

*Agnieszka Gala**, *Stanisława Sanak-Rydlewska**

SORPCJA JONÓW METALI TOKSYCZNYCH Z ROZTWORÓW WODNYCH NA ODPADACH NATURALNYCH — PRZEGLĄD LITERATUROWY

1. Wstęp

W obecnych czasach działalność człowieka prowadzi do powstawania znacznych ilości odpadów, które są jednym z największym zagrożen środowiska naturalnego, w tym wód naturalnych. Są to przede wszystkim ścieki przemysłowe, rolnicze oraz powstające w gospodarstwach domowych. Wśród zanieczyszczeń dostających się do wód szczególnie niebezpieczną grupą substancji są metale ciężkie, takie jak: ołów, kadm, rtęć i inne. Stanowią one duże zagrożenie dla zdrowia oraz życia organizmów, ze względu na dużą toksyczność i zdolność do bioakumulacji [20].

Do konwencjonalnych technik usuwania metali ciężkich z wody i ścieków zalicza się m.in. chemiczne wytrącanie, odwróconą osmozę, odparowanie i wymianę jonową [1, 18, 24]. Metody te posiadają wiele zalet, jednak często okazują się mało efektywne przy niskich stężeniach, generują toksyczne osady i są kosztowne [6]. W tabeli 1 zestawiono zalety i wady najczęściej stosowanych metod wydzielenia metali z roztworów wodnych.

W takim przypadku alternatywą dla istniejących metod może być biosorpcja.

Celem przedstawionej pracy jest podanie na podstawie aktualnej literatury wyników sorpcji dwuwartościowych jonów metali toksycznych na sorbentach naturalnych. Główną uwagę skupiono na pracach dotyczących wydzielenia jonów ołowiu i kadmu. Oczyszczanie wód ze składników toksycznych, np. ołowiu stanowi ważny segment prac naukowych w ochronie środowiska. Odzwierciedleniem dużego zainteresowania sorbentami naturalnymi jest liczba ukazujących się prac. Poruszana w nich tematyka badawcza jest trudna i złożona. Dlatego też konieczne jest podejmowanie dalszych badań zmierzających do pełniejszego poznania mechanizmu procesu sorpcji na sorbentach naturalnych oraz możliwości ich zastosowania.

* Wydział Górnictwa i Geoinżynierii, Akademia Górniczo-Hutnicza, Kraków

TABELA 1

Wybrane metody wydzielenia metali z roztworów wodnych [18]

Metoda	Zalety	Wady
Chemiczne strącanie i filtracja	— prostota — niskie koszty	— dla dużych stężeń — trudny rozdział — pozostaje osad — mało efektywna
Metody elektrochemiczne	— odzysk metalu	— dla dużych stężeń — wysokie koszty
Odwrócona osmoza	— czysta woda do ponownego użycia	— wysokie ciśnienia — zatykanie membran
Wymiana jonowa	— możliwość regeneracji żywic — metoda efektywna (możliwy odzysk metalu)	— wrażliwa na zawiesiny — żywice dość drogie
Odparowanie	— czysta woda do ponownego użycia	— duże zużycie energii — wysokie koszty — pozostaje osad

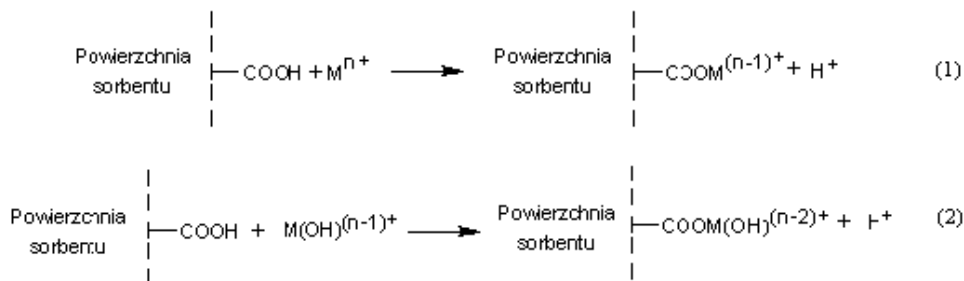
2. Charakterystyka procesu biosorpcji

Terminem „biosorpcja” określa się wszystkie procesy, podczas których żywa lub martwa biomasa sorbuje metale ciężkie lub inne zanieczyszczenia z roztworów wodnych [16, 26]. Zgodnie z definicją podaną w Rozporządzeniu Ministra Gospodarki z dnia 14 sierpnia 2008 roku „za biomasę można uznać stałe lub ciekłe substancje pochodzenia roślinnego lub zwierzęcego, które ulegają biodegradacji, pochodzące z produktów, odpadów i pozostałości z produkcji rolnej oraz leśnej, a także przemysłu przetwarzającego ich produkty, a także części pozostałych odpadów, które ulegają biodegradacji” [17].

Mechanizm wiązania i zateżnienia metali ciężkich za pomocą sorbentów naturalnych dotychczas nie jest jednoznacznie rozpoznany. Dotychczasowe badania opublikowane m.in. przez zespoły badawcze: Meena A.K. i in. oraz Pino G.A.H. i in. wskazują, że sorpcja jonów metali zachodzi dzięki obecności na powierzchni sorbentu grup funkcyjnych, takich jak: grupa karboksylowa, fenolowa, hydroksylowa i in. [12, 15]. Chemiczne wiązanie metali ciężkich z grupami funkcyjnymi może zachodzić wskutek wymiany jonowej lub reakcji kompleksowania [18]. Propozycję opisu mechanizmu biosorpcji opartego na wymianie jonowej z udziałem grupy karboksylowej zamieszczono na rysunku 1 [12].

W mechanizmie przedstawionym na powyższym schemacie, badany materiał organiczny pełni funkcję kationitu. Proces wiązania jonów metali z roztworów kwaśnych (pH 2,0–6,0)

zachodzi dzięki grupom funkcyjnym, które wymieniają jony H^+ na jony M^{n+} lub bardziej złożone jony $M(OH)^{(n-1)+}$.



Rys. 1. Prawdopodobny mechanizm wymiany jonowej zachodzący na powierzchni łuszczyzn gorczycy z udziałem grupy karboksylowej [12]

Poza chemisorpcją na powierzchni sorbentu może zachodzić także adsorpcja fizyczna, mikrostrącanie lub reakcje oksydacyjno-redukcyjne [18]. Proces wydzielania metali ciężkich może być również kombinacją ww. mechanizmów [22].

3. Rodzaje sorbentów naturalnych

Rolę sorbentów naturalnych mogą pełnić różnorodne materiały organiczne. Przede wszystkim mogą to być odpady pochodzące z przemysłu spożywczego, drzewnego i pozostałości z przemysłu rolniczego. Do tej grupy odpadów można zaliczyć m.in. obierki z owoców i warzyw, łuski orzechów, pestki, słomę oraz korę drzewną itp.

Zdolności sorpcyjne tego typu biomasy badał m.in. Gupta z zespołem [6]. Doświadczenia wykonano na zmielonych (frakcja o uziarnieniu 0,1÷0,2 mm) łuskach i łodygach ryżu, łupinach orzechów ziemnych, skórkach bananów, włóknach kokosowych, trocinach z drzewa tekowego, liściach z drzewa mango i z drzewa figowego, fusach herbaty oraz kawałkach trawy. Najlepszym sorbentem dla badanych jonów Pb^{2+} okazał się proszek uzyskany z liści drzewa figowego. Maksymalna pojemność sorpcyjna tego sorbentu wyniosła 127,34 mg Pb/g.

Dla pozostałych materiałów właściwości sorpcyjne zmieniały się w następującej kolejności: skórki bananów > łupiny orzechów ziemnych > włókna kokosowe > łodygi ryżu > trociny drzewa tekowego > fusy z herbaty > liście z drzewa mango > łuski ryżu > kawałki trawy. Najważniejsze warunki procesu sorpcji oraz maksymalną pojemność sorpcyjną badanych sorbentów w odniesieniu do jonów Pb^{2+} podano w tabeli 2. Dla porównania zamieszczono również charakterystykę innych sorbentów tego typu (np. łuszczyzn gorczycy, wysłodków buraka cukrowego itd.).

TABELA 2

Właściwości sorpcyjne wybranych sorbentów naturalnych w stosunku do jonów Pb^{2+} [6]

Sorbent naturalny	Stężenie sorbentu, [g/dm ³]	Stężenie metalu, [mg Pb/dm ³]	pH	Maksymalna pojemność sorbcyjna, [mg Pb/g]
Wysłodki buraka cukrowego	2,5	41÷517	–	73,75
Trociny sosny (<i>Pinus sylvestris</i>)	1	1÷50	5,0	22,22
Szypułki winogron	6,67	31÷393	5,5	49,93
Łuszczyzny gorczycy	10	1÷5	6,0	30,48
Kawałki trawy (<i>Cynodon dactylon</i>)	1	5÷200	5,0	29,05
Fusy z herbaty (<i>Thea sinensis</i>)	1	5÷200	5,0	35,89
Skórki bananów (<i>Musa sp.</i>)	1	5÷200	5,0	72,79
Trociny drzewa tekowego (<i>Tectona grandis</i>)	1	5÷200	5,0	40,70
Łupiny orzechów ziemnych (<i>Arachis hipogea</i>)	1	5÷200	5,0	69,75
Liście drzewa figowego (<i>Ficus religiosa</i>)	1	5÷200	5,0	127,34
Liście drzewa mango (<i>Mangifera indica</i>)	1	5÷200	5,0	31,54
Łuski ryżu (<i>Oryza sativa</i>)	1	5÷200	5,0	31,13
Łodygi ryżu (<i>Oryza sativa</i>)	1	5÷200	5,0	49,57
Włókna kokosowe (<i>Cocos nucifera</i>)	1	5÷200	5,0	52,03

Funkcje sorbentów naturalnych z powodzeniem mogą spełniać także odpady pochodzące z innych gałęzi przemysłu. Potwierdzeniem tego są badania Qi B.C i Aldricha C. wykonane na odpadowym pyłe tytoniowym [16]. Materiał ten wykorzystano do wydzielania z roztworów wodnych jonów metali ciężkich, takich jak: Pb^{2+} , Cu^{2+} , Cd^{2+} , Zn^{2+} i Ni^{2+} . Dodatkowo, doświadczenia wykonano dla układów jedno- i wieloskładnikowych. W tym przypadku wykorzystano pył o uziarnieniu 1÷2 mm, badania wykonano przy pH 6,5÷7,2 dla stężenia sorbentu 1 g/dm³. Maksymalna pojemność sorpcyjna pyłu tytoniowego w stosunku do jonów Pb^{2+} , Cu^{2+} , Cd^{2+} , Zn^{2+} i Ni^{2+} w układach jednoskładnikowych wyniosła odpowiednio: 39,6; 36,0; 29,6, 25,1 i 24,5 mg/g. Wykazano również, że obecność innych jonów metali ciężkich w roztworze istotnie wpływa na proces adsorpcji. Izotermy uzyskane dla jedno- i wieloskładnikowych układów są różne. Ilość składników w roztworze zmienia selektywność sorbentu. Stwierdzono, że dla układów wieloskładnikowych selektywność maleje w szeregu, $Cu^{2+} > Pb^{2+} > Zn^{2+} > Cd^{2+} > Ni^{2+}$, podczas gdy dla roztworów jednoskładnikowych zachowana jest następująca kolejność: $Pb^{2+} > Cu^{2+} > Cd^{2+} > Ni^{2+} \approx Zn^{2+}$.

Sorpcję metali ciężkich można również badać na materiałach organicznych np. glonach, wodorostach, mchach i grzybach. Przykładowe wyniki otrzymane dla wymienionych sorbentów podano w tabeli 3.

TABELA 3

Porównanie właściwości sorpcyjnych glonów, wodorostów i grzybów

Sorbent naturalny	Maksymalna pojemność sorpcyjna, [mg M/g]		Literatura
	Pb ²⁺	Cd ²⁺	
Wodorosty morskie (<i>Caulerpa lentillifera</i>)	28,7	4,7	14
Grzyb pleśniowy (<i>Rhizopus arrhizus</i>)	56,0	27,0	4
Porosty (<i>Parmelina tiliaceae</i>)	75,8	-	24
Algi (<i>Ulva lactuca</i>)	34,7	29,2	19

Wyniki te są porównywalne z wynikami podanymi w tabeli 2.

4. Modyfikacja powierzchni sorbentów naturalnych

Naturalne właściwości sorpcyjne materiałów organicznych można zwiększać poprzez modyfikację ich powierzchni. Do tego celu wykorzystywane są metody chemiczne jak i fizyczne. Badania poświęcone aktywacji sorbentu naturalnego przedstawili m.in. Nadeema R. i jego zespół [13]. Przedmiotem ich badań był wysuszony wywar gorzelnicy (tab. 4). Doświadczenia wykonano przy pH 5,0 wykorzystując frakcję o rozmiarze ziarna 0,25 mm (0,5 g/dm³). Stężenie jonów Pb²⁺ w badanych roztworach znajdowało się w zakresie od 25 do 800 mg/dm³. Użyty sorbent został poddany obróbce termicznej (ogrzewanie w piecu i gotowanie w wodzie), ciśnieniowej oraz chemicznej (m.in. działanie HCl, H₂SO₄, NaOH). Wszystkie stosowane reagenty podawano w postaci 0,1 N roztworów [13].

Wyniki badań, podane w tabeli 4 potwierdziły, że zarówno fizyczna, jak i chemiczna modyfikacja powierzchni sorbentu zwiększa jego maksymalną pojemność sorpcyjną. Wykazały również, że obróbka chemiczna jest bardziej skuteczna w porównaniu z obróbką fizyczną. Dzięki gotowaniu i obróbce ciśnieniowej sorbent został pozbawiony mineralnych składników, co spowodowało odsłonięcie centrów adsorpcji na jego powierzchni. Ogrzewanie w piecu rozłożyło materię organiczną i tym samym zwiększyło dostępność adsorbowanych jonów do miejsc aktywnych sorbentu. Kwasy zwiększają zdolności sorpcyjne poprzez zwiększenie powierzchni aktywnej i porowatości sorbentu. Natomiast traktowanie zasadą może m.in. niszczyć lipidy i białka, które maskują miejsca aktywne sorbentu [13].

TABELA 4

**Wpływ chemicznej i fizycznej modyfikacji
na właściwości sorpcyjne wysuszonego wywaru gorzelniczego [13]**

Metoda	Maksymalna pojemność sorpcyjna, [mg Pb/g]
Chemiczna:	
— NaOH	51,29
— HCl	49,82
— HCHO	49,56
— H ₂ SO ₄	47,71
— Ca(OH) ₂	44,01
— MeOH	43,73
— H ₃ PO ₄	42,01
— SDS (dodecylosiarczan sodu)	40,87
— Al(OH) ₃	38,30
Fizyczna:	
— autoklawowanie w 115°C przez 1 h	40,23
— gotowanie w 150 cm ³ wody	39,95
— ogrzewanie w 50°C przez 24 h	38,87
Bez modyfikacji	37,76

Biomasa stanowi także surowiec wyjściowy do uzyskiwania węgla aktywnych wykorzystywanych do wydzielania m.in. metali ciężkich z roztworów wodnych. Węgla aktywne można otrzymać poprzez fizyczną lub chemiczną aktywację, m.in. takich odpadów jak: pestki śliwek, miąższ jabłek i inne [2, 5, 8, 10, 21, 27]. Fizyczna metoda aktywacji polega na wstępnej karbonizacji (w temperaturze do 700°C) a następnie zgazowaniu materiału wyjściowego gazem utleniającym w wysokiej temperaturze (do 1100°C) [2, 5, 27]. W wyniku karbonizacji pierwiastki niewęgłowe, takie jak: tlen, wodór, azot są eliminowane w postaci produktów gazowych. Pozostałe atomy pierwiastkowego węgla tworzą warstwy złożone z pierścieni aromatycznych powiązanych w sposób przypadkowy, co prowadzi do powstania szczelin a następnie porów. Na etapie karbonizacji pory są wypełnione produktami rozkładu, substancjami smolistymi i nieuporządkowanym węglem. „Otwieranie” porowatej struktury następuje dopiero w procesie aktywacji. Ostatecznie powstaje produkt o dużym polu powierzchni [3].

W metodzie chemicznej do produkcji węgla aktywnych wykorzystuje się silnie odwadniające środki chemiczne (np.: H_3PO_4 , $ZnCl_2$) [5, 21, 27]. Proces chemicznej i fizycznej aktywacji przeprowadza się w reaktorach w wysokiej temperaturze.

Przykładowo w pracy Tajara A.F porównano zdolności sorpcyjne węgla aktywnego otrzymanego z łupin orzechów (PAC) i komercyjnego węgla aktywnego (CAC) [23]. W tym przypadku autorzy zastosowali chemiczną metodę zwęglania z wykorzystaniem kwasu fosforowego(V). Dodatkowo powierzchnia badanych węgli została zmodyfikowana w procesie nasiarczania, w którym aktywnym czynnikiem był tlenek siarki(IV) (SO_2). Badano proces sorpcji jonów Cd^{2+} na otrzymanych węglach aktywnych (SPAC) i (SCAC). Stężenie wydzielanego jonu znajdowało się z zakresie $25 \div 1000 \text{ mg/dm}^3$ a pH wynosiło 6,0. Maksymalną pojemność sorpcyjną $142,9 \text{ mg Cd/g}$ uzyskano dla węgla aktywnego SPAC. Dla pozostałych węgli aktywnych SCAC, PAC i CAC wartość maksymalnej pojemności sorpcyjnej wynosiła odpowiednio: $126,6$; $104,2$ i $90,1 \text{ mg Cd/g}$.

5. Wpływ wybranych czynników na proces sorpcji

Zdolności sorpcyjne materiałów organicznych i otrzymywanych z nich węgli aktywnych są uzależnione od wielu czynników. Oprócz budowy i stopnia rozdrobnienia sorbentu oraz właściwości usuwanego jonu, bardzo istotne są również warunki zewnętrzne, takie jak: pH, siła jonowa, temperatura itd.

Badania nad przydatnością sorpcji do usuwania jonów metali ciężkich z roztworów wodnych wskazują, że szczególnie ważną rolę w tym procesie odgrywa pH roztworu. Optymalne pH procesu sorpcji jonów metali ciężkich dla większości sorbentów naturalnych znajduje się w zakresie $4,0 \div 6,0$ [6, 7, 11, 12, 19, 24]. Wartość optymalnego odczynu uzależniona jest zarówno od stosowanego sorbentu jak i od rodzaju adsorbowanego jonu [12, 16]. W roztworach bardzo kwaśnych lub silnie zasadowych obserwuje się obniżenie sorpcji.

Wpływ pH na proces sorpcji można wyjaśnić w oparciu o ładunek powierzchniowy sorbentu. pH roztworu oraz grupy funkcyjne obecne na powierzchni sorbentu (m.in. grupy karboksylowe, fenolowe, hydroksylowe, amidowe [25]), określają rodzaj i stężenie tego ładunku [3]. pH, dla którego uzyskuje się maksymalną pojemność sorpcyjną stanowi tak zwany punkt zerowego ładunku pH_{zpc} (ang. *zero point of charge*) [12].

W roztworach o pH poniżej pH_{zpc} powierzchnia sorbentu jest naładowana dodatnio, a powyżej pH_{zpc} ujemnie. Pochodzenie dodatniego ładunku może być przypisane m.in. obecności zasadowych grup funkcyjnych i nadmiernemu protonowaniu powierzchni [3]. Tworząca się bariera złożona z dodatniego ładunku utrudnia kationom metalu dostęp do powierzchni sorbentu, co skutkuje obniżeniem sorpcji. Przy wyższych wartościach pH powierzchnia sorbentu ma ładunek ujemny, w wyniku jonizacji grup kwasowych (głównie karboksylowych, fenolowych i hydroksylowych). Powoduje to elektrostatyczne przyciąganie między jonami metalu a miejscami ujemnymi na powierzchni sorbentu zwiększające sorpcję. Ponadto, kiedy pH rośnie, w roztworze jest mniej jonów wodorowych, maleje wówczas konkurencja dla jonów metali i sorpcja zachodzi z większą wydajnością.

Oprócz ładunku powierzchniowego, pH roztworu determinuje również jakość i stężenie form jonowych w roztworze. W roztworach silnie kwaśnych metale obecne są głównie w postaci kationów. Stopniowy wzrost pH prowadzi do tworzenia jonów kompleksowych i strącania się jonów metali w formie wodorotlenku. Obniżenie sorpcji występujące przy wysokim pH (najczęściej > 6,0) prawdopodobnie jest spowodowane tworzeniem się jonów hydroksylowych metali lub wytrącaniem wodorotlenków [12].

Zapewnienie optymalnych warunków procesu biosorpcji pozwala usuwać jony metali ciężkich z roztworów wodnych z dużą wydajnością. Przykładowo dla węgla aktywnego uzyskanego z łupin orzecha laskowego maksymalna redukcja jonów Zn^{2+} , Cu^{2+} , Pb^{2+} i Cd^{2+} z roztworów wodnych wyniosła odpowiednio 58,8; 92,9; 96,9; 90,5% [9]. Doświadczenia sorpcji wykonano metodą przepływową dla 0,1 g sorbentu, przy pH w zakresie od 6 do 10. Wyjściowe stężenie ww. metali w roztworach wzorcowych wynosiło 30 mg/dm³. W tych samych warunkach wykonano doświadczenia sorpcji na węglu aktywnym, otrzymanym z łupin orzecha włoskiego, pistacji, pestek migdałów i pestek moreli.

Wszystkie testowane węgle aktywne wykazywały dużą wydajność sorpcji co potwierdzają dane zawarte w tabeli 5.

TABELA 5

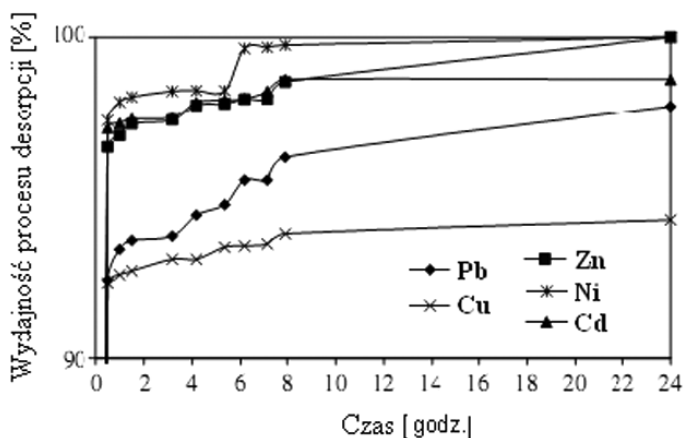
Wyniki sorpcji jonów Zn^{2+} , Cu^{2+} , Pb^{2+} i Cd^{2+} na węglu aktywnym otrzymanym z łupin orzecha włoskiego, laskowego, pistacji, pestek migdałów i pestek moreli [9]

Węgiel aktywny	Wydajność sorpcji, [%]			
	Zn^{2+}	Cu^{2+}	Pb^{2+}	Cd^{2+}
Łupiny orzecha włoskiego	71,0	97,5	96,2	50,9
Łupiny orzecha laskowego	58,8	92,9	96,9	90,5
Pestki moreli	60,0	95,5	89,6	86,0
Łupiny pestek migdałów	63,4	99,8	80,1	74,8
Łupiny orzechów pistacji	63,4	83,0	52,7	33,8

6. Korzyści wynikające z zastosowania sorbentów naturalnych

Sorpcja metali ciężkich z roztworów wodnych na materiałach organicznych i węglach aktywnych otrzymanych z tych materiałów jest obiecującą techniką [18, 28]. Metodę tę cechuje wiele zalet m.in. niskie koszty, możliwość zagospodarowania zbędnych odpadów, których składowanie stanowi duży problem oraz możliwość biodegradacji wykorzystywanej biomasy. Ponadto do ważnych cech procesu sorpcji należy zaliczyć również możliwość wielokrotnego wykorzystania sorbentu i odzysk metali np. takimi metodami jak: strącanie

czy elektroliza. Możliwość regeneracji sorbentu naturalnego przedstawiono na przykładzie wyników pracy Qi B.C i Aldricha C. [16]. Autorzy tej publikacji przeprowadzili desorpcję jonów Pb^{2+} , Cu^{2+} , Cd^{2+} , Zn^{2+} i Ni^{2+} z powierzchni pyłu tytoniowego. Jako czynnik regenerujący zastosowano roztwór kwasu solnego. Wykazano, że proces desorpcji dla wszystkich jonów zachodzi stosunkowo szybko, co obrazuje rysunek 2. Zadawalające wyniki uzyskano po czasie krótszym niż 60 minut. Może to stanowić potwierdzenie, że w roztworach bardzo kwaśnych ($pH < 2,0$) jony H^+ obecne w dużych ilościach wykazują większą zdolność do łączenia się z grupami powierzchniowymi sorbentu, niż jony metali ciężkich.



Rys. 2. Desorpcja jonów metali ciężkich z powierzchni pyłu tytoniowego z użyciem kwasu solnego o stężeniu $0,09 \text{ mol/dm}^3$ w zależności od czasu trwania procesu [16]

7. Podsumowanie

- 1) Sorbenty naturalne mogą być skutecznie wykorzystywane do wydzielania i koncentrowania jonów metali toksycznych z roztworów wodnych.
- 2) Ogólnie dostępne i tanie materiały organiczne są konkurencyjne dla powszechnie stosowanych sorbentów takich jak: węgiel aktywny, zeolity, adsorbenty polimerowe.
- 3) Zdolności sorpcyjne materiałów organicznych i otrzymywanych z nich węgli aktywnych są uzależnione od wielu czynników. Poza budową i stopniem rozdrobnienia sorbentu oraz właściwościami usuwanego jonu, bardzo istotne są również warunki zewnętrzne, takie jak: pH , siła jonowa, temperatura itd.
- 4) Naturalne zdolności sorpcyjne sorbentów naturalnych można zwiększać stosując obróbkę metodami fizycznymi bądź chemicznymi.
- 5) Zaletą stosowania sorbentów naturalnych jest możliwość ich regeneracji i wielokrotnego wykorzystania a także ich naturalna biodegradacja w środowisku.

LITERATURA

- [1] *Al-Qodah Z.*: Biosorption of heavy metals ions from aqueous solutions by activated sludge. *Desalination*, 196, 2006, 164–176.1
- [2] *Banat F., Al-Asheh S., Al-Makhadmeh L.*: Evaluation of the use of raw and activated date pits as potential adsorbents for dye containing waters. *Process Biochemistry*, 39, 2003, 193–202
- [3] *Bansal R.Ch, Goyal M.*: Adsorpcja na węglu aktywnym. Warszawa, WNT 2009
- [4] *Fourest E., Roux J.C.*: Heavy metal biosorption by fungal mycelial by-products: mechanism and influence of pH. *Appl. Microbiol. Biotechnol.* 37, 1992, 399–403
- [5] *Girgis B.S., Abdel-Nasser A. El-Hendawy*: Porosity development in activated carbons obtained from date pits under chemical activation with phosphoric acid. *Microporous and Mesoporous Materials*, 52, 2002, 105–117
- [6] *Gupta S., Kumar D., Gaur J.P.*: Kinetic and isotherm modeling of lead(II) sorption onto some waste plant materials. *Chemical Engineering Journal*, 148, 2009, 226–233
- [7] *Han R., Zhang J., Zou W., Shi J., Liu H.*: Equilibrium biosorption isotherm for lead ion on chaff. *Journal of Hazardous Materials*, 125, 2005, 266–271
- [8] *Juang R.S., Wu F.Ch., Tseng R.L.*: Mechanism of adsorption of dyes and phenols from water using activated carbons prepared from plum kernels. *Journal of Colloid and Interface Science*, 227, 2000, 437–444
- [9] *Kazemipour M., Ansari M., Tajrobehkar S., Majdzadeh M., Kermani H.R.*: Removal of lead, cadmium, zinc, and copper from industrial wastewater by carbon developed from walnut, hazelnut, almond, pistachio shell, and apricot stone. *Journal of Hazardous Materials*, 150, 2008, 322–327
- [10] *Lafi W.K.*: Production of activated karbon from acorns and olive sedes. *Biomass & Bioenergy*, 20, 2001, 57–62
- [11] *Low K.S., Lee C.K., Liew S.C.*: Sorption of cadmium and lead from aqueous solution by spent grain. *Process Biochemistry*, 36, 2000, 59–64
- [12] *Meena A.K., Kadirvelu K., Mishra G.K., Rajagopal C., Nagar P.N.*: Adsorption of Pb(II) and Cd(II) metal ions from aqueous solutions by mustard husk. *Journal of Hazardous Materials*, 150, 2008, 619–625
- [13] *Nadeema R., Hanif M.S., Shaheen F., Perveen S., Zafar M.N., Tahira I.*: Physical and chemical modification of distillery sludge for Pb(II) biosorption. *Journal of Hazardous Materials*, 150, 2008, 335–342
- [14] *Pavasant P., Apiratikul R., Sungkhum V., Suthiparinyanont P., Wattanachira S., Marhaba T.F.*: Biosorption of Cu²⁺, Cd²⁺, Pb²⁺, and Zn²⁺ using dried marine green macroalga *Caulerpa lentillifera*. *Bioresource Technology*, 97, 2006, 2321–2329
- [15] *Pino G.A.H., de Mesquita L.M., Torem M. L.*: Heavy metals biosorption by coconut shell powder. XIII International Mineral Processing Congress t.1, 2006, 448–452
- [16] *Qi B.C., Aldrich C.*: Biosorption of heavy metals from aqueous solution with tobacco dust. *Bioresource Technology*, 99, 2008, 5595–5601
- [17] Rozporządzenie Ministra Gospodarki z dnia 14 sierpnia 2008 w sprawie szczegółowego zakresu obowiązków uzyskania i przedstawienia do umorzenia świadectw pochodzenia, uiszczenia opłaty zastępczej, zakupu energii elektrycznej i ciepła wytworzonych w odnawialnych źródłach energii oraz obowiązku potwierdzania danych dotyczących ilości energii elektrycznej wytworzonej w odnawialnym źródle energii (Dz.U. Nr 156, poz. 969)
- [18] *Sanak-Rydlowska S.*: Eliminacja jonów ołowiu za pomocą sorbentów naturalnych. Międzynarodowa Konferencja nt. "Zarządzania środowiskiem w aspekcie zrównoważonego rozwoju terenów uprzemysłowionych", Szczyrk 20–22.03.07, s. 115–25
- [19] *Sari A., Tuzen M.*: Biosorption of Pb(II) and Cd(II) from aqueous solution using green alga (*Ulva lactuca*) biomass. *Journal of Hazardous Materials*, 152, 2008, 302–308
- [20] *Seńczuk W. (red.)*: Toksykologia, Warszawa, Wydawnictwo Lekarskie PZWL, 1999
- [21] *Suárez-García F., Martínez-Alonso A., Tascón J.M.D.*: Pyrolysis of apple pulp: chemical activation with phosphoric acid. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 63, 2002, 283–301
- [22] *Świdarska-Bróz M.*: Metody usuwania metali ciężkich z wody i ścieków ze szczególnym uwzględnieniem ołowiu. *Gaz, Woda i Technika Sanitarna*, LIV, 1980, 197–200
- [23] *Tajar A.F., Kaghazchi T., Soleimani M.*: Adsorption of cadmium from aqueous on sulfurized activated karbon prepared from nut shells. *Journal of Hazardous Materials*, 165, 2009, 1159–1164
- [24] *Uluozlu O.D., Sari A., Tuzen M., Soylyak M.*: Biosorption of Pb(II) and Cr(III) from aqueous solution by lichen (*Parmelina tiliaceae*) biomass. *Bioresource Technology*, 99, 2008, 2972–2980
- [25] *Wachowski L., Sobczak J., Hofman M.*: Separation of functional groups formed on the surface of ammoxidised carbonaceous material by XPS method. *Applied Surface Science*, 253, 2007, 4456–4461

- [26] *White Ch., Simon C., Wilkinson & Geoffrey M. Gadd*: The role of microorganism in biosorption of toxic metals and radionuclides. *International Biodeterioration & Biodegradation*, 1995, 17–40
- [27] *Williams P.T., Reed A.R.*: Development of activated carbon pore structure via physical and chemical activation of biomass fibre waste. *Biomass & Bioenergy*, 30, 2006, 144–152
- [28] *Zhu Y.M., Wei D. Z.*: Biosorption mechanism of lead from aqueous solution onto *Nocardia amarae*. XXII International Mineral Processing Congress t.1, 2006, 468–452