezultati pokazuju da je adsorpcija nikla na pripremljeni adsorbens brza i da je 50 % adsorpcije dovršeno unutar 2 sata, dok je ravnotežno stanje postignuto unutar 7 sati. Maksimalni adsorpcijski kapacitet kreće se oko 52 mg/g, a sama adsorpcija je endotermna reakcija. Adsorpciju bakra i nikla na kalcijevim oksidom aktivirani aktivni ugljen od koštica datulje ispitali su Danish i sur. (2011) te zaključili da navedeni adsorbens ima strukturu nalik na saće s velikom površinom mezopora (645,5 cm³/g). Rezultati su pokazali da se adsorpcijski kapacitet povećao s 19,39 do 44,79 mg/g za ione bakra i s 15,77 do 40,73 mg/g za ione nikla, na temperaturi od 293 K, početne koncentracije adsorbata od 100 mg/L, vremenu od 180 min te pH 6 (Cu(II)) i pH 5,5 (Ni(II)). Yoon i sur. (2020), u već ranije opisanoj studiji istovremenog uklanjanja As(V) i Ni(II), navode da se primjenom kompozitnog adsorbensa dobivenog pirolizom crvenog blata i narančine kore u atmosferi N₂ veže do 5,6 mg/g nikla, a primjenom kompozitnog adsorbensa dobivenog pirolizom crvenog blata i narančine kore u atmosferi CO₂ do 15,1 mg/g. Provođenjem testova uklanjanja nikla nakon kompleksiranja arsena i nikla, učinak vezanja nikla na navedene adsorbense povećan je na 17,6 mg/g kod kompozitnog adsorbensa dobivenog u atmosferi CO₂. De Angelis i sur. (2017) ispitali su uklanjanje Ni(II) iz otpadne vode hidroksiapatitom dobivenim iz ljuski jajeta. Dobiveni adsorbens karakteriziran je strukturnim analizama, a adsorpcijski testovi provedeni u cilju određivanja učinaka vremena kontakta i početne koncentracije nikla na proces adsorpcije pokazali su da se učinkovita adsorpcija nikla postiže unutar 80 minuta. Obradom dobivenih rezultata kinetičkim modelima utvrđeno je da ispitivani adsorbens ima maksimalan adsorpcijski kapacitet za Ni(II) od 109 mg/g te da se adsorpcija nikla odvija prema

Langmuirovom izotermnom modelu. Bogusz i sur. (2017) ispitali su mogućnost uklanjanja nikla i kadmija primjenom aktivnog ugljena dobivenog pirolizom pšenične slame. Pšenična slama za potrebe ovog istraživanja podvrgnuta je u mufolnoj peći temperaturi od 400 °C i 600 °C te su, potom, pomoću adsorpcijskih testova ispitane njene adsorpcijske karakteristike pri uklanjanju nikla Ni(II) i Cd(II). Autori navode da obrada dobivenih rezultata ukazuje da se adsorpcija nikla i kadmija odvijala prema Langmuirovom izotermnom modelu te da je, pri adsorpciji nikla, najveći adsorpcijski kapacitet zabilježen kod primjene pšenične slame karbonizirane na 600 °C od 76,34 mg/g. An i sur. (2019) ispitali su uklanjanje dvovalentnog nikla iz otpadne vode primjenom kemijski modificirane ljuske kikirikija. Ljuska kikirikija modificirana je postupkom karbonizacije te kemijskom obradom pomoću KMnO_4 i KOH , a potom su provedeni adsorpcijski testovi u cilju određivanja učinkovitosti uklanjanja nikla pri različitim procesnim uvjetima. Dobiveni rezultati ukazali su da je, pri optimalnim uvjetima, na modificiranu ljusku kikirikija moguće vezati do 87,15 mg/g Ni(II). Strukturne analize materijala pokazale su prisutnost amino skupina na površini adsorbensa, koje s ionima nikla stvaraju jednostruku vezu, te prisutnost hidroksilnih skupina koje doprinose uklanjanju nikla iz vode jer reagiraju s ionima nikla tvoreći nikal-hidroksid i kompleksni nikal-oksidi na površini adsorbensa.

Ostali metali

Uz navedene studije o mogućnostima uklanjanja arsena, bakra, kroma i nikla iz otpadnih voda adsorpcijom, znanstvenici su ispitali mogućnosti uklanjanja i drugih toksičnih metala adsorbensima na bazi nusproizvoda prehrambene industrije. Tako su Massimi i sur. (2018) prezentirali rezultate istraživanja provedenog s ciljem ispitivanja uklanjanja metala i metaloida iz otpadnih voda adsorbensima dobivenim iz ostataka prehrambenih proizvoda. Autori su ispitali adsorpcijske kapacitete dvanaest otpadnih ostataka hrane za uklanjanje 23 elemenata iz složenih otopina s više elemenata u jednakim eksperimentalnim uvjetima. U ovom opsežnom istraživanju autori su ispitali adsorpcijske kapacitete sljedećih materijala: kore krumpira, kore limuna, kore naranče, kore lubenice, kore rajčice, kore jabuke, kore banane, kore patlidžana, kore rogača i tropa grožđa te otpada od kave i otpada kave bez kofeina. Sve navedene materijale autori su sušili na suncu tjedan dana, a potom samljeli i prosijavanjem izdvojili čestice veličine između 0,25 mm i 0,125 mm, koje su dalje koristili pri testiranju. Adsorpcijske testove proveli su uzorcima modelne otpadne vode koja je sadržavala smjesu sljedećih metala i metaloida: Ag, As, Ba, Cd, Ce, Co, Cr, Cu, Fe, Ga, In, La, Mo, Ni, Pb, Sb, Sn, Th, Ti, U, V, W i Zn, u koncentracijama od 1 mg/kg. Autori su pripremili otopine jednakih početnih koncentracija navedenih elemenata, ali s različitim početnim pH 2,0 i pH 5,5. Nakon provedenih adsorpcijskih testova, autori su multivarijantnom statističkom analizom utvrdili da pojedini materijali imaju slične adsorpcijske karakteristike te ih razvrstali u pet klastera. Pri tome su utvrdili da kora banane, kora lubenice i trop grožđa pokazuju najmanju selektivnost pri vezanju sastojaka

ispitivane smjese, ali su ujedno bili i najučinkovitiji adsorbensi većine elemenata prisutnih u ispitivanoj modelnoj otopini otpadne vode. Strukturnom analizom provedenom pomoću FTIR spektroskopije utvrđeno je postojanje različitih vrsta i količina funkcijskih skupina na površini korištenih materijala, što je uzrokovalo i različite učinkovitosti pri adsorpciji metala i metaloida iz smjese na ispitivane materijale.

Osim navedene multikomponentne analize adsorpcije, u literaturi se može pronaći i značajan broj istraživanja koja su ispitivala mogućnost uklanjanja pojedinih metala i metaloida iz binarnih sustava. Tako su, u već prethodno spomenutoj studiji, Bogusz i sur. (2017), uz uklanjanje nikla, ispitali i mogućnost uklanjanja kadmija primjenom aktivnog ugljena dobivenog pirolizom pšenične slame. Autori navode da je primjenom pšenične slame karbonizirane na 600 °C, uz optimalne uvjete moguće ukloniti do 76,34 mg/g kadmija. Kaliannan i sur. (2019) ispitali su uklanjanje iona olova i cinka kompozitnim adsorbensom dobivenim nanošenjem nano-silicijeva dioksida na lišće šećerne trske (*Saccharum officinarum* L.). Provedbom adsorpcijskih testova, autori su utvrdili da se najviše iona olova i cinka vezalo tijekom adsorpcije provedene na 37 °C te da adsorpcijski kapacitet modificiranog lišća šećerne trske za Pb²⁺ ione iznosi 148 mg/g, dok je za Zn²⁺ ione nešto manji i iznosi 137 mg/g. Ibisi i Asoluka (2018) ispitali su mogućnost simultanog uklanjanja olovo(II) iona i kadmij(II) iona adsorbensom dobivenim od kore banane. Prikupljene kore banane oprane su, potom sušene na 60 °C, a onda samljevene i prosijane. Frakcija čestica veličine 0,63 do 1,6 mm korištena je za adsorpcijske testove. Autori navode da je testiranim adsorbensom uklonjeno približno 90 %, a obradom rezultata Langmuirovim izotermnim modelom navode da za obje vrste iona adsorpcijski kapacitet kore banane iznosi 10 mg/g. U nastavku, u Tablici 2 dan je kratak pregled modificiranih adsorbensa za uklanjanje teških metala.

Tablica 2 Pregled modificiranih adsorbensa za uklanjanje teških metala iz vode (I. dio)

Adsorbens	Metoda pripreme adsorbensa	Adsorbat	Adsorpcijski kapacitet	Literatura
Rižine ljuskice	piroliza, 600 °C, 4 h, kemijska aktivacija s CaCl ₂	As(III)	18,2 µg/g	Mondal i sur. (2007)
Rižine ljuskice	piroliza, 700 °C, 30 min, kemijska aktivacija s ZnCl ₂ /CO ₂	As(III)	1220 µg/g	Kalderis i sur. (2008)
Rižine ljuskice	piroliza, 550 °C, 30 min, Fe(NO ₃) ₃ ·9H ₂ O	As(V)	1,5 mg/g	Cope, Webster i Sabatini (2014)
Rižina slama	piroliza na 600 °C	As(V)	25,6 µg/g	Mukherjee i sur. (2021)
Ekstrakt zelenog čaja	Saturacija nanočesticama Fe(III)	As(V)	19,9 mg/g	Wu i sur. (2021)

Tablica 2 Pregled modificiranih adsorbensa za uklanjanje teških metala iz vode (II. dio)

Adsorbens	Metoda pripreme adsorbensa	Adsorbat	Adsorpcijski kapacitet	Literatura
Narančina kora	Piroliza u prisutnosti crvenog mulja i N ₂₂	As(V)	7,5 mg/g	Yoon i sur. (2020)
		Kompleks Ni(II)–As(V)	13,4 mg/g	
Kukuruzna slama	piroliza, 600 °C, 2 h, KMnO ₄ i Fe(NO ₃) ₃	Cu(II)	64,9 mg/g	Zhou i sur. (2018)
Rižina slama	FeCl ₃ , piroliza, 300 °C, 60 min	Cu(II)	85,9 mg/g	Yin i sur. (2018)
	FeCl ₃ , piroliza, 700 °C, 60 min		75,4 mg/g	
Komina masline	Hidroliza 30°C, 60 min	Cu(II)	7,32 mg/g	Fernández-González i sur. (2020)
Kitozan	polimerizacija	Cu(II)	62,5 mg/g	Velasco-Garduño i sur. (2020)
Ljuska jajeta	Piroliza, 450 °C, 10 min	Cu(II)	422,5 mg/g	Bashir, Tyagi i Annachhatre (2020)
Lišće čaja	Piroliza, 450 °C, 10 min	Cu(II)	447,5 mg/g	
Karbonsimetil-celuloza	Modifikacija s glinom	Cu(II)	54,6 mg/g	Gad, Ali i Hegazy (2021)
Koštice datulje	Piroliza uz aktivaciju kalcijevim oksidom	Cu(II)	44,79 mg/g	Danish i sur. (2011)
Korijen kokosa	kemijska modifikacija sa surfaktantom heksadeciltrimetil amonij bromidom	Cr(VI)	76,3 mg/g	Namasivayam i Sureshkumar (2008)
Korijen kokosa	kemijska modifikacija sa surfaktantom cetiltrimetil amonij bromidom	Cr(VI)	29,96 mg/g	Nadeem i sur. (2006)
Šećerna trska	Spaljivanje	Cr(VI)	4,35 mg/g	Gupta i Ali (2004)
Ljuska jajeta	modifikacija s PEI	Cr(VI)	160 mg/g	Liu i Huang (2011)
Ljuska nara	Termička aktivacija na 600 °C	Ni(II)	52 mg/g	Bhatnagar i Minocha (2010)
Koštice datulje	Piroliza uz aktivaciju kalcijevim oksidom	Ni(II)	40,73 mg/g	Danish i sur. (2011)

Tablica 2 Pregled modificiranih adsorbensa za uklanjanje teških metala iz vode (III. dio)

Adsorbens	Metoda pripreme adsorbensa	Adsorbat	Adsorpcijski kapacitet	Literatura
Ljuska jajeta	ekstrakcija hidroksiapatita	Ni(II)	109 mg/g	De Angelis i sur. (2017)
Pšenična slama	Karbonizacija na 600 °C	Ni(II)	34,84 mg/g	Bogusz i sur. (2017)
Ljuska kikirikija	karbonizacija i kemijska obrada s KMnO ₄ i KOH	Ni(II)	87,15 mg/g	An i sur. (2019)
Pšenična slama	Karbonizacija na 600 °C	Cd(II)	76,34 mg/g	Bogusz i sur. (2017)
Uljonosna kamelija	Piroliza 600 °C, 60 min, FeCl ₂ , Fe(NO ₃) ₃ , Mg(NO ₃) ₂	Cd(II)	476,25 mg/g	Jia i sur. (2019)
Kukuruzna slama	piroliza, 600 °C, 2 h, KMnO ₄ i Fe(NO ₃) ₃	Cd(II)	101 mg/g	Zhou i sur. (2018)
Kora banane	sušene na 60 °C	Cd(II)	10 mg/g	Ibisi i Asoluka (2018)
		Pb ²⁺	10 mg/g	
Lišće šećerne trske	nanošenje nano-SiO ₂	Pb ²⁺	148 mg/g	Kaliannan i sur. (2019)
		Zn ²⁺	137 mg/g	

Dušikovi spojevi i fosfor

Nekoliko dušikovih spojeva kao što su nitrati, nitriti i amonijak te fosfor prirodno se nalaze u okolišu. Smatra se da su uobičajene onečišćujuće tvari u vodi za ljudsku potrošnju i u različitim otpadnim vodama. Nitrati i fosfati esencijalne su hranjive tvari potrebne za rast biljaka pa se koriste i u proizvodnji gnojiva. Međutim, visoke koncentracije nitrata i fosfata u otpadnim vodama dovode do povećanja količine hranjivih tvari u vodama, što stimulira prekomjeran rast fitoplanktona te dolazi do cvjetanja vodenih površina koje, u konačnici, remete normalno funkcioniranje ekosustava. Velika populacija algi potrošit će sav kisik iz vode te onemogućiti život flore i faune. Ova pojava zove se eutrofikacija, a očituje se smanjenjem kakvoće vode u vidu smanjenja koncentracije kisika u vodi, mutnoće vode, lošeg mirisa i velike gustoće algi (Scholten i sur., 2005; Nujić, 2017).

Modifikacijom nusproizvoda prehrambene industrije, osim teških metala, učinkovito se uklanja dušikovi spojevi i fosfati. Primjerice, Orlando i sur. (2002) sintetizirali su bazni anionski izmjenjivač za uklanjanje nitrata iz vode iz lignoceluloznog otpada (rižinih ljuskica, bagase, ljuske kokosa), uvođenjem epoksi- i amino-skupina. Gao i sur. (2009) sintetizirali su kvaterni anionski izmjenjivač iz ostataka pšenice pomoću *N,N*-dimetilformamida, epiklorhidrina, i trietilamina te uklonili 89,1 % nitrata, dok su Xu i sur. (2010) sintetizirali

anionski izmjenjivač iz ostataka pšenice istom metodom za uklanjanje fosfata, pri čemu je pokazao veći adsorpcijski kapacitet (1,8 mmol/g) od komercijalnih anionskih izmjenjivača (0,45 - 1,36 mmol/g). Katal i sur. (2012.) ispitali su adsorpciju nitrata na modificirane rižine ljuske postupkom aminacije, slično kao i Orlando i sur. (2002), pri čemu je utvrđen adsorpcijski kapacitet prema Langmuiru od 56 mg/g pri pH 7. Najučinkovitija adsorpcija postignuta je pri pH 6, a najmanje učinkovita adsorpcija pri nižim pH vrijednostima, uslijed disocijacije funkcijskih skupina u adsorbensu, dok je pri višim pH vrijednostima došlo do kompeticije zbog visokih koncentracija OH^- . Uočili su da je učinak uklanjanja nitrata iz komunalne otpadne vode u Iranu bila 91,8 %, što je usporedivo s 95 % pri istim eksperimentalnim uvjetima iz modelne otopine bez prisustva drugih iona. Karboniziranu i kemijski modificiranu šećerna trsku za uklanjanje nitrata iz vode ispitali su Hafshejani i sur. (2016). Kemijska modifikacija karbonizirane šećerne trske provedena je pomoću *N,N*-dimetilformamida, epiklorhidrina, etilendiamina i trimetilamina (ETM metoda). Dobiveni rezultati pokazali su da je najveći adsorpcijski kapacitet (30,7 mg/g) postignut pri pH 3 (završni pH 4,64), nakon 60 minuta i s masenom koncentracijom adsorbensa od 2 g/L, a s povećanjem pH od 3 do 11, adsorpcijski kapacitet smanjio se na 10,3 mg/g. Veći postotak uklanjanja nitrata u kiselijem pH području autori su pripisali većoj elektrostatskoj privlačnosti između nitratnih iona i modificiranog adsorbensa. Najveći postotak uklanjanja nitrata postignut je s 40 g/L adsorbensa i iznosio je 90 %. Eksperimentalni podaci dobro opisuje kinetički model pseudo-drugog reda te Langmuirova adsorpcijska izoterma (Hafshejani i sur., 2016). Stjepanović i sur. (2019) modificirali su pivski trop za uklanjanje nitrata te navode da je najveći adsorpcijski kapacitet od 22,65 mg/g postignut u modelnoj otopini nitrata, 18,22 mg/g u modelnoj otpadnoj vodi i 14,4 mg/g u otpadnoj vodi mliječne industrije.

UKLANJANJE ORGANSKIH ONEČIŠĆUJUĆIH TVARI

Bojila

Brojne industrije (tekstilna, prehrambena, farmaceutska, kožarska, kozmetička i dr.) u svojim proizvodnim procesima koriste bojila. Navedene industrije generiraju otpadne vode u kojima sadržaj bojila može biti i do 10 % ukupne količine korištenog bojila (Velić, 2017). Kao i druge onečišćujuće tvari, bojila se iz otpadnih voda mogu relativno jednostavno ukloniti adsorpcijom. I ovdje se naglasak stavlja na primjeni jeftinih i lokalno dostupnih nusproizvoda poljoprivredno-prehrambene industrije, pri čemu je glavni mehanizam kod kojega nusproizvod prehrambene industrije adsorbira molekulu bojila određen s nekoliko različitih procesa (Shah i sur., 2016). Ti su adsorpcijski mehanizmi ionska izmjena, stvaranje kelatnih kompleksa, vezanje s funkcijskim skupinama uz nastajanje hidronijevog iona i sl. (Velić, 2017).

U Tablici 3 dan je pregled nekih korištenih modificiranih nusproizvoda prehrambene industrije za uklanjanje različitih bojila.

Tablica 3 Pregled modificiranih adsorbensa za uklanjanje strukturno različitih bojila iz vode

Adsorbens	Metoda pripreme adsorbensa	Adsorbat	Adsorpcijski kapacitet (mg/g)	Literatura
Vlakna palminog ulja	piroliza	malahitno zelenilo	149,35	Hameed i El-Khaiary (2008)
Durianska školjka	piroliza	metilensko modrilo	289,26	Hameed i Hakimi (2008a)
Ljuske pekan oraha	piroliza, 800 °C, 60 min	reaktivno crveno 141	130	Zazycki i sur. (2018)
Otpad voća <i>Rapanea ferruginea</i>	C ₂ H ₅ OH i H ₂ SO ₄	metilensko modrilo	33	Chahm, Martins i Rodrigues (2018)
	C ₂ H ₅ OH i H ₂ SO ₄	kristal violet	125	
Stabljike kukuruza	piroliza, 400 °C, 120 min + nanočestice Fe ₃ O ₄	kristal violet	349,40	Sun i sur. (2015)
Otpad od prerade maslina	piroliza, 300 °C, 60 min i aktivacija s KOH, 850 °C, 60 min	metilensko modrilo	536	Enaime i sur. (2017)
		otopina joda	1136	
		indigo karmin	598,8	
Kokosova ljuska	piroliza, 500 °C, 2 h i aktivacija s NaOH, 700 °C, 90 min	metilensko modrilo	916,26	Cazetta i sur. (2011)

Lijekovi

Prekomjernim korištenjem lijekova u humanoj i veterinarskoj medicini, povećala se i pojavnost farmaceutika i njihovih metabolita ili razgradnih produkata u ekosustavu (Długosz i sur., 2015). Antibiotici su prioritetne onečišćujuće tvari koje se mogu detektirati u površinskim i otpadnim vodama, tlu i industrijskom mulju (Yaashikaa i sur., 2019). Pojavnost navedenih tvari u prirodi predstavlja problem i opasnost jer se mogu razviti geni otporni na antibiotike ili bakterije odgovorne za smanjenje terapijskog učinka antibiotika na patogene (Ali i sur., 2018). Stoga ne čudi podatak da je zadnjih godina sve veći naglasak na pročišćavanju otpadnih voda od prioritetno onečišćujućih tvari.

Lazim i sur. (2015) modificirali su sa sumpornom kiselinom kokosovu jezgru, kokosovu ljusku, koru duriana, grozdove banane i kokosa te ostvarili maksimalne adsorpcijske

kapacitete od 4,31, 4,16, 4,18, 4,53 i 4,66 mg/g kad su koristili 0,1 g adsorbensa/30 mL otopine početne koncentracije bisfenola A od 20 mg/L. Sudhakar, Mall i Srivastava (2016) s pepelom od rižinih ljuskica izračunali su maksimalni adsorpcijski kapacitet od 8,72 mg/g, pri čemu je početna koncentracija bisfenola A iznosila od 10 do 400 mg/L, a masena koncentracija adsorbensa 30 g/L.

Gurav i sur. (2020) modificirali su biomasu od pseudostabljike banane (BPB) s nanočesticama Fe₃O₄ te ispitali postotak uklanjanja antibiotika furazolidona (FZD). FZD je nitrofuranski antibiotik poznat još i kao 3-(5-nitrofurfurilidenamino)-2-oxazolidinon, a koristi se u liječenju humanih i animalnih praživotinja i infekcija uzrokovanih helikobakterijama (*Helicobacter pylori*). Ukoliko dospije u okoliš, ovaj antibiotik predstavlja opasnost jer aktivnost mikroorganizama razbija molekulu FZD-a na moguće metabolite 3-amino-2-oxazolidone (AZO) i β-hidroksietilhidrazine, koje su karcinogene kemikalije odgovorne za inhibiciju monoamin oksidaze. S obzirom da i ljudi i životinje vrlo malo asimiliraju FZD, on vrlo lako dopijeva u okoliš u tom obliku ili kao vrlo toksičan metabolit AZO. Gurav i sur. (2020) najprije su ispitali uklanjanje FZD-a (50 mg/L) iz vode adsorpcijom na piroliziranu biomasu pseudostabljike banane (piroliza biomase na 300, 400, 500 i 600 °C). Najveći postoci uklanjanja FZD-a bili su za BPB₆₀₀ (99,63 %), BPB₅₀₀ (91,09 %), BPB₄₀₀ (88,72 %) i BPB₃₀₀ (76,03 %). Da bi se povećao adsorpcijski kapacitet i razdvajanje aktivnog ugljena nakon adsorpcije, BPB₆₀₀ je modificiran s magnetiziranim nanočesticama. Sa sirovim BPB₆₀₀ uklonjeno je 77,25 % FZD-a koncentracije 100 mg/L, dok je s magnetiziranim BPB₆₀₀ uklonjeno 96,81 %, pri čemu su adsorpcijski kapaciteti iznosili 31,45 mg/g i 37,86 mg/g.

Keerthanan i sur. (2020) pripremili su adsorbens od otpada ostatka čaja na način da su ga prvo samljeli, potom izvršili pirolizu na 700 °C tijekom 2 sata te je materijal na kraju podvrgnut aktivaciji u struji pare (5 mL/min, 45 min, 700 °C) i na atmosferskom tlaku. Pripremljen adsorbens su deklarirali kao TWBC-SA te ga ispitali na učinkovitost uklanjanja kafeina (CFN). Maksimalni adsorpcijski kapacitet od 15,4 mg/g postignut je kod pH 3,5, početne koncentracije CFN 50 mg/L i masene koncentracije adsorbensa 1 g/L.

Aromatski spojevi

Mnogi aromatski spojevi sadrže benzenski prsten koji se veže na jednu ili više supstituirajućih grupa. Među njima su i policiklički aromatski ugljikovodici (PAU) koji su otrovne onečišćujuće tvari, a nastaju u procesu sagorijevanja fosilnih goriva. Aromatski spojevi mogu se pojaviti iz različitih izvora kao što su industrijske otpadne vode, poljoprivredne otpadne struje i iz onečišćenog zraka, te tako predstavljaju veliku prijetnju za ljudsko tijelo i okoliš. U Tablici 4 prikazani su neki modificirani adsorbensi i njihovi adsorpcijski kapaciteti za uklanjanje aromatskih spojeva iz otpadnih voda (Gupta i Gupta, 2015).

Uz aromatske spojeve, fenoli i njihovi derivati (fenol, klorofenol, para-klorofenol, orto-klorofenol) mogu čak i pri niskim koncentracijama biti izrazito otrovni za vodene organizme i okoliš. Najznačajniji izvor onečišćenja vodenih tijela fenolom otpadne su vode petrokemijske i naftne, tekstilne industrije, štavionice kože, farmaceutska industrija, tvornice željeza i keramike i dr. (Karri, Jayakumar i Sahu, 2017).

U Tablici 4 prikazani su neki modificirani adsorbensi koji su se pokazali učinkovitim u uklanjanju aromatskih spojeva iz vode.

Tablica 4 Pregled modificiranih adsorbensa za uklanjanje aromatskih spojeva iz otpadnih voda

Adsorbens	Metoda pripreme adsorbensa	Adsorbat	Adsorpcijski kapacitet (mg/g)	Literatura
Kora banane	semikarbonizacija 200 °C, 4 h, karbonizacija 500 °C, 2 h	Naftalen Fluoren Fenantren	333,33 (Langmuir) 285,71 (Langmuir) 217,39 (Langmuir)	Gupta i Gupta (2015)
Ljuska kokosa	Aktivni ugljen	Fenantren	20,22	Zhang i sur. (2012)
Mahune graha	Kemijska aktivacija	Naftalen	300	Cabal i sur. (2009)
	Fizikalna aktivacija		85	
Ljuska borovice	Spora piroliza, 500 °C, 2 h	Fenol	26,73	Mohammed i sur. (2018)
Rižina slama	piroliza, 500 °C, 60 min	Fenol	80,5	Yakout (2017)
Bagasa	piroliza, 600 °C, 2 h i aktivacija parom, 750 °C, 36 min	Fenol	65,64	Akl, Dawy i Serage (2014)

Prirodne organske tvari (NOM)

Prirodne organske tvari (NOM) sveprisutne su u tlu, vodi i sedimentu. NOM porijeklom iz vode nastaju razgradnjom biljaka i kao nusproizvodi bakterija, algi i vodenog bilja. NOM se smatraju kompleksnim matriksom heterogene smjese organskih tvari, poput huminskih kiselina, polisaharida, amino šećera, proteina, peptida, lipida, malih hidrofilnih kiselina i dr. (Sillanpää, 2015).

Pepeo od rižinih ljuskica (RHA) ispitan je na učinkovitost uklanjanja huminskih kiselina iz vode (Imyim i Prapalimrunsi, 2010).

RHA je funkcionaliziran s 3-aminopropiltrioksisilanom. Adsorpcijski kapacitet RHA-NH₂ iznosio je 8,2 mg/g i bio je veći u odnosu na nemodificirani RHA (2,7 mg/g). Također, aktivni ugljen od crvene datulje ispitan je na uklanjanje huminskih kiselina (Bouras i sur., 2015). Modifikacijom aktivnog ugljena s HNO₃ značajno se povećao broj funkcijskih skupina na površini, osobito karboksilnih i fenolnih. Adsorpcijska ravnoteža postignuta je nakon 300 min, a adsorpcijski kapacitet, prema Langmuirovom modelu, iznosio je 76,92 mg/g pri 20 °C. Provedeno je i istraživanje adsorpcije NOM-a na vlakna kokosa (CF) i vlakna palminog ulja, prilikom čega je adsorpcijski kapacitet iznosio 15,67 mg/g za CF i 30,8 mg/g za POF (Din i sur., 2016).

REGENERACIJA ADSORBENASA

Regeneracijom adsorbensa sprječava se sekundarno onečišćenje okoliša adsorbensima. Trenutno su najčešće metode regeneracije ekstrakcija otapalima, kalcinacija i razne biološke metode. Metodom ekstrakcije otapalima koristi se odgovarajuće otapalo kako bi se ekstrahirao adsorbat iz adsorbensa. Metoda kalcinacije primjenjuje se za adsorpciju iskorištenog adsorbensa pri visokoj temperaturi kako bi se adsorbat preveo u plinovito stanje ili hlapljivu komponentu, a pritom regenerira i adsorpcijski kapacitet adsorbensa. Biološke metode regeneracije podrazumijevaju upotrebu mikroorganizama za desorpciju i regeneraciju adsorbensa, a koji je jednostavan i jeftin proces i ima vrlo malen utjecaj na okoliš (Dai i sur., 2018).

ZBRINJAVANJE ISKORIŠTENIH ADSORBENSA

U većini zemalja, a osobito u zemljama u razvoju, postoji problem koji se odnosi na odlaganje otpada nakon pročišćavanja otpadnih voda. Dugoročno gledajući, tehnologije zbrinjavanja otpada moraju biti učinkovite i pouzdane, osobito kada je riječ o otpadu (iskorištenim adsorbensima) s teškim metalima, kao što je primjerice arsen koji je vrlo otrovan. Općenito se zbrinjavanje takve vrste otpada obavlja inkapsulacijom putem skrtnjavanja ili stabilizacijom otpada koji se potom zbrinjava na sigurnu deponiju.

Kada ne postoje smjernice za sigurno odlaganje otpada, tada je najčešći način zbrinjavanja otpada koji zaostaje nakon pročišćavanja otpadnih voda (kao mulj ili adsorpcijski filterski medij i sl.) njegovo zbrinjavanje u obliku opeke ili se miješa s cementom i tako koristi u betonskoj industriji (Mondal i Garg, 2017).

Mudgal (2002) navodi kako se otpad s arsenom koristio da bi se pomiješao s kravljim izmetom, pri čemu su prisutni mikroorganizmi reducirali topljive vrste arsena u plinoviti arsin (AsH₃) koji se otpuštao u atmosferu.

Pod tehnologijom stabilizacije/skrutnjavanja (S/S tehnologija) otpada misli se na tehniku predobrade opasnog otpada prije odlaganja. Prilikom tog procesa, opasan se otpad miješa s muljem, tekućinom ili s krutinom u cementna veziva. Općenito je anorganski otpad najkompatibilniji s cementnim vezivom, ali se navedena tehnologija koristi za obradu, kako organskog, tako i anorganskog otpada. Cilj je S/S tehnologije inkapsulirati i inkorporirati otpad u nekakav vezivni materijal, pri čemu nastaje monolitni materijal s poboljšanom strukturom koji je stabilan i minimalno se ispire. Navedenom se tehnologijom stabilizira pH vrijednost te teški metali zaostaju netopljivi (Mondal i Garg, 2017).

Još je jedan način zbrinjavanja otpada spaljivanje radi dobivanja energije, a preostali pepeo može se testirati na teške metale i isključiti eventualno zaostajanje nakon spaljivanja.

Vouk i sur. (2015) dali su pregled o mogućnostima korištenja mulja s uređaja za pročišćavanje otpadnih voda u betonskoj industriji, što je posljednjih godina sve veći trend s obzirom na velike količine mulja koje zaostaju nakon pročišćavanja otpadnih voda.

ZAKLJUČAK

Nusproizvodi prehrambene industrije prepoznati su kao jeftino i održivo rješenje u obradi otpadnih voda. Pokazali su se uspješnima u uklanjanju onečišćujućih tvari iz otpadnih voda, a istovremeno doprinose smanjenju otpada, oporavku i njihovoj ponovnoj upotrebi. U posljednje vrijeme nusproizvodi poljoprivredne i prehrambene industrije postaju sve popularniji. Njihova porozna struktura sadrži karboksilne, hidroksilne i druge funkcijske skupine koje pospješuju uklanjanje onečišćujućih tvari iz otpadnih voda. Dinamika njihove adsorpcije uvelike ovisi o pH, temperaturi, početnoj koncentraciji onečišćujuće tvari i sl. Glavni mehanizmi adsorpcije onečišćujućih tvari ovise o prirodi onečišćujuće tvari i kemijskim svojstvima površine adsorbensa, ali najčešći su ionska izmjena, elektrostatska interakcija, kompleksacija i dr. Da bi se poboljšala svojstva nekog adsorbensa, često se primjenjuju fizikalne ili kemijske metode modifikacije. Prema proučenoj literaturi, navedeni jeftini adsorbensi djeluju obećavajuće u obradi otpadnih voda, ali bi buduća istraživanja trebala usmjeriti na primjenu u realnim uvjetima (realni uzorci otpadnih voda i *scale-up* procesa) s naglaskom na zbrinjavanje iskorištenih adsorbensa.

LITERATURA

Abdelkader SE, El-Gendy AS, El-Haggar S (2021) Removal of trivalent chromium from tannery wastewater using solid wastes. *Innov. Infrastruct. Solut.* **6**, 47 <https://doi.org/10.1007/s41062-020-00414-8>

- Abegunde SM, Idowu KS, Adejuwon OM, Adeyemi-Adejolu T (2020) A review on the influence of chemical modification on the performance of adsorbents. *Resources, Environment and Sustainability*, **1**:100001.
- Akl MAA, Dawy MB, Serage AA (2014) Efficient removal of phenol from water samples using sugarcane bagasse based activated carbon. *Journal of Analytical & Bioanalytical Techniques*, **5**:1000189.
- Ali MMM, Ahmed MJ, Hameed BH (2018) NaY zeolite from wheat (*Triticum aestivum* L.) straw ash used for the adsorption of tetracycline. *Journal of Cleaner Production*, **172**:602-608.
- Al-Saydeh SA, El-Naas MH, Zaidi SJ (2017) Copper removal from industrial wastewater: A comprehensive review. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, **56**, 35-44.
- Ambroz F, Macdonald TJ, Martis V, Parkin IP (2018) Evaluation of the BET Theory for the Characterization of Meso and Microporous MOFs. *Small Methods*, **2**:1800173.
- An Q, Jiang Y-Q, Nan H-Y, Yu Y, Jiang J-N (2019) Unraveling sorption of nickel from aqueous solution by KMnO₄ and KOH-modified peanut shell biochar: Implicit mechanism, *Chemosphere*, **214**, 846-854.
- Bashir M, Tyagi S, Annachatre AP (2020) Adsorption of copper from aqueous solution onto agricultural Adsorbents: Kinetics and isotherm studies, *Materials Today: Proceedings*, **28** (3), 1833-1840.
- Bhatnagar A, Minocha (2010) Biosorption optimization of nickel removal from water using *Punica granatum* peel waste. *Colloids and Surfaces B: Biointerfaces*, **76**:544-548.
- Bouras HD, Benturki O, Bouras N, Attou M, Donnot A, Merlin A, Addoun F, Holtz MD (2015) The use of an agricultural waste material from *Ziziphus jujuba* as a novel adsorbent for humic acid removal from aqueous solutions. *Journal of Molecular Liquids*, **211**:1039-1046
- Bogusz A, Nowak K, Stefaniuk M, Dobrowolski R, Oleszczuk P (2017) Synthesis of biochar from residues after biogas production with respect to cadmium and nickel removal from wastewater, *Journal of Environmental Management*, **201**: 268-276.
- Cabal B, Budinova T, Ania CO, Tsyntsarski B, Parra JB, Petrova B (2009) Adsorption of naphthalene from aqueous solution on activated carbons obtained from bean pods. *Journal of Hazardous Materials*, **161**:1150–1156.
- Cazetta AL, Vargas AMM, Nogami EM, Kunita MH, Guilherme MR, Martins AC, Silva TL, Moraes JCG, Almeida VC (2011) NaOH-activated carbon of high surface area produced from coconut shell: Kinetics and equilibrium studies from the methylene blue adsorption. *Chemical Engineering Journal*, **174**:117–125.

Chahm T, Martins BA, Rodrigue CA (2018) Adsorption of methylene blue and crystal violet on low-cost adsorbent: waste fruits of *Rapanea ferruginea* (ethanol-treated and H₂SO₄-treated). *Environmental Earth Sciences*, **78**:508.

Cope CO, Webster DS, Sabatini DA, Arsenate adsorption onto iron oxide amended rice husk char. *Science of the Total Environment*, **488-489**:554-561.

Crini G (2005) Recent developments in polysaccharide-based materials used as adsorbents in wastewater treatment. *Progress in Polymer Science*, **30**:38–70.

Crini G (2006) Non-conventional low-cost adsorbents for dye removal. *Bioresource Technology*, **97**:1061–1085.

Crini G, Lichtfouse E, Wilson L, Morin-Crini N (2018) Adsorption-oriented processes using conventional and non-conventional adsorbents for wastewater treatment. *U: Green Adsorbents for Pollutant Removal*, Springer Nature, Švicarska, Str. 23-71.

Dai Y, Sun Q, Wang W, Lu L, Liu M, Li J, Yang S, Sun Y, Zhang K, Xu J, Zheng W, Hu Z, Yang Y, Gao Y, Chen Y, Zhang X, Gao F, Zhang Y (2018) Utilizations of agricultural waste as adsorbent for the removal of contaminants: A review. *Chemosphere*, **211**:235-253.

Danish M, Hashim R, Ibrahim MNM, Rafatullah M, Sulaiman O, Ahmad T, Shamsuzzoha M, Ahmad A (2011) Sorption of copper(II) and nickel(II) ions from aqueous solutions using calcium oxide activated date (*Phoenix dactylifera*) stone carbon: equilibrium, kinetic, and thermodynamic studies. *Journal of Chemical & Engineering Dana*, **56**:3607–3619.

De Angelis G, Medeghini L, Conte AM, Mignardi S (2017) Recycling of eggshell waste into low-cost adsorbent for Ni removal from wastewater. *Journal of Cleaner Production*, **164**, 1497-1506.

De Gisi S, Lofrano G, Grassi M, Notarnicola M (2016) Characteristics and adsorption capacities of low-cost sorbents for wastewater treatment: A review. *Sustainable Materials and Technologies*, **9**:10-40.

Din MFM, Ponraj M, Low W-P, Fulazzaky MA, Iwao K, Songip AR, Chelliapan S, Ismail Z, Jamal MH (2016) Removal rate of organic matter using natural cellulose via adsorption isotherm and kinetic studies. *Water Environment Research*, **88**:118-130.

Długosz M, Żmudzki P, Kwiecień A, Szczubiałka K, Krzek J, Nowakowska M (2015) Photocatalytic degradation of sulfamethoxazole in aqueous solution using a floating TiO₂-expanded perlite photocatalyst. *Journal of Hazardous Materials*, **298**:146-153.

Enaime G, Ennaciri K, Ounas A, Baçaoui A, Seffen M, Selmi T, Yaacoubi A (2017) Preparation and characterization of activated carbons from olive wastes by physical and chemical activation: Application to indigo carmine adsorption. *Journal of Materials and Environmental Science*, **8**:4125–4137.

Enaime G, Baçaoui A, Yaacoubi A, Lübken M (2020) Biochar for Wastewater Treatment—Conversion Technologies and Applications. *Applied Sciences*, **10**:1-29.

Fernández-González R, Martín-Lara MA, Blázquez G, Tenorio G, Calero M (2020) Hydrolyzed olive cake as novel adsorbent for copper removal from fertilizer industry wastewater, *Journal of Cleaner Production*, **268**, 121935.

Gad YH, Ali HE, Hegazy ESA (2021) Radiation-Induced Improving Mechanical and Thermal Properties of Carboxymethyl Cellulose/Clay Composite for Application in Removal of Copper(II) Ions from Wastewater. *J Inorg Organomet Polym*. <https://doi.org/10.1007/s10904-020-01850-w>

Gao B-Y, Xu X, Wang Y, Yue Q-Y, Xu X-M (2009) Preparation and characteristics of quaternary amino anion exchanger from wheat residue. *Journal of Hazardous Materials*, **165**:461-468.

Gautam R, Mudhoo G, Lofrano G, Chattopadhyaya MC (2014) Biomass-derived biosorbents for metal ions sequestration: Adsorbent modification and activation methods and adsorbent regeneration. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, **2**(1):239-259.

Ghosh S., Mitra D. (2018) Elimination of Chromium(VI) from Waste Water Using Various Biosorbents. In: Sarma A., Singh V., Bhattacharjya R., Kartha S. (eds) *Urban Ecology, Water Quality and Climate Change*. Water Science and Technology Library, vol 84. Springer, Cham. https://doi.org/10.1007/978-3-319-74494-0_20

Gupta SK, Chen KY (1978) Arsenic Removal by Adsorption. *Journal Water Pollution Control Federation*, **50** (3) 493-506.

Gupta VK, Carrott PJM, Ribeiro Carrott MML, Suhas (2009) Low-cost Adsorbents: Growing Approach to Wastewater Treatment – a Review. *Critical Reviews in Environmental Science and Technology*, **39**:783-842.

Gupta H, Gupta B (2015) Adsorption of polycyclic aromatic hydrocarbons on banana peel activated carbon, *Desalination and Water Treatment*, **57**(20):9498-9509.

Gupta VK, Ali I (2004) Removal of lead and chromium from wastewater using bagasse fly ash—a sugar industry waste. *J Colloid Interface Sci* **271**(2), 321–328.

Gurav R, Bhatia SK, Choi T-R, Park Y-L, Park J-Y, Han Y-H, Vyavahare G, Jadhav J, Song H-S, Yang P, Yoon J-J, Bhatnagar A, Choi Y-K, Yang Y-H (2020) Treatment of furazolidone contaminated water using banana pseudostem bio- char engineered with facile synthesized magnetic nanocomposites. *Bioresource Technology*, **297**:122472.

Habuda-Stanić M, Stjepanović M (2019) Upotreba otpada prehrambene industrije u procesima obrade vode za ljudsku potrošnju. *U: Neke mogućnosti iskorištenja nusproizvoda prehrambene industrije Knjiga 2.* (Šubarić D, Babić J, ur.). Studio HS Internet d.o.o., Osijek, Hrvatska, Str. 179-199.

Hafshejani LD, Hooshmand a, Naseri AA, Mohammadi AS, Abbasi F, Bhatnagar A (2016) Removal of nitrate from aqueous solution by modified sugarcane bagasse biochar. *Ecological Engineering*, **95**:101-111.

Hameed BH, El-Khaiary MI (2008) Removal of basic dye from aqueous medium using a novel agricultural waste material: pumpkin seed hull. *Journal Hazardous Materials*, **155**:601–609.

Hameed BH, Hakimi H (2008a) Utilization of Durian Durio Zibethinus Murray peel as low cost adsorbent for the removal of Methylene blue from aqueous solution. *Biochemical Engineering Journal*, **39**(2):338–343.

Ibisi NE, Asoluka CA (2018) Use of agro-waste (Musa paradisiaca peels) as a sustainable biosorbent for toxic metal ions removal from contaminated water. *Chemistry International*, **4**(1) 52-59.

Imyim A, Prapalimrungsi E (2010) Humic acids removal from water by amino-propyl functionalized rice husk ash. *Journal of Hazardous Materials*, **184**:775-781.

Jia Y, Zhang Y, Fu J, Yuan L, Li Z, Liu C, Zhao D, Wang X (2019) A novel magnetic biochar/MgFe- layered double hydroxides composite removing Pb²⁺ from aqueous solution: Isotherms, kinetics and thermodynamics. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, **567**:278-287.

Kalderis D, Koutoulakis D, Paraskeva P, Diamadopoulos E, Otal E, Valle OJD, Fernandez-Pereira G (2008) Adsorption of polluting substances on activated carbons prepared from rice husk and sugarcane bagasse. *Chemical Engineering Journal*, **144**:42–50.

Kaliannan D, Palaninaicker S, Palanivel V, Mahadeo MA, Ravindra BN, Shim J-J (2019) A novel approach to preparation of nano-adsorbent from agricultural wastes (*Saccharum officinarum* leaves) and its environmental application. *Environmental Science and Pollution Research*, **26**(6):5305–5314.

Karri RR, Jayakumar NS, Sahu JN (2017) Modelling of fluidised-bed reactor by differential evolution optimization for phenol removal using coconut shells based activated carbon. *Journal of Molecular Liquids*, **231**:249-262.

Katal R, Baei MS, Rahmati HT, Esfandian H (2012) Kinetic, isotherm and thermodynamic study of nitrate adsorption from aqueous solution using modified rice husk. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, **18**:295-302.

Katheresan V, Kansedo J, Lau SY (2018) Efficiency of recent wastewater dye removal methods: A review. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, **6**:4676-4697.

Kaya K, Pehlivan E, Schmidt C, Bahadir M (2014) Use of modified wheat bran for the removal of chromium(VI) from aqueous solutions. *Food Chemistry*, **158**:112-117.

Keerthanan S, Bhatnagar A, Mahatantila K, Jayasinghe C, Sik Ok Y, Vithanage M (2020) Engineered tea-waste biochar for the removal of caffeine, a model compound in pharmaceuticals and personal care products (PPCPs), from aqueous media. *Environmental Technology & Innovation*, **19**:100847.

Khan NA, Ali SI, Ayub S (2001) Effect of pH on the removal of Chromium (Cr)(VI) by Sugar Cane Bagasse. *Sci Technol*. **6**,13–19

Lazim ZM, Hadibarata T, Puteh MH, Yusop Z (2015) Adsorption characteristics of bisphenol A onto low-cost modified phyto-waste material in aqueous solution. *Water, Air, & Soil Pollution*, **226**:1-11.

Liu B, Huang Y (2011) Polyethyleneimine modified eggshell membrane as a novel biosorbent for adsorption and detoxification of Cr (VI) from water. *Journal of Materials Chemistry* **21**(43): 17413–17418.

Massimi L, Giuliano A, Astolfi M, Congedo R, Masotti A, Canepari S (2018) Efficiency Evaluation of Food Waste Materials for the Removal of Metals and Metalloids from Complex Multi-Element Solutions. *Materials*, **11**, 334. <https://doi.org/10.3390/ma11030334>

Mukherjee S, Thakur AK, Goswami R, Mazumder P, Taki K, Vithanage M, Kumar M (2021) Efficacy of agricultural waste derived biochar for arsenic removal: Tackling water quality in the Indo-Gangetic plain. *Journal of Environmental Management*, **281**, 111814- 111827.

Mohan D, Singh KP (2002) Single- and multi-component adsorption of cadmium and zinc using activated carbon derived from bagasse—an agricultural waste. *Water Res.* **36**(9), 2304–2318.

Mohammed NAS, Abu-Zurayk RA, Hamadneh I, Al-Dujaili AH (2018) Phenol adsorption on biochar prepared from the pine fruit shells: Equilibrium, kinetic and thermodynamics studies. *Journal of Environmental Management*, **226**:377–385.

Mondal M, Garg R (2017) A comprehensive review on removal of arsenic using activated carbon prepared from easily available waste materials. *Environmental Science and Pollution Research*, **24**:13295–13306.

Mondal P, Majumder CB, Mohanty B (2007) Removal of trivalent arsenic (As(III)) from contaminated water by calcium chloride (CaCl₂)-impregnated rice husk carbon. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, **46**:2550–2557.

Mudgal AK (2002) Draft Review of the Household Arsenic Removal Technology Options. Handpump Technology Network , RWSN , St Gallen, Switzerland. <https://www.rural-water-supply.net/en/resources/details/298> (25. 1. 2021.)

Nadeem M, Shabbir M, Abdullah MA, Shah SS, McKay G (2009) Sorption of cadmium from aqueous solution by surfactant-modified carbon adsorbents. *Chemical Engineering Journal*, **148**(2):365–370.

Namasivayam, C, Sureshkumar, M V (2008) Removal of chromium (VI) from water and wastewater using surfactant modified coconut coir pith as a biosorbent. *Bioresource Technology*, **99**(7):2218–2225.

Nharingo T, Moyo M (2016) Application of *Opuntia ficus-indica* in bioremediation of wastewaters. A critical review. *Journal of Environmental Management*, **166**:55–72.

Nujić M (2017) Uklanjanje nitrata iz otpadnih voda modificiranim nusproizvodima prehrambene industrije. *Doktorska disertacija*. Prehrambeno-tehnološki fakultet Osijek.

Obayomi KS, Bello JO, Nnoruka JS, Adediran AA, Olajide PO (2019) Development of low-cost bio-adsorbent from agricultural waste composite for Pb(II) and As(III) sorption from aqueous solution. *Cogent Engineering*, **6**(1):1687274.

Orlando US, Baes AU, Nishijima W, Okada M (2002) A new procedure to produce lignocellulosic anion exchangers from agricultural waste materials. *Bioresource and Technology*, **83**:195-198.

Rousset P, Aguiar C, Labbé N, Commandré JM (2011) Enhancing the combustible properties of bamboo by torrefaction. *Bioresource Technology*, **102**:8225–8231.

Scholten MCTH, Foekema EM, Van Dokkum HP, Kaag NHBM, Jak RG (2005) *Eutrophication Management and Ecotoxicology*. Springer, Njemačka.

Shah BA, Pandya DD, Shah HA (2016) Impounding of ortho-chlorophenol by zeolitic materials adapted from bagasse fly ash: four factor three level box-behnken design modelling and optimization. *Arabian Journal for Science and Engineering*, **42**(1):241-260.

Sillanpää M (2015) *Natural organic matter in water: Characterization and treatment methods*, Butterworth-Heinemann, IWA Publishing, USA.

Skoulou V, Koufodimos G, Samaras Z, Zabaniotou A (2008) Low temperature gasification of olive kernels in a 5-kW fluidized bed reactor for H₂-rich producer gas. *International Journal of Hydrogen Energy*, **33**:6515–6524.

Sud D, Mahajan G, Kaur MP (2008) Agricultural waste material as potential adsorbent for sequestering heavy metal ions from aqueous solutions – A review Dhiraj. *Bioresource Technology*, **99**:6017-6027.

- Sudhakar P, Mall ID, Srivastava VC, (2016) Adsorptive removal of bisphenol-A by rice husk ash and granular activated carbonda comparative study. *Desalination and Water Treatment*, **57**:12375-12384.
- Sun P, Hui C, Khan RA, Du J, Zhang Q, Zhao YH (2015) Efficient removal of crystal violet using Fe₃O₄-coated biochar: The role of the Fe₃O₄ nanoparticles and modelling study their adsorption behavior. *Science Report*, **5**:12638.
- Velasco-Garduño, O., Martínez, M.E., Gimeno, M., Tecante A, Beristain-Cardoso R, Shirai K (2020) Copper removal from wastewater by a chitosan-based biodegradable composite. *Environmental Science and Pollution Research*, **27**, 28527–28535.
- Velić N (2017) Uklanjanje onečišćujućih tvari iz otpadnih voda upotrebom lignoceluloznog otpada prehrambene industrije kao adsorbensa. *U: Neke mogućnosti iskorištenja nusproizvoda prehrambene industrije* (Šubarić D, ur.). Studio HS Internet d.o.o., Osijek, Hrvatska, Str. 203-226.
- Vempati RK, Musthyala SC, Mollah MYA, Cocke DL (1995) Surface analyses of pyrolysed rice husk using scanning force microscopy. *Fuel* **74**(11), 1722–1725.
- Wu M, Liu H, Guo J, Yang C (2018). Enhanced enzymatic hydrolysis of wheat straw by two-step pretreatment combining alkalization and adsorption. *Applied Microbiology and Biotechnology*, **102**(22):9831-9842.
- Wu Z, Su X, Lin Z., Khan NI, Owens G, Chen Z (2021): Removal of As(V) by iron-based nanoparticles synthesized via the complexation of biomolecules in green tea extracts and an iron salt. *Science of The Total Environment*, **764**, 42883.
- Xu X, Gao B-Y, Yue Q-Y, Zhong Q-Q, Zhan X (2010) Preparation, characterization of wheat residue based anion exchangers and its utilization for the phosphate removal from aqueous solution. *Carbohydrate Polymers*, **82**:1212-1218.
- Yaashikaa PR, Senthil Kumar P, Varjani SJ, Saravanan A (2019) Advances in production and application of biochar from lignocellulosic feedstocks for remediation of environmental pollutants. *Bioresource Technology*, **292**:122030.
- Yakout SM (2017) Physicochemical characteristics of biochar produced from rice straw at different pyrolysis temperature for soil amendment and removal of organics. *Proceedings of the National Academy of Sciences, India Section A: Physical Sciences*, **87**:207–214.
- Yin Z, Liu Y, Liu S, Jiang L, Tan X, Zeng G, Li M, Liu L, Tian S, Fang Y (2018) Activated magnetic biochar by one-step synthesis: Enhanced adsorption and coadsorption for 17β-estradiol and copper, *Science of the Total Environment*, **639**:1530-1542.
- Yoon K, Cho D-W, Bhatnagar A, Song H (2020) Adsorption of As(V) and Ni(II) by Fe-Biochar composite fabricated by co-pyrolysis of orange peel and red mud, *Environmental Research*, **188**, 109809

Zazycki MA, Godinho M, Perondi, D, Foletto, EL, Collazzo GC, Dotto GL (2018) New biochar from pecan nutshells as an alternative adsorbent for removing reactive red 141 from aqueous solutions. *Journal of Cleaner Production*, **171**:57–65.

Zhang C, Zhang X, Huang Z, Huang D, Cheng Q (2012) Adsorption and desorption of polycyclic aromatic hydrocarbons on activated carbon. *Journal of Environmental & Analytical Toxicology*, **2**(1):116.

Zhou Q, Liao B, Lin L, Qiu W, Song Z (2018) Adsorption of Cu(II) and Cd(II) from aqueous solutions by ferromanganese binary oxide–biochar composites. *Science of the Total Environment*, **615**, 115-122.