

---

## REMOVAL OF WATER POLLUTANTS BY APPLICATION OF NATURAL ADSORBENTS

**Viktorija Bezhovska**

Faculty of technology and metallurgy, University St. Cyril and Methodius, Skopje, Macedonia

[bezhovska@gmail.com](mailto:bezhovska@gmail.com)

**Erhan Mustafa**

Faculty of technology and metallurgy, University St. Cyril and Methodius, Skopje, Macedonia

[erhanmustafa1978@gmail.com](mailto:erhanmustafa1978@gmail.com)

**Shaban Jakupi**

Ministry of Interior, Republic of Macedonia

**Flakrim Aliu**

Faculty of technology and metallurgy, University St. Cyril and Methodius, Skopje, Macedonia

**Nadica Todorovska**

Military Medical Center Skopje, Center of Preventive Health Care, Skopje, Macedonia

**Kiril Lisichkov**

Faculty of technology and metallurgy, University St. Cyril and Methodius, Skopje, Macedonia

[klisickov@yahoo.com](mailto:klisickov@yahoo.com)

**Abstract:** The availability of clean water is a challenge around the world. In recent decades, environmental pollution through the excessive discharge of organic and inorganic water in water contributes to large quantities of wastewater. These halts are a major threat to the surrounding ecosystem and human health if they are not treated before being discharged into the environment. Therefore, there is an increasing attraction for the development and improvement of more accessible methods for wastewater treatment.

Today, the adsorption, as a method for purifying the waters from pollutants, is paid great attention because it represents a simple, efficient and economical method, which gives the opportunity to apply a large number of natural and synthetic adsorbents.

In the group of natural adsorbents that are used to remove water from the water systems, there are more materials, such as: inorganic materials, activated carbon based on biomass, agricultural solid waste, biosorbents and microbial biomass.

**Keywords:** pollutants, wastewater, adsorption, natural adsorbents

## ПРИМЕНА НА ПРИРОДНИ АДСОРБЕНТИ ЗА ОТСТРАНУВАЊЕ НА ПОЛУТАНТИ ОД ВОДИ

**Викторија Бежовска**

Технолошко – металуршки факултет, Универзитет „Св. Кирил и Методиј“, Скопје, Република

Македонија [bezhovska@gmail.com](mailto:bezhovska@gmail.com)

**Ерхан Мустафа**

Технолошко – металуршки факултет, Универзитет „Св. Кирил и Методиј“, Скопје, Република

Македонија [erhanmustafa1978@gmail.com](mailto:erhanmustafa1978@gmail.com)

**Флакрим Алиу**

Технолошко – металуршки факултет, Универзитет „Св. Кирил и Методиј“, Скопје, Република

Македонија

**Шабан Јакупи**

Министерство за внатрешни работи, Оддел за криминална техника, Република Македонија

**Надица Тодоровска**

Воено медицински центар, Скопје, Република Македонија

**Кирил Лисичков**

Технолошко – металуршки факултет, Универзитет „Св. Кирил и Методиј“, Скопје, Република

Македонија [klisickov@yahoo.com](mailto:klisickov@yahoo.com)

**Резиме:** Достапноста на чиста вода е предизвик низ целиот свет. Во последните децении, загадувањето на животната средина преку прекумерно испуштање на органски и неоргански полутанти во водата придонесува за големи количини на отпадни води. Овие полутанти се главна закана за околниот екосистем и здравјето на луѓето ако не се третираат пред да се испуштат во животната средина. Поради тоа се поголемо е вниманието кое се поклонува на развојот и усовршувањето на попростапни методи за пречистување на отпадните води.

Денес на атсорпцијата, како метода за прочистување на водите од полутанти ѝ се посветува големо внимание бидејќи претставува едноставна, ефикасна и економична метода, која дава можност за примена на голем број природни и синтетички атсорбенти.

Во групата на природни атсорбенти кои се применуваат со цел отстранување на полутантите од водените системи се повеќе материјали, како што се: неоргански материјали, активен јаглен од биомаса, земјоделски цврст отпад, биосорбенти и микробна биомаса.

**Клучни зборови:** полутанти, отпадни води, атсорпција, природни атсорбенти

## ВОВЕД

Светот денес е соочен со најголемата забележана криза за снабдување со вода. Според прогнозите на Обединетите Нации, кон средината на 21 – виот век, седум милијарди луѓе ќе бидат соочени со недостаток на вода. Достапноста на чиста вода е предизвик низ целиот свет. Во последните децении, загадувањето на животната средина преку прекумерно испуштање на органски и неоргански полутанти во водата придонесува за големи количини на отпадни води. Загадените течни отпади кои се произведуваат и испуштаат водните ресурси преку човечките активности како зголеменото население, индустријализацијата, непланираната урбанизација, земјоделските активности, вклучувајќи проширена употреба на хемикалии, станаа се повеќе сериозен проблем во светот. Бидејќи повеќето индустриски процеси се наоѓаат во близина на водните системи, тие се повеќе се загадени од голем број на органски и неоргански материјали. Овие полутанти се главна закана за околниот екосистем и здравјето на луѓето ако не се третираат пред да се испуштат во животната средина. Поради тоа се поголемо е вниманието кое се поклонува на развојот и усовршувањето на попростапни методи за пречистување на отпадните води.

Атсорпцијата е најчесто применувана постапка за отстранување на полутантите од водените системи. Процесот на атсорпција се смета за ефикасен и економичен метод, кој овозможува флексибилност во дизајнот и текот на постапката и дава ефлуент, кој после третманот на атсорпција, е со висок квалитет. Бидејќи атсорпцијата може да биде реверзибилна, атсорбентите можат да се регенерираат со соодветни процеси на десорпција и повторно да бидат употребени.

## ПРИРОДНИ АТСОРБЕНТИ

Денес на атсорпцијата, како метода за прочистување на водите од полутанти ѝ се посветува големо внимание бидејќи претставува едноставна, ефикасна и економична метода, која дава можност за примена на голем број природни и синтетички атсорбенти.

Основните барања за економски и комерцијално привлечен атсорбент се следните: атсорбентот мора да има голема внатрешна површина, што главно се манифестира со порозноста на материјалот; треба да биде механички силен, доволно да го издржи делумното ракување и вибрациите на садот; лесно да се регенерира, не треба да биде брзо исцрпувачки атсорбент (што претставува губење на атсорпциониот капацитет) поради континуираното рециклирање.

Во групата на природни атсорбенти кои се применуваат со цел отстранување на полутантите од водените системи се повеќе материјали, како што се: неоргански материјали, активен јаглен од биомаса, земјоделски цврст отпад, биосорбенти и микробна биомаса.

## НЕОРГАНСКИ МАТЕРИЈАЛИ

### Глинени минерали

Меѓу природните неоргански материјали, глинениите минерали се добро познати по употребата како атсорбенти поради ниската цена, достапноста во изобилство, добрите сорпциони својства и потенцијалот за јонска измена. Глините секогаш содржат разменливи јони како:  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{H}^+$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{NH}_4^+$ ,  $\text{Na}^+$  и  $\text{SO}_4^{2-}$ ,  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{PO}_4^{3-}$ ,  $\text{NO}_3^-$  на нивната површина и овие јони можат да се заменуваат со други катјони и / или анијони без да влијаат на структурата на глинениот минерал. Оттука, глинениите минерали покажуваат силен афинитет за катјони и анијони. Глинениот минерал поседува слоевита структура и се смета за материјал домакин за атсорбатите и спротивните јони, играјќи важна улога во животната средина преку дејствување како

природен чистач на полутанти. Според слоевите структури, глините се класифицирани како смектити (монтморилонит, сапонит), каолинит, серпентин, пилофилит (талк), вермикулит и сепиолит. Постојат различни видови глина, како што се топчеста глина, бентонит (Слика 1), обична глина, сепиолит, огнена глина, и каолин. Во последниве години, постои зголемен интерес за

искористување на глинените суровини, поради нивниот атсорпционен капацитет на неоргански јони и органски молекули чии што атсорпциони капацитети за одредени полутанти се дадени во табелата 1.

Покрај испитувањата кои се вршени на природните глинене минерали, многу истражувања се фокусирани на модифицираните минерали. Постојат повеќе обиди за подобрување на квалитетот и карактеристиките на глинените материјали со нивна модификација со различни техники на термичка обработка и киселинска модификација. Така на пример, зголемени атсорпциони карактеристики односно зголемен атсорпционен капацитет и афинитет кон метални јони покажал каолинитот модифициран со натриум тетраборат врз атсорпција на оловни и кадмиумови јони.



Слика 1. Бентонит

### Силикатни материјали

Природните силикатни сорбенти како силика зрнца, алунит, доломит и перлит се прогресивно искористени за третман на отпадни води поради нивната ниска цена, изобилството и високите сорбиски својства и достапноста. Порозната текстура, механичката стабилност, хемиската реактивност на хидрофилната површина и големата активна површина на силикатните зрнца ги прават привлечни како сорбенти за отстранување на полутантите. Тие се отпорни на алкални раствори и површината на силикатните материјали содржи киселински силанол (меѓу другите површински групи) што предизвикува силна и често неповратна, неспецифична атсорпција. Затоа е неопходно да се елиминираат негативните карактеристики на овие сорбенти. Со цел да се подобри нивната интеракција со боите, силикатната површина може да се модифицира со употреба на силански агенси за спојување со amino функционалната група. Другите силикатни материјали, како што се алунит, доломит, перлит и стакло, исто така, се погодни за отстранување на органски и неоргански токсични полутанти од отпадни води. Алунитот е многу евтин и приближно содржи 50% SiO<sub>2</sub>. Перлитот преставува аморфно вулканско стакло со релативно висока содржина на вода и вообичаено се формира со хидратација на оксидијан (карпа која се формира со брзо ладење на вулканска лава). Перлитот главно содржи 70 – 75% SiO<sub>2</sub>, 12 – 15% Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> и во многу мал процент се присутни оксидите на натриум, калиум, железо, магнезиум и калциум. Перлитот во својата природна состојба, експандираниот перлит или одредени модифицирани форми на перлитот, можат да се користат како атсорбенти за отстранување на јоните на тешките метали или други полутанти, како што се боите, од водените ресурси. Доломитот е и минерал и карпа. Согорениот доломит има поголем рамнотежен капацитет за отстранување на реактивната боја од активниот јаглен. Затоа, силикатните материјали се добри атсорбенти за отстранување на полутантите од отпадни води, при што нивните атсорпциони капацитети кон одредени полутанти се прикажани во табелата 1.

Табела 1. Атсорпционен капацитет  $q_m$  (mg/g) на природни неоргански материјали

Атсорбент	Полутант	Максимален атсорпционен капацитет $q_m$ (mg/g)
Магнетен перлит	црвена 81	416.66
Природна глина	реактивно сино	160
Na – бентонит	конго црвено	35.84
Каолинит	кристално виолетово	20.64
Дијатомејска земја	Cr <sup>4+</sup>	309.60
Доломит – палигорскитна глина	Co <sup>2+</sup>	225.7
Модифицирана каолинска глина	Cd <sup>2+</sup>	154
Модифициран сепиолит	Hg <sup>2+</sup>	104.1

### Зеолити

Зеолитите се високо порозни алумосиликати со различна порозна структура. Нивните структури се состојат од тридимензионална рамка која има негативно наелектризирана решетка. Негативниот полнеж е избалансиран со катјони како  $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$  и други кои можат лесно да се разменуваат со други катјони кои се присутни во растворите. Меѓу повеќе од 40 природни типови на разновидност, најзастапен и најчесто проучуван зеолит е клиноптилолитот (Слика 2). Во табелата 2 се дадени податоци за адсорпционите капацитети на клиноптилолитот кон одредени тешки метали и бои.

Зеолитите се сметаат за атрактивни адсорбенти поради нивните релативно високи специфични површини, висок капацитет на јонска измена и уште поважно ниската цена. Зеолитите неодамна беа екстензивно проучувани поради нивната примена во отстранувањето на трагите на полутантите како што се јоните од тешките метали, фенолите, боите и сл.

Во зеолитите адсорпционото поле се распространува низ целиот слободен внатрешен волумен. Димензиите на микропорите изнесуваат колку што се и молекулските дијаметри, како резултат на што потенцијалните полиња на спротивните страни се препокриваат. За разлика од другите микропорести структури, онаа на зеолитите е дефинирана со нивната кристална структура, што од своја страна пак ја определува една од најсовршените особини на зеолитите како адсорбенти, а тоа е постојаноста на димензиите на порите. Во зависност од алумосиликатната структура на катјонот во неа, а исто така и од видот на катјонот, се определени адсорпционите својства на зеолитите. Досега на никој не му успеало да добие универзална равенка која би ја опишала адсорпцијата на зеолитите во какви било услови, иако има повеќе равенки кои се употребуваат во многу широк интервал.

Сепак, докажано е дека како и глината, адсорпционите својства на зеолитите главно произлегуваат од нивните способност за јонска измена. Иако ефикасноста на отстранувањето на зеолитите не може да биде добра како онаа на глинените материјали, нивната лесна достапност и ниската цена може да ги компензираат до одреден степен нивните недостатоци.



Слика 3. Клиноптилолит

Табела 2. Адсорпционен капацитет  $q_m$  (mg/g) на природен зеолит – клиноптилолит

Адсорбент	Полутант	Максимален адсорпционен капацитет $q_m$ (mg/g)
Клиноптилолит	толуидиско сино	33.0 – 58.7
	метиленско сино	19.9
	малахитно зелено	19.7
	родамин В	12.4
	$\text{Pb}^{2+}$	6.00
	$\text{Cu}^{2+}$	3.80
	$\text{Cd}^{2+}$	3.70
	$\text{Cr}^{2+}$	2.40

### ЗЕМЈОДЕЛСКИ ЦВРСТ ОТПАД

Земјоделскиот цврст отпад, како што се лисјата, влакната, овошните луспи, семињата и отпадните материјали од шумските индустрии како пилевина, кора итн. се користат како адсорбенти. Сорпцијата на цврстиот земјоделски отпад станува потенцијална алтернатива за отстранување на органските/неорганските полутанти од водени системи. Овие материјали се: ефтини, еколошки, ефикасни, достапни во големи количини, и можат да го заменат најшироко користениот комерцијален активен јаглен. Овие материјали може да имаат потенцијал како сорбенти поради нивните физичко – хемиски карактеристики. Табелата 3 ги прикажува резултатите од компилацијата на различни земјоделски нус – производи во отстранувањето на бои и тешки метали и нивниот адсорпционен капацитет.

**Табела 3. Адсорпционен капацитет  $q_m$  (mg/g) на отпадни материјали од земјоделски цврст отпад**

Атсорбент	Полутант	Максимален адсорпционен капацитет $q_m$ (mg/g)
Хитозан	кисело зелено	645.1
Кора од грејфрут	кристално виолетово	254.16
Шишарка	метиленско сино	109.89
Пилевина од бор	кисело жолто	398.8
Лушпа од јајце	Pb <sup>2+</sup>	90.90
Школка од кикирики	Pb <sup>2+</sup>	39
Остаток од кафе	Pb <sup>2+</sup> , Zn <sup>2+</sup>	9.7 (Pb <sup>2+</sup> ), 4.4 (Zn <sup>2+</sup> )

**АКТИВЕН ЈАГЛЕН ОД БИОМАСА**

Активниот јаглен (АС) добиен од земјоделски нус – производи има предност да понуди ефективна ниска цена како замена на необновливиот грануларен активиран јаглен базиран на јаглен, под услов да има иста или подобра адсорпциона ефикасност. Обилната достапност на земјоделските нуспроизводи ги прави добри извори на суровини за производство на активен јаглен (АС). Табелата 4 ја претставува компилацијата на активниот јаглен базиран на биомаса и нивниот максимален адсорпционен капацитет кон отстранување на одредени бои и тешки метали.

**Табела 4. Адсорпционен капацитет  $q_m$  (mg/g) на активен јаглен добиен од земјоделски цврст отпад**

Атсорбент	Полутант	Максимален адсорпционен капацитет $q_m$ (mg/g)
Шишарка	метиленско сино	529
Оризова лушпа	зелена	511
Оревова школка	кисело сино	315
Отпад од домати	Co <sup>2+</sup>	166.67
Маслинова слама	Cr <sup>4+</sup> (на 45 °C)	109.89
Биомаса од листови	Pb <sup>2+</sup>	100

**БИОСОРБЕНТИ И МИКРОБНА БИОМАСА**

Биосорпција е физичко – хемиски процес кој природно им овозможува на одредени биолошки материјали пасивно да се концентрираат и да ги врзуваат полутантите од водените раствори врз својата клеточна структура. Биосорпцијата е особено погодна за третирање на разредени молекули на бои и јони од тешки метали од отпадни води со користење на неактивна и мртва биомаса. Биолошките материјали, како што се хитин, хитозан, тресет, квасец, габи или бактериска биомаса, се користат како сорбенти со цел да се отстранат боите и тешките метални јони од водени раствори. Биосорбентите често се многу поселективни отколку традиционалните јонски разменувачки смоли и комерцијалните активни јаглени и можат да ја намалат бојата до ниски концентрациски нивоа. Биосорпцијата е нов пристап, конкурентен, евтин и е воспоставен како ефикасна технологија. Различните функционални групи како што се карбоксилните, хидроксилните, сулфатните и аминокиселините кои се присутни на биосорбентот се одговорни за можниот механизам за врзување. Табела 5 ги презентира компилацијата на различни природни биосорбенти и микробни биомаси за отстранување на бои и јони на тешки метали.

Како и кај сите другите видови на адсорбенти, така и кај биосорбентите, со соодветен третман на модификација, можат да им се подобрат адсорпционите својства. Најдобра модификација на земјоделскиот отпад се постигнува со киселинска модификација, потоа со алкална модификација и најмал капацитет покажува оној отпад кој е третиран само со вода.

**Табела 5. Адсорпционен капацитет  $q_m$  (mg/g) на различни природни органски материјали како биосорбенти**

Атсорбент	Полутант	Максимален адсорпционен капацитет $q_m$ (mg/g)
Зелена алга	реактивно црвено 5	555.6
Bacillus catenulatus JB – 022	сина	139.743
Rhizopusarrhizus	реактивно портокалова 16	190

Композитен материјал	метиленско сино	74
<i>Micrococcus luteus</i> DE2008 (бактерија)	Cu <sup>2+</sup> , Pb <sup>2+</sup>	408, 1965
<i>Lentinus edodes</i> fungi	Hg <sup>2+</sup>	336.3
<i>Lysinibacillus</i> sp.BA2 (bacteria)	Ni <sup>2+</sup>	238.04
<i>Gloeocapsa gelatinosa</i>	Pb <sup>2+</sup>	256,41
Пивски квасец	Hg <sup>2+</sup>	133.3

### ЗАКЛУЧОК

Во групата на природни адсорбенти кои се применуваат со цел отстранување на полутантите од водените системи се повеќе материјали, како што се: неорганските материјали, активниот јаглен од биомаса, земјоделскиот цврст отпад, биосорбентите и микробната биомаса.

Основата економската и комерцијалната привлечност на природните материјали како адсорбенти се нивната голема специфичната површина, висока селективност, адсорпциониот капацитет, а од друга страна овие материјали се: ефтини, еколошки, ефикасни, достапни во големи количини, лесно се регенерираат и имаат долг животен век.

Покрај испитувањата на карактеристиките и економичноста на природните материјали се прават голем број на испитувања на нивната модификација. Постојат повеќе обиди за подобрување на квалитетот и карактеристиките на глинените материјали со нивна модификација со различни техники на термичка, киселинска или базна модификација.

### ЛИТЕРАТУРА

- [1] Vakili, M., Rafatullah, M., Ibrahim, M. H., Abdullah, A. Z., Salamatinia, B. and Gholami, Z. (2014). Oil palm biomass as an adsorbent for heavy metals. *Reviews of Environmental Contamination and Toxicology* Springer. 232: 61 – 88.
- [2] Crini, G. (2006). "Non-conventional low-cost adsorbents for dye removal: a review." *Bioresource Technology* 97(9): 1061 – 1085.
- [3] Krysztalkiewicz, A., Binkowski, S. and Jesionowski, T. (2002). "Adsorption of dyes on a silica surface." *Applied Surface Science* 199(1): 31 – 39.
- [4] Geetha, K. and Belagali, S. (2013). "Removal of heavy metals and dyes using low cost adsorbents from aqueous medium—a review." *IOSR Journal of Environmental Science and Toxicology Food Technology* 4(3): 56 – 68.
- [5] Yagub, M. T., Sen, T. K., Afroze, S. and Ang, H. (2014). "Dye and its removal from aqueous solution by adsorption: A review." *Advances in Colloid and Interface Science* 209: 172 – 184.
- [6] Ali, H. (2010). "Biodegradation of synthetic dyes—a review." *Water, Air, & Soil Pollution* 213(1): 251-273.
- [7] Fu, F. and Wang, Q. (2011). "Removal of heavy metal ions from wastewaters: a review." *Journal of Environmental Management* 92(3): 407 – 418.
- [8] Asgher, M. and Bhatti, H. N. (2012). "Evaluation of thermodynamics and effect of chemical treatments on sorption potential of (Citrus) waste biomass for removal of anionic dyes from aqueous solutions." *Ecological Engineering* 38(1): 79 – 85.