

# Pregled adsorbenata dobivenih od agroindustrijskog otpada za pročišćavanje vode i otpadnih voda

---

Bešlić, Ivona

Undergraduate thesis / Završni rad

2024

Degree Grantor / Ustanova koja je dodijelila akademski / stručni stupanj: **University of Zagreb, Faculty of Chemical Engineering and Technology / Sveučilište u Zagrebu, Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije**

Permanent link / Trajna poveznica: <https://urn.nsk.hr/urn:nbn:hr:149:120431>

Rights / Prava: [In copyright](#)/[Zaštićeno autorskim pravom.](#)

Download date / Datum preuzimanja: **2025-02-09**



Repository / Repozitorij:

[Repository of Faculty of Chemical Engineering and Technology University of Zagreb](#)



SVEUČILIŠTE U ZAGREBU  
FAKULTET KEMIJSKOG INŽENJERSTVA I TEHNOLOGIJE  
SVEUČILIŠNI PRIJEDIPLOMSKI STUDIJ

Ivona Bešlić

**ZAVRŠNI RAD**

Zagreb, rujan 2024.

SVEUČILIŠTE U ZAGREBU  
FAKULTET KEMIJSKOG INŽENJERSTVA I TEHNOLOGIJE  
POVJERENSTVO ZA ZAVRŠNE ISPITE

Kandidatkinja Ivona Bešlić

Predala je izrađen završni rad dana: 4. rujna 2024.

Povjerenstvo u sastavu:

dr. sc. Lidija Furač, viša predavačica, Sveučilište u Zagrebu Fakultet  
kemijskog inženjerstva i tehnologije

doc. dr. sc. Matija Cvetnić, Sveučilište u Zagrebu Fakultet kemijskog  
inženjerstva i tehnologije

dr. sc. Martina Miloloža, Sveučilište u Zagrebu Fakultet kemijskog  
inženjerstva i tehnologije

izv. prof. dr. sc. Vesna Ocelić Bulatović, Sveučilište u Zagrebu Fakultet  
kemijskog inženjerstva i tehnologije (zamjena)

povoljno je ocijenilo završni rad i odobrilo obranu završnog rada pred  
povjerenstvom u istom sastavu.

Završni ispit održat će se dana: 9. rujna 2024.

SVEUČILIŠTE U ZAGREBU  
FAKULTET KEMIJSKOG INŽENJERSTVA I TEHNOLOGIJE  
SVEUČILIŠNI PRIJEDIPLOMSKI STUDIJ

Ivona Bešlić

**PREGLED ADSORBENATA DOBIVENIH OD  
AGROINDUSTRIJSKOG OTPADA ZA  
PROČIŠĆAVANJE VODE I OTPADNIH VODA**

ZAVRŠNI RAD

Voditelj rada: dr. sc. Lidija Furač, v. pred.

Članovi ispitnog povjerenstva:

dr. sc. Lidija Furač, v. pred.

doc. dr. sc. Matija Cvetnić

dr. sc. Martina Miloloža

izv. prof. dr. sc. Vesna Očelić Bulatović (zamjena)

Zagreb, rujan 2024.

*Zahvaljujem se dr. sc. Lidiji Furač, v. pred na vodstvu i savjetima pruženima tijekom izrade ovog završnog rada.*

*Zahvaljujem se obitelji i prijateljima koji su mi tijekom cijelog prijediplomskog studija bili velika podrška.*

## SAŽETAK

Razvoj industrije ima ozbiljan utjecaj na okoliš i vodene resurse zbog uporabe raznih anorganskih i organskih onečišćujućih tvari. Boje i toksični metali koriste se u mnogim industrijskim granama te su prisutni u otpadnim vodama. Jedna od najčešće korištenih metoda za pročišćavanje otpadnih voda je adsorpcija koja je jednostavna, ekonomski pouzdana i proizvodi male količine otpada. Visoka cijena adsorbensa veliki je nedostatak ove metode koji se može smanjiti ukoliko se adsorbens priprema od otpadnih materijala poljoprivredne industrije.

Agroindustrijski otpad odnosi se na nusproizvode koji nastaju tijekom industrijske prerade poljoprivrednih sirovina, dakle odnosi se na ostatke nakon obrade biljaka i životinja u industrijske proizvode. Sav biljni otpad sastoji se od hemiceluloze, celuloze i lignina te ima širok raspon funkcionalnih skupina koje reagiraju sa onečišćujućim tvarima različitim mehanizmima. Taj se otpad najčešće modificira kako bi se povećala njegova učinkovitost kao adsorbensa. Metodom cijepjenja uvode se dodatne funkcionalne skupine na površinu adsorbensa, a procesom karbonizacije povećava se sadržaj ugljika čime se djeluje na veličinu pora. Najčešće metode aktivacije kojima se modificiraju adsorbensi su modifikacije kiselinama, bazama, ultrazvukom, mikrovalnim zračenjem i magnetom.

U ovom će radu biti dan pregled adsorbensa dobivenih od agroindustrijskog otpada, načini na koji su modificirani te na koji se način zbrinjavaju nakon procesa adsorpcije.

*Ključne riječi : obrada otpadne vode, adsorpcija, adsorbens, agroindustrijski otpad, metode modifikacije*

## **ABSTRACT**

The development of industry has a significant impact on the environment and water resources due to the use of various inorganic and organic pollutants. Dyes and toxic metals are used in many industrial sectors and are present in wastewater. One of the most commonly used methods for wastewater treatment is adsorption, which is simple, economically reliable, and produces small amounts of waste. The high cost of adsorbents is a major drawback of this method, which can be reduced if the adsorbent is prepared from agricultural industry waste.

Agro-industrial waste refers to by-products generated during the industrial processing of agricultural raw materials, including residues from the processing of plants and animals into industrial products. All plant waste consists of hemicellulose, cellulose, and lignin and has a wide range of functional groups that react with pollutants through various mechanisms. This waste is often modified to increase its efficiency as an adsorbent. The grafting method introduces additional functional groups on the adsorbent's surface, while the carbonization process increases the carbon content, affecting pore size. The most common activation methods used to modify adsorbents include modifications with acids, bases, ultrasound, microwave radiation, and magnets.

This paper will provide an overview of adsorbents derived from agro-industrial waste, the ways in which they have been modified, and how they are disposed of after the adsorption process.

*Keywords: wastewater treatment, adsorption, adsorbents, agro-industrial waste, modification methods*

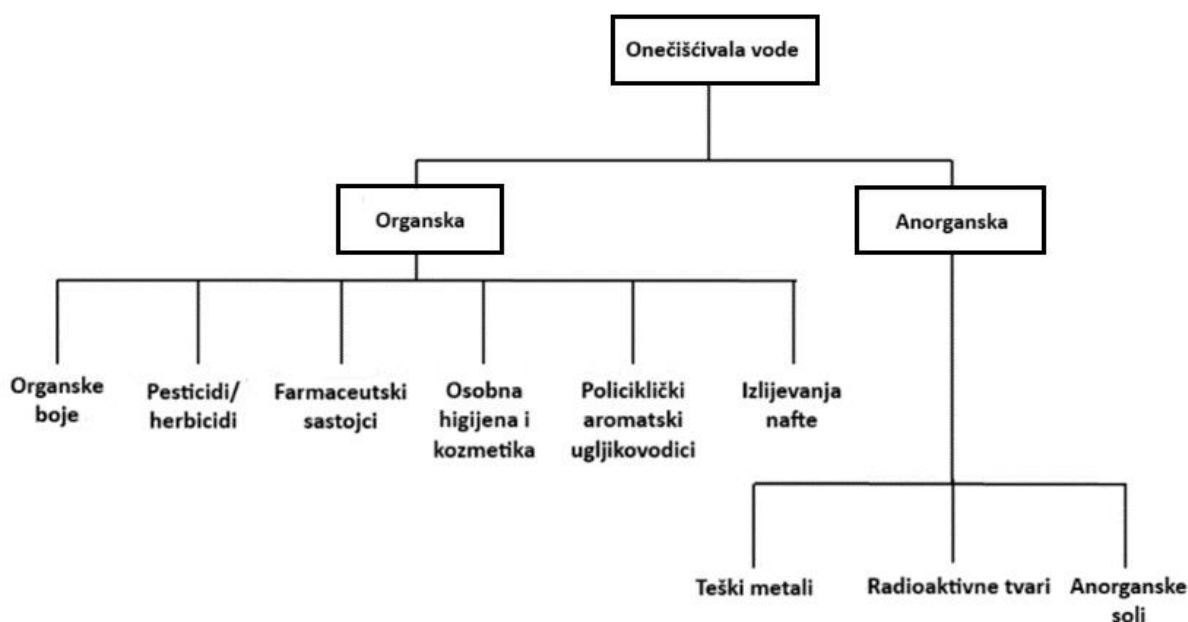
## SADRŽAJ

1. UVOD.....	1
2. PREGLEDNI DIO .....	2
2.1. Pitka voda.....	2
2.1.1. Obrada pitke vode.....	4
2.2. Otpadna voda.....	5
2.2.1. Obrada otpadne vode .....	5
2.3. Poljoprivredni otpad.....	7
2.4. Agroindustrijski otpad .....	8
2.4.1. Adsorbensi dobiveni od agroindustrijskog otpada.....	13
2.5. Modifikacije adsorbensa .....	15
2.5.1. Acidifikacija.....	15
2.5.2. Alkalizacija .....	16
2.5.3. Modifikacija ultrazvukom .....	18
2.5.4. Modifikacija mikrovalnim zračenjem .....	21
2.5.5. Magnetska modifikacija .....	22
2.6. Regeneracija.....	24
2.6.1. Odlaganje.....	29
3. ZAKLJUČAK.....	30
LITERATURA	



## 1. UVOD

Industrija ispušta milijune litara otpadnih voda koje su pune štetnih tvari poput iona teških metala, boja, visoko stabilnih aromatskih spojeva i farmaceutika. Onečišćenje vode predstavlja ozbiljan problem jer izravno ili neizravno utječe na cijeli ekosustav. Svaka strana kemijska i biološka tvar koja uđe u vodeni sustav i negativno utječe na kvalitetu vode, čime utječe na sva živa bića, naziva se onečišćivalo vode. Onečišćivala vode općenito se dijele u dvije kategorije: organske onečišćujuće tvari i anorganske onečišćujuće tvari koje se dalje dijele u druge kategorije. Podjela je prikazana na slici 1.1. [1]



Slika 1.1. Podjela onečišćivala vode [1]

Proces adsorpcije predstavlja održivu tehnologiju za sanaciju voda. Koristi se za pročišćavanje otpadnih voda, podzemnih i pitkih voda. Ekonomska i tehnička izvedivost procesa adsorpcije ovisi o čimbenicima poput vrste adsorbensa, svojstva tekućine i onečišćujuće tvari, radnim uvjetima, konfiguraciji procesa, regeneraciji i odlaganju otpada. Aktivni ugljen koristi se kao univerzalni adsorbens za tekuću fazu te je glavni komercijalni proizvod za kontrolu onečišćenja vode. Sintetizirani su i mnogi drugi materijali koji se koriste kao adsorbensi uz prirodne materijale poput gline, zeolita, nanomaterijala, adsorbensi na bazi grafena, magnetski materijali te jeftini adsorbensi koji se sastoje od otpada poljoprivredne industrije. [2]

Lignin i celuloza glavni su sastojci poljoprivrednih otpadnih materijala. Poljoprivredni otpadni materijali također se sastoje od hemiceluloze, lipida, proteina, jednostavnih šećera, škroba, ugljikovodika, pepela i ostalih spojeva koji sadrže različite funkcionalne skupine koje sudjeluju u procesu vezivanja. Neke od funkcionalnih skupina koje su prisutne u molekulama biomase su karbonilne, fenolne, skupine polisaharida, amido, amino, sulfidril karboksilne skupine, alkoholi i esteri. Te skupine imaju afinitet za kompleksiranje metala. Neki biosorbensi nisu selektivni i vežu se za velik broj metala, dok su neki selektivni za određene metale obzirom na njihov kemijski sastav. [3]

Modifikacijom poljoprivrednih otpadnih materijala mijenja se priroda površinskih funkcionalnih skupina i poboljšavaju se svojstva materijala koji će se koristiti za proces adsorpcije. Metode modifikacije poljoprivrednog otpada mogu se klasificirati u kemijske i fizičke modifikacije. Kemijske modifikacije obično stvaraju adsorbense boljih svojstava od onih nastalih fizikalnom modifikacijom. [4] Za modificiranje poljoprivrednog otpada najčešće korištene kemijske metode su acidifikacija, alkalizacija, esterifikacija, eterifikacija, magnetizacija, modifikacija surfaktanta i cijepljenje tj. uvođenje novih funkcionalnih skupina. [5]

U ovom radu bit će dan pregled metoda acidifikacije, alkalizacije, modifikacije ultrazvukom i mikrovalnim zračenjem te magnetska modifikacija.

## **2. PREGLEDNI DIO**

### **2.1. Pitka voda**

Kvalitetna pitka voda važna je za sve ljude. Koristi se za piće, higijenu, pranje, čišćenje i potrošnju. Većina stanovništva u svijetu ima pristup pitkoj vodi zahvaljujući vodećim svjetskim politikama. Važan europski dokument kojim se upravlja pitkom vodom je Direktiva (EU) 2020/2184 o kvaliteti vode namijenjene za ljudsku potrošnju čiji su glavni ciljevi zaštititi zdravlje ljudi osiguranjem potrebne kakvoće vode, osigurati da se kvaliteta vode za piće kontrolira standardima temeljenih na najnovijim istraživanjima, pružiti stanovnicima Europe odgovarajuće i pravovremene informacije te poboljšati pristup vodi namijenjenoj ljudskoj potrošnji. Ova direktiva primjenjuje se na izvorske vode i sve vode nakon dodatne obrade koje se koriste u svakodnevnom ljudskom životu. [6]

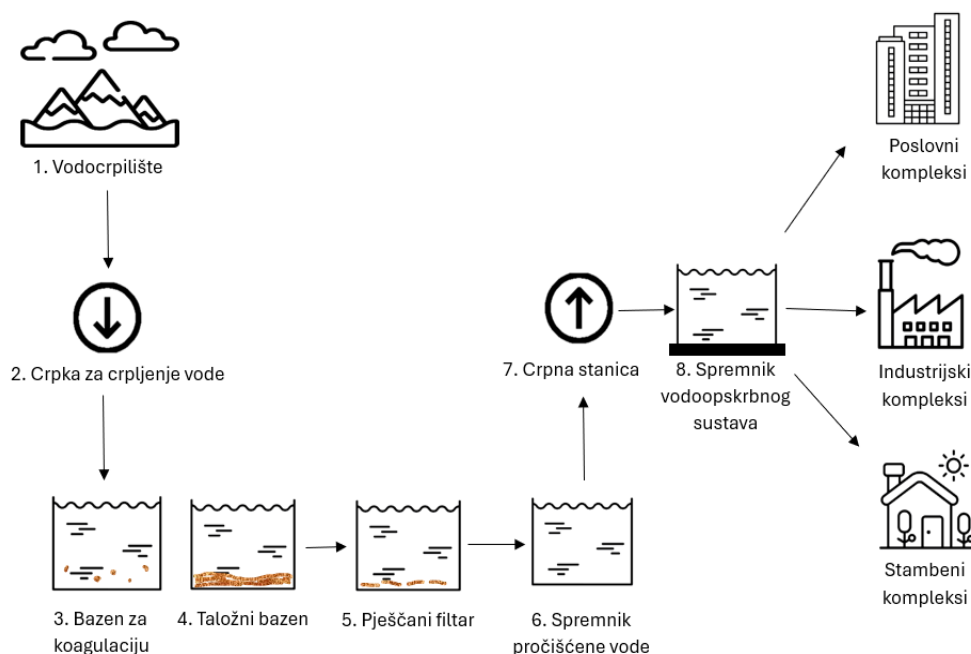
Voda za fizikalnu i kemijsku analizu uzorkuje se u staklene ili plastične kemijski čiste boce, a za mikrobiološku analizu u kemijski čiste i sterilne boce. Uzorci se prevoze do ovlaštenog laboratorija u kojem se provodi analiza vode prema važećim propisima. Za ocjenu ispravnosti vode u vodoopskrbnom sustavu u Republici Hrvatskoj primjenjuje se Pravilnik o parametrima sukladnosti, metodama analiza i monitorinzima vode namijenjene za ljudsku potrošnju (NN 64/2023) kojim su propisane maksimalno dopuštene koncentracije (MDK) opasnih spojeva koji se mogu pronaći u vodi. Propisan je i broj te vrsta mikroorganizama, definirana je učestalost uzimanja uzoraka vode, vrste i opseg analize uzoraka te metode laboratorijskog ispitivanja zdravstvene ispravnosti vode. [7] Parametri koji se određuju su mikrobiološki, kemijski, indikatorski i parametri relevantni za procjenu rizika domaćih distribucijskih sustava. Primjeri parametara te njihova maksimalna dopuštena koncentracija dani su u tablici 2.1.: [8]

**Tablica 2.1.** Neki od parametara koji se određuju prilikom ocjene ispravnosti vode [8]

Parametar	MDK vrijednost	Mjerna jedinica
<b>Mikrobiološki parametri</b>		
Crijevni enterokok	0	broj/100 ml
<i>Escherichia coli (E. coli)</i>	0	broj/100 ml
<b>Kemijski parametri</b>		
Olovo	5	µg/l
Arsen	10	µg/l
Nitrati	50	mg/l
Nitriti	0,50	mg/l
Živa	1,0	µg/l
Kadmij	5,0	µg/l
Bakar	2,0	mg/l
Fluoridi	1,5	mg/l
Cijanidi	50	µg/l
Klorati	0,25	mg/l
Kloriti	0,25	mg/l
Pesticidi	0,10	µg/l
Ukupno pesticida	0,50	µg/l
<b>Indikatorski parametri</b>		
Aluminij	200	µg/l
Amonijak	0,50	mg/l
Željezo	200	µg/l
Sulfati	250	mg/l
<b>Parametri relevantni za procjenu rizika domaćih distribucijskih sustava</b>		
<i>Legionella</i>	< 1000	CFU/1000 ml
Olovo	10	µg/l

### 2.1.1. Obrada pitke vode

U prirodi ne postoji kemijski čista voda, već pri svom prolasku kroz stijene i tlo otapa razne minerale. Osim minerala u njoj se mogu pronaći i lebdeće tvari. Voda za piće obično se crpi iz vodocrpilišta poput zdenaca, rijeka i jezera. Procesi pročišćavanja vode odabiru se na temelju fizikalno-kemijskih parametara vode. Tijek pročišćavanja vode za piće shematski je prikazan na slici 2.1. Crpka za crpljenje vode šalje vodu iz vodocrpilišta do bazena za koagulaciju i taložnog bazena gdje se izdvajaju suspendirane i koloidne čestice te humusne tvari koje uzrokuju mutnoću i obojenost vode. Zatim se voda filtrira i dezinficira ukoliko je potrebno te se iz spremnika vodoopornog sustava šalje u poslovne komplekse, industriju i stambene komplekse. [7]



**Slika 2.1.** Shematski prikaz tijeka pročišćavanja vode za piće

Ukoliko voda sadrži ostala anorganska i organska onečišćenja tada se osim navedenih procesa koriste i dodatni procesi. Najčešće se upotrebljavaju fizikalni procesi poput filtracije, adsorpcije i ionska izmjena, fizikalno kemijski procesi poput koagulacije te kemijski procesi poput oksidacije. [7]

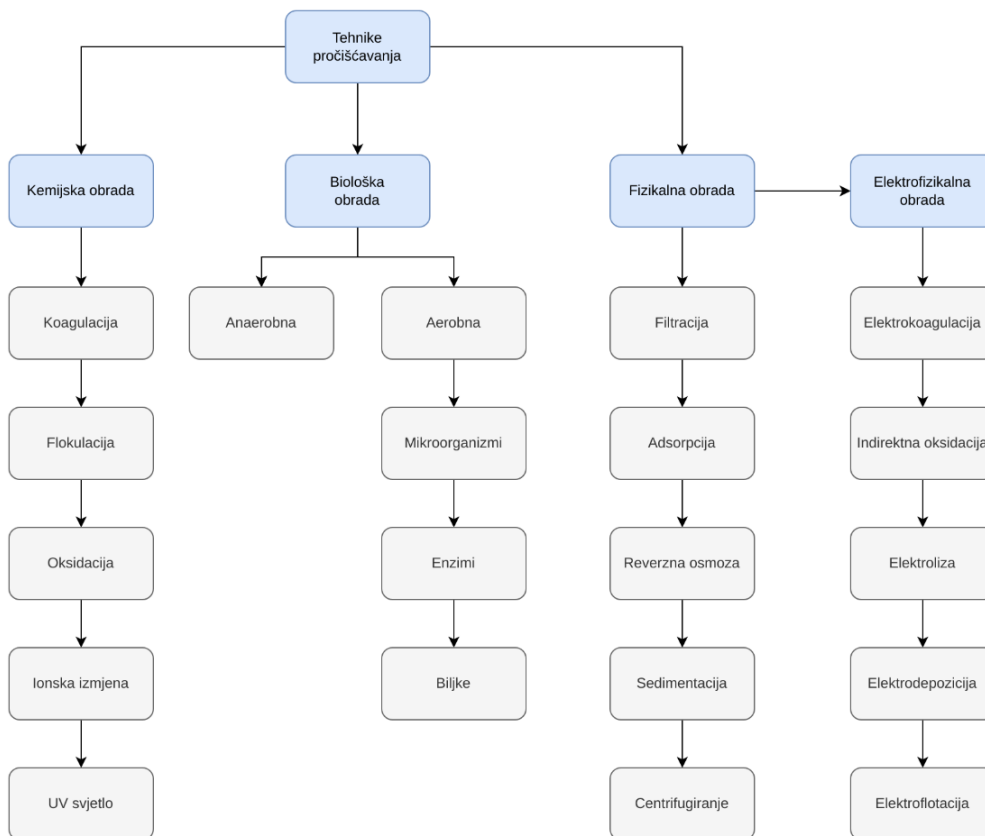
## **2.2. Odpadna voda**

Industrijske otpadne vode sadrže otrovne onečišćujuće organske i anorganske tvari koje se ispuštaju u okolna kopnena područja. Metali visoke gustoće poput cinka, olova, kroma, kadmija, kobalta, mangana i nikla skloni su akumulirati u živim organizmima te su pri visokim koncentracijama iznimno opasni. [9] Putem hranidbenog lanca metali se šire u različite organizme. Kada navedeni metali uđu u ljudski organizam dolazi do oštećenja jetre, živaca, kostiju, blokiraju funkcionalne skupine vitalnih enzima te mogu izazvati niz kardiovaskularnih i neuroloških poremećaja opasnih po život. [10]

Pigmenti i boje su onečišćivala koje nalazimo u okolišu kao nusprodukte mnogih industrijskih grana. Ovi spojevi klasificiraju se u kisele, bazične, disperzne, reaktivne i izravne boje. Karakterizira ih velika molekularna masa, složena struktura te postojana i otporna priroda. Boje je teško ukloniti iz otpadnih voda jer nisu biorazgradive. Toksične su za ljude, biljke i životinje. Njihov najveći ekološki problem je njihova apsorpcija sunčeve svjetlosti koja ulazi u vodu. Apsorpcijom sunčeve svjetlosti ometa se rast bakterija te se smanjuje broj algi i narušava se ekosustav. Pošto su molekule boje velike, poželjno ih je uklanjati adsorbensima koji imaju velike pore jer molekule boje mogu prodirati duboko u strukturu takvih adsorbensa. [2]

### **2.2.1. Obrada otpadne vode**

Najčešće tehnike pročišćavanja otpadne vode su kemijska, biološka, fizikalna i elektrofizikalna obrada kako je prikazano na slici 2.2. [4]



**Slika 2.2.** Tehnike pročišćavanja otpadne vode [4]

Kemijske metode obrade su uspješne i često se koriste, no za njih je potrebno uložiti mnogo energije, može doći do nepotpunog uklanjanja onečišćujućih tvari i stvaranja otrovnog mulja. Dokazano je kako je fizikalna metoda adsorpcije najučinkovitija za pročišćavanje vode od onečišćujućih tvari. [11]

Adsorpcija je fizikalni proces u kojem otopljene molekule (adsorbati) prijanjaju na čvrstu površinu (adsorbens) pod utjecajem sila privlačenja. Te sile privlačenja mogu biti elektrostatske sile, van der Waalsove sile ili gravitacijska sila. Čestice se također mogu adsorbirati kemijskom adsorpcijom te se taj proces naziva kemisorpcija. Kada se adsorpcija koristi kao proces pročišćavanja vode čimbenici koji utječu na proces su brzina protoka vode, karakteristike adsorbensa i suspenzije te postupak proizvodnje adsorbensa. Brzina uspostavljanja ravnotežnog stanja između adsorbensa i adsorbata ovisi o veličini čestica adsorbensa, koncentraciji otopljene tvari u suspenziji, pH-vrijednosti i temperaturi. Porastom koncentracije otopljene tvari, pH-vrijednosti i temperature smanjuje se brzina samog procesa adsorpcije. Dobri adsorbensi posjeduju veliku specifičnu površnu od 600 do 1500 m<sup>2</sup>/g. Za proces

adsorpcije važni su hidrofobnost i hidrofilnost iz razloga što se tijekom procesa odvija prijenos tvari iz kapljevine na površinu adsorbensa. Hidrofobni dio molekule pranja na čvrstu površinu adsorbensa. Afinitet otopljene tvari prema adsorbensu može biti zbog površinskog naboja ili kemijske reakcije između tvari i adsorbensa. Adsorpcijska ravnoteža brzo se uspostavlja na površini, ali je sporija unutar pora jer ovisi o difuziji molekula kroz kapilarne prolaze unutar adsorbensa. [7]

Adsorpcija se smatra najboljom metodom pročišćavanja voda zbog svoje niske cijene i jednostavnosti procesa. Ovim procesom moguće je ukloniti do 99 % topljivih i netopljivih organskih onečišćujućih tvari iz vode. [12] Najčešće korišteni adsorbens je aktivni ugljen (*eng. activated carbon*). Njegova najveća prednost je velika specifična površina što rezultira znatnim adsorpcijskim kapacitetima za širok spektar onečišćujućih tvari. Međutim, njegov nedostatak je visoka cijena stoga su provedena istraživanja nad adsorbensima koji su dobiveni od poljoprivrednih ostataka. [13]

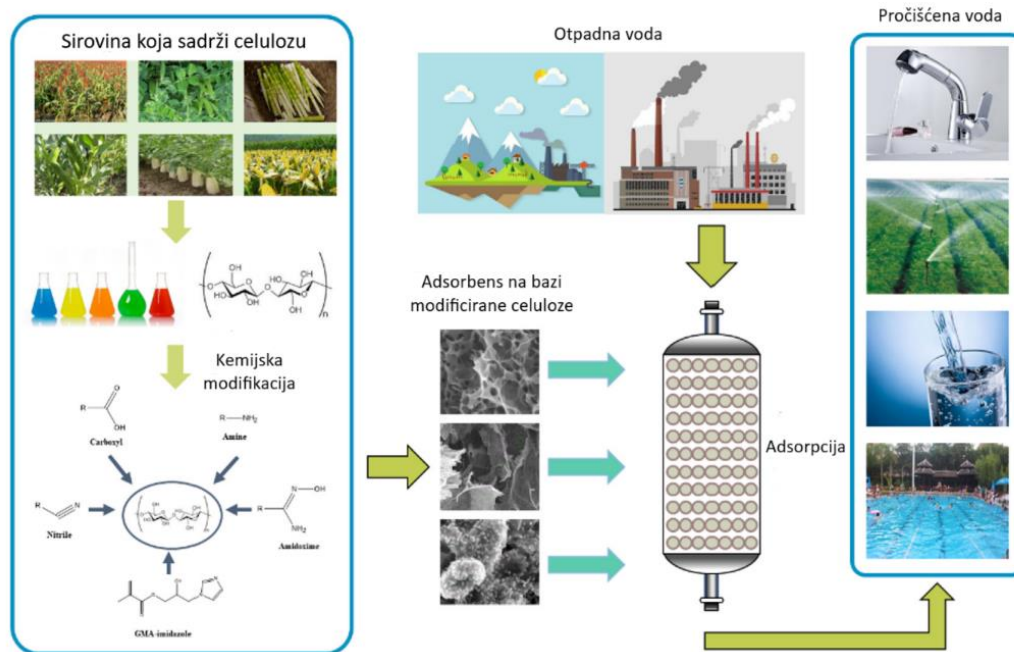
### **2.3. Poljoprivredni otpad**

Poljoprivredni otpad najčešće se odnosi na ostatke poljoprivredne i šumarske proizvodnje i prerade. Glavne vrste su poljoprivredna i šumarska biomasa poput slame, ljusaka, drozda i mrvica. Glavne prednosti poljoprivrednog otpada su obilan izvor, kemijska stabilnost, ekološka prihvatljivost, niska cijena te kratki ciklus regeneracije. Sama struktura ima visoku poroznost i veliku specifičnu površinu što olakšava adsorbiranje teških metala i ostalih onečišćujućih tvari na površinu. [14]

Poljoprivredni otpad sadrži aktivne tvari poput pektina, celuloze, hemiceluloze i lignina koje mogu reagirati sa metalnim ionima. Ostaci usjeva sadrže različit sadržaj spomenutih kemijskih komponenti: 35-50 % celuloze, 20-30 % lignina te 15-30 % hemiceluloze. Hemiceluloza se sastoji od različitih skupina urionične kiseline, a lignin je umreženi aromatični polimerni spoj koji se sastoji od p-kumaril alkohola, koniferil alkohola i sinapil alkohola.

Celuloza je polisaharid formiran od  $\beta$ -(1 $\rightarrow$ 4)-glikozidnih veza te se često provodi ekstrakcija celuloze kako bi se uklonili lignin i hemiceluloza iz sirovine poljoprivrednog otpada. U industriji se celuloza općenito dobiva postupkom kemijske proizvodnje celuloze korištenjem sulfitnih i alkalnih metoda obrade. [15] Celuloza ima slabu topljivost, slabu dimenzionalnu stabilnost i otpornost na nabore, visoku hidrofilnost i nedostatak antimikrobnih svojstva stoga

je njenu strukturu potrebno modificirati. [16] Slika 2.3. prikazuje shemu kemijski modificiranih adsorbensa na bazi celuloze i njihovu daljnju upotrebu.



**Slika 2.3.** Shema kemijski modificiranih adsorbensa na bazi celuloze i njihova daljnja upotreba [15]

Ovisno o vrsti supstituirane skupine, ova metoda derivatizacije može se podijeliti u nekoliko skupina. To su esterifikacija celuloze, kemijska modifikacija eterifikacije, modifikacija halogeniranjem te modifikacija oksidacijom. [15]

## 2.4. Agroindustrijski otpad

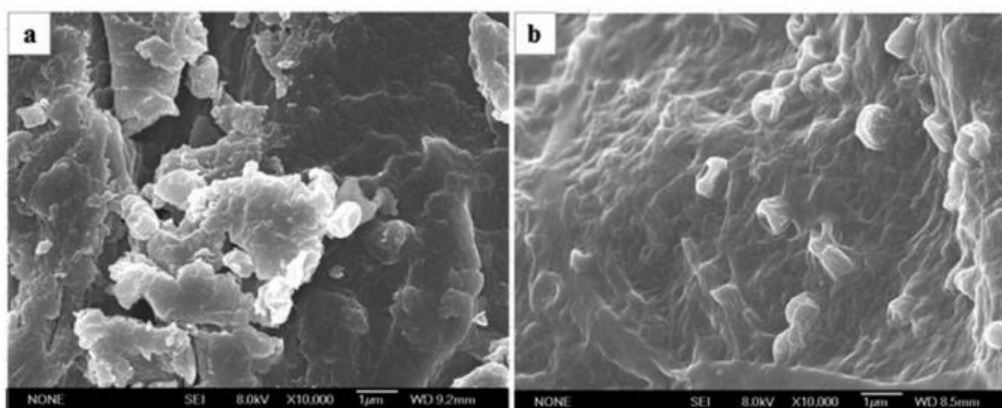
Agroindustrijski ostaci pojavili su se kao jeftini adsorbenti za teške metale zbog svoje velike dostupnosti što omogućuje njihovu primjenu u kružnom gospodarstvu. Svake godine agroindustrijski sektor proizvodi mnogo otpada koji se skladišti na otvorenom i odlaže na odlagališta čime uzrokuje negativne učinke na okoliš zbog ispiranja i emisije plinova. Najčešće korišteni agroindustrijski ostaci koji se koriste kao adsorbensi su kravlji gnoj, kora krumpira, kora krastavca, ljuske kikirikija, ljuske od jaja, bor, riža i uljna repica, ljuska kave i lignin. [17]

Kikiriki je mahunarka koja se najčešće koristi kao hrana i kao komponenta u proizvodnji gnojiva. Kina je najveći proizvođač kikirikija. [18] Obzirom na veličinu ljusaka kikirikija



postoje četiri glavne tržišne vrste kikirikija: španjolski, virginijski, runner i valencijski. Runner kikiriki je najdominantnija vrsta koja ima jednoliku veličinu ljuske. Najveću ljusku ima virginijski kikiriki, a najmanju španjolski. [19] Visoka proizvodnja i upotreba kikirikija rezultira velikom količinom otpada. Ukoliko se njime adekvatno ne upravlja može doći do onečišćenja okoliša i negativnog utjecaja na ljudski život. Kako bi se smanjio taj negativni utjecaj, zbog svoje niske cijene koristi se kao adsorbens za pročišćavanje otpadnih voda. [20]

U radu R. Li i suradnika (2018) istražena je adsorpcijska moć ljuske kikirikija na antibiotike (sulfamerazin, sulfametazin, sulfatiazol i sulfametoksazol) iz vode. Pomoću SEM (engl. *Scanning Electron Microscopes*) analize dobivena su morfološka obilježja ljuske kikirikija prije i nakon adsorpcije kao što je prikazano na slici 2.4. Prije adsorpcije površina ljusaka je hrapava sa oštrim rubovima, dok je nakon adsorpcije glatka bez oštrih rubova. [21]

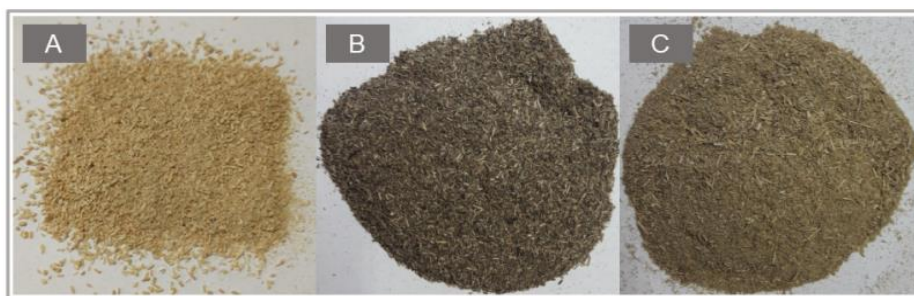


**Slika 2.4.** a) Ljuska kikirikija prije adsorpcije, b) ljuska kikirikija nakon adsorpcije [21]

Rezultati BET (engl. *Brunauer–Emmett–Teller*) analize potvrdili su da je ljuska kikirikija mezoporozne prirode te da sama ljuska ima veliku aktivnu površinu. Pore u ljuski kikirikija su zapravo aktivna mjesta na koja se mogu vezati onečišćujuće tvari. Znanstvenici su zaključili kako N-H veze najviše sudjeluju u procesu adsorpcije antibiotika na ljusku kikirikija. Zbog dobrih svojstva ljuske kikirikija kao što su mala gustoća i veliki volumen može služiti kao odličan adsorbens za onečišćujuće tvari. Za 1 g adsorbensa postoci uklonjenih antibiotika iz otopine iznose 72,8 % za sulfatiazol, 47,0 % za sulfamerazin, 45,1 % za sulfametazin te 32,8 % sulfametoksazol. [21]

U znanstvenom radu D. Simoni i ostalih suradnika (2022) istražena je adsorpcija Ni(II), Zn(II) i Cd(II) korištenjem borove piljevine, ljuske sjemenki suncokreta i ostatka kukuruza kao

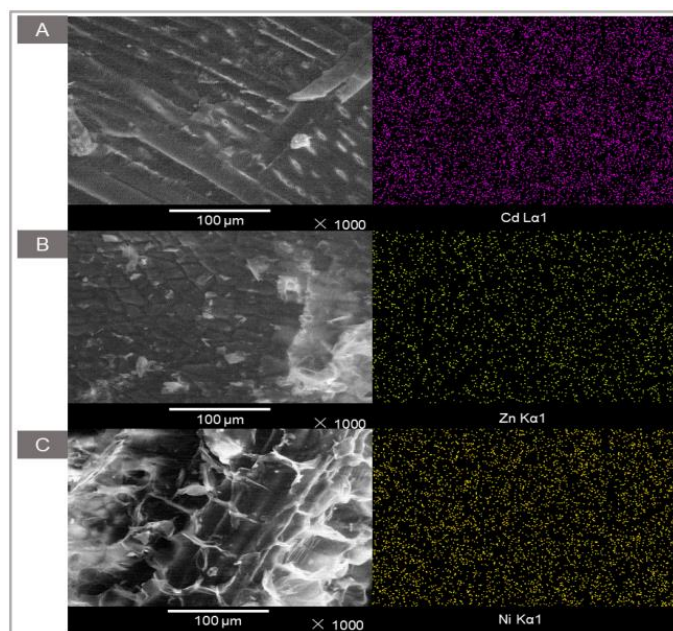
adsorbensa. Prikazana je usporedba ova tri agroindustrijska otpada kao adsorbensa za svaki metal posebno te za smjesu sva tri metala iz razloga što se tako pojavljuju u otpadnim vodama. Iskorišteni adsorbensi imobiliziraju se u glinenoj keramici. Ovakav način zbrinjavanja iskorištenog adsorbensa je ekološki siguran i njime se smanjuje sekundarna kontaminacija koja bi mogla nastati nepravilnim odlaganjem. Spomenuti agroindustrijski otpad nije prethodno obrađivan niti modificiran jer se želio dobiti adsorbens koji je što jeftiniji i prihvatljiviji za okoliš. Razvoj adsorbensa uključivao je prikupljanje biomase, mljevenje pomoću mlina s noževima i prosijavanje na veličinu čestica manju od 1 mm kako bi se postigla što veća aktivna površina i potaknula adsorpcija. Dobiveni uzorci prikazani su na slici 2.5. [17]



**Slika 2.5.** Uzorci biomase – A) borova piljevina, B) ljuske sjemenki suncokreta, C) ostaci kukuruza [17]

Sve biomase pokazale su prisutnost mezopora. Kukuruzna biomasa ima najveću aktivnu površinu, ukupni volumen i srednju veličinu pora u usporedbi sa ostala dva ostatka biomase. Budući da je adsorpcija površinski fenomen, adsorpcija onečišćujuće tvari povećava se povećanjem aktivne površine adsorbensa.

SEM (engl. *Scanning Electron Microscopes*) slike omogućuju dobivanje informacija o morfološkim karakteristikama adsorbensa. Analizirane čestice pokazale su izduženi oblik i vlaknastu mikrostrukturu, nepravilnu i grubu površinu koja tvori mrežu rupa i vlakana kao što je vidljivo na slici 2.6.



**Slika 2.6.** Rezultati SEM analize adsorbensa: A) borova piljevina, B) ljuske sjemenki suncokreta, C) ostaci kukuruza [17]

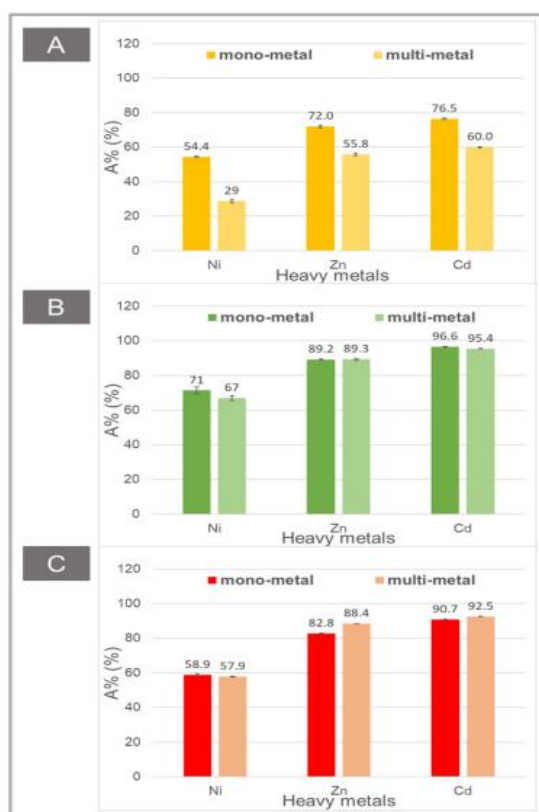
Navedene karakteristike mogu olakšati adsorpciju teških metala. Nakon interakcije površine adsorbensa sa teškim metalima nije došlo do značajnijih promjena u morfologiji adsorbensa. Distribucija metala bila je jednolika na cijeloj površini adsorbensa.

Pomoću ATR-FTIR (engl. *Attenuated total reflectance – Fourier transform infrared spectroscopy*) spektroskopske tehnike određuju se funkcionalne skupine u biomasi koje su odgovorne za mehanizam adsorpcije dobivanjem IR pojaseva. Dobivena je velika sličnost između spektara piljevine, ljuski sjemenki kukuruza i ostataka kukuruza iz razloga što se sastavi ovih biomasa temelje na celulozi i ligninu. Prisutnost funkcionalnih skupina u biomasi olakšava adsorpciju teških metala. Nije bilo velike razlike dobivenih spektara prije i nakon adsorpcije.

Prema dobivenim rezultatima dobivenog postotka adsorpcije (A %) i adsorpcijskog kapaciteta ( $q_e$ ), Ni(II) je pokazao manju adsorpciju u usporedbi sa ostala dva metala na svim ispitivanim biomasama. Adsorpcija slijedi redosljed Ni(II) < Zn(II) < Cd(II). Uspoređujući vrijednosti energija hidratacije, ioni nikla imaju veću energiju hidratacije od iona cinka i kadmija te stoga teže gube molekule vode iz svoje koordinacijske sfere što sprječava da adsorbens adsorbira taj ion putem mehanizma kompleksacije ili ionske izmjene. Adsorpcija je otežana što je ion manji jer su manji ioni više hidratizirani od većih iona. Iako morfološka struktura pokazuje da su ostaci kukuruza najbolji adsorbens, u pravilu nema većih razlika u rezultatima. Manje razlike

u dobivenim rezultatima mogu biti rezultat prisutnosti nečistoća, promjene u vrijednosti pH otopine, temperature i vremena kontakta.

Određivanje adsorpcije teških metala kada je pristuna otopina u kojoj su pomiješani svi metali predstavlja bližu situaciju pravoj otpadnoj vodi. Dolazi do natjecanja između metalnih iona na adsorpcijska mjesta. Na slici 2.7. su prikazani rezultati postotka adsorpcije vodenih otopina jednog metala i višemetalne vodene otopine koja se sastoji od 0,18 mmol/L svakog pojedinog teškog metala.



**Slika 2.7.** Rezultati postotka adsorpcije za jednog metalne i višemetalne vodene otopine [17]

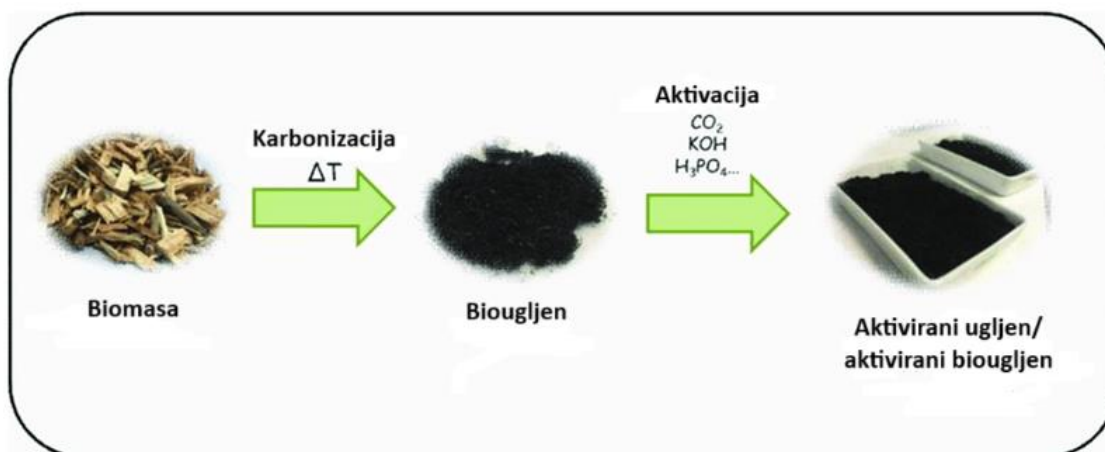
Rezultati za svaki od teških metala bili su slični kad je adsorpcija provedena odvojeno ili unutar smjese kada su adsorbensi bili sjemenke suncokreta i ostaci kukuruza. Adsorpcija teških metala u borovoj piljevini bila je niža za višemetalnu otopinu nego za svaki metal zasebno. Na grafičkom prikazu to je pogotovo vidljivo kod nikla iz razloga što je ion nikla najviše pogođen konkurencijom s druga dva teška metala za adsorpcijska mjesta adsorbensa. [17]

### 2.4.1. Adsorbensi dobiveni od agroindustrijskog otpada

Biougljen (*eng. biochar*) je krutina bogata ugljikom koja je proizvedena toplinskom razgradnjom biomase u atmosferi bez kisika. To je visoko aromatičan spoj sastavljen od slojeva grafenskih i grafitnih struktura i rubnih ugljikovih atoma koji sadrže funkcionalne skupine poput karboksilne, hidroksilne i karbonilne skupine. [22] Ekološki je prihvatljiv adsorbens koji se može proizvesti iz šumskog, poljoprivrednog i kanalizacijskog otpada. [23] Relativno je jeftin jer je sirovina za njegovu proizvodnju rasprostranjena i nema značajnu ekonomsku vrijednost. Oko šest puta je jeftiniji od aktivnog ugljena koji se najčešće koristi u procesu adsorpcije. [24] Ima poroznu strukturu, ali su pore često začepljene katranskim materijalom koji nastaje tijekom procesa pirolize.

Najčešće se podvrgava fizikalnoj ili kemijskoj obradi kako bi se povećala njegova specifična površina, poroznost ili kako bi se u njegovu strukturu uključile funkcionalne skupine. Osim što je površina biougljena pogodna za adsorpciju raznih onečišćujućih tvari, interakcija između adsorbensa i adsorbata ovisi o čimbenicima poput volumena pora, specifičnoj površini, hidrofobnosti adsorbensa i prirodi onečišćujućih tvari. Postoji nekoliko adsorpcijskih mehanizama biougljena prema organskim i anorganskim onečišćujućim tvarima. Najčešće se upotrebljavaju kompleksiranje, precipitacija, ionska izmjena, hidrofobna interakcija, punjenje pora i elektrostatička intrakcija. Kompleksiranje je kao što i samo ime kaže nastajanje kompleksa. Funkcionalne skupine biougljena koje sadrže kisik stupaju u interakciju sa slobodnim orbitalama metala pri čemu nastaju kompleksi. Kod procesa precipitacije onečišćujuća tvar taloži se u otopini ili na površini biougljena. Ioni olova i kadmija talože pri visokim pH vrijednostima kao hidroksidi. Mehanizam ionske izmjene uključuje izmjenu iona između krute površine biougljena i nekog tekućeg medija. Kod procesa hidrofobne interakcije dolazi do privlačenja između hidrofobnih tvari sa slojevima grafena te je bitno naglasiti kako se hidrofobnost biougljena povećava s temperaturom pirolize. Dakle, biougljen pripremljen na visokoj temperaturi bit će iznimno učinkovit za uklanjanje visoko organskih onečišćujućih tvari poput boja i pesticida. [22]

Aktivni ugljen (*engl. active carbon*) proizvodi se kroz dva glavna koraka – karbonizacija i aktivacija. Karbonizacija se provodi slično kao i za proizvodnju biougljena, dok aktivacija može biti fizikalna i kemijska. Fizikalna aktivacija odvija se zagrijavanjem na visokim temperaturama, a kemijska se odvija uporabom kemijskih sredstava. [25] Shematski prikaz nastajanja aktivnog ugljena prikazan je na slici 2.8.



**Slika 2.8.** Proces nastajanja biougljena i aktivnog ugljena [26]

Aktivni ugljen posjeduje svojstva poput povećanog volumena pora, velike površine i dobru poroznost strukture što ga čine dobrim adsorbensom. [27]

Fosforna kiselina  $H_3PO_4$  često se koristi u procesu aktivacije kako bi se poboljšala svojstva sirovina i kako bi se postigli niska cijena i minimalni štetni utjecaj na okoliš. Poboljšava pirolitičku transformaciju polazne sirovine te može sudjelovati u umreženoj strukturi karbonatnog materijala. [28] Potiče stvaranje mezoporoznog aktivnog ugljena te povećava ukupnu poroznost materijala. [29] A. Garg i suradnici (2019) istraživali su adsorpcijski kapacitet aktivnog ugljena dobivenog iz ljuske kikirikija dobivenog pomoću jednog koraka aktivacije, za unos kiselo žute boje 36 (AY-36). Željeni adsorbens dobiven je miješanjem određenog omjera fosforne kiseline  $H_3PO_4$  i ljuske kikirikija te je zatim podvrgnut pirolizi tijekom dva sata. Došlo je do povećanja količine i volumena pora nakon procesa aktivacije. Celuloza iz ljuske kikirikija pretvara se u porozni ugljik tijekom procesa aktivacije. [30] Provedeno je slično istraživanje gdje se ispitivao adsorpcijski kapacitet aktivnog ugljena dobivenog iz ljuske kikirikija za krom  $Cr(VI)$  iz otpadne vode. Jedan stupanj aktivacije sadržavao je karbonizaciju drobljene ljuske kikirikija i fosforne kiseline  $H_3PO_4$  u određenom omjeru. Zamijećeno je kako bi niži omjer ljuske kikirikija i fosforne kiseline mogao povećati poroznost adsorbensa, a povećanje omjera moglo bi povećati veličinu pora, ali bi moglo doći do uništenja strukture ljuske. [31]

## 2.5. Modifikacije adsorbensa

Modifikacija adsorbensa najčešće se provodi na već aktiviranim adsorbensima. Aktivacija može biti fizikalna i kemijska. Kod fizikalne aktivacije karbonizacija ugljičnih materijala provodi se na povišenim temperaturama (500 - 900 °C) u inertnoj atmosferi nakon čega slijedi aktivacija aktivnog ugljena u prisutnosti aktivacijskih sredstava poput CO<sub>2</sub> ili pare. U kemijskoj aktivaciji prekursor je impregniran nekim kemijskim aktivatorom poput H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> i KOH te se impregnirani prekursor zagrijava u inertnoj atmosferi. Kemijska aktivacija imaće prednost nad fizikalnom jer se provodi pri nižim temperaturama, ima kraće vrijeme aktivacije te se razvija bolja porozna struktura adsorbensa. [32] Najčešće metode modifikacije su acidifikacija, alkalizacija, modifikacija ultrazvukom, modifikacija mikrovalnim zračenjem i magnetska modifikacija.

### 2.5.1. Acidifikacija

Aktivacija kiselinom rezultira strukturnom promjenom ljuske otpada što dovodi do povećanja aktivne površine čime se poboljšava adsorpcijska sposobnost. Kiseline sprječavaju da tekućine začepi pore i uvode nove funkcionalne skupine na površinu adsorbensa.

L. Yanyan i suradnici (2018) u svojem su istraživanju primijetili da se oksidacijom kiselina na površini ugljika uvode oksigenirani kompleksi poput fenola, laktona i karboksila čime se povećavaju aktivna površina i učinkovitost adsorbensa. [33] Modifikacijom pomoću jake kiseline mogu se ukloniti hemiceluloza i lignin iz strukture poljoprivrednog otpada, poboljšati površina i poroznost te smanjiti kristalnost celuloze. [34]

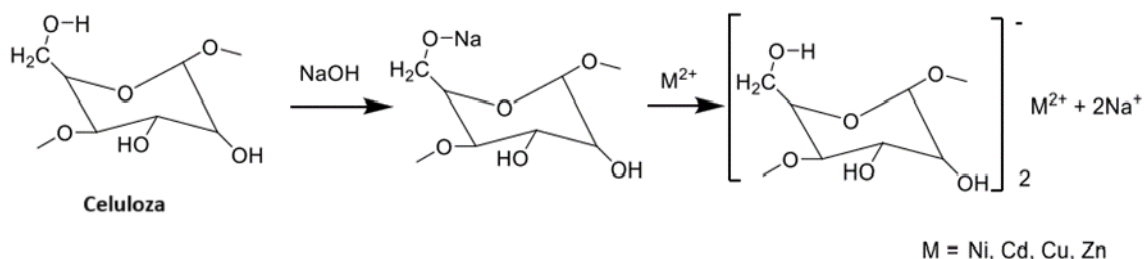
Q. Li i suradnici (2007) tretirali su ljuske kikirikija formalinom kako bi smanjili organski pigment, te su zatim ljuske modificirali sumpornom kiselinom H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. FTIR analizom (engl. *Fourier Transform Infrared Spectroscopy*) otkrivene su hidoksilna skupina (-OH), karboksilna skupina (-COOH) i etenilna skupina (C=C). Ove skupine sudjeluju u uklanjanju teških metala. Pri optimalnom pH=4 dobiveni kapacitet adsorbensa za istraživane materijale bio je Pb<sup>2+</sup> > Cr<sup>3+</sup> > Cu<sup>2+</sup>. Osim ljuske kikirikija, znanstvenici su proučavali učinkovitost piljevine kao adsorbensa za spomenute metale. Rezultati pokazuju kako je piljevina uklonila 45,34 % Pb<sup>2+</sup>, 51,44 % Cr<sup>3+</sup> i 52,58 % Cu<sup>2+</sup>, dok je modificirana ljuska kikirikija uklonila 29,14 % Pb<sup>2+</sup>,

58,18 %  $\text{Cr}^{3+}$  i 39,91 %  $\text{Cu}^{2+}$ . Zaključili su kako su karboksilne skupine najaktivnije skupine koje sudjeluju u procesu adsorpcije jer mogu biti dostupnije u otopini (vrlo nizak  $pK_a$ ). [35]

Neki radovi bavili su se procjenom učinkovitosti organskih kiselina za modifikaciju ljuski kikirikija. Kiselina koja ima nisku  $pK_a$  vrijednost bolje će disociirati u otopini od kiseline koja ima visoku  $pK_a$  vrijednost. S. Chamarchy i suradnici (2001) zaključili su da je najveći kapacitet adsorpcije za metalne ione imala ljuska koja je modificirana fosfornom kiselinom  $\text{H}_3\text{PO}_4$  zbog niže  $pK_a$  vrijednosti u usporedbi sa limunskom kiselinom  $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7$ . [36]

### 2.5.2. Alkalizacija

Modifikacija ljuski alkalnim sredstvima poboljšava adsorpcijska svojstva na mnogo načina: uklanjanjem nečistoća sa površine čime se izlažu kemijski reaktivne funkcionalne skupine poput hidroksilne skupine (-OH), poboljšanje kapaciteta kationske izmjene, povećanje koncentracije oksigeniranih osnovnih kompleksa na površini i poboljšani kapacitet oticanja. [37] Opći mehanizam bazične modifikacije prikazan je na slici 2.9.



Slika 2.9. Opći mehanizam bazične modifikacije [4]

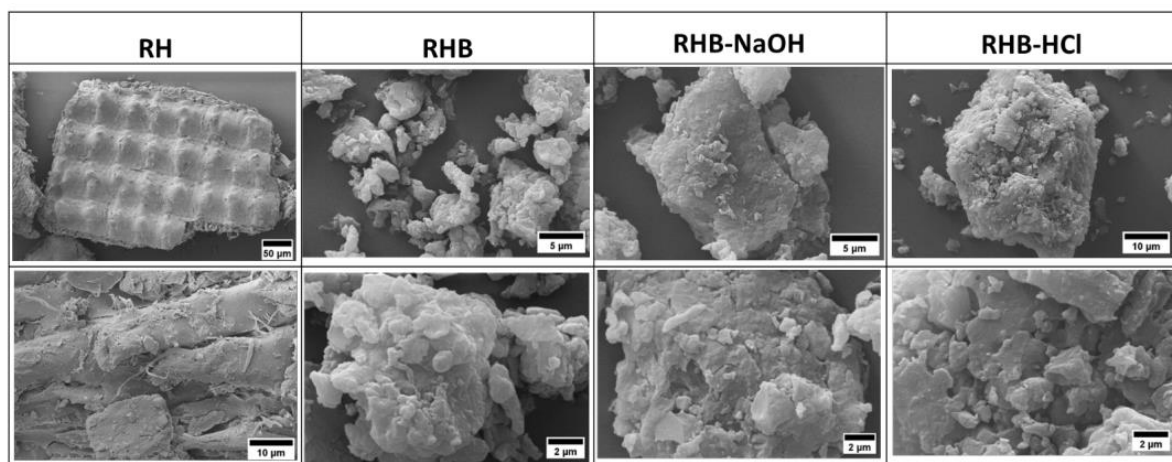
O. K. Junior i suradnici (2009) modificirali su ljuske kikirikija kalcijevim hidroksidom  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ , kalijevim hidroksidom  $\text{KOH}$  i natrijevim hidroksidom  $\text{NaOH}$ . Najbolje rezultate pokazao je natrijev hidroksid  $\text{NaOH}$  što se može pripisati njegovoj sposobnosti da razgradi unutarnju strukturu komponenti lignocelulouze koja poboljšava strukturu pora materijala. [37]

S. Sadaf i H.N. Bhatti (2015) u svojem su istraživanju procijenili učinkovitost pet različitih agrootpadnih materijala za dekontaminaciju anorganskog pigmenta žute berlinske boje (YBG) iz otopine. Korišteni agrootpadni materijali su ljuska kikirikija, klip kukuruza, bagasa (ostatak) šećerne trske, stabljika suncokreta i pamuka. Rezultati su prikazali da je najučinkovitiji



adsorbens od korištenih ljuski kikirikija te se na njoj provode različite modifikacije kako bi se povećala učinkovitost. Modifikacija ljuske kikirikija sa NaOH prikazuje najmanji kapacitet adsorpcije. Dolazi do deprotonacije hidroksilnih (-OH) i karboksilnih (-COOH) skupina na površini adsorbensa što dovodi do elektrostatičke odbojnosti sa žutom bojom jer je ona anionska boja. Zaključili su kako alkalijska modifikacija nije učinkovita za uklanjanje anionskih onečišćujućih tvari. [38]

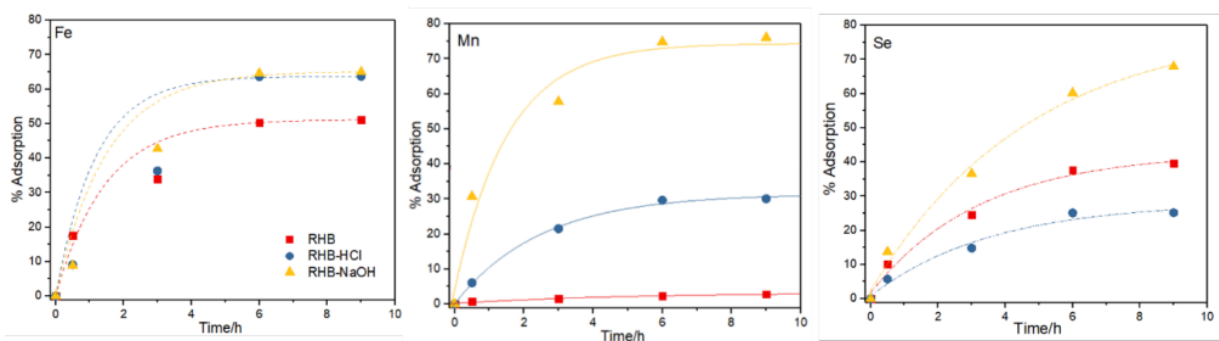
U radu S. Calatroni i suradnika (2024) istražena je mogućnost adsorpcije modificiranog biougljena iz rižine ljuske. Uzet je uzorak gradske otpadne vode iz Pavije u Italiji koji sadrži tri metala – željezo, mangan i selenij. Sirova rižina ljuska (RH) oprana je deioniziranom vodom kako bi se uklonile nečistoće iz okoliša. Zatim je preko noći osušena u pećnici na 80 °C, usitnjena i prosijana pomoću sita od 1000  $\mu\text{m}$ . Čestice manje od 1000  $\mu\text{m}$  podvrgnute su procesu kugličnog mljevenja pomoću planetarnog mlina. Mljevene ljuskice riže prebačene su u aluminijsku posudu i pirolizirane u cijevnoj peći kako bi se dobio biougljen (RHB). Kako bi se poboljšala svojstva biougljena, korišten je postupak aktivacije. Pirolizirani uzorak (RHB) aktiviran je namakanjem u otopini natrijevog hidroksida NaOH, jer je NaOH jeftino i učinkovito sredstvo za aktivaciju te je manje korozivan od kalijevog hidroksida KOH. Nakon namakanja, uzorak je opran i neutraliziran HCl otopinom, zatim filtriran i sušen čime je dobiven uzorak RHB - NaOH. Jedan dio uzorka tretiran je HCl otopinom, filtriran, sušen, te ponovno sušen na višoj temperaturi u struji dušika. Na kraju je karbonizirani uzorak ohlađen i samljeven u homogeni prah RHB - HCl. Morfologija uzoraka određena je pomoću SEM mikroskopa i prikazana je na slici 2.10.



Slika 2.10. Morfologija uzoraka korištenih adsorbensa [22]

Vidljivo je kako RH uzorak prikazuje fragmente s valovitom strukturom. Postupak pirolize smanjuje veličinu fragmenata. Specifična površina RHB je 52 m<sup>2</sup>/g, RHB - NaOH ima glatku površinu i specifična površina iznosi 360 m<sup>2</sup>/g. Zaključuje se kako su aktivacijom NaOH povećane poroznost i specifična površina. RHB - HCl također ima glatku površinu i specifičnu površinu od 280 m<sup>2</sup>/g. Prisutnost pora povećava omjer između površine i volumena što utječe na ukupnu specifičnu površinu.

Sposobnost adsorpcije metala prema biougljenu određena je svojstvima sirovina, vremenom zadržavanja onečišćujuće tvari, temperaturom pirolize i prirodom metala. Na slici 2.11. prikazani su grafički rezultati kolika je učinkovitost uklanjanja adsorpcije u ovisnosti o vremenu interakcije.



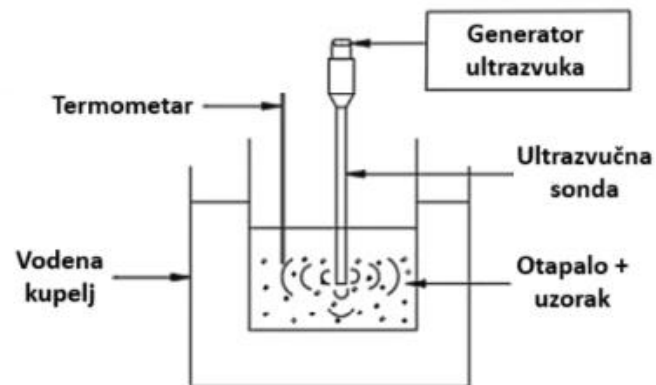
**Slika 2.11.** Grafički rezultati učinkovitosti uklanjanja adsorpcije u ovisnosti o vremenu [22]

U svim slučajevima može se uočiti pozitivna korelacija između uklanjanja adsorpcije i vremena interakcije. Uzorak aktiviran pomoću NaOH (RHB - NaOH) pokazao je najveći afinitet prema ispitivanim metalima, dok su uzorci tretirani HCl-om (RHB - HCl) i neaktivirani uzorak (RHB) imali slabije performanse. Dakle, biougljen aktiviran NaOH pokazao se kao najučinkovitiji adsorbens. [22]

### 2.5.3. Modifikacija ultrazvukom

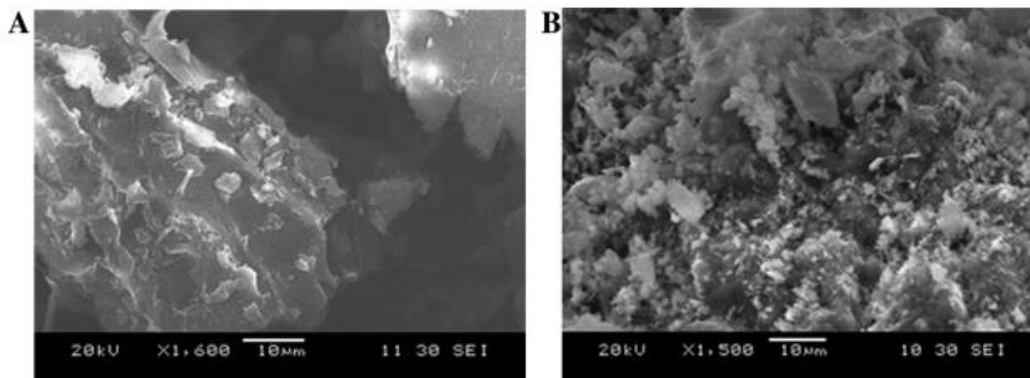
Ultrazvuk se može podijeliti u dvije kategorije – visokofrekventni i niskofrekventni valovi. Visokofrekventni ili dijagnostički ultrazvučni valovi (2 MHz – 10 MHz) koriste se u medicinskom području, dok ultrazvuk niske frekvencije (20 kHz – 2 MHz) inducira kavitaciju u tekućinama koje se koriste za promjenu kemijskih reakcija i procesa. [39] Ultrazvučna tehnologija zahtjeva minimalna početna ulaganja te je praktična. Kombinacija ultrazvučne

tehnologije s drugim kemijskim tehnikama uspješno je pomogla u pretvorbi poljoprivredne biomase u visokokvalitetne proizvode. Iako je upotreba ultrazvuka učinkovita, zahtijeva velik unos energije kada se primjenjuje na veće razmjere. [40] Na slici 2.12. je prikazan jedan od mogućih načina izgleda aparature koja se koristi pri modifikaciji ultrazvukom, gdje se sonda postavlja okomito i uranja u otopinu.



**Slika 2.12.** Aparatura za provedbu ultrazvučne modifikacije [41]

P.K. Ingle i suradnici (2018) proučavali su utjecaj ultrazvuka na aktivaciju ljuske kikirikija pomoću fosforne kiseline  $H_3PO_4$  kao adsorbensa te kako može ukloniti  $Cu^{2+}$  ione iz vodene otopine. Adsorbens dobiven od ljuske kikirikija kemijski je aktiviran pomoću  $H_3PO_4$  te izložen ultrazvučnom zračenju pomoću ultrazvučne sonde uronjene u čašu s otopinom pri 30 °C. Proučavali su parametre koji utječu na proces adsorpcije  $Cu^{2+}$  kao što su koncentracija  $H_3PO_4$ , omjer impregnacije kiselinom, temperatura, vrijeme sonikacije, snaga i visina sonde. Morfologija ljuske kikirikija prije i nakon modifikacije prikazana je na slici 2.13. Prije modifikacije ljuska ima glatku površinu, no nakon ultrazvučnog zračenja postaje hrapava zbog udara valova što pogoduje procesu adsorpcije.



**Slika 2.13.** SEM slike A) ljuške kikirikija i B) ljuške kikirikija nakon modifikacije ultrazvukom [42]

Zaključili su kako je pri nižoj koncentraciji  $H_3PO_4$  bolja adsorpcija  $Cu^{2+}$ , dok pri većim koncentracijama dolazi do ispiranja i pada adsorpcijski kapacitet. Omjer impregnacije predstavlja omjer mase adsorbensa i kiseline. Povećanjem omjera sa 1:4 na 1:6 postignut je maksimalni unos bakra na adsorbens te se danjim povećanjem omjera smanjuje adsorpcija bakra zbog ispiranja površine. Pojačano prodiranje kiseline u adsorbens, kao rezultat udarnih valova i toplinskog učinka ultrazvuka, dovodi do povećanja poroznosti. To može dovesti do razvoja mezopora i mikropora na površini adsorbensa, što je izraženije pri nižoj vrijednosti omjera impregnacije kiselinom nego pri višoj vrijednosti omjera.

Prilikom sonikacije, temperatura brzo raste, što se koristi za proučavanje učinka temperature na modifikaciju adsorbensa s  $H_3PO_4$  pomoću ultrazvuka. Povećanje temperature do  $40\text{ }^\circ\text{C}$  poboljšava adsorpciju bakra zbog boljeg prodiranja kiseline u pore adsorbensa. Međutim, pri višim temperaturama dolazi do smanjenja adsorpcijskog kapaciteta zbog degradacije funkcionalnih skupina.

Vrijeme sonikacije je važan parametar ultrazvuka koji utječe na potrošnju energije i učinkovitost procesa. Maksimalno uklanjanje bakra iz otopine postignuto je nakon 5 minuta. Kraće trajanje sonikacije povećava adsorpciju zbog intenzivnih implozija koje povećavaju površinu adsorbensa, što rezultira boljom adsorpcijom bakra. Ipak, prekratko trajanje sonikacije smanjuje unos bakra jer vrijeme nije dovoljno za potpuno razvijanje površine adsorbensa. Pri duljoj sonikaciji dolazi do oštećenja mikroporne strukture, stoga je potrebno kemijsku aktivaciju ultrazvukom provesti pri optimalnom vremenu od 5 minuta.

Također su zaključili kako se povećanjem snage povećava i adsorpcija bakra na adsorbens. Povećanjem snage dolazi do veće kavitacijske aktivnosti što uzrokuje promjene na površini adsorbensa i poboljšava se adsorpcija bakra. [42] Ukoliko je snaga prevelika, stvaraju se oblaci mjehurića koji smanjuju prodiranje kiseline u adsorbens pri čemu se smanjuje kapacitet adsorpcije. [43] Povećanjem dubine uranjanja sonde poboljšava se adsorpcija bakra. Na manjim dubinama ultrazvučni valovi ne dosežu dno, površina adsorbensa nije dovoljno modificirana fosfornom kiselinom te se smanjuje kapacitet adsorpcije. Pri optimalnoj dubini uranjanja dolazi do pravilne raspodjele kavitacijskih mjehurića i bolje penetracije kiseline u pore čime se maksimizira adsorpcija. [42]

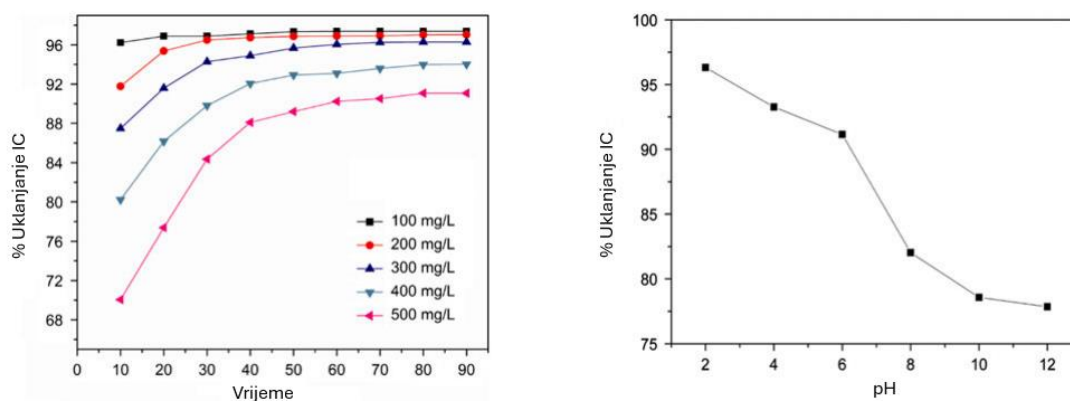
#### **2.5.4. Modifikacija mikrovalnim zračenjem**

Mikrovalno zračenje je oblik elektromagnetskog zračenja s valnim duljinama u rasponu od 1 mm do 1 m i frekvencijama između 0,3 GHz i 300 GHz. Ove valne duljine su regulirane za industrijske, znanstvene i medicinske svrhe kako bi se izbjegle smetnje između uređaja koji koriste slične frekvencije. Za industrijsku mikrovalnu obradu različitih materijala dostupne frekvencije su 0,915 GHz, 2,45 GHz, 5,8 GHz i 24,124 GHz, dok se za kućnu upotrebu uglavnom koristi frekvencija od 2,45 GHz. [44] Modifikacija mikrovalnim zračenjem postala je alternativa konvencionalnim metodama, uglavnom zbog svojih prednosti kao što su brzo, selektivno, ujednačeno i volumetrijsko grijanje uzorka, trenutna i precizna kontrola, neizravni kontakt između izvora topline i materijala te mala veličina opreme. [45]

H. Deng i suradnici (2010) pripremili su aktivni ugljen od pamučnih stabljika sa različitim aktivacijskim reagensima (KOH i  $K_2CO_3$ ) pod mikrovalnim zračenjem za uklanjanje metilene plave boje. Zaključeno je kako su vrijeme zračenja i snaga zračenja najutjecajniji faktori na adsorpcijske kapacitete. KOH je generirao veći volumen mikropora na adsorbensu u odnosu na  $K_2CO_3$ . Također, mikrovalna metoda može skratiti vrijeme procesa i smanjiti potrošnju aktivnog reagensa. [46]

Istraživanje J. Zhanga i suradnika (2014) proučava učinkovitost aktivnog ugljena dobivenog iz ljuske kikirikija za uklanjanje indigo karminske boje (IC) iz vodene otopine. Ljuske kikirikija nadrobljene su i natopljene u kiselini  $H_3PO_4$  kako bi se provela aktivacija te su zatim stavljene u mikrovalnu pećnicu kuhinjskog tipa. Nakon 15 minuta aktivirani uzorak izvađen je iz pećnice i ispran NaOH i destiliranom vodom dok otopina nije postigla neutralnu pH vrijednost te je zatim adsorbens osušen u vakuumu. Rezultati su pokazali kako povećanje početne

koncentracije indigo karminske boje uzrokuje povećanje kapaciteta adsorpcije. S vremenom je došlo do povećanja postotne adsorpcije, dakle na početku je adsorpcija brza te je pri kasnijim fazama usporena kao što je vidljivo na slici 2.14. Kapacitet adsorpcije povećava se s vremenom kontakta, a vrijeme za postizanje ravnoteže adsorpcije postaje duže s povećanjem koncentracije IC boje. Na istoj je slici prikazano kako se adsorpcijski kapacitet smanjuje s povećanjem pH vrijednosti zbog elektrostatičkih odbijanja. [47]



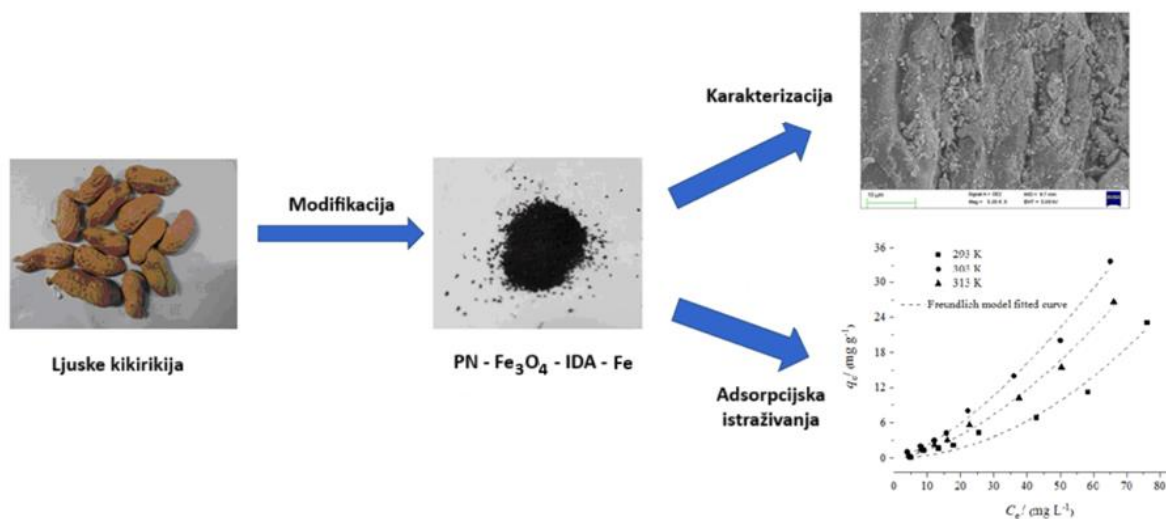
**Slika 2.14.** Grafički prikaz ovisnosti postotka uklanjanja IC boje u ovisnosti o vremenu i pH vrijednosti [47]

Također su zaključili kako je maksimalno uklanjanje IC boje postignuto na 45 °C, te kako do poboljšanja adsorpcije dolazi porastom temperature. Što je veća početna koncentracija IC boje, to je veći postotak uklanjanja IC boje sa povećanjem temperature. Temperatura je pokazala mali utjecaj na otopine sa niskom koncentracijom IC boje. [47]

### 2.5.5. Magnetska modifikacija

Uklanjanje metala magnetski modificiranim adsorbensima odvija se u četiri koraka: ionska izmjena, kompleksiranje metala sa slobodnim funkcionalnim skupinama uz fizikalnu adsorpciju, površinska precipitacija i difuzija unutar čestica. [48,49] Magnetski adsorbensi iz poljoprivredne biomase najčešće se pripremaju pomoću dvije metode, a to su kemijska koprecipitacija i prioliza pri različitim temperaturama. [50] Velika prednost magnetskih adsorbensa je ta što se mogu lako vezati za zagađivače okoliša te se lako uklanjaju pomoću magnetskog separatora.

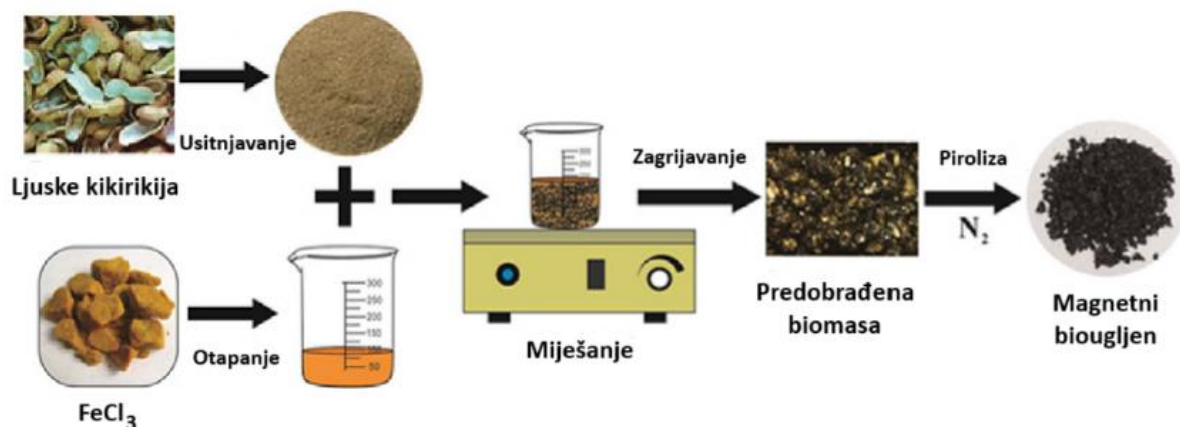
A. A. Aryee i suradnici (2020) istraživali su učinkovitost magnetski modificirane ljuske kikirikija (PH -  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  - IDA - Fe) za adsorpciju fosfora iz vodene otopine. Općeniti prikaz nastanka modificiranog adsorbensa i njegove daljnje upotrebe prikazan je na slici 2.15.



**Slika 2.15.** Nastanak i daljnja uporaba modificiranog adsorbensa [51]

Ovaj adsorbens pripremljen je kemijskom koprecipitacijom u blagim uvjetima okoline. Zbog dodatka  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  na ljuske kikirikija adsorbens poprima magnetska svojstva čime se osigurava lako odvajanje iz otopine pomoću magneta. Dodatkom iminodiacetične kiseline (IDA, trovalentni kelatni ligand) prilikom modifikacije adsorbensa, povećava se selektivnost adsorbensa i poboljšava adsorpciju za uklanjanje fosfora. [52,53] Rezultati ovog istraživanja pokazali su da je kapacitet adsorpcije niži za modificirani adsorbens nego nemođificirani adsorbens od ljuske kikirikija. Takav zaključak mogao bi se objasniti time da  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  može začepiti pore adsorbensa čime se smanjuje broj aktivnih mjesta. Međutim, modificirani adsorbens se može lako izdvojiti iz otopine pomoću magneta te ima nisku cijenu. [51]

Y. Han i suradnici (2016) sintetizirali su magnetski biougljen iz ljuske kikirikija pomoću željezovog klorida  $\text{FeCl}_3$  koji je podvrgnut pirolizi na različitim temperaturama. Postupak nastajanja biougljena prikazan je na slici 2.16.



**Slika 2.16.** Postupak nastajanja magnetnog biougljena [54]

Zaključili su kako više temperature pogoduju razvoju porozne strukture i omogućuju veću aktivnu površinu iz razloga što povećavaju hlapljivost ugljikovih materijala i nečistoća čime se otvaraju pore. Povećanjem temperature povećao se i sadržaj željeza na adsorbensu. Dobiveni adsorbens pokazao je visoki koeficijent adsorpcije za Cr(VI) te je uočena prisutnost maghemita  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$  (polimorf  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  koji ima istu spinelnu strukturu kao magnetit ali sadrži samo  $\text{Fe}^{3+}$  ione) koji je imao veliku ulogu u procesu adsorpcije. Također su zaključili kako je adsorpcija Cr(VI) bolja što je manja veličina čestica magnetski modificiranog adsorbensa te što je niži pH vodene otopine. [54]

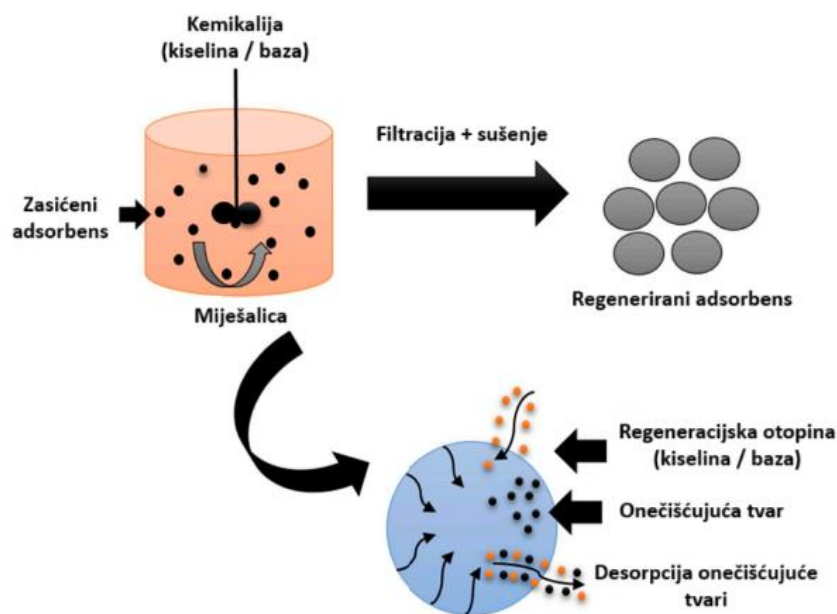
## 2.6. Regeneracija

Kod procesa adsorpcije postoje tri velika problema – oporavak onečišćujuće tvari, regeneracija zasićenog adsorbensa te odlaganje zasićenog adsorbensa. Za oporavak onečišćujuće tvari najčešće se koriste kemikalije kao eulenti čiji odabir ovisi o vrsti adsorbensa i adsorbata te o mehanizmu adsorpcije. Eluent treba biti jeftin i ekološki prihvatljiv. [55] Regeneracija adsorbensa ima mnoge prednosti kao što su minimiziranje sekundarnog onečišćenja, mogućnost oporavka molekula adsorbata te ponovna upotreba adsorbensa. [56] Odlaganje zasićenog adsorbensa odvija se na dva načina; sa i bez onečišćujuće tvari. Ukoliko se adsorbens odlaže sa onečišćujućom tvari, onda uzrokuje sekundarno onečišćenje koje nije poželjno te je cilj obnoviti onečišćujuću tvar prije odlaganja adsorbensa u okoliš. [57] Uporaba adsorbensa sa visokom učinkovitosti uklanjanja onečišćujuće tvari, ali slabom učinkovitosti regeneracije neće biti komercijalno i ekološki isplativa. Zbog loše učinkovitosti regeneracije bit će potrebno



redovito mijenjati adsorbens. Međutim, proces regeneracije vratit će početnu karakteristiku adsorbensa pa se može koristiti više puta. [58]

U tehnici kemijske regeneracije desorpcija onečišćujuće tvari provodi se pomoću specifičnih otapala ili kemijskih vrsta u otopini te razgradnjom adsorbata pomoću kiselina ili baza. [59] Proces je shematski prikazan na slici 2.17.



Slika 2.17. Shematski prikaz kemijske regeneracije adsorbensa [60]

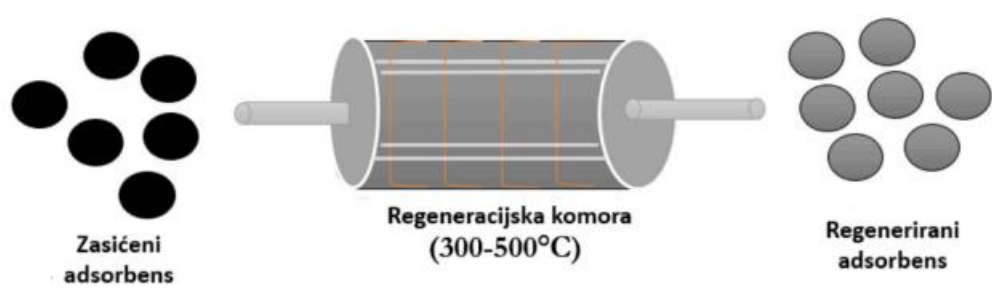
Kod ove tehnike trošak je velik. Učinkovitost regeneracije ovisi o topljivosti adsorbata u otapalima te može doći do promjene u strukturi adsorbensa. Organski adsorbensi najprikladniji su za kemijsku regeneraciju jer imaju nisku točku vrelišta i ograničenu toplinsku stabilnost. [61] Najčešće korištene kiseline za kemijsku regeneraciju su HCl, HNO<sub>3</sub> te H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> dok je najčešće korištena baza NaOH. [62]

U već spomenutom radu A. A. Aryeea i suradnika (2020) provedena je i procjena učinkovitosti ponovne uporabe dobivenog adsorbensa pomoću NaOH. U tri ciklusa proces desorpcije bio je nizak (manje od 20 %) čime se ukazuje na snažnu interakciju između PO<sub>4</sub><sup>3-</sup>-P i adsorbensa PN – Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> – IDA – Fe. To može biti posljedica stvaranja mnogih Fe – P spojeva. Također je primijećeno da se adsorpcijski kapacitet smanjuje nakon svakog ciklusa, što može biti posljedica stvaranja višesloja na površini koji uzrokuje veću zasićenost mjesta adsorpcije. Međutim, rezultati su pokazali kako je dobiveni adsorbens ekonomičan i praktičan za adsorpciju fosfora iz otopine. [51]

Adsorbens dobiven iz ljuske kikirikija pomoću  $\text{FeCl}_3$  iz rada Hana i suradnika (2016) desorbirao se alkalnom otopinom  $\text{KOH}$ . [54] Za ovaj adsorbens to je bio najbolji način regeneracije jer na adsorpciju  $\text{Cr(VI)}$  jako utječe pH otopine. [63]

Mehanizam kemijske regeneracije ovisi o regeneracijskoj otopini i operativnim varijablama. Kemijska regeneracija djeluje fizičkim istiskivanjem i otapanjem. Glavni mehanizam kemijske regeneracije je desorpcija adsorbiranih tvari, nakon čega slijede reakcije oksidacije i razgradnje ovisno o vrsti otopine i tvari. [64]

Termička regeneracija je tehnika koja zahtijeva visoke temperature za regeneraciju iskorištenog adsorbensa. Ova tehnika je skupa iz razloga što ovisi o energiji. Shematski prikaz provedbe termičke regeneracije prikazan je na slici 2.18.



**Slika 2.18.** Shematski prikaz termičke regeneracije adsorbensa [60]

Termička regeneracija uključuje sušenje zasićenog adsorbensa, pirolizu u inertnoj atmosferi i uplinjavanje zaostalih organskih tvari pomoću pare ili ugljikovog dioksida. Tijekom procesa pirolize adsorbens je izložen visokim temperaturama koje mogu dosegnuti i  $800\text{ }^{\circ}\text{C}$  i oslobađaju se hlapljivi spojevi prisutni u zasićenom adsorbensu. Pirolizirani adsorbens podvrgnut je rasplinjavanju, onečišćujuće tvari oksidiraju te se adsorbens vraća u svoj izvorni oblik. [65]

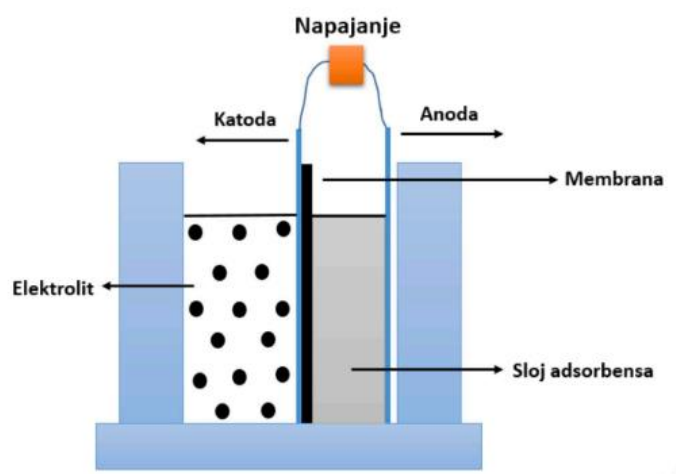
Mikrovalna regeneracija odvija se u mikrovalnim pećnicama. U njima se elektromagnetska energija pretvara u toplinu interakcijom između komponenata električnog polja vala s nabijenim česticama. [66] Shematski prikaz provedbe mikrovalne regeneracije prikazan je na slici 2.19.



Slika 2.19. Shematski prikaz mikrovalne regeneracije adsorbensa [60]

Mikrovalno grijanje ima elektromagnetsku energiju s frekvencijom od 300 MHz - 3000 MHz. Adsorbens se zagrijava u prisutnosti mikrovalnog zračenja koje narušava ravnotežu adsorpcije. U prisutnosti mikrovalnog polja adsorbens adsorbira polarnu tvar i stvara brzu rotaciju dipola koji onda stvara toplinsku energiju. Kada se toplinska energija akumulira, počinje se odvijati desorpcija. [67]

Elektrokemijska regeneracija za obnavljanje adsorpcijskog kapaciteta koristi električnu energiju. [68] Aparatura za elektrokemijsku regeneraciju, koja je prikazana na slici 2.20., sadrži dvije elektrode, elektrolit i napajanje. Također se između anodnog i katodnog dijela može nalaziti membrana koja ih odvaja. [69]



Slika 2.20. Aparatura za elektrokemijsku regeneraciju adsorbensa [60]

Mehanizam procesa elektrokemijske regeneracije ovisi o promjenama uzrokovanim električnim poljem elektrokemijskih sustava. Postoje dva mehanizma – prvo uključuje

desorpciju i elektrodessorpciju onečišćujuće tvari te zatim uključuje elektrokemijske reakcije koje se odvijaju na elektrodama i površini adsorbensa uzrokujući razgradnju onečišćujuće tvari. [70]

Posljednje dvije tehnike regeneracije su mikrobna i ultrazvučna regeneracija. Mikrobna regeneracija temelji se na mikrobnjoj aktivnosti te kombinira adsorpciju s procesom biorazgradnje gdje se mikroorganizmi zajedno sa hranjivim tvarima i otopljenim kisikom dodaju na adsorbens te dolazi do desorpcije onečišćujuće tvari. [71] Međutim, kationski površinske aktivne tvari su otrovne za mikrobne kulture te je postotak regeneracije nizak. [72] Kod ultrazvučne regeneracije mehaničke regeneracije koje generira ultrazvuk povećavaju turbulenciju u blizini čvrstog medija i smanjuje se debljina graničnog sloja. Učinak zagrijavanja stvoren ultrazvukom povećava temperaturu te se počinje odvijati desorpcija. [73] U tablici 2.2. prikazane su prednosti i nedostaci spomenutih tehnika regeneracije.

**Tablica 2.2.** Prednosti i nedostaci tehnika regeneracije adsorbensa [60]

<b>Tehnika regeneracije</b>	<b>Prednosti</b>	<b>Nedostaci</b>
<b>Kemijska regeneracija</b>	Jednostavna, visoka učinkovitost	Troši veliku količinu energije, veliko vrijeme regeneracije
<b>Termička regeneracija</b>	Učinkovita	Skupa i dugotrajna, razgrađuje pore adsorbensa i uzrokuje onečišćenje zraka
<b>Mikrovalna regeneracija</b>	Učinkovita, zahtijeva manje vremena, ekološki prihvatljiva	Skupa, razgrađuje pore adsorbensa
<b>Elektrokemijska regeneracija</b>	Mala potrošnja energije	Stvaranje spojeva s jakom kemijskom vezom
<b>Mikrobna regeneracija</b>	Dovodi do trajne regeneracije adsorbensa, prikladna za adsorbense koje je potrebno baciti	Spor proces, koristi se samo za biorazgradive zagađivače, mogućnost začepljenja pora adsorbensa
<b>Ultrazvučna regeneracija</b>	Učinkovita, zahtijeva manje vremena, ekološki prihvatljiva	Skupa, razgrađuje pore adsorbensa

### 2.6.1. Odlaganje

Odlaganje predstavlja posljednji korak u regeneraciji adsorbensa. Taj korak uključuje spaljivanje i odlaganje na odlagališta. Spaljivanje je važno za adsorbense na bazi ugljika, dok se odlaganje preferira za spojeve na bazi željeza. Spaljivanje je tehnika obrade otpada u kojoj se smanjuje volumen zasićenog adsorbensa te se zatim iz njega obnavlja energija. Provodi se u kontroliranim uvjetima čime se smanjuje količina otpada te se uništavaju svi prisutni štetni patogeni. Prilikom spaljivanja dolazi do ispuštanja pepela i plinova u okoliš, no taj je pepeo moguće imobilizirati. Zapaljive tvari prisutne u zasićenom adsorbensu reagirat će s kisikom na visokim temperaturama u anaerobnim uvjetima. [74]

Odlaganje na odlagališta zna biti skupo, uzrokuje velike količine stakleničkih plinova i troši puno energije. Uključuje odlaganje na sanitarna odlagališta i odlagališta opasnog otpada. U sanitarnom odlagalištu zasićeni adsorbens se zakopava u slojevima i komprimira. Odlagališta opasnog otpada nalaze se ispod zemlje te je otpad iznimno štetan za ljudsko zdravlje i okoliš. Provedena su mnoga istraživanja gdje su istraživači adsorbense zasićene teškim metalima, fluoridima i bojama odlagali na odlagališta.

Glavni izazovi s kojima se znanstvenici susreću pri regeneraciji i odlaganju iskorištenih adsorbensa su sljedeći: operativni trošak, održavanje potencijala i učinkovitosti adsorbensa, stvaranje otpada, razvoj ekološki prihvatljivih tehnika te ispuštanje adsorbiranih onečišćujućih tvari.

Međutim, zasićeni adsorbensi mogu imati mnoge uloge. Koriste se kao antimikrobna sredstva ili dezinficijensi: služe za prevenciju mikroorganizama koji su štetni za okoliš. Metalne onečišćujuće tvari sa adsorbensa koriste se kao antimikrobna sredstva koja svoju primjenu nalaze u sustavima za filtriranje, tekstilu i kućanskim uređajima. Koriste se kao materijali za građevinarstvo u zamjenama za cement, kao katalizatori, gnojiva i sredstva za sekvestraciju ugljika tako da izvlače ugljikov dioksid iz okoliša. [60]

### 3. ZAKLJUČAK

Adsorbensi dobiveni od agroindustrijskog otpada predstavljaju ekološki prihvatljivu alternativu za obradu otpadnih voda. Glavna prednost korištenja ovakvih materijala leži u njihovom sastavu, dostupnosti i niskoj cijeni, što ih čini održivim rješenjem za smanjenje troškova u tretmanu otpadnih voda. Njihova učinkovitost može se značajno poboljšati različitim metodama modifikacije, uključujući acidifikaciju, alkalizaciju, primjenu ultrazvuka, mikrovalnog zračenja i magnetskih svojstava. Ovi postupci omogućuju adsorbensima bolje vezivanje za onečišćujuće tvari te povećavaju njihovu selektivnost i kapacitet adsorpcije. Ovisno o vrsti adsorbensa i vrsti onečišćujuće tvari, svaka će metoda modifikacije imati svoje prednosti i nedostatke. Istražene metode regeneracije pokazale su se pouzdanima, no za njihovo provođenje troši se mnogo energije. Međutim, potrebno je dodatno istražiti načine smanjivanja štetnih utjecaja na okoliš prilikom odlaganja iskorištenih adsorbensa.

## LITERATURA

1. Sinha Ray, S., Gusain, R., Kumar, N., Carbon Nanomaterial - Based Adsorbents for Water Purification, Elsevier, United States of America, 2020, str. 11-13.
2. Bonilla-Petriciolet, A., Mendoza-Castillo, D.I., Reynel-Ávila, H.E., Adsorption Processes for Water Treatment and Purification, Springer, Mexico, 2017, str. 2-5.
3. Sud, D., Mahajan, G., Kaur, M.P., Agricultural waste material as potential adsorbent for sequestering heavy metal ions from aqueous solutions – A review, *Bioresource Technology*, **99** (2008) 6017–6027. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2007.11.064>
4. Aryee, A.A., Mpatani, F.M., Kani, A.N., Dovi, E., Han, R., Li, Z., Qu, L., A review on functionalized adsorbents based on peanut husk for the sequestration of pollutants in wastewater: modification methods and adsorption study, *Journal of Cleaner Production*, **310** (2021) 127502 <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2021.127502>
5. Liu, G., Dai, Z., Liu, X., Dahlgren, R.A., Xu, J., Modification of agricultural wastes to improve sorption capacities for pollutant removal from water – a review, *Carbon Research*, **1**:24 (2022) <https://doi.org/10.1007/s44246-022-00025-1>
6. [https://environment.ec.europa.eu/topics/water/drinking-water\\_en](https://environment.ec.europa.eu/topics/water/drinking-water_en) (pristup 20. lipnja 2024.)
7. Briški, F., Zaštita okoliša, Element, Zagreb, 2016, str. 45-109.
8. Pravilnik o parametrima sukladnosti, metodama analiza i monitorinzima vode namijenjene za ljudsku potrošnju, Narodne novine 64/23, Republika Hrvatska
9. Chowdhury, S., Jafar Mazumder, M.A., Al-Attas O, Husain, T., Heavy metals in drinking water: occurrences, implications, and future needs in developing countries, *Science of The Total Environment*, **569– 570** (2016) 476–488. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2016.06.166>
10. Bulgariu, L., Bulgariu, D., Enhancing biosorption characteristics of marine green algae (*Ulva lactuca*) for heavy metals removal by alkaline treatment, *J Bioprocess Biotechniques*, **4**:146 (2014) [10.4172/2155-9821.1000146](https://doi.org/10.4172/2155-9821.1000146)
11. Tatarчук, T., Bououdina, M., Al-Najar, B., Bitra, R.B., Green and Ecofriendly Materials for the Remediation of Inorganic and Organic Pollutants in Water, *A New Generation Material*

*Graphene: Applications in Water Technology*, (2019) 69-110. [https://doi.org/10.1007/978-3-319-75484-0\\_4](https://doi.org/10.1007/978-3-319-75484-0_4)

12. Ali, I., Asim, M., Khan, T.A., Low cost adsorbents for the removal of organic pollutants from wastewater, *Journal of Environmental Management*, **113**(2012)170-183. <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2012.08.028>

13. Wong, S., Ngadi, N., Inuwa, I.M., Hassan, O., Recent advances in applications of activated carbon from biowaste for wastewater treatment: a short review. *Journal of Cleaner Production*, **175** (2018) 361–375. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2017.12.059>

14. Bhatnagar, A., Anastopoulos, I., Adsorptive removal of bisphenol A (BPA) from aqueous solution: a review, *Chemosphere* **168**(2017)885–902. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2016.10.121>

15. Mo, J, Qi Yang, Q., Zhang, N., Zhang, W., Zheng, Y., Zhang, Z., A review on agro-industrial waste (AIW) derived adsorbents for water and wastewater treatment, *Journal of Environmental Management*, **227**(2018)395-405. <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2018.08.069>

16. Roy, D., Semsarilar, M., Guthrie, J.T., Perrier, S., Cellulose modification by polymer grafting: a review. *Chemical Society Reviews*, **38**(2009)2046–2064. <https://doi.org/10.1039/B808639G>

17. Simón, D., Palet, C., Costas, A., Cristóbal, A., Agro-Industrial Waste as Potential Heavy Metal Adsorbents and Subsequent Safe Disposal of Spent Adsorbents, *Water*, **14** (2022) 3298. <https://doi.org/10.3390/w14203298>

18. <https://peanutsusa.com/> (pristup 10. srpnja 2024.)

19. <https://www.aboutpeanuts.com/all-about-peanuts/95-types-of-peanuts> (pristup 10. srpnja 2024.)

20. Han, R.P., Zou, W.H., Yu, W.H., Cheng, S.J., Wang, Y.F., Shi, J., Biosorption of methylene blue from aqueous solution by fallen phoenix tree's leaves. *J. Hazard Mater.*, **141** (2007) 156–162. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2006.06.107>

21. Li, R., Zhang, Y., Chu, W., Chen, Z., Wang, J., Adsorptive removal of antibiotics from water using peanut shells from agricultural waste. *RSC Adv.*, **8** (2018) 13546–13555. <https://doi.org/10.1039/c7ra11796e>



22. Collivignarelli, M.C., Illankoon, W.A.M.A.N., Milanese, C., Calatroni, S., Caccamo, F.M., Medina-Llamas, M., Girella, A., Sorlini, S., Preparation and Modification of Biochar Derived from Agricultural Waste for Metal Adsorption from Urban Wastewater, *Water*, **16** (2024) 698. <https://doi.org/10.3390/w16050698>
23. Collivignarelli, M.C., Caccamo, F.M., Bellazzi, S., Llamas, M.M., Sorlini, S., Milanese, C., Survey on Lombardy Region Wastewater Effluents and Application of Biochar from Biological Sewage Sludge for Wastewater Treatment, *Water*, **15** (2023) 3636. <https://doi.org/10.3390/w15203636>
24. Idrees, M., Batool, S., Ullah, H., Hussain, Q., Al-Wabel, M.I., Ahmad, M.; Hussain, A., Riaz, M., Ok, Y.S., Kong, J. Adsorption and Thermodynamic Mechanisms of Manganese Removal from Aqueous Media by Biowaste-Derived Biochars., *J. Mol. Liq.*, **266** (2018) 373–380 <https://doi.org/10.1016/j.molliq.2018.06.049>
25. Ukanwa, K.S., Patchigolla, K., Sakrabani, R., Anthony, E., Mandavgane, S., A review of chemicals to produce activated carbon from agricultural waste biomass, *Sustainability* **11** (2019) 6204. <https://doi.org/10.3390/su11226204>
26. [https://www.researchgate.net/figure/Scheme-1-Generation-of-biochar-based-materials-biochar-and-activated-carbon-activated\\_fig1\\_342862407](https://www.researchgate.net/figure/Scheme-1-Generation-of-biochar-based-materials-biochar-and-activated-carbon-activated_fig1_342862407) (pristup 6. kolovoza 2024.)
27. Inyang, M.I., Gao, B., Yao, Y., Xue, Y., Zimmerman, A., Mosa, A., Pullammanappallil, P., Ok, Y.S., Cao, X., A review of biochar as a low-cost adsorbent for aqueous heavy metal removal, *Crit. Rev. Environ. Sci. Technol.* **46** (2015) 406–433. <https://doi.org/10.1080/10643389.2015.1096880>
28. Zięzio, M., Charnas, B., Jedynek, K., Hawryluk, M., Kucio, K., Preparation and characterization of activated carbons obtained from the waste materials impregnated with phosphoric acid(V), *Appl. Nanosci.* **10** (2020) 4703–4716. <https://doi.org/10.1007/s13204-020-01419-6>
29. Al Bahri, M., Calvo, L., Gilarranz, M.A., Rodriguez, J.J., Activated carbon from grape seeds upon chemical activation with phosphoric acid: application to the adsorption of diuron from water, *Chem. Eng. J.* **203** (2012) 348–356. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2012.07.053>

30. Garg, D., Kumar, S., Sharma, K., Majumder, C.B., Application of waste peanut shells to form activated carbon and its utilization for the removal of Acid Yellow 36 from wastewater, *Groundwater Sustain. Dev.* **8** (2019) 512–519. <https://doi.org/10.1016/j.gsd.2019.01.010>
31. Alothman, Z.A., Naushad, M., Ali, R., Kinetic equilibrium isotherm and thermodynamic studies of Cr(VI) adsorption onto low-cost adsorbent developed from peanut shell activated with phosphoric acid, *Environ. Sci. Pollut. Res.* **20** (2012) 3351–3365. <https://doi.org/10.1007/s11356-012-1259-4>
32. Guo, Y., Rockstraw D.A., Physicochemical properties of carbons prepared from pecan shell by phosphoric acid activation, *Bioresource Technology*, **98** (2007) 1513-1521. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2006.06.027>
33. Yanyan, L., Kurniawan, T.A., Zhu, M., Ouyang, T., Avtar, R., Dzarfan Othman, M.H., Albadarin, A.B., Removal of acetaminophen from synthetic wastewater in a fixed-bed column adsorption using low-cost coconut shell waste pretreated with NaOH, HNO<sub>3</sub>, ozone, and/or chitosan, *J. Environ. Manag.* **226** (2018) 365–376. <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2018.08.032>
34. Yoon, S.Y., Han, S.H., Shin, S.J., The effect of hemicelluloses and lignin on acid hydrolysis of cellulose, *Energy* **77** (2014) 19–24. <https://doi.org/10.1016/j.energy.2014.01.104>
35. Li, Q., Zhai, J., Zhang, W., Wang, M., Zhou, J., Kinetic studies of adsorption of Pb (II), Cr(III) and Cu(II) from aqueous solution by sawdust and modified peanut husk, *J. Hazard Mater.* **141** (2007) 163–167. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2006.06.109>
36. Chamarchy, S., Seo, C.W., Marshall, W.E., Adsorption of selected toxic metals by modified peanut shells, *J. Chem. Technol. Biotechnol.* **76** (2001) 593–597. <https://doi.org/10.1002/jctb.418>
37. Júnior, O.K., Gurgel, L.V.A., Freitas, R.P.F., Laurent Frederic, G., Adsorption of Cu (II), Cd(II), and Pb(II) from aqueous single metal solutions by mercerized cellulose and mercerized sugarcane bagasse chemically modified with EDTA dianhydride (EDTAD), *Carbohydr. Polym.* **77** (2009) 643–650. <https://doi.org/10.1016/j>
38. Sadaf, S., Bhatti, H.N., Response surface methodology approach for optimization of adsorption process for the removal of Indosol Yellow BG dye from aqueous solution by

agricultural waste, *Desalin. Water Treat.* **57** (2015) 11773–11781. <https://doi.org/10.1080/19443994.2015.1048308>.

39. Theerthagiri, J., Madhavan, J., Lee, S.J., Choi, M.Y., Ashokkumar, M., Pollet, B.G., Sonochemistry for energy and environmental applications, *Ultrason. Sonochem.* **63** (2020) 104960 <https://doi.org/10.1016/j.ultsonch.2020.104960>

40. Hoo, D.Y., Low, Z.L., Low, D.Y.S., Tang, S.Y., Manickam, S., Tan, K.W., Ban, Z.H., Ultrasonic cavitation: An effective cleaner and greener intensification technology in the extraction and surface modification of nanocellulose, *Ultrason. Sonochem.* **90** (2022) 106176 <https://doi.org/10.1016/j.ultsonch.2022.106176>

41. Sabaruddin F.A., Megashah, L.N., Shazleen. S.S., Ariffin, H., Emerging trends in the appliance of ultrasonic technology for valorization of agricultural residue into versatile products, *Ultrason. Sonochem.*, **99** (2023) 106572 <https://doi.org/10.1016/j.ultsonch.2023.106572>

42. Ingle, P.K., Attarkar, K., Rathod, V.K., Ultrasound assisted chemical activation of peanut husk for copper removal, *Green Processing and Synthesis*, **8** (1) (2019) 46-53. <https://doi.org/10.1515/gps-2017-0162>

43. Sivakumar, M., Pandit, A.B., Ultrasound enhanced degradation of Rhodamine B: optimization with power density, *Ultrason. Sonochem.*, **8** (3) (2001) 233-240. [https://doi.org/10.1016/S1350-4177\(01\)00082-7](https://doi.org/10.1016/S1350-4177(01)00082-7)

44. Komarov, V.V., Handbook of dielectric and thermal properties of materials at microwave frequencies, Artech house, 2012, Boston, London, str. 13-25.

45. Ahmed, M.J., Application of agricultural based activated carbons by microwave and conventional activations for basic dye adsorption: review, *J Environ Chem Eng*, **4** (2016) 89-99. <http://dx.doi.org/10.1016/j.jece.2015.10.027>

46. Deng, H., Li, G., Yang, H., Tang, J., Tang, J., Preparation of activated carbons from cotton stalk by microwave assisted KOH and K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> activation, *Chemical Engineering Journal*, **163** (3) (2010) 373-381 <https://doi.org/10.1016/j.cej.2010.08.019>

47. Zhang, J., Zhou, Q., & Ou, L., Removal of indigo carmine from aqueous solution by microwave-treated activated carbon from peanut shell, *Desalination and Water Treatment*, **57** (2) (2014) 718–727. <https://doi.org/10.1080/19443994.2014.967729>

48. Ruthiraan, M., Mubarak, N.M., Abdullah, E.C., Khalid, M., Nizamuddin, S., Walvekar, R., Karri, R.R., An overview of magnetic material: preparation and adsorption removal of heavy metals from wastewater, *Magn. Nanostruct.* (2019) 131–159. [https://doi.org/10.1007/978-3-030-16439-3\\_8](https://doi.org/10.1007/978-3-030-16439-3_8)
49. Du, Z., Deng, S., Zhang, S., Wang, W., Wang, B., Huang, J., Xing, B., Selective and fast adsorption of perfluorooctanesulfonate from wastewater by magnetic fluorinated vermiculite, *Environ. Sci. Technol.* **51** (2017) 8027–8035. <https://doi.org/10.1021/acs.est.6b06540>
50. Noor, N.M., Othman, R., Mubarak, N.M., Abdullah, E.C., Agricultural biomass derived magnetic adsorbents: preparation and application for heavy metals removal, *J. Taiwan Inst. Chem. Eng.* **78** (2017) 168–177. <https://doi.org/10.1016/j.jtice.2017.05.023>
51. Aryee, A.A., Mpatani, F.M., Zhang, X.T., Kani, A.N., Dovi, E., Han, R.P., Li, Z.H., Qu, L.B., Iron (III) and iminodiacetic acid functionalized magnetic peanut husk for the removal of phosphate from solution: characterization, kinetic and equilibrium studies, *J. Clean. Prod.* **268** (2020) 122191. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2020.122191>
52. Boujelben, N., Bouzid, J., Elouear, Z., Feki, M., Jamoussi, F., Montiel, A., Phosphorus removal from aqueous solution using iron coated natural and engineered sorbents, *J. Hazard. Matter.*, **151**(1) (2008) 103–110. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2007.05.057>
53. Shi, Z., Liu, F., Yao, S., 2011. Adsorptive removal of phosphate from aqueous solutions using activated carbon loaded with Fe (III) oxide, *New Carbon Mater.*, **26**(4) (2011) 299–306. [https://doi.org/10.1016/S1872-5805\(11\)60083-8](https://doi.org/10.1016/S1872-5805(11)60083-8)
54. Han, Y., Cao, X., Ouyang, X., Sohi, S.P., Chen, J., Adsorption kinetics of magnetic biochar derived from peanut hull on removal of Cr (VI) from aqueous solution: Effects of production conditions and particle size, *Chemosphere*, **145** (2016) 336–341. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2015.11.050>
55. Chatterjee, A., Abraham, J., Desorption of heavy metals from metal loaded sorbents and e-wastes: a review, *Biotechnol. Lett.* **41** (2019) 319–333. <https://doi.org/10.1007/s10529-019-02650-0>.
56. Zhang, X., Chen, J., Li, J., The removal of microplastics in the wastewater treatment process and their potential impact on anaerobic digestion due to pollutants association, *Chemosphere*, **251** (2020) 126360. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2020.126360>

57. Vakili, M., Deng, S., Cagnetta, G., Wang, W., Meng, P., Liu, D., Yu, G., Regeneration of chitosan-based adsorbents used in heavy metal adsorption: a review, *Sep. Purif. Technol.* **224** (2019) 373–387. <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2019.05.040>
58. Acevedo, Y.S.M., Mancera, L.T.M., Moreno-Pirajan, J.C., Florez, M.V., Regeneration of activated carbon by applying the phenolic degrading fungus *Scenedosporium apiospermum*, *J. Environ. Chem. Eng.* **8** (2020) 103691 <https://doi.org/10.1016/j.jece.2020.103691>
59. Omorogie, M.O., Babalola, J.O., Unuabonah, E.I., Regeneration strategies for spent solid matrices used in adsorption of organic pollutants from surface water: a critical review, *Desalin Water Treat.* **57** (2016) 518–544. <https://doi.org/10.1080/19443994.2014.967726>.
60. Renu, Sithole, T., A review on regeneration of adsorbent and recovery of metals: Adsorbent disposal and regeneration mechanism, *South African Journal of Chemical Engineering*, **50** (2024) 39-50. <https://doi.org/10.1016/j.sajce.2024.07.006>
61. Wu, Z., Ye, X., Liu, H., Zhang, H., Liu, Z., Guo, M., Li, J., Interactions between adsorbents and adsorbates in aqueous solutions, *Pure Appl. Chem.* **92** (2020) 1655–1662. <https://doi.org/10.1515/pac-2019-1110>.
62. Patel, H., Review on solvent desorption study from exhausted adsorbent, *J. Saudi Chem. Soc.* **25** (2021) 101302 <https://doi.org/10.1016/j.jscs.2021.101302>
63. Selvi, K., Pattabhi, S., et al., Removal of Cr(VI) from aqueous solution by adsorption onto activated carbon, *Bioresour. Technol.* **80** (2001) 87-89 [https://doi.org/10.1016/S0960-8524\(01\)00068-2](https://doi.org/10.1016/S0960-8524(01)00068-2)
64. Larasati, A., Fowler, G.D., Graham, N.J., Insights into chemical regeneration of activated carbon for water treatment, *J. Environ. Chem. Eng.* **9** (2021) 105555 <https://doi.org/10.1016/j.jece.2021.105555>.
65. Guo, Y., Du, E., The effects of thermal regeneration conditions and inorganic compounds on the characteristics of activated carbon used in power plant. *Energy Procedia* **17** (2012) 444–449. <https://doi.org/10.1016/j.egypro.2012.02.118>.
66. Bykov, Y.V., Rybakov, K.I., Semenov, V.E., Microwave sintering of nanostructured ceramic materials, *J. Phys. Chem.* **6** (2001) 647–661. <https://doi.org/10.1134/S1995078011050053>

67. Yang, D., Du, X., A review about microwave regeneration technology of waste activated carbon. In: Proceedings of the IOP Conference Series: Environmental Earth Sciences, *IOP Publishing* **983** (2022) 012101. <https://doi.org/10.1088/1755-1315/983/1/012101>
68. McQuillan, R.V., Stevens, G.W., Mumford, K.A., The electrochemical regeneration of granular activated carbons: a review, *J. Hazard. Mater.* **355** (2018) 34–49. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2018.04.079>
69. Vidakovic-Koch, T., Electrolysis Processes, MDPI, Switzerland, 2020 str. 83-97 <https://doi.org/10.3390/books978-3-03936-387-2>
70. Vidakovic-Koch, T., Drioli, E., Giorno, L. (eds), Electrochemical regeneration, Encyclopedia of Membranes, Springer, Berlin, Heidelberg, 2016. str 629–630, ISBN-13 : 978-3662443231
71. Nath, K., Bhakhar, M.S., Microbial regeneration of spent activated carbon dispersed with organic contaminants: mechanism, efficiency, and kinetic models, *Environ. Sci. Pollut. Res*, **18** (2011) 534–546. <https://doi.org/10.1007/s11356-010-0426-8>.
72. Shahadat, M., Isamil, S., Regeneration performance of clay-based adsorbents for the removal of industrial dyes: a review, *RSC Adv*, **8** (2018) 24571–24587. <https://doi.org/10.1039/C8RA04290J>.
73. Yao, Y., Wang, W., Yang, K., Mechanism study on the enhancement of silica gel regeneration by power ultrasound with field synergy principle and mass diffusion theory. *ICHMT*, **90** (2015) 769–780. <https://doi.org/10.1016/j.ijheatmasstransfer.2015.06.063>.
74. Mohan, D., Pittman, C.U., Arsenic removal from water/wastewater using adsorbents - A critical review, *J. Hazard. Mater*, **142** (2007) 1–53. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2007.01.006>