



Марија Копривица¹, Марија Симић²
Јелена Петровић³, Марија Ерцеговић⁴
Јелена Димитријевић⁵, Ивана Микавица⁶

Прегледни научни рад
DOI: 10.5937/VIK25297K

УКЛАЊАЊЕ ЈОНА ТЕШКИХ МЕТАЛА ИЗ ВОДЕНИХ РАСТВОРА ПОМОЋУ УГЉЕНИЧНИХ МАТЕРИЈАЛА ДОБИЈЕНИХ ИЗ ОТПАДНЕ БИОМАСЕ

Резиме: Отпадна биомаса представља вредан ресурс за производњу функционалних угљеничних материјала који се могу успешно применити у уклањању јона тешких метала из отпадних вода. У овом прегледном раду укратко су приказане најчешће коришћене биомасе за добијање биочађи и хидрочађи, њихова својства и ефикасност у уклањању загађивача из водених раствора. Биочађи и хидрочађи иако имају различите механизме деловања и адсорпциону ефикасност углавном уклањају металне јоне комплексирањем, разменом јона и електростатичким привлачењем. Резултати бројних студија показују да је биочађ најчешће ефикаснија за уклањање метала попут Cd^{2+} и Pb^{2+} , док хидрочађ имају предност у погледу функционалности и еколошке производње. Будућа истраживања треба усмерити на оптимизацију, модификацију и класификацију материјала према циљаним применама.

Кључне речи: пречишћавање вода, отпадна биомаса, биочађ, хидрочађ, јони тешких метала, механизми адсорпције

REMOVAL OF HEAVY METAL IONS FROM AQUEOUS SOLUTIONS USING CARBON MATERIALS FROM WASTE BIOMASS – A REVIEW

Abstract: Waste biomass is a valuable resource for the production of functional carbon materials that can be successfully applied in the removal of heavy metal ions from wastewater. This review briefly presents the most commonly used biomasses for the production of biochar and hydrochar, their proper-

¹ Институт за технологију нуклеарних и других минералних сировина, Франије д'Енереа 86, Београд, m.koprivica@itnms.ac.rs, ORCID: 0000-0002-1451-5959

² Институт за технологију нуклеарних и других минералних сировина, m.petrovic@itnm.ac.rs, ORCID 0000-0003-1717-7796

³ Институт за технологију нуклеарних и других минералних сировина, j.petrovic@itnms.ac.rs, ORCID: 0000-0003-4841-1899

⁴ Институт за технологију нуклеарних и других минералних сировина m.ercegovic@itnms.ac.rs, ORCID 0000-0002-7145-8671

⁵ Институт за технологију нуклеарних и других минералних сировина, j.dimitrijevic@itnms.ac.rs, ORCID: 0000-0002-3830-2392

⁶ Институт за технологију нуклеарних и других минералних сировина, i.mikavica@itnms.ac.rs, ORCID 0000-0001-9533-136



ties and efficiency in the removal of pollutants from aqueous solutions. Although biochar and hydrochar have different mechanisms of action and adsorption efficiency, they mainly remove metal ions by complexation, ion exchange and electrostatic attraction. The results of numerous studies show that biochar is most often more effective for the removal of metals such as Cd^{2+} and Pb^{2+} , while hydrochar have the advantages in terms of more functional and environmentally friendly production. Future research should be directed towards the optimization, modification and classification of materials according to the targeted applications.

Key Words: water purification, waste biomass, biochar, hydrochar, heavy metal ions, adsorption kinetics

1. Увод

Значајне количине отпадне биомасе свакодневно се одлажу на депонијама, иако овај ресурс има значајан потенцијал да се користи у различите технолошке и еколошке сврхе. Традиционални приступи управљања овом врстом отпада попут компостирања, спаљивања или депоновања на отвореном често доводе до негативних последица по животну средину. Употреба биомасе без предтретмана је ограничена због њене ниске хемијске и физичке стабилности, високог садржаја влаге и слабог енергетског потенцијала. Међутим, развој термохемијских и хидротермалних технологија омогућава трансформацију отпадне биомасе у функционалне угљеничне материјале са широким спектром примене [1].

Међу најистраженијим продуктима ових процеса налазе се биочађ и хидрочађ тј. угљенични материјали добијени пиролизом односно хидротермалном карбонизацијом (ХТЦ) [1, 2, 3]. Биочађ се формира термичким разлагањем биомасе без присуства кисеоника, док се хидрочађ добија реакцијом биомасе са водом при повишеним температурама и притисцима [1, 3, 4]. Обе врсте материјала одликују се развијеном порозношћу, великим специфичним површинама и присуством функционалних група на површини [5, 6]. Ове особине чине их погодним за примену у адсорпцији различитих загађивача, а нарочито јона тешких метала из водених раствора. Њихова ефикасност зависи од врсте почетне биомасе, услова процеса (температура, време, pH, додаток катализатора), као и од циљаног загађивача [2, 5].

2. Преглед отпадних биомаса које се користе за добијање угљеничних материјала

Принос масе добијених производа умного зависе од састава почетне биомасе. У складу са тим, отпадне биомасе које се најчешће користе за добијање биочађи и хидрочађи углавном су богате лигно-целулозним једињењима као што су лигнин, целулоза и хемицелулоза [1, 5, 6]. Поред лигно-целулозних једињења, протеини и липиди су исто значајни у добијању квалитетнијих угљеничних материјала [6]. Почетне биомасе могу се груписати у пет група по пореклу:

- 1) Агроиндустријски отпад – пиљевина, шећерна трска, кокосова љуска, мискантус, комине грожђа, коштице воћа и слични материјали;
- 2) Пољопривредни остаци – слама житарица, сунцокретева стабљика, окласак кукуруза и др;
- 3) Шумски и други остаци из паркова, ливада – лишће, грање, плодови;



- 4) Комунални отпади – канализациони муљ, животињски стајњак и остаци из пречишћених отпадних вода.
- 5) Алге и други материјали пореклом из водене средине.

Табела 1. Примери отпадне биомасе коришћене за добијање угљеничних материјала, адсорбената загађивача из отпадних вода

Table 1. Examples of waste biomass used to obtain carbon materials, adsorbents of pollutants from wastewater

Врста биомасе	Тип производа	Метода конверзије	Тип загађивача	Напомене
Наріег трава	Биочађ	Пиролиза	Cd^{2+} , Pb^{2+}	Поређење са хидрочађима
Пилевина	Биочађ	Пиролиза	Тешки метали и боје	Висока порозност
Пиринчана слама	Биочађ	Пиролиза	Cu^{2+} , Cd^{2+} , Pb^{2+}	Могућност активације
Кокосова љуска	Биочађ	Пиролиза	Тешки метали и пестициди	Мултифункционална примена
Канализациони муљ	Биочађ	Пиролиза	Тешки метали	Углавном муљ из био-дигестора
Канализациони муљ	Хидрочађ	ХТЦ	Тешки метали	Еколошки изазовни материјали
Наріег трава	Хидрочађ	ХТЦ	Cd^{2+} , Pb^{2+}	Нижи капацитет од биочађи
Комина грожђа	Хидрочађ	ХТЦ	Pb^{2+}	Алкална мофикација
Лишће Пауловније	Хидрочађ	ХТЦ	Pb^{2+}	Алкална мофикација
Окласак кукуруза	Хидрочађ	ХТЦ	Cu^{2+} и Cr^{6+}	Модификација са NH_4Cl
Бамбус	Хидрочађ	ХТЦ	Cr^{6+}	Активација аминок групом

3. Ефикасност уклањања тешких метала са угљеничним материјалима

Многе студије приказују да се биочађи и хидрочађи могу успешно користити за адсорпцију тешких метала из отпадних вода и да успешно могу заменити активни угаљ који се комерцијално користи (табела 2) [3, 4, 6]. Биочађи су у већини случаја ефикасније за уклањање тешких метала из воде у односу на хидрочађ [5, 6, 7, 9]. Међутим, разним методама активације хидрочађи показују побољшан адсорпциони капацитет [1]. Пример су модификоване хидрочађи са KOH или Ni/Fe за успешно отклањање Pb^{2+} [1, 2, 9], или са CO_2 за побољшану адсорпцију Cu^{2+} [2], такође модификације са фосфорном и азотном киселином значајно побољшавају капацитет адсорпције Cd^{2+} јона [9]. Биочађи се могу унапредити различитим методама модификације, укључујући примену каолинита, органских функционалних група, минералних адитива, као и



наноматеријала, попут ZnS, чиме се адсорпциони капацитет може повећати и до десет пута [4, 10]. Избор почетне биомасе и процесни услови директно утичу на перформансе оба материјала.

Промена температуре процеса утиче на садржај ароматичне структуре и на порозност, док промена рН утиче на јонску измену са металима и на садржај киселих функционалних група адсорбенса [2, 6]. Активација тј. модификација умногоме мењају ефикасност адсорпције тешких метала јер могу знатно повећати површинску област, порозност, број функционалних група на површини угљеничних материјала [4, 10].

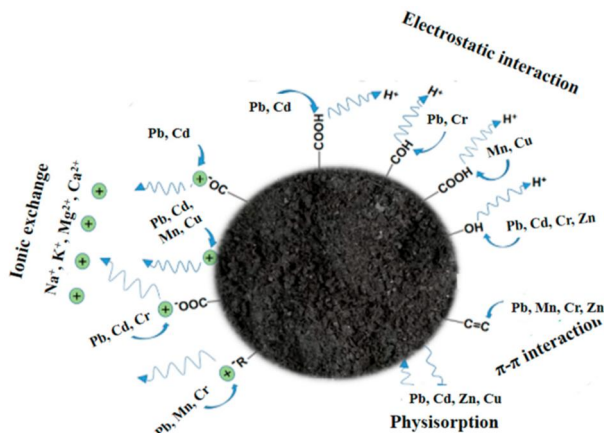
Табела 2. Адсорпциони капацитети за неке загађиваче коришћењем биочађи и хидрочађи добијених из различитих биомаса

Table 2. Adsorption capacities for some pollutants using biochar and hydrochar obtained from different biomasses

Биомаса/тип материјала	Тип загађивача	Адсорпциони капацитет (mg/g)	Метода конверзије	Реф.
Narier трава (биочађ)	Cd ²⁺	~71,5	Пиролиза (300-500 °C)	[7]
Narier трава (хидрочађ)	Cd ²⁺	40-50	ХТЦ (200-240 °C)	[7]
Пиринчана слама (биочађ)	Cd ²⁺	50-70	Пиролиза и мофикација	[3]
Пиљевина (биочађ)	Cu ²⁺	45-75	Пиролиза и мофикација	[5]
Пиљевина (биочађ)	Zn ²⁺	30-60	Пиролиза и мофикација	[5]
Пиљевина (хидрочађ)	Zn ²⁺	227.3	ХТЦ и мофикација	[1]
Канализациони муљ (биочађ)	Pb ²⁺	60-110	Пиролиза	[3]
Канализациони муљ (хидрочађ)	Pb ²⁺	40-80	ХТЦ	[3]
Лишће Пауловније (хидрочађ)	Pb ²⁺	~174	ХТЦ и модификација	[8]
Бамбус (хидрочађ)	Cr6+	~ 523	ХТЦ и модификација	[1]
Окласак кукуруза (хидрочађ)	Cr6+	~ 104	ХТЦ и модификација	[1]

Механизми адсорпције угљеничних материјала углавном укључују електро-статичко привлачење, размена јона, комплексирање преко функционалних група (слика 1) [6]. Иако оба материјала имају богату угљеничну структуру, механизам адсорпције биочађи и хидрочађи се међусобно до неке мере и разликују [2, 9]. Биочађ ефикасно уклања тешке метале захваљујући већој порозности, богатом ароматичном и минералном саставу што олакшава физичку адсорпцију, π-везивање и јонску интеракцију са металима [5, 6, 9].

Са друге стране, хидрочађ има виши однос О/С и Н/С односно више садржи кисеоничне функционалне групе на површини честице, за које се могу везати јони метала, комплексирати и у мањој мери јонски изменити [2, 9]. Осим у погледу ефикасности, хидрочађи имају већи масени принос и добијају се на економичнији и еколошки прихватљивији начин што треба узети у обзир приликом одабира између ова два угљенична материјала [1, 2].



Слика 1. Механизам адсорпције тешких метала на површини угљеничних материјала [1]

Figure 1. Mechanism of heavy metals adsorption on the surface of carbon materials [1]

4. Закључак

Захваљујући високом капацитету адсорпције, ниској цени производње и могућој активацији, биочађи и хидрочађи представљају одржива, еколошки прихватљива решења у третману вода загађених тешким металима. Добрим одабиром почетне биомасе, оптимизованим поступком као и укљученим успешним модификацијама добијају се ефикасни адсорбенти тешких метала на бази угљеничких материјала.

Захвалница

Аутори су захвални Министарству просвете, науке и технолошког развоја Републике Србије на финансијској подршци у складу са уговором са регистрационим бројем (нпр. 451-03-136/2025-03/200023).

6. Литература

- [1] Petrović J, Ercegović M, Simić M, Koprivica M, Dimitrijević J, Jovanović A, Janković Pantić J, Hydrothermal Carbonization of Waste Biomass: A Review of Hydrochar Preparation and Environmental Application, *Processes*, 207, 12, 2024.
- [2] Mihajlović M, Petrović J, Stojanović M, Milojković J, Lopičić Z, Koprivica M, Lačnjevac Č, Hydrochars, perspective adsorbents of heavy metals: A review of the current state of studies, *Zaštita materijala*, 488–495, 57, 2016.
- [3] Enaïme G, Baçaoui A, Yaacoubi A, Lübken M, Biochar for Wastewater Treatment-Conversion Technologies and Applications, *Appl. Sci*; 3492, 10, 2020.
- [4] Al-Swadi H, Al-Farraj A, Al-Wabel M, Ahmad M, Ahmad J, Mousa M. A, Rafique M. I, Usama M, Kaolinite-Composited Biochar and Hydrochar as Low-Cost Adsorbents for the Removal of Cadmium, Copper, Lead, and Zinc from Aqueous Solutions, *Sustainability*, 15978, 15, 2023.



- [5] Zhao J, Shen X. J, Domene X, Alcañiz J. M, Liao X, Palet C. Comparison of biochars derived from different types of feedstock and their potential for heavy metal removal in multiple-metal solutions, *Scientific Reports*, 9869. 9, 2019.
- [6] Liu Z, Wang Z, Chen H, Cai T, Liu Z, Hydrochar and pyrochar for sorption of pollutants in wastewater and exhaust gas: A critical review, *Environmental Pollution*, 268, 115910, 2021.
- [7] Wang J, Wang Y, Wang J, Du G, Khan K. Y, Song Y, Cui X, Cheng Z, Yan B, Chen G, Comparison of cadmium adsorption by hydrochar and pyrochar derived from Napier grass. *Chemosphere* 308, 2022, 136389.
- [8] Koprivica M, Simić M, Petrović J, Ercegović M, Dimitrijević J, Evaluation of Adsorption Efficiency on Pb(II) Ions Removal Using Alkali-Modified Hydrochar from Paulownia Leaves. *Processes*, 11, 1327, 2022.
- [9] Huang J, Feng Y, Xie H, Wu P, Wang M, Wang B, Zhang Q, Zhang S, Liu Z, A bibliographic study reviewing the last decade of hydrochar in environmental application: history, status quo, and trending research paths, *Biochar*, 5:12, 2023.
- [10] Ahuja R, Kalia A, Sikka R, Chaitra P, Nano Modifications of Biochar to Enhance Heavy Metal Adsorption from Wastewaters: A Review, *ASC Omega*, 7, 45825-45836, 2022.