

**BIOSORPTION OF Mn(II) IONS FROM WATER SOLUTIONS BY NATURAL  
SORBENT. KINETIC MODELING**

**Mirko Marinkovski**

Faculty of Technology and Metallurgy, University “Ss. Cyril and Methodius”, Skopje

**Stefan Kuvendziev**

Faculty of Technology and Metallurgy, University “Ss. Cyril and Methodius”, Skopje

**Katerina Atkovska**

Faculty of Technology and Metallurgy, University “Ss. Cyril and Methodius”, Skopje

**Flakrim Aliu**

Faculty of Technology and Metallurgy, University “Ss. Cyril and Methodius”, Skopje

**Erhan Mustafa**

Faculty of Technology and Metallurgy, University “Ss. Cyril and Methodius”, Skopje

**Shaban Jakupi**

Faculty of Technology and Metallurgy, University “Ss. Cyril and Methodius”, Skopje

**Peyman Ghaffari**

Chair of the COST Action CA16227

**Kiril Lisichkov**

Faculty of Technology and Metallurgy, University “Ss. Cyril and Methodius”, Skopje

klisickov@yahoo.com

**Abstract:** In this article the possibility of removal of Mn (II)-ions from aqueous solutions with the use of grape branches as an adsorbent was investigated. For the realization of the set goal during the experimental investigations, the influence of the following operating parameters was examined: the initial concentration of Mn (II) ions in the solution (100-500  $\mu\text{g}/\text{dm}^3$ ), the adsorption time (1-180 min) and the quantity of adsorbent (0.2-1 g), on the effect of the removal of Mn (II) ions and the adsorption capacity of the grape branches as an biosorbent. Experimental researches were carried out in batch laboratory conditions at room temperature ( $\pm 25^\circ\text{C}$ ) and continuous mixing by magnetic stirrer at 600 rpm.

Based on the obtained results, the equilibrium of the examined system Mn (II) - grape branches was analyzed, using the Langmuir, Freundlich and Redlich-Peterson isotherms. By applying the MATLAB/Curve fitting Toolbox software, the equilibrium parameters for all applied adsorption systems are determined. The modeling of the kinetics of the process of removal of Mn (II) ions shown that the kinetic of the investigated system was defined by model of the pseudo-II order reaction.

**Keywords:** Mn(II) ions, biosorbent, MATLAB, kinetic

**БИОСОРПЦИЈА НА Mn(II) ЈОНИ ОД ВОДНИ РАСТВОРИ СО ПРИМЕНА НА  
ПРИРОДЕН СОРБЕНТ. МОДЕЛИРАЊЕ НА КИНЕТИКАТА**

**Мирко Маринковски**

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

**Стефан Кувенциев**

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

**Катерина Атковска**

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

**Флакрим Алиу**

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

**Ерхан Мустафа**

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

**Шабан Јакупи**

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

---

**Peyman Ghaffari**

Раководител на COST Акција CA16227

**Кирил Лисичков**

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

klisickov@yahoo.com

**Резиме:** Во овај труд испитувана е можноста за отстранување на Mn(II) јоните од водни раствори со примена на лозови гранки како атсорбент. За реализација на поставената цел во текот на експерименталните истражувања, испитувано е влијанието на следните работни параметри: почетната концентрација на Mn(II) јоните во растворот ( $100-500 \mu\text{g}/\text{dm}^3$ ), време на атсорпција ( $1-180 \text{ min}$ ) и количество на атсорбент ( $0,2-1 \text{ g}$ ), врз ефектот на отстранување на Mn(II) јоните и атсорпциониот капацитет на лозовите гранки како биосорбент. Експерименталните истражувања се изведени во шаржни лабораториски услови на собна температура ( $\pm 25^\circ\text{C}$ ) и континуиран режим на мешање на магнетна мешалка со брзина на вртење од 600 rpm.

Врз база на добиените резултати, анализирана е рамнотежата на испитуваниот систем Mn(II) јони - лозови гранки, со примена на Langmuir, Freundlich и Redlich-Peterson изотермите. Со примена на софтверскиот пакет MATLAB/ Curve fitting Toolbox се определени рамнотежните параметри за сите применети атсорпциони системи. За моделирање на кинетиката на процесот на отстранување на Mn(II) јоните се применети кинетичките модели од I, II, псевдо-I и псевдо-II ред, а како најдобар модел се покажа моделот на атсорпција од псевдо-II ред.

**Клучни зборови:** Mn (II) јони, биосорбент, MATLAB, кинетика

## 1. ВОВЕД

Биосорпцијата е една од најпопуларните екосепарациони постапки и имплементацијата на истата за процесирањето на питките води е од особен интерес за земјите во развој [1,2]. Главните предности на биосорпцијата како современа биосепарациона постапка во однос на конвенционалните методи се следниве:

- Пониска цена на сорбентот
- Висока ефикасност
- Можност за регенерација на биосорбентот
- Можност за повторна употреба на елиминираниот метал

Важноста на водата, за луѓето, за живиот свет, за екосистемите, за планетата како целина, е многу голема и многуструка, почнувајќи од тоа што таа е услов за живот па се до многу други функции. Водата претставува ефтин извор на енергија и една од најважните индустриски сировини во многуте технолошки процеси. Најголемата потрошувачка на вода е во прехранбената и хемиската индустрија. Поголем дел од неа се користи како разладен и транспортен медиум, а во помал дел како вградлива во нов производ. Природната вода содржи многу примеси, а квалитетот и количината зависат од местата каде што се наоѓаат изворите, вниманието кое се посветува на нејзината заштита како и начинот на прочистување. Познавањето на составот и потеклото на водите кои се наменети за пиење е важен предуслов за дефинирање на операциите и процесите во постројките за нивен третман. Меѓународните здравствени организации од аспект на еколошка и здравствена гледна точка, препорачуваат примена на комплексен третман на водите со кој што ќе бидат елиминирани сите несакани компоненти од неа, а притоа се употребуваат прецизни процесни постапки со минимално, еколошки прифатливо влијание врз животната средина.

Глобалниот индустриски развој побарува развој на технологии кои ќе бидат неутрални кон животната средина и ќе имаат за цел целосно намалување на влијанието кон животната средина и зголемување на ефикасноста. Затоа проблемот на моделирање на еден еколошки оправдан процес претставува голем предизвик на секое поле.

Кои од методите ќе се применат во прочистувањето на питките води ќе зависи од степенот на загадувањето, видот на загадувањето (органско, неорганско, токсично), како и од намената на прочистената вода. Во пракса се применуваат различни методи во прочистувањето на водите наменети за пиење до степен при кој, од различни аспекти водата нема да биде штетна по здравјето на човекот, животните и растенијата.

Постапките кои се применуваат при прочистувањето на водата за пиење можат да се класифицираат како:

- Класични (употреба на коагулациони процеси за отстранување на природните органски материи, употреба на озон, активен јаглен, деминерализација- отстранување на соли од водата, содржина на железо, манган, силициум, никел како и третман со мембрански процеси)

- Современи (алтернативни) – (филтрација, коагулација, флокулација, таложење и биосорпција)

Одржливиот развој на сепарационите процеси сè повеќе ја наметнува потребата од развој на современи, неконвенционални биосепарациони постапки за елиминација на токсични метали од водните извори наменети за пиење со примена на неконвенционални сорбенти со ниска комерцијална цена [3,4].

## 2. МАТЕРИЈАЛИ И МЕТОДИ

Во ова истражување, како биосорбент користени се лозови гранки кои се земени од Кавадаречкиот регион, Р. Македонија. Процесот на сепарација на јоните на манган од водните раствори е изведен со гранулирани лозови гранки со различно количество и различна почетна концентрација на атсорбатот во растворот. При изведување на процесот на отстранување на мангановите јони од водните раствори, следено е влијанието на следните работни параметри:

-почетна концентрација на  $Mn(II)$  јони од 100, 200, 300, 400 и 500  $\mu g/dm^3$ ;

-време на атсорпција до 180 min и

-количество на атсорбент од 0,2, 0,5 и 1 g.

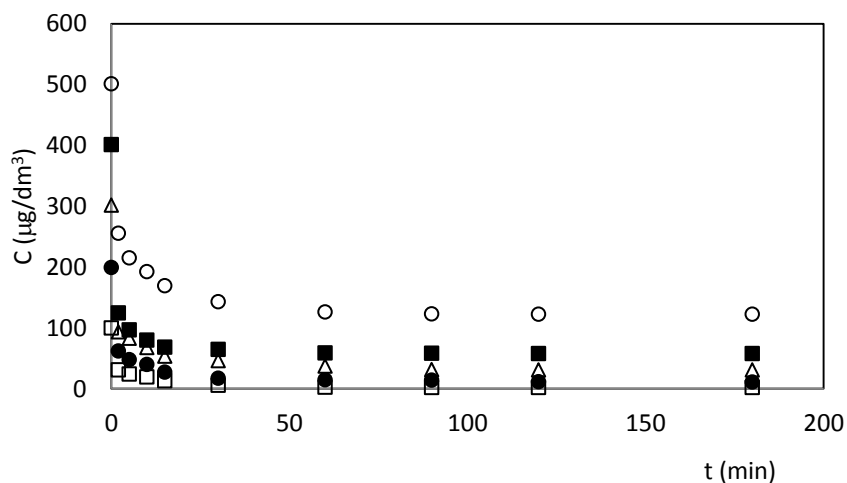
Сите експерименти за дефинирање на рамнотежата и кинетиката на процесот, се изведуваат во шаржни услови.

Концентрацијата на  $Mn(II)$  јоните во анализираните раствори е определувана со примена на спектрофотометар од типот HACH DR/2010.

## 3. РЕЗУЛТАТИ

### 3.1. Влијание на почетната концентрација на атсорбатот во растворот

Во табела 1 прикажана е зависноста на излезната концентрација на  $Mn(II)$  јоните со времето на атсорпција за маса на атсорбент од 1g.



○-500  $\mu g/dm^3$ ; ■ - 400  $\mu g/dm^3$ ; ▲-300  $\mu g/dm^3$ ; ●-200  $\mu g/dm^3$ ; □-100  $\mu g/dm^3$

Слика 1. Зависност на излезната концентрација на  $Mn(II)$  јони од времето за маса на атсорбент од 1 g

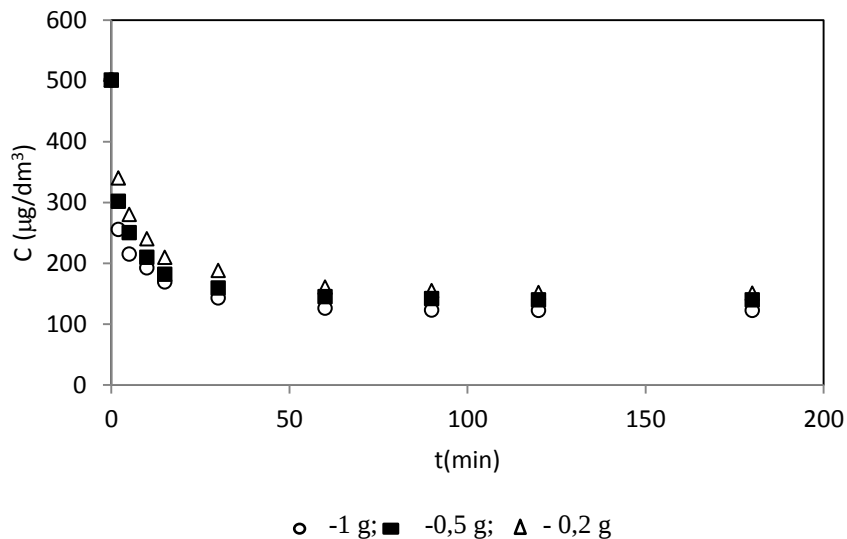
Од сликата 1 може да се види дека со зголемување на времето на атсорпција, излезната концентрација на  $Mn(II)$  јоните се намалува. Додека, со намалување на почетната концентрација на атсорбатот во растворот, отстранетото количество на  $Mn(II)$  јони од водните раствори е поголемо.

### 3.2. Влијание на масата на атсорбентот

Од сликата 2 може да се види дека со наголемување на масата на атсорбентот извлекувањето на  $Mn(II)$  јони од растворот е поголемо.

### 3.3. Испитување на рамнотежата на адсорпција на системот Mn(II) јони-лозанки

При испитување на рамнотежата на адсорпција на системот Mn(II) - лозови гранки, со примена на софтверскиот пакет MATLAB/Curve Fitting Toolbox, експерименталните податоци се фитувани со различни адсорпциони изотерми и добиените рамнотежни параметри и коефициентите на корелација се презентирани во табела 1.



Слика 2. Зависност на излезната концентрација на Mn(II) јони од времето за почетна концентрација  $C_0=500 \mu\text{g/dm}^3$

Табела 1. Параметри и коефициенти на корелација за рамнотежните изотерми за адсорпција на Mn(II) јони со лозанки

| Mn(II)-GAC                                          |                                        |         | $R^2$  |
|-----------------------------------------------------|----------------------------------------|---------|--------|
| Langmuir-параметри                                  |                                        |         |        |
| $q_m$<br>mg/g                                       | $K_L$<br>$\text{dm}^3/\text{mg}$       |         |        |
| 0.7928                                              | 0.08984                                |         | 0.9731 |
| Freundlich- параметри                               |                                        |         |        |
| $K_F$<br>$\text{mg/g}(\text{dm}^3/\text{mg})^{1/n}$ |                                        | $n$     |        |
| 0.1875                                              |                                        | 3.35    | 0.9885 |
| Ridlich-Peterson параметри                          |                                        |         |        |
| $K_{RP}$<br>$\text{dm}^3/\text{mg}$                 | $A$<br>$(\text{dm}^3/\text{mg})^\beta$ | $\beta$ |        |
| 0.2661                                              | 0.9887                                 | 0.7764  | 0.9935 |

Коефициентите на корелација за сите изотерми се над 0,97. Тоа укажува на фактот дека сите три изотерми одлично ги фитираат експерименталните податоци. Особено важна е Langmuir-овата изотерма која го дава максималниот капацитет на адсорбентот кој изнесува 0,8  $\mu\text{g/g}$ .

### 3.4 Кинетика на адсорпција на системот Mn(II) - лозови гранки

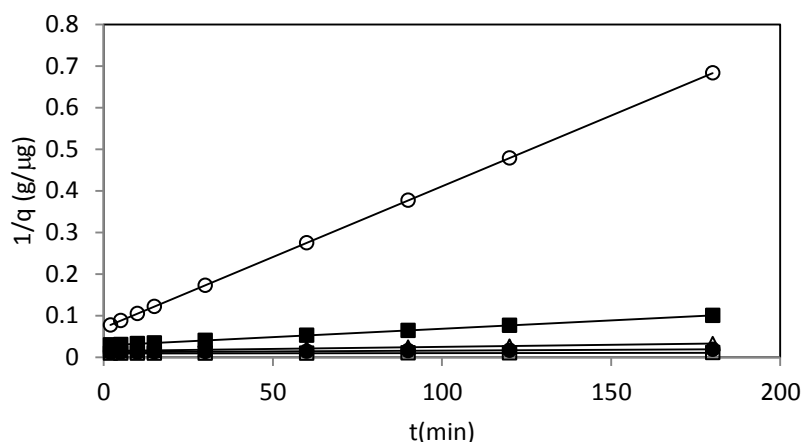
Испитувањата на кинетичките процеси на адсорпција се од големо значење бидејќи даваат информации за можните механизми на адсорпција и обезбедуваат разбирање на динамиката на процесот. Со цел подобро и потполно објаснување на механизмите на адсорпција, резултатите се фитувани според најчесто користени кинетички модели: од I ред и II ред, како и модел на псевдо-I ред и псевдо-II ред на реакција.

Во табелата 2 се дадени вредностите за рамнотежното адсорбирано количество количеството ( $q_e$ ), константата на адсорпција на реакција од псевдо-II ред и коефициентот на корелација  $R^2$  за дадена почетна концентрација на Mn(II) јоните во растворот.

**Табела 2. Вредности на рамнотежното адсорбирано количество, константата на адсорпција на реакција од псевдо-II ред и коефициент на корелација**

| Co<br>[ $\mu\text{g}/\text{dm}^3$ ] | $q_e$ [ $\mu\text{g}/\text{g}$ ] | $k_a$<br>[ $\text{g}/\mu\text{g}\cdot\text{min}$ ] | $R^2$  |
|-------------------------------------|----------------------------------|----------------------------------------------------|--------|
| 100                                 | 2,9412                           | 8415                                               | 0,9987 |
| 200                                 | 25,1762                          | 45,45                                              | 0,9999 |
| 300                                 | 100,2                            | 1,50                                               | 0,9999 |
| 400                                 | 150,3                            | 0,54                                               | 1,0000 |
| 500                                 | 280,1                            | 0,12                                               | 0,9973 |

Од табелата 5 може да се види дека за сите почетни концентрации, кинетичкиот модел од псевдо - II ред добро ги фитува експерименталните податоци (сите коефициенти на корелација се над 0,99). Од ова може да се заклучи дека кинетиката на процесот на адсорпција на Mn(II) јоните со гранулирани лозови гранки може да се опише со кинетичкиот модел за реакција од псевдо-II ред.



○ -100  $\mu\text{g}/\text{dm}^3$ ; ■ -200  $\mu\text{g}/\text{dm}^3$ ; Δ -300  $\mu\text{g}/\text{dm}^3$ ; ● -400  $\mu\text{g}/\text{dm}^3$ ; □ -500  $\mu\text{g}/\text{dm}^3$

**Слика 3. Кинетички модел од псевдо-II ред за Mn(II) јони- лозово гранки**

## 5. ЗАКЛУЧОК

Врз база на презентираниите резултати може да се заклучи дека со намалување на почетната концентрација на Mn(II) јоните и со зголемување на количеството на применети гранулирани лозови гранки, ефикасност на адсорпција се зголемува.

Експериментално добиените рамнотежни резултати фитувани со софтверскиот пакет MATLAB/ Curve fitting Toolbox. покажаа добро совпаѓање со применетите адсорпциони изотерми. Во насока на испитување на кинетиката на адсорпција, испитани се сите модели, но како најдобар се покажа моделот на кинетика на реакција од псевдо-II ред со коефициенти на корелација над 0,99.

## ЛИТЕРАТУРА

- [1] F. S. D. Sarifah, M. Norzila, I. W. Nor Hafiza, S. Z. Nurul and A. A. B. Nor Fatin, Adsorption of lead(II) ions in aqueous solution using selected agro-waste, Journal of Engineering and Applied Sciences, Vol.10(1), pp. 297-300, 2015
- [2] F. D. Oliveira, A. C. Soares, O. M. Freitas and S. A. Figueiredo, Copper, nickel and zinc removal by peanut hulls: batch and column studies in mono, tri-componet systems and with real effluent, Global NEST Journal, Vol. 12(2), pp. 206-214, 2010

- [3] R. Lucia, Z. Ondrej, S. Jana, M. Oldrich, S. Ivo and S. Mirka, Magnetically modified peanut husks as an effective sorbent of heavy metals, *Journal of Environmental Chemical Engineering*, Vol. 4, pp. 549-555, 2016
- [4] M. Mohammad, J. Nemat-Allah and H. Hiwa, *Efficiency of perlite as a low cost adsorbent applied to removal of Pb and Cd from paint industry effluent. Desalination and Water Treatment*, Vol. 26(1-3), pp. 243-249, 2011