

NEHÉZFÉM ELTÁVOLÍTÁSI MÓDSZEREK ÉRTÉKELÉSE A SZENNYVÍZTISZTÍTÁSBAN

Czikkely Márton¹, Dr. Fogarassy Csaba²

¹Egyetemi tanársegéd, doktorjelölt, Szent István Egyetem, Gazdaság- és Társadalomtudományi Kar, Regionális Gazdaságtani és Vidékfejlesztési Intézet, Gödöllő, Email: czikkely.marton@gtk.szie.hu

²Egyetemi docens, Szent István Egyetem, Gazdaság- és Társadalomtudományi Kar, Regionális Gazdaságtani és Vidékfejlesztési Intézet, Gödöllő, Email: fogarassy.csaba@gtk.szie.hu

Bevezetés

Az emberi tevékenység során keletkező szennyvizek domináns problémája a toxikusságot eredményező nehézfém-tartalom, melynek szennyezettségi határérték alá történő csökkentése napjaink fontos kihívása. Alábbi tanulmányunk a nehézfém-eltávolítási módokat tekint át komplex összefüggésekben. Az összehasonlításokban nagy hangsúlyt kapott az a szemlélet, hogy a nehézfém mennyiség ne csak a megengedett határértékre csökkenjen, hanem a lehető legnagyobb mértékű legyen a minimalizálás. A jogszabályi előírásokat ugyan már azzal is betartanánk, ha a nehézfémek mértékét csupán a határérték alá mérsékeljük, azonban számolnunk kell azzal a komoly kockázati tényezővel, hogy a tisztított szennyvizek nehézfém-tartalma a természetes vizekbe, talajba jutva megemelkedhet. Lehet, hogy a befogadókba engedéskor még határérték alatti volt a vízben a nehézfém koncentráció, de a környezetben megtalálható nehézfémekkel (komplexekkel) összeadódva, az érték drasztikussá válhat. A nehézfémek a szervezetekben komoly egészségügyi problémákat okozhatnak. A csökkentésnek tudományos, és technológiai feltételei is vannak. Lépést kell tartaniuk a fejlődéssel, és számolnunk kell az egyre nagyobb mennyiségű és folyamatosan változó összetételű ipari és lakossági szennyvizek megjelenésével. Tanulmányunkban a jelenleg használatban lévő nehézfém csökkentő (eltávolító) technikákat szeretnénk bemutatni, és átfogó képet mutatni az alkalmazott módszerek hatékonyságáról.

A szennyvíztisztítás illeszkedése a környezetvédelmi eljárások sorába

Korunk környezeti problémái összetettek. Gondoljunk az üvegházhatásra, a levegő a talaj, és a vizek szennyezésére. Megújuló energiaforrásaink (nap, szél, víz) kihasználása hosszútávú lehetőségeket rejtenek, míg fosszilis tüzelőanyag tartalékaink kimerülőben vannak. A környezet szennyezésének eredete lehet kémiai (pl.: talaj és vízszennyezés), fizikai (pl.: zaj és hőszennyezés) és biológiai szennyezés is (pl.: káros mikroorganizmusok, génmódosítások), vagyis minden olyan anyag környezetbe kerülése, ami komplexen vagy részben károsan befolyásolja a környezetet. Elszennyeződhet a levegő (atmoszféra) a talaj (litoszféra), a víz (hidroszféra) és az élővilág-környezet (bioszféra) is. Mindezek egymást generáló problémákká válhatnak, mivel a levegőminőség változása, a vizek hőmérsékleti változása, vagy a talaj elszennyeződése az élővilág életminőségét is komplexen befolyásolja. Jelentős az emberi tevékenység negatív hatása, amelynek következtében kialakulnak akkut (a szennyezést követően rövid időn belül jelentkező) és krónikus (hosszú ideig tartó közepes dózisú lassúbb lefolyású) szennyezés-komplexumok. Megjelennek a környezeti problémákból eredő betegségek pl.: a levegőszennyezés következtében kialakuló asztma, a toxikus tartalomtól eredő mérgezések, és az illegális hulladéklerakók nyomán talajba szivárgó nehézfémek káros hatásai a talaj szennyezéséhez vezet, amely közvetetten az emberre is kockázatos. Élővizeink szennyezése is komoly környezeti probléma.

Mindezekre a kedvezőtlen folyamatokra, kétféle reakció lehetséges. Az egyik a megelőző (preventív, input) intézkedések, aminek egyik fő eleme a jogi szabályozás. A szankcióktól

való tartás eredménye a korszerűbb technológiák alkalmazására való kényszerítés eszköze nagy társadalmi befolyással bír. A másik reakció inkább válaszreakciónak fogható fel, mert ezek a szennyezés megtörténte utáni intézkedések (output) szabályozása. Ez alatt leginkább az utólagos kezelést, vagyis a környezeti kármentesítést értjük. Legésszerűbb megoldás természeti-környezeti értékeink preventív módon történő megőrzése lenne, de a gyakorlat azt mutatja, hogy leginkább az utólagos kármentesítő intézkedésekre vagyunk kénytelenek fókuszálni.

Ha a szennyvízelvezetés történetének kérdését vizsgáljuk, megállapíthatjuk, hogy a nagy folyók a hatalmas vízcserenek köszönhetően csak nagy mennyiségű és nagyon koncentrált szennyezés esetén fertőződtek el. Vizeinkbe kerülő hulladékok, szintetikus szerek (pl.: növényvédő nitrát és foszfor tartalmának „eredményei”, a toxinokat hordozó algák, valamint az ipari tevékenységből eredő szerves és szervesetlen eredetű természet- és környezetkárosító anyagok) napjainkban is komoly vízszennyezést okoznak.

A városokban élő embereknek mindig is jogos, ősi igényük volt arra, hogy „megszabaduljanak” a folyamatosan keletkező kommunális hulladéktól, szennyvíztől. Már az ókori Rómában is volt igény a víz-elvezetésre. A vízszolgáltatást hazánk falvaiban és a tanyavilágban még az 1950-60-as években is ásott kutakból oldották meg. Később ugyan az emberi ivóvíz közműből került ki, viszont a háziállatokat sok helyen, talán még ma is kútból kimert vízzel itatják. Indiában, Kínában és Afrika egyes területein még manapság sem fordítanak elég gondot a csatornázásra és a tiszta ivóvízre.

Az ipari forradalmakat követően a helyzetet rontotta az ipari szennyvizek kezelésének problémája is. Hatalmas előrelépés volt, mikor a tarthatatlanná váló állapotok megszüntetésére Európa nagyobb városaiban (meszes-habarccsal bélelt, 60 cm széles és alig 1 méter mély) csatorna-elvezetővel oldották meg a kommunális szennyvíz elszállítását. A tisztítatlanul természetbe engedett szennyvizekben komoly mennyiségű szerves és szervesetlen anyag található. Elszaporodnak az egészségre káros bacilusok vírusok, valamint a nehéz, a könnyűiparnak és a bányászatnak is köszönhető komoly mérgezést jelentő fémvegyületek is felhalmozódtak. Kiemelt jelentőségű kérdés tehát a szennyvizek csatornarendszereken átvezető többlépcsős modern technológiával történő tisztítása.

Budapesten a Fővárosi Csatornázási Művek korunk környezetvédelmi elvárásainak és kihívásainak eleget tud tenni, mivel a nagyjából 1,7-1,8 millió főnyi lakosság szennyvizét sikeresen komplex módon kezeli. Kiemelten fontos kérdés azonban, hogy mekkora a természetbe visszaengedett tisztított szennyvizek nehézfém tartalma. A jelen állapotot alapul véve a tisztított vizekben a nehézfém koncentráció nem éri el a jogszabályban meghatározott határértékeket, azonban a természetes vizekbe visszakerülve a nehézfém tartalom relevánsan megemelkedik.

A nehézfém eltávolítási hatások értelmezése

Nehézfémeknek az 5 g/cm^3 -nél nagyobb sűrűségű fémeket tekintjük. A nehézfémek a környezetben egyedülálló anyagok: többségük „biogén elem” (az élővilág számára alapszükségletű elem), viszont akár nagyobb koncentrációban is felhalmozódhatnak. A nehézfémek környezeti mobilitása számos tényező együttes hatásának eredménye. Jellemzően fém-komplex anyagok formájában fordulnak elő környezetünkben.

A kutatók számos kémiai és fizikai technológiát fejlesztettek ki és alkalmaznak a mai napig, hogy a szennyvizekből sikeresen eltávolíthassák a toxikus nehézfémeket. Ilyen módszerek többek között a csapadékképzés, az extrahálószerrel történő extrakció, az ioncserélés, a fordított ozmózis, az oxidáció/redukció, az üleptetés, a szűrés, a különböző elektrokémiai

módszerek, valamint a kation felületaktív anyagok alkalmazása. A nehézfém eltávolítás kiterjedt elemzése magában foglalja a következőket [1]: a nehézfém adszorpciójának vizsgálata és az adszorpciós izoterma-kinetikai modell meghatározása, valamint a maximális adszorpcióra vonatkozó feltételek optimalizálása [2] (vagyis a réz, a nikkel, a króm és a cink eltávolítási folyamatának elemzése, például a kiindulási koncentráció, a hőmérséklet, az adszorbens dózis és az érintkezési idő hatásának vizsgálata [3]). Ezek a hagyományos módszerek azonban további kutatást és fejlesztést igényelnek magas működési költségeik, kisfokú eltávolítási hatékonyságuk, valamint alacsony koncentráció esetében jelentkező toxikus iszaptermelési mellékhatásuk miatt. Az eredmények azt mutatják, hogy a toxikus fémek eltávolítását gazdasági és környezeti szempontból biztonságos módszernek lehet tekinteni [4][5].

A réz, cink, és kadmium tartalmú szennyvizek elsősorban ipari vagy mezőgazdasági tevékenység során keletkeznek. A nehézfémek felhalmozódása jelentős problémaforrás, amely új szennyvíztisztítási technológiák fejlesztését kívánja meg. Ezzel összefüggésben, többek között technológiai alapú bioszorpciós és ülepítési módszereket is kidolgoztak [6]. Asuquo és mtsai. 2017 [7] publikálták a különböző típusú hulladék biomassza alapú kezelési technológiák, mint például a baktériumok, az élesztőgombák és a mesterséges iszapkezelési módszerek összehasonlítását, valamint és ezek hatékonyságának összevetését a szedimentációs / bioszorpciós technológiákkal. A bioszorpciós folyamatok során, az *A. nodosum*, *S. rimosus* és *F. vesiculosus* mikroba fajok hatékonyan kötötték meg a réz, cink és nikkel ionokat. Vizsgálataik során megállapították, hogy az *A. nodosum*, *S. rimosus*, *F. vesiculosus* és *P. chrysogenum* fajok a legmegfelelőbbek a szennyvizek nehézfém mentesítésére [7][8].

A nehézfémek adszorpciós mechanizmusának kinetikájáról számos tanulmányban olvashatunk [9] [10]. A legtöbb kutató együttesen mérte össze a nehézfémeket és a vasat (Fe). Anirudhan et al. 2012 [11] elemezték az aktív iszaptechnológiát a görögországi Thessaloniki szennyvíztisztító telepén. Vizsgálatukhoz a városi szennyvíziszap hat típusát használták fel, úgy, hogy a tisztítórendszer különböző pontjain, mindkét iszaptípusból mintát vettek. Elemzéseik során, a nehézfém megoszlási koefficiens ($\log K_p$) és a szuszpendált szilárd koncentráció [12] között exponenciális korrelációt találtak [13]. A szennyvízmintákban a nehézfémek prevalenciája majdnem 100% volt, csak az ólom (Pb) értéke volt 90%. Hayati et al. 2017 [13] Munkájukban leírták, hogy az egyes nehézfémek fázisoszlása a szennyvíztisztítási technológiák fejlődése során nagyon megváltozott. Gupta és Suhas 2009 [14] réz- és kadmiumionokat használtak a szén, a komposzt, a cellulózpép és a szennyvíziszap aktiválásához. Tovar-Gómez et al. 2015 [15] kimutatta, hogy az ozmotikus és nanofiltrációs technológiák alkalmasak a nehézfém tartalmú szennyvíz sűrítésére. A háttérvizsgálatok során, laboratóriumi körülmények között réz és kadmium szennyvízmintákat használtak. Eredményeik azt mutatták, hogy az ozmózis és a nanoszűrés hatékonysága 98% volt a réz, és 99% a kadmium esetében [15]. Az eltávolítás hatékonysága miatt, a szennyvízminták átlagos rézkoncentrációját $3,5 \pm 0,7$ ppm-re csökkentették [15] [16].

Guiza 2017 [17] kísérletezett a nehézfémekkel szennyezett esővíz-minták, homokkal történő tisztításával. A homok alkalmasnak bizonyult a réz- és cinkionok megkötésére. Az átlagos homok nehézfém eltávolítási tulajdonságai (pH 5 értéken) tipikus Langmuir-egyenlettel volt definiálható [17] [18] [19]. Megfigyelték, hogy a homok és más anyagok keverékei a nehézfémeltávolítási hatékonyságot növelik (Zn esetében 75-96%, Cu esetében 90-93%). Ranieri és Young 2012 [20] tanulmányában leírták, hogy az adszorpció 88-97%-os hatékonysággal működött. A nehézfémek relatív adszorpciós tulajdonságai a következő sorrendet mutatták: $Pb^{2+} > Cu^{2+} > Zn^{2+}$ [21] [22]. A sorrend megfelel a Langmuir izotermán alapuló nehézfém adszorpciónak [22] [23] [24]. Ranieri and Young (2012) eredménye

bemutatta, hogy a kisebb szemcseméretű anyagok jobb adszorpciós tulajdonságokkal rendelkeznek. Abbas és munkatársai 2017 [25] arról számoltak be, hogy a mezőgazdaságban biogáztermeléssel előállított biogáz maradékanyag adszorpciós használatának kiterjesztése szükséges [25] [26] [27]. Ugyanakkor ez a tevékenység bizonyos mértékig magában hordozza a nemkívánatos nehézfémek káros hatását is [28] [29]. Vizsgálataik során két erjesztett biogáz-maradékot és erjesztett komposztot használtak. Hat napig tesztelték a különböző eredetű szennyvizek, valamint a maradékanyag és a komposzt minták kapcsolatát. Eredményeikkel bemutatták, hogy a Ni 70%, a Zn 40% és a Cd 25% hatásfokkal távolítható el. Csak a Cu és a Pb hatékonyság rendelkezett szignifikáns eltérésekkel [30] [31]. Kolbasov et al. 2017 [32] két indiai városban vizsgálták a nehézfém szennyező anyagok bioszorpciós potenciálját *Phallusia nigra* mikroorganizmus alkalmazásával. Vizsgálataik során a Cd, Cu, Hg és Pb tartalom eltávolítására összpontosítottak [33]. Thoothukud város vízében a nehézfémek nagyobb koncentrációját voltak jelen, mint Vizhinjam város vízmintáiban [34] [35]. A bioakkumulációs tényezők, (a nehézfémek biológiai megkötésének) sorrendjét a következőképpen határozták meg: Pb > Cd > Cu > Hg [36] [37] [38].

A különböző nehézfém eltávolítási módszerek összehasonlítása

A talajban, a gyakran változó reakciókörülményeknek köszönhetően, a környezeti egyensúlyi állapot nem feltétlenül megfelelő a fémek adszorpciós és deszorpciós reakciója szempontjából [39] [40]. A pillanatnyi egyensúlyra épülő modellezési megközelítés nem tudta leírni a talajban lejátszódó fémadszorpciós / deszorpciós reakciókat [40] [41] [42]. Az összes talajalkotó nehézfémkötő hely - a továbbiakban „SOM”- (Soil Organic Matters) közül a karbonsav és a fenolos kötőhelyek minősülnek a két legfontosabb funkcionális csoportnak. Ezek felelősek a fém megkötés szabályozásáért, és a termodinamikai tulajdonságok, valamint a fém megkötési konstansok fenntartásáért [43] [44] [45]. Ebben a tanulmányban az adszorpció és deszorpció kinetikáját 10 talajmintában vizsgálták különféle nehézfémekre. A talajminták különböző fémmegkötő képességekkel rendelkeztek, a SOM és fém oxidok esetében [46] [47] [48]. Ezért a szennyezett területek jobb kockázatfelmérése és a kármentesítési technikák ésszerűbb és hatékonyabb tervezése érdekében, a nehézfém adszorpciós/deszorpciós reakciók kinetikájának kvantitatív vizsgálata szükséges. Az eredmények a SOM kémiai és fizikai tulajdonságainak jobb megismeréséhez járulhatnak hozzá [49]. Eddig még nem ismerjük, hogy az egyedi SOM kötőhelyek hogyan szabályozzák a különböző nehézfémek adszorpcióját/deszorpcióját különböző kémiai reakciós körülmények között, és miért korlátozzák a nehézfémek talajban történő dinamikus viselkedését [50] [51].

Az adszorpciós folyamatok a nehézfémek nagyon alacsony fémkoncentrációkban történő kezelésére is hatékonyan alkalmazható módszerek. Deszorpciós eljárással kombinálva, segíthet a szennyvíziszap eltávolítási problémák megoldásában is [52]. A nehézfémek melanin-al történő adszorpciójának optimalizálása érdekében, tanulmányozták az adszorpció kinetikai és termodinamikai paramétereit, és különböző kísérleti modelleket állítottak fel a nehézfém megkötődés vizsgálata érdekében [53]. Az L-dopa-ból és az emberi hajból kivont eumelanin tirozin katalizált polimerizációjával szintetizált eumelanin adszorbenst alkalmaztak az ólom vizes közegből történő eltávolítására [54]. A nehézfémekkel szennyezett talajvíz pH értéke jellemzően kissé savas. Ezért a talajvizet ebben a pH tartományban kell kezelni és ilyen közegben kell a nehézfémeket is eltávolítani [53] [54]. A fémionok könnyen kötődhetnek a melanin funkciós csoportjához [55]. A tirozin enzimmel szintetizált melanin pigment hatékonyan volt képes eltávolítani a nehézfémeket a vizsgált vízmintákból [56]. A kutatók különböző technikákat (pl. redukciós reakciókat) elemeztek a nehézfémek szennyvízből való eltávolítására. A Cu (II), a Pb (II) és a Cr (VI) semlegesnél magasabb pH értéken kicsapódnak [54]. A vizsgált tanulmányokban, a Hg (II), a Cr (VI), a Pb (II) és a Cu (II) hatékony

eltávolítására a *Pseudomonas stutzeri* baktériumból kivont bioszintetizált melanin nanorészecskéket használták [56] [57].

A kutatók különféle adszorbensek alkalmazásával, a Cr (VI) ion toxikus potenciálját is vizsgálták [58] [59]. Mivel az ipari vízlágyítók meglehetősen drágák, a szilárd polimer szorbensek - pl. a PIM (Polymer Inclusion Membrane) - lágyítószerkezet nélküli előállítására helyezték a hangsúlyt a Cr (VI) ionok eltávolítási hatékonyságának növelése érdekében [57] [60]. Korábban a Pb (II) ionok szorpciós és membránszállítási folyamatait is PIM-eket alkalmazva vizsgálták [61]. A szintetikus szorbensek, mint a módosított zeolitok, a polimer és kompozit anyagok, az ionos hibridek és a különböző gyanták, magas gyártási költséggel jártak, de cserébe nagyon jó szorpciós kapacitással, nagy szelektivitással és jó újrahasználhatósági kapacitással rendelkeztek [61] [62]. A PIM-el történő nehézfém eltávolítással kapcsolatos tanulmányok többsége a membránszállítás folyamatára is hangsúlyt fektet [13] [63] [64]. A membránfelvételi vizsgálatok kiemelik, hogy az Aliquat 336 típusú anyag a PVC polimer mátrix lágyítójaként is működik [64]. Mivel az adszorpciós folyamat könnyen kontrollálható, ezért ezt a nehézfémek eltávolítására szolgáló módszert széles körben alkalmazzák [65] [66].

A nehézfém ionok bioszorpciós energia értékeit a Dubinin-Radushkevich izoterm modellekkel lehet kiszámítani. A Se^{4+} és Sb^{3+} ionok biomasszával történő adszorpcióját az ioncserélő mechanizmus határozza meg [64] [66]. A fémionok és funkcionális csoportok (pl.: a karboxil csoportok) közötti kölcsönhatásoknak köszönhető az adszorpciós folyamat stabilitása. He és Tebo 1998 [65] tölgyfűrészport használtak a Cu ionok adszorbeálására. Azt tapasztalták, hogy a Cu ionok a fűrészpor aktív felületéhez kötődtek, és ez a jelenség hidrogéniont szabadított fel, mely a folyamat során oldatba került [65].

A toxikus nehézfém-szennyezések növekvő környezeti és egészségügyi kihívásokat jelentenek. A környezetvédelmi / és gazdasági szereplők kéri, hogy a lehetőségek fényében minél több vizsgálatot végezzenek el a kereskedelemben kapható aktív szén adszorbensek hatásvizsgálatához [66]. Az aktív szén széles körben elterjedt a nehézfém ionok és egyéb szennyezők kezelésére, mivel fizikai tulajdonságai, nagy fajlagos felületük, porózus szerkezetük, jelentős adszorpciós kapacitásuk kedvező a kármentesítés szempontjából [67] [68]. Az aktív szén kedvező tulajdonságait speciális gyártási eljárással lehet fokozni [68] [69].

Az adszorpciós folyamatok mellékhatásaként, a nehézfém adszorpcióra vonatkozó vizsgálatokban a lebomlott szerves anyag (továbbiakban DOM – Digested Organic Matter) koncentrációját általában nem határozzák meg. Még kismértékű (10 mg/dm^3) DOM koncentráció is csökkentheti a nehézfém adszorpciót [69] [70].

Különlegesnek tekinthető adszorpciós eljárás, hogy a nehézfém ionokat kalcium ionokra cserélik, így metal-alginátot képeznek. Tifoghy és Mohammadi 2011 [71], illetve Bulgariu és Bulgariu 2012 [27] által leírt kísérletekben tengeri barnamoszatot, *Fucus serratus*-t és a *Laminaria digitata*-t használtak biológiai adszorbensként, illetve sikeres vizsgálatokat végeztek zöld hínárral és egysejtű zöld algával történő Cd és Hg adszorpcióra [71]. Új adszorpciós anyagként jelent meg az alginát, mely egy poliszacharid alapú bioszorbens, melyet a karbonsav csoportokban történő proton-fémion cserének köszönhetően Alginból állítanak elő [71] [72].

Összegzés

Tanulmányunkban igyekeztünk átfogóan bemutatni a nehézfémek eltávolítására szolgáló jelenleg is alkalmazott releváns módszereket. Összehasonlítottuk a koncentráció-csökkentési hatásfokokat, valamint rávilágítottunk arra, hogy a gazdasági hatékonyság nem minden

esetben jár együtt az eltávolítási hatékonysággal. Összefoglaltuk, hogy milyen biológiai, kémiai és fizikai módszerek terjedtek el a hatékony nehézfém mentesítés megvalósítása érdekében. A közelmúlt kutatásait vizsgálva leszögezhetjük, hogy a környezeti elemek minél komplexebb nehézfém-mentesítése hosszú távú feladatot jelent a témát kutató környezetvédelmi és gazdasági szakembereknek számára.

Irodalomjegyzék

- [1] G. P. Jeppu, T. P. Clement, M. O. Barnett, and K.-K. Lee, 'A modified batch reactor system to study equilibrium-reactive transport problems', *Sorpt. Transp. Process. Affect. Fate Environ. Pollut. Subsurf.*, vol. 129–130, pp. 2–9, 2012.
- [2] G. P. Jeppu and T. P. Clement, 'A modified Langmuir-Freundlich isotherm model for simulating pH-dependent adsorption effects', *J. Contam. Hydrol.*, vol. 129–130, pp. 46–53, 2012.
- [3] W.-B. XUE, A.-H. YI, Z.-Q. ZHANG, C.-L. TANG, X.-C. ZHANG, and J.-M. GAO, 'A New Competitive Adsorption Isothermal Model of Heavy Metals in Soils*1 *1Project supported by the Program for Changjiang Scholars and Innovative Research Team in University of China (No.IRT0749).', *Pedosphere*, vol. 19, no. 2, pp. 251–257, 2009.
- [4] N. Kim, M. Park, and D. Park, 'A new efficient forest biowaste as biosorbent for removal of cationic heavy metals', *Bioresour. Technol.*, vol. 175, pp. 629–632, 2015.
- [5] S. E. Bailey, T. J. Olin, R. M. Bricka, and D. D. Adrian, 'A review of potentially low-cost sorbents for heavy metals', *Water Res.*, vol. 33, no. 11, pp. 2469–2479, 1999.
- [6] M. J. K. Ahmed and M. Ahmaruzzaman, 'A review on potential usage of industrial waste materials for binding heavy metal ions from aqueous solutions', *J. Water Process Eng.*, vol. 10, pp. 39–47, 2016.
- [7] E. Asuquo, A. Martin, P. Nzerem, F. Siperstein, and X. Fan, 'Adsorption of Cd(II) and Pb(II) ions from aqueous solutions using mesoporous activated carbon adsorbent: Equilibrium, kinetics and characterisation studies', *J. Environ. Chem. Eng.*, vol. 5, no. 1, pp. 679–698, 2017.
- [8] I. M. Kenawy, M. A. H. Hafez, M. A. Ismail, and M. A. Hashem, 'Adsorption of Cu(II), Cd(II), Hg(II), Pb(II) and Zn(II) from aqueous single metal solutions by guanyl-modified cellulose', *Int. J. Biol. Macromol.*, vol. 107, pp. 1538–1549, 2018.
- [9] D. Božić, M. Gorgievski, V. Stanković, N. Štrbac, S. Šerbula, and N. Petrović, 'Adsorption of heavy metal ions by beech sawdust – Kinetics, mechanism and equilibrium of the process', *Ecol. Eng.*, vol. 58, pp. 202–206, 2013.
- [10] F.-Q. An, R.-Y. Wu, M. Li, T.-P. Hu, J.-F. Gao, and Z.-G. Yuan, 'Adsorption of heavy metal ions by iminodiacetic acid functionalized D301 resin: Kinetics, isotherms and thermodynamics', *React. Funct. Polym.*, vol. 118, pp. 42–50, 2017.
- [11] T. S. Anirudhan, S. Jalajamony, and S. S. Sreekumari, 'Adsorption of heavy metal ions from aqueous solutions by amine and carboxylate functionalised bentonites', *Appl. Clay Sci.*, vol. 65–66, pp. 67–71, 2012.
- [12] E. Zanin *et al.*, 'Adsorption of heavy metals from wastewater graphic industry using clinoptilolite zeolite as adsorbent', *Process Saf. Environ. Prot.*, vol. 105, pp. 194–200, 2017.
- [13] B. Hayati, A. Maleki, F. Najafi, H. Daraei, F. Gharibi, and G. McKay, 'Adsorption of Pb²⁺, Ni²⁺, Cu²⁺, Co²⁺ metal ions from aqueous solution by PPI/SiO₂ as new high performance adsorbent: Preparation, characterization, isotherm, kinetic, thermodynamic studies', *J. Mol. Liq.*, vol. 237, pp. 428–436, 2017.
- [14] V. K. Gupta and Suhas, 'Application of low-cost adsorbents for dye removal – A review', *J. Environ. Manage.*, vol. 90, no. 8, pp. 2313–2342, 2009.
- [15] R. Tovar-Gómez, M. del R. Moreno-Virgen, J. Moreno-Pérez, A. Bonilla-Petriciolet, V. Hernández-Montoya, and C. J. Durán-Valle, 'Analysis of synergistic and antagonistic adsorption of heavy metals and acid blue 25 on activated carbon from ternary systems', *Chem. Eng. Res. Des.*, vol. 93, pp. 755–772, 2015.
- [16] D. Werner, H. K. Karapanagioti, and D. A. Sabatini, 'Assessing the effect of grain-scale sorption rate limitations on the fate of hydrophobic organic groundwater pollutants', *J. Contam. Hydrol.*, vol. 129–130, pp. 70–79, 2012.
- [17] S. Guiza, 'Biosorption of heavy metal from aqueous solution using cellulosic waste orange peel', *Ecol. Eng.*, vol. 99, pp. 134–140, 2017.
- [18] M. G. A. Vieira, A. F. de Almeida Neto, M. G. C. da Silva, C. C. Nã³brega, and A. A. Melo Filho, 'Characterization and use of in natura and calcined rice husks for biosorption of heavy metals ions from aqueous effluents', *Braz. J. Chem. Eng.*, vol. 29, pp. 619–634, 2012.
- [19] M. Fomina and G. M. Gadd, 'Biosorption: current perspectives on concept, definition and application', *Bioresour. Technol.*, vol. 160, pp. 3–14, 2014.

- [20] E. Ranieri and T. M. Young, 'Clogging influence on metals migration and removal in sub-surface flow constructed wetlands', *J. Contam. Hydrol.*, vol. 129–130, pp. 38–45, 2012.
- [21] C. Fan, K. Li, J. Li, D. Ying, Y. Wang, and J. Jia, 'Comparative and competitive adsorption of Pb(II) and Cu(II) using tetraethylenepentamine modified chitosan/CoFe₂O₄ particles', *J. Hazard. Mater.*, vol. 326, pp. 211–220, 2017.
- [22] J.-H. Park *et al.*, 'Competitive adsorption of heavy metals onto sesame straw biochar in aqueous solutions', *Chemosphere*, vol. 142, pp. 77–83, 2016.
- [23] O. Tavakoli, V. Goodarzi, M. R. Saeb, N. M. Mahmoodi, and R. Borja, 'Competitive removal of heavy metal ions from squid oil under isothermal condition by CR11 chelate ion exchanger', *J. Hazard. Mater.*, vol. 334, pp. 256–266, 2017.
- [24] L. M. Fisher-Power, T. Cheng, and Z. S. Rastghalam, 'Cu and Zn adsorption to a heterogeneous natural sediment: Influence of leached cations and natural organic matter', *Chemosphere*, vol. 144, pp. 1973–1979, 2016.
- [25] A. Abbas *et al.*, 'Design, characterization and evaluation of hydroxyethylcellulose based novel regenerable superabsorbent for heavy metal ions uptake and competitive adsorption', *Int. J. Biol. Macromol.*, vol. 102, pp. 170–180, 2017.
- [26] S. R. Reddy, N. K. Pandey, C. Mallika, and U. K. Mudali, 'Equilibrium and kinetics of adsorption of ruthenium on activated charcoal from nitric acid solutions', *Chem. Eng. Res. Des.*, vol. 115, pp. 91–97, 2016.
- [27] D. Bulgariu and L. Bulgariu, 'Equilibrium and kinetics studies of heavy metal ions biosorption on green algae waste biomass', *Bioresour. Technol.*, vol. 103, no. 1, pp. 489–493, 2012.
- [28] A. Adameczuk and D. Kołodyńska, 'Equilibrium, thermodynamic and kinetic studies on removal of chromium, copper, zinc and arsenic from aqueous solutions onto fly ash coated by chitosan', *Chem. Eng. J.*, vol. 274, pp. 200–212, 2015.
- [29] V. I. Syngouna and C. V. Chrysikopoulos, 'Erratum to "Transport of biocolloids in water saturated columns packed with sand: Effect of grain size and pore water velocity" [Journal of Contaminant Hydrology 126 (2011) 301–314]', *J. Contam. Hydrol.*, vol. 129–130, p. 10, 2012.
- [30] T. Bohli, A. Ouederni, N. Fiol, and I. Villaescusa, 'Evaluation of an activated carbon from olive stones used as an adsorbent for heavy metal removal from aqueous phases', *Comptes Rendus Chim.*, vol. 18, no. 1, pp. 88–99, 2015.
- [31] L. D. Nghiem, P. Mornane, I. D. Potter, J. M. Perera, R. W. Cattrall, and S. D. Kolev, 'Extraction and transport of metal ions and small organic compounds using polymer inclusion membranes (PIMs)', *J. Membr. Sci.*, vol. 281, no. 1, pp. 7–41, 2006.
- [32] A. Kolbasov, S. Sinha-Ray, A. L. Yarin, and B. Pourdeyhimi, 'Heavy metal adsorption on solution-blown biopolymer nanofiber membranes', *J. Membr. Sci.*, vol. 530, pp. 250–263, 2017.
- [33] Z. Xia, L. Baird, N. Zimmerman, and M. Yeager, 'Heavy metal ion removal by thiol functionalized aluminum oxide hydroxide nanowhiskers', *Appl. Surf. Sci.*, vol. 416, pp. 565–573, 2017.
- [34] Ihsanullah *et al.*, 'Heavy metal removal from aqueous solution by advanced carbon nanotubes: Critical review of adsorption applications', *Sep. Purif. Technol.*, vol. 157, pp. 141–161, 2016.
- [35] J. Ma, G. Qin, Y. Zhang, J. Sun, S. Wang, and L. Jiang, 'Heavy metal removal from aqueous solutions by calcium silicate powder from waste coal fly-ash', *J. Clean. Prod.*, vol. 182, pp. 776–782, 2018.
- [36] G. Vilardi, L. D. Palma, and N. Verdone, 'Heavy metals adsorption by banana peels micro-powder: Equilibrium modeling by non-linear models', *Chin. J. Chem. Eng.*, vol. 26, no. 3, pp. 455–464, 2018.
- [37] J. Zhao *et al.*, 'Highly efficient removal of bivalent heavy metals from aqueous systems by magnetic porous Fe₃O₄-MnO₂: Adsorption behavior and process study', *Chem. Eng. J.*, vol. 304, pp. 737–746, 2016.
- [38] R. K. Misra, S. K. Jain, and P. K. Khatri, 'Iminodiacetic acid functionalized cation exchange resin for adsorptive removal of Cr(VI), Cd(II), Ni(II) and Pb(II) from their aqueous solutions', *J. Hazard. Mater.*, vol. 185, no. 2, pp. 1508–1512, 2011.
- [39] H. Cheng, E. Hu, and Y. Hu, 'Impact of mineral micropores on transport and fate of organic contaminants: A review', *J. Contam. Hydrol.*, vol. 129–130, pp. 80–90, 2012.
- [40] M. Ahmaruzzaman, 'Industrial wastes as low-cost potential adsorbents for the treatment of wastewater laden with heavy metals', *Adv. Colloid Interface Sci.*, vol. 166, no. 1, pp. 36–59, 2011.
- [41] J. N. Putro, S. P. Santoso, S. Ismadji, and Y.-H. Ju, 'Investigation of heavy metal adsorption in binary system by nanocrystalline cellulose – Bentonite nanocomposite: Improvement on extended Langmuir isotherm model', *Microporous Mesoporous Mater.*, vol. 246, pp. 166–177, 2017.
- [42] K. Amela, M. A. Hassen, and D. Kerroum, 'Isotherm and Kinetics Study of Biosorption of Cationic Dye onto Banana Peel', *Energy Procedia*, vol. 19, pp. 286–295, 2012.

- [43] Z. Shi, P. Wang, L. Peng, Z. Lin, and Z. Dang, 'Kinetics of Heavy Metal Dissociation from Natural Organic Matter: Roles of the Carboxylic and Phenolic Sites', *Environ. Sci. Technol.*, vol. 50, no. 19, pp. 10476–10484, 2016.
- [44] Y.-M. Cho, D. Werner, Y. Choi, and R. G. Luthy, 'Long-term monitoring and modeling of the mass transfer of polychlorinated biphenyls in sediment following pilot-scale in-situ amendment with activated carbon', *J. Contam. Hydrol.*, vol. 129–130, pp. 25–37, 2012.
- [45] M. Petrović *et al.*, 'Mechanism of adsorption of Cu²⁺ and Zn²⁺ on the corn silk (*Zea mays* L.)', *Ecol. Eng.*, vol. 99, pp. 83–90, 2017.
- [46] S. A. Sadeek, N. A. Negm, H. H. H. Hefni, and M. M. A. Wahab, 'Metal adsorption by agricultural biosorbents: Adsorption isotherm, kinetic and biosorbents chemical structures', *Int. J. Biol. Macromol.*, vol. 81, pp. 400–409, 2015.
- [47] N. Can, B. C. Ömür, and A. Altındal, 'Modeling of heavy metal ion adsorption isotherms onto metallophthalocyanine film', *Sens. Actuators B Chem.*, vol. 237, pp. 953–961, 2016.
- [48] G. Crini, 'Non-conventional low-cost adsorbents for dye removal: A review', *Bioresour. Technol.*, vol. 97, no. 9, pp. 1061–1085, 2006.
- [49] R. M. Ali, H. A. Hamad, M. M. Hussein, and G. F. Malash, 'Potential of using green adsorbent of heavy metal removal from aqueous solutions: Adsorption kinetics, isotherm, thermodynamic, mechanism and economic analysis', *Ecol. Eng.*, vol. 91, pp. 317–332, 2016.
- [50] I. A. Aguayo-Villarreal, A. Bonilla-Petriciolet, and R. Muñoz-Valencia, 'Preparation of activated carbons from pecan nutshell and their application in the antagonistic adsorption of heavy metal ions', *J. Mol. Liq.*, vol. 230, pp. 686–695, 2017.
- [51] M. I. G. S. Almeida, R. W. Cattrall, and S. D. Kolev, 'Recent trends in extraction and transport of metal ions using polymer inclusion membranes (PIMs)', *J. Membr. Sci.*, vol. 415–416, pp. 9–23, 2012.
- [52] N. Kavitha and K. Palanivelu, 'Recovery of copper(II) through polymer inclusion membrane with di (2-ethylhexyl) phosphoric acid as carrier from e-waste', *J. Membr. Sci.*, vol. 415–416, pp. 663–669, 2012.
- [53] L. Lü, D. Lu, L. Chen, and F. Luo, 'Removal of Cd(II) by modified lawn grass cellulose adsorbent', *Desalination*, vol. 259, no. 1, pp. 120–130, 2010.
- [54] C.-V. Gherasim and G. Bourceanu, 'Removal of chromium(VI) from aqueous solutions using a polyvinyl-chloride inclusion membrane: Experimental study and modelling', *Chem. Eng. J.*, vol. 220, pp. 24–34, 2013.
- [55] L. Zhang, Y. Zeng, and Z. Cheng, 'Removal of heavy metal ions using chitosan and modified chitosan: A review', *J. Mol. Liq.*, vol. 214, pp. 175–191, 2016.
- [56] D. C. Sharma and C. F. Forster, 'Removal of hexavalent chromium using sphagnum moss peat', *Water Res.*, vol. 27, no. 7, pp. 1201–1208, 1993.
- [57] L. Melita and M. Popescu, 'Removal of Cr (VI) from industrial water effluents and surface waters using activated composite membranes', *J. Membr. Sci.*, vol. 312, no. 1, pp. 157–162, 2008.
- [58] H. Xiyili, S. Çetintaş, and D. Bingöl, 'Removal of some heavy metals onto mechanically activated fly ash: Modeling approach for optimization, isotherms, kinetics and thermodynamics', *Process Saf. Environ. Prot.*, vol. 109, pp. 288–300, 2017.
- [59] D. Ko *et al.*, 'Selective removal of heavy metal ions by disulfide linked polymer networks', *J. Hazard. Mater.*, vol. 332, pp. 140–148, 2017.
- [60] F. Wang, Y. Pan, P. Cai, T. Guo, and H. Xiao, 'Single and binary adsorption of heavy metal ions from aqueous solutions using sugarcane cellulose-based adsorbent', *Bioresour. Technol.*, vol. 241, pp. 482–490, 2017.
- [61] G. Limousin, J.-P. Gaudet, L. Charlet, S. Szenknect, V. Barthès, and M. Krimissa, 'Sorption isotherms: A review on physical bases, modeling and measurement', *Appl. Geochem.*, vol. 22, no. 2, pp. 249–275, 2007.
- [62] P. S. Bryant, J. N. Petersen, J. M. Lee, and T. M. Brouns, 'Sorption of heavy metals by untreated red fir sawdust', *Appl. Biochem. Biotechnol.*, vol. 34–35, no. 1, pp. 777–788, 1992.
- [63] P. Höhener and X. Yu, 'Stable carbon and hydrogen isotope fractionation of dissolved organic groundwater pollutants by equilibrium sorption', *J. Contam. Hydrol.*, vol. 129–130, pp. 54–61, 2012.
- [64] B. Hayati, A. Maleki, F. Najafi, H. Daraei, F. Gharibi, and G. McKay, 'Super high removal capacities of heavy metals (Pb²⁺ and Cu²⁺) using CNT dendrimer', *J. Hazard. Mater.*, vol. 336, pp. 146–157, 2017.
- [65] M. L. He and B. M. Tebo, 'Surface charge properties of and Cu(II) adsorption by spores of the marine *Bacillus* sp. strain SG-1', *Appl. Environ. Microbiol.*, vol. 64, no. 3, pp. 1123–1129, 1998.
- [66] M. Matouq, N. Jildeh, M. Qtaishat, M. Hindiyyeh, and M. Q. A. Syouf, 'The adsorption kinetics and modeling for heavy metals removal from wastewater by *Moringa* pods', *J. Environ. Chem. Eng.*, vol. 3, no. 2, pp. 775–784, 2015.
- [67] J. E. Groenenberg and S. Lofts, 'The use of assemblage models to describe trace element partitioning, speciation, and fate: A review', *Environ. Toxicol. Chem.*, vol. 33, no. 10, pp. 2181–2196, 2014.

- [68] N. A. Fakhre and B. M. Ibrahim, 'The use of new chemically modified cellulose for heavy metal ion adsorption', *J. Hazard. Mater.*, vol. 343, pp. 324–331, 2018.
- [69] X. Liu and D.-J. Lee, 'Thermodynamic parameters for adsorption equilibrium of heavy metals and dyes from wastewaters', *Bioresour. Technol.*, vol. 160, pp. 24–31, 2014.
- [70] V. I. Syngouna and C. V. Chrysikopoulos, 'Transport of biocolloids in water saturated columns packed with sand: Effect of grain size and pore water velocity', *J. Contam. Hydrol.*, vol. 129–130, pp. 11–24, 2012.
- [71] M. A. Tofiqhy and T. Mohammadi, 'Adsorption of divalent heavy metal ions from water using carbon nanotube sheets', *J. Hazard. Mater.*, vol. 185, no. 1, pp. 140–147, 2011.
- [72] M. Visa, C. Bogatu, and A. Duta, 'Simultaneous adsorption of dyes and heavy metals from multicomponent solutions using fly ash', *Appl. Surf. Sci.*, vol. 256, no. 17, pp. 5486–5491, 2010.