

Dragana Kukić*, Marina Šćiban, Jelena Pejcin,
Vesna Vasić, Jelena Prodanović

Univerzitet u Novom Sadu, Tehnološki fakultet, Novi Sad, Srbija

Naučni rad

ISSN 0351-9465, E-ISSN 2466-2585

UDC:628.161.2.09

doi: 10.5937/ZasMat1603397K



Zastita Materijala 57 (3)

397 - 403 (2016)

Pivski trop kao potencijalni adsorbent za uklanjanje jona bakra iz vode

IZVOD

Primena bioloških materijala za uklanjanje polutanata iz vode adsorpcijom se još naziva i biosorpcija, a takvi adsorbenti biosorbenti. Prednosti biosorpcije nad konvencionalnim metodama su mnogobrojne, dok su niska cena i dostupnost materijala neki od osnovnih kriterijuma za odabir biosorbenata, pa su se u te svrhe kao predmet ispitivanja našli i nusproizvodi industrije i poljoprivrede. Jedan od najznačajnijih nusproizvoda proizvodnje piva je pivski trop, koji nastaje u velikim količinama tokom cele godine. Sa obzirom da je lignocelulozni materijal, ima i određeni adsorpcioni kapacitet za jone teških metala što je i ispitano u ovom radu. Ispitan je sastav pivskog tropa i izvedeni su šaržni ogledi adsorpcije jona bakra iz vode. Rezultati su pokazali da se adsorpcija odvija prema Langmuir-ovom modelu, te da je količina adsorbovanih jona po jedinici mase u intervalu karakterističnom za ovu grupu adsorbenata. Sa adsorpcionim kapacitetom od oko 12 mg/g, pivski trop se pokazao kao potencijalni biosorbent za praktičnu primenu u obradi otpadnih voda sa koncentracijama jona teških metala višim od dozvoljenih.

Ključne reči: pivski trop, adsorpcija, teški metali, bakar.

1. UVOD

Poslednjih decenija veoma je aktuelna i intenzivna potraga za novim adsorbentima koji bi našli industrijsku primenu u obradi otpadnih voda, posebno u uklanjanju teških metala. Iako su objavljene brojne studije, širok spektar pogodnih materijala ostavlja dovoljno prostora za dalja istraživanja. Kao predmet ispitivanja, našli su se mnogobrojni biološki materijali. Prema Demirbas-u [1], primena bioloških materijala za uklanjanje polutanata iz vode adsorpcijom se još naziva i biosorpcija, a takvi adsorbenti biosorbenti. Prednosti biosorpcije nad konvencionalnim metodama su niska cena, smanjenje količine hemijskog ili biološkog mulja, mogućnost izdvajanja metala i regeneracije biosorbenta, biosorbenti su obnovljive sirovine, itd. [2,3]. Niska cena i dostupnost materijala su neki od osnovnih kriterijuma za odabir biosorbenata, pa se najčešće ispituju otpad i nusproizvodi industrije i poljoprivrede.

Autor za korespondenciju: Dragana Kukić

E-mail: dkukic@uns.ac.rs

Rad primljen: 26. 02. 2016.

Rad prihvacen: 17. 03. 2016.

Rad je dostupan na sajtu: www.idk.org.rs/casopis

Jedan od najznačajnijih nusproizvoda proizvodnje piva je pivski trop, koji nastaje u procesu komljenja. To je najznačajniji proces u proizvodnji sladovine, tokom kojeg se obavlja mešanje usitnjenog slada i vode, nakon čega se rastvorljivi sastojci slada ekstrahuju u sladovinu. U rastvorljive sastojke slada se ubrajaju šećeri, dekstrini, mineralne materije i određena azotna jedinjenja, dok u nerastvorljive sastojke spadaju skrob, celuloza, deo proteina velike molekulske mase i druga jedinjenja koja nakon završenog ceđenja sladovine ostaju u obliku pivskog tropa. Vodeni rastvor ekstrahovanih sastojaka slada je sladovina, a nerastvorni sastojci čine trop [4,5].

Trop je lignocelulozni materijal, bogat proteinima i vlaknima koji čine 20%, odnosno 70% sastava pivskog tropa [6,7]. Po 100 kg slada utrošenog za proizvodnju sladovine dobija se 100 do 130 kg tropa sadržaja vlage 70-80% koji čini najveći deo sporednih proizvoda (približno 85% od ukupnih sporednih proizvoda). Na 100 l proizvedenog piva, dobija se oko 20 kg tropa [6,8,9]. Trop nastaje u velikim količinama tokom cele godine i zbog visokog sadržaja proteina i ugljenih hidrata može se upotrebljavati kao sirovina u biotehnologiji: za proizvodnju mlečne kiseline, bioetanola, fenolnih kiselina, ksilitola, pululana, biogasa, kao podloga

za kultivaciju mikroorganizama i proizvodnju enzima i kao dodatak ili nosač za imobilizaciju ćelija kvasca u fermentaciji piva [10]. Koristi se i kao hrana za stoku [11,12], dodatak proizvodima namenjenim za ljudsku ishranu [13,14], sirovina za proizvodnju građevinskog materijala [15], uglja [16], papira [17], energije [18,19], ali ima i potencijal za primenu kao adsorbent [20-22].

2. EKSPERIMENTALNI DEO

Pivski trop korišćen u radu je dobijen proizvodnjom sladovine za svetlo pivo. Trop je sušen u trajanju od 12 sati na temperaturi od 40°C. Osušeni pivski trop je samleven u laboratorijskom mlinu sa diskovima DLFU (Bühler GmbH, Braunschweig, Nemačka), tako da je dobijena granulacija pivskog tropa koja odgovara finoj meljavi. Ovako pripremljenom tropu određen je ukupni ekstrakt (% na suhu materiju tropa) prema MEBAK-u [23], proteini po Kjeldahl-u (% na suhu materiju tropa) prema AACCC [24], skrob po Ewers-u – polarimetrijska metoda (% na suhu materiju tropa) [25] i celuloza (% na suhu materiju tropa) po metodi Kirschner-a i Hoffer-a [26].

Za utvrđivanje adsorpcionih karakteristika pivskog tropa u postupku uklanjanja jona teških metala iz vode, u ogledima šaržne adsorpcije, pivski trop je prethodno usitnjen na mlinu Miag Braunschweig DOXY 71b/4. Tako usitnjen, prosejan je kroz set sita BÜHLER MLU – 300 kako bi se izdvojila frakcija se veličinom čestica 224– 400 µm, koja je dalje primenjivana u ogledima adsorpcije.

U ogledima adsorpcije je primenjivan vodeni rastvor jona bakra, koji je pripremljen razblaživanjem 0,25 mol/l rastvora CuSO₄ do početne koncentracije jona bakra oko 50 mg/l i pH vrednosti 4. Ovi parametri su odabrani prema uslovima adsorpcije jona bakra nekim drugim lignoceluloznim materijalima [27]. pH vrednost vodenog rastvora je podešena rastvorom azotne kiseline tako da bude niža u odnosu na pH vrednost na kojoj dolazi do taloženja hidroksida bakra [27]. U tom slučaju se uklanjanje jona bakra vrši samo usled adsorpcije.

Šaržni ogledi adsorpcije izvedeni su tako što je po 200 ml ovako pripremljenog rastvora prenešeno u Erlenmajer tikvice sa šlifovanim zatvaračem, a zatim su dodate različite količine ispitivane frakcije biosorbenta u iznosu od 1,25, 2,5, 5, 7,5, 10 i 15 g/l. Ogledi su izvođeni na sobnoj temperaturi mešanjem na mućkalici IKA KS 260, a vreme kontakta adsorbenta i adsorbata iznosilo je 90 minuta. Po isteku tog vremenskog perioda adsorbent je odvojen od vodenog rastvora filtracijom kroz grubi filter papir Macherey-Nagel 651/120, a u filtratu, kao i u rastvoru (pre adsorpcije), određen je sadržaj jona bakra kompleksometrijskom titracijom [28]. Na osnovu dobijenih podataka izračunata je

količina adsorbovanih jona bakra po jedinici mase biosorbenta (q) i efikasnost adsorpcije (E), preko relacija:

$$q \text{ (mg/g)} = (C_0 - C) / m \quad (1)$$

$$E \text{ (%) } = (C_0 - C) / C_0 \cdot 100 \quad (2)$$

gde je:

q – masa adsorbata po jedinici mase adsorbenta (mg/g)

C_0 – početna koncentracija jona bakra u vodi (mg/l)

C – koncentracija jona bakra u rastvoru posle adsorpcije (mg/l)

m – masa dodatog adsorbenta po jedinici zapremine (g/l)

E – efikasnost (%).

Na rezultate dobijene u ovim ogledima primenjeni su različiti modeli adsorpcionih izoterma kako bi se dobio detaljniji uvid u sam proces adsorpcije jona bakra na površinu pivskog tropa. Korišćene su Langmuir-ova, Freundlich-ova, Temkin-ova i Dubinin-Radushkevich-eva izoterma.

Langmuir-ova izoterma pretpostavlja konačan broj adsorpcionih mesta i odsustvo interakcija između adsorbovanih vrsta, kao i da je entalpija adsorpcije ista za sve molekule adsorbata, što znači da se adsorpcija dešava po istom mehanizmu [29,30]. Langmuir-ova adsorpciona izoterma glasi:

$$q = (q_m \cdot K_L \cdot C) / (1 + K_L \cdot C) \quad (3)$$

gde je:

q – količina adsorbovanog adsorbata u stanju ravnoteže

q_m – maksimum adsorbovanog adsorbata po jedinici mase adsorbenta pri potpuno formiranom monosloju

K_L – parametar afiniteta vezan za energiju vezivanja adsorbata

C – ravnotežna koncentracija adsorbata.

Linearizovani oblik jednačine glasi:

$$C / q = 1 / (q_m \cdot K_L) + C / q_m \quad (4)$$

Freundlich-ova izoterma je empirijski model koji nije zasnovan na teorijskim razmatranjima adsorpcije i opisuje adsorpciju na heterogenoj površini (površine koje imaju mesta vezivanja različitih afiniteta) [30,31]. Freundlich-ova adsorpciona izoterma glasi:

$$q = K_F \cdot C^{1/n} \quad (5)$$

gde je:

q – količina adsorbovanog adsorbata u stanju ravnoteže

K_F – parametar koji se odnosi na kapacitet vezivanja adsorbata

C – ravnotežna koncentracija adsorbata

$1/n$ – konstanta koja ukazuje na afinitet adsorbenta prema adsorbatu.

Linearizovani oblik jednačine glasi:

$$\log q = \log K_F + 1/n \log C \quad (6)$$

Vrednost Freundlich-ove konstante n ukazuje na afinitet adsorbenta prema adsorbatu. Ako je njena vrednost manja od 1 tada je afinitet mali, a ako se kreće između 2 i 10 tada adsorbent ima veliki afinitet prema adsorbatu. Neki autori navode parametar $1/n$ kao faktor heterogenosti. Navodi se da što je manja njegova vrednost, veća je heterogenost [30,32].

Temkin-ov model je model čija je pretpostavka da je adsorpcija rezultat hemijskog vezivanja adsorbata. Izraz za izotermu sadrži faktor koji uzima u obzir interakcije adsorbent - adsorbat. Ako se izuzmu ekstremno niske koncentracije, model pretpostavlja da entalpija procesa (koja je funkcija temperature) svih molekula u sloju opada linearno sa pokrivenošću površine, a ne logaritamski, kao što je slučaj kod Freundlich-ovog modela. Jednačina glasi [30,32,33]:

$$Q = RT/b \cdot \ln(A_T \cdot C) \quad (7)$$

gde je:

q – ravnotežna količina adsorbovanog adsorbata

R – univerzalna gasna konstanta

T – temperatura

b – Temkinova konstanta adsorpcije vezana za entalpiju procesa

C – ravnotežna koncentracija adsorbata

A_T – ravnotežna konstanta vezivanja koja odgovara maksimumu energije vezivanja

Linearizovani oblik jednačine glasi:

$$q = (RT/b) \cdot \ln A_T + (RT/b) \cdot \ln C \quad (8)$$

Dubinin-Radushkevich-ev model je empirijski i odnosi se na adsorpciju u mikroporama adsorbenta [30,32,34]. Jednačina glasi:

$$q = q_m \cdot \exp[-A_D \cdot \{RT \cdot \ln(1+1/C)\}^2] \quad (9)$$

gde je:

q_m – kapacitet adsorbenta

A_D – konstanta povezana sa slobodnom energijom adsorpcije: $E = 1/\sqrt{2A_D}$.

Linearizovani oblik jednačine glasi:

$$\ln q = \ln q_m - A_D \cdot (RT \ln(1+1/C))^2 \quad (10)$$

Za određivanje parametara karakterističnih za svaku jednačinu primenjivani su njihovi linearizovani oblici.

3. REZULTATI I DISKUSIJA

3.1. Analiza pivskog tropa

Rezultati analize sastava pivskog tropa korišćenog u ogledima adsorpcije prikazani su u tabeli 1. Računati su na sadržaj suve materije kao sred-

nja vrednost \pm standardna devijacija iz tri ponavljanja.

Tabela 1 - Rezultati analize pivskog tropa

Parametar	
Ukupan ekstrakt (% SM)	10,31 \pm 0,37
Proteini (% SM)	26,48 \pm 0,35
Skrob (% SM)	4,10 \pm 0,27
Celuloza (% SM)	15,15 \pm 0,38

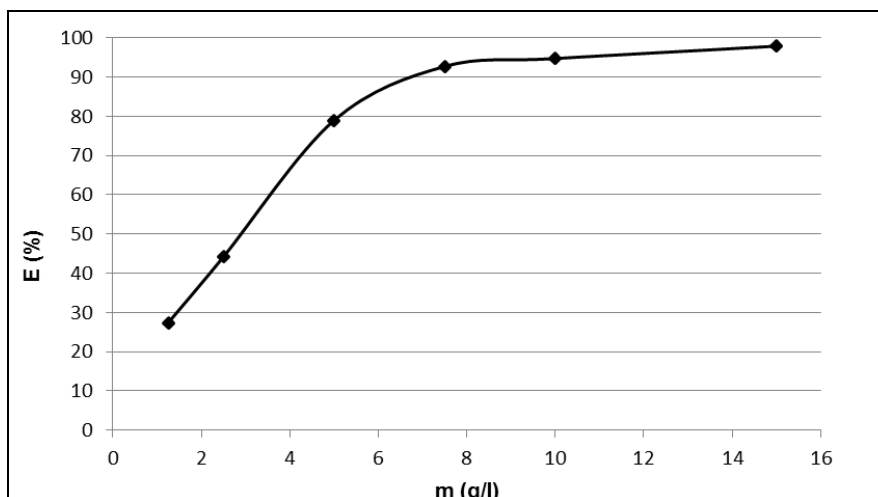
*SM – suva materija

U zavisnosti od tipa piva koji se proizvodi, pivski trop u svom sastavu može sadržati ostatke ječmenog slada ili nesladovanih sirovina, tzv. surogata. Hemijski sastav tropa varira u zavisnosti od sorte ječma koja se koristi, od vremena žetve, uslova sladovanja i ukomljavanja i vrste i kvaliteta surogata koji se koriste u proizvodnji sladovine [6,7]. Kako se vidi iz tabele, ispitivani trop sadrži oko 15% celuloze i oko 26% proteina. Iz pregleda literature, koji su napravili Aliyu i Bala [35], može se videti da sadržaj celuloze u tropu značajno varira, od 16,8 do 25,4%, kao i sadržaj lignina, dok se sadržaj hemiceluloze kreće od 28,4 do 35%. Svi lignocelulozni materijali imaju određeni adsorpcioni kapacitet za jone teških metala zahvaljujući velikom broju funkcionalnih grupa na njihovim osnovnim strukturnim komponentama.

Prema Abdolali i sar. [36], one igraju važnu ulogu u adsorpciji jona metala. Pretpostavlja se da će zahvaljujući ovim komponentama, pivski trop ispitivan u ovom radu, imati značajan adsorpcioni kapacitet, sa obzirom da je poznato da lignocelulozni materijali vezuju jone teških metala zahvaljujući mnogobrojnim funkcionalnim grupama kao što su aldehidne, alkoholne, karboksilne, fenolne i etarske [1]. Sadržaj skroba u pivskom tropu značajno varira i može iznositi 6-12% [37,38,39], a u ovde ispitivanom uzorku prisutan je u nešto manjoj količini. Uprkos tome, može doprineti povećanju količine adsorbovanih jona [40].

3.2. Adsorpcione izoterme

Efikasnost adsorpcije jona bakra pivskim tropom kao biosorbentom ispitana je primenom različitih količina adsorbenta na rastvor iste početne koncentracije ovih jona, kao što je ranije opisano. Rezultati su prikazani na slici 1. Najveći porast efikasnosti uočava se pri povećanju primenjene doze adsorbenta sa 2,5 na 5 g/l od 44%, dok se pri visokim dozama ostvaruju efikasnosti preko 92%. Ovo pokazuje da pivski trop ima potencijal za primenu u obradi voda sa povišenim koncentracijama jona teških metala adsorpcijom, te da je od velikog interesa dalje ispitivanje njegovih adsorpcionih karakteristika.



Slika 1 - Efikasnost adsorpcije jona bakra iz model vode u zavisnosti od primenjene mase pivskog tropa

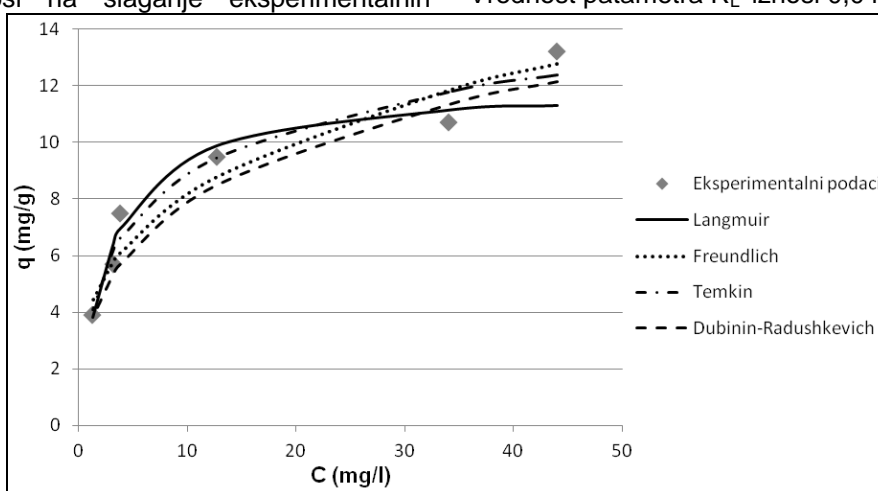
Tabela 2 - Vrednosti konstanti adsorpcionih izoterma za adsorpciju jona bakra pivskim tropom

Model adsorpcione izoterme	Parametar	Vrednost
Langmuir	q_m	12,05
	K_L	0,359
	R^2	0,967
Freundlich	K_F	4,06
	n	3,3
	R^2	0,925
Temkin	b	6108
	A_T	0,0406
	R^2	0,949
Dubinin-Radushkevich	q_m	31,8
	A_D	$-3 \cdot 10^{-9}$
	R^2	0,941

Na osnovu vrednosti koeficijenta korelacije, R^2 , koji se odnosi na slaganje eksperimentalnih

podataka sa linearizovanim modelom, može se zaključiti da Langmuir-ova izoterma najbolje opisuje ovu adsorpciju. To pretpostavlja da se adsorpcija jona bakra na površini čestica pivskog tropa odvija formiranjem jednog sloja adsorbata po istom mehanizmu na svim aktivnim mestima. Za svako aktivno mesto se vezuje po jedan jon adsorbata, a sva aktivna mesta imaju istu entalpiju adsorpcije, što znači da su ona jednaka, pa se takva površina može nazvati i homogenom [41].

Slaganje eksperimentalno dobijenih i računskih vrednosti kapaciteta adsorpcije potvrđuje da Langmuir-ov model najbolje opisuje vezivanje jona bakra na površinu ispitivanog adsorbenta (slika 2). Kako su vrednosti R^2 bliske, izračunat je i parametar ravnoteže, R_L , koji ukazuje na favorizovanost (povoljnost) adsorpcije nekog adsorbata određenim adsorbentom. Ukoliko se njegova vrednost kreće u intervalu $0 < R_L < 1$ adsorpcija je povoljna [31]. Upravo to je i slučaj prilikom adsorpcije jona bakra pivskim tropom. Vrednost parametra R_L iznosi 0,0442.



Slika 2 - Zavisnost eksperimentalnih i računski dobijenih vrednosti kapaciteta adsorpcije prema različitim modelima adsorpcionih izoterma

Bilal i sar. [42] su dali pregled adsorpcionih karakteristika i uslova procesa adsorpcije jona bakra različitim poljoprivrednim i šumskim otpadom. Pored vrednosti kapaciteta adsorpcije, dali su i pregled slaganja eksperimentalnih podataka sa modelima adsorpcionih izoterma za svaki biosorbent, pri čemu se većina ovih procesa takođe odvija po Langmuir-ovom modelu.

Poređenjem sa drugim biološkim materijalima (tabela 3), takođe nusproizvodima industrije i poljoprivrede, može se reći da se adsorpcioni kapacitet pivskog tropa kreće u intervalu karakterističnom za ovu grupu adsorbenata.

Tabela 3 - Adsorpcioni kapacitet različitih biosorbenata za jone bakra

Adsorbent	q_m (mg/g)	Referenca
Ljuske pšenice	8,26	[43]
Ljuske pirinča	2,95	[44]
Ljuske sočiva	9,59	
Ljuska suncokreta	57,14	[45]
Baštenska trava	58,34	[46]
Piljevina topole	6,88	[47]
Ječmena slama	4,64	[48]
Kora narandže	50,94	[49]
Otpad od čaja	8,64	[50]
	48,00	[51]
Rezanci šećerne repe	19,57	[52]
Pivski trop	12,05	Ovaj rad

Adsorpcioni kapacitet nekog adsorbenta će zavistiti od uslova pod kojim je određivan i zbog toga se neminovno javljaju dosta velike razlike u dobijenim rezultatima. To se mora uzeti u obzir kod upoređivanja različitih adsorbenata koji su ispitivani od strane različitih autora, ali i pored toga uobičajeno je i korisno da se izvrši upoređenje dobijenih rezultata sa podacima iz dostupne literature. Na osnovu podataka prikazanih u tabeli 3 se može zaključiti da je sa adsorpcionim kapacitetom od oko 12 mg/g, pivski trop iskazao značajan potencijal za primenu u obradi otpadnih voda sa koncentracijama jona teških metala višim od dozvoljenih, ali su za praktičnu primenu potrebna opširnija istraživanja.

4. ZAKLJUČAK

Pivski trop korišćen u radu je dobijen proizvodnjom sladovine za svetlo pivo. Analiza sastava pokazala je da ovaj biosorbent ima visok sadržaj

proteina (oko 26%) i oko 15% celuloze. Za utvrđivanje adsorpcionih karakteristika pivskog tropa izvedeni su ogledi šaržne adsorpcije na model vodi iste početne koncentracije dodavanjem različite doze adsorbenta. Rezultati su pokazali da se sa najmanjom dozom (1,25 g/l) postiže efikasnost od 27%, a da se sam proces adsorpcije odvija po Langmuir-ovom modelu. Prema tom modelu, makimalni kapacitet iznosi 12,05 mg/g, što je u opsegu karakterističnom za ovu grupu biosorbenata. Razmatranjem rezultata ovih ispitivanja zaključuje se da je pivski trop iskazao značajan potencijal za primenu u obradi otpadnih voda sa koncentracijama jona teških metala višim od dozvoljenih, ali su za praktičnu primenu potrebna opširnija istraživanja.

Zahvalnica

Ovaj rad je deo projekta III 43005 finansiranog od strane Ministarstva prosvete, nauke i tehnološkog razvoja Republike Srbije.

5. LITERATURA

- [1] A.Demirbas (2008) Heavy metal adsorption onto agro-based waste materials: A review, *Journal of Hazardous Materials*, 157, 220–229.
- [2] D.Sud, G.Mahajan, M.P.Kaur (2008) Agricultural waste material as potential adsorbent for sequestering heavy metal ions from aqueous solutions – A review, *Bioresource Technology*, 99, 6017–6027.
- [3] K.Chojnacka (2010) Biosorption and bioaccumulation – The prospects for practical applications, *Environment International*, 36, 299–307.
- [4] D.E.Briggs, C.A.Boulton, P.A.Brookes, R.Stevens (2004) *Brewing Science and practice*, Woodhead publishing limited, Cambridge.
- [5] S.Wunderlich, W.Back (2008) *Overview of Manufacturing Beer: Ingredients, Processes, and Quality Criteria*, book *Beer in Health and Disease Prevention*, Academic Press, Elsevier.
- [6] M.Santos, J.Jimenez, B.Bartolome, C.Gomez-Cordoves, M.J.Del Nozal (2003) Variability of brewer's spent grain within a brewery, *Food Chemistry*, 80, 17–21.
- [7] M.Mussatto, J.Jimenez, I.Roberto (2006) Brewer's spent grain: generation, characteristics and potential application, *Journal Cereal Science*, 4, 1–14.
- [8] W.Kunze (1998) *Technologie Brauer und Malzer*, 8. Auflage, VLB Berlin.
- [9] C.Bamforth (2006) *Brewing New technologies*, 1st ed., Woodhead publishing limited, Cambridge.
- [10] J.Pejin, M.Radosavljević, O.Grujić, Lj.Mojović, S.Kocić-Tanackov, S.Nikolić, A.Đukić-Vuković (2013) Mogućnosti primene pivskog tropa u biotehnologiji, *Hemijska Industrija*, 67, 277–291.
- [11] T.Dhiman, H.Bingham, H.Radloff (2003) Production response of lactating cows fed dried versus wet brewers' grain in diets with similar dry matter content, *Journal of Dairy Science*, 86, 2914–2921.

- [12] V.Kaur, P.Saxena (2004) Incorporation of brewery waste in supplementary feed and its impact on growth in some carps, *Bioresource Technology*, 91, 101–104.
- [13] S.Öztürk, O.Özboy, I.Cavidoglu, H.Köksel (2002) Effects of brewers' spent grain on the quality and dietary fibre content of cookies, *Journal of the Institute of Brewing*, 108, 23–27.
- [14] S.Plessas, M.Trantallidi, A.Bekatoru, M.Kanellaki, P.Nigam, A.Koutinas (2007) Immobilization of kefir and *Lactobacillus cesei* on brewery spent grains for use in sourdough wheat bread making, *Food Chemistry*, 105, 187–194.
- [15] W.Russ, H.Mörtel, R.Meyer-Pittroff (2005) Application of spent grain to increase porosity in bricks, *Construction and Building Materials*, 19, 117–126.
- [16] K.Sato, N.Yagin, H.Okamoto, M.Inoue, T.Ajiri, J.Shibata (2001) Physical property and burning property of spent grain charcoal, *Journal of the Mining and Materials Processing Institute of Japan*, 117, 587–590.
- [17] N.Ishiwaki, H.Murayama, H.Awayama, O.Kanauchi, T.Sato (2000) Development of high value uses of spent grain by fractionation technology, *Technical quarterly - Master Brewers Association of the Americas*, 37, 261–265.
- [18] H.Okamoto, Y.Kitagawa, T.Minowa, T.Ogi (1999) Thermal-catalytic conversion of high moisture spent grains to a gaseous fuel, *Technical quarterly - Master Brewers Association of the Americas*, 36, 239–241.
- [19] G.Zanker, W.Kepplinger (2002) The utilization of spent grains in the brewery integrated system, *Brauwelt*, 142, 1742–1747.
- [20] K.Low, C.Lee, C.Low (2001) Sorption of chromium (VI) by spent grain under batch conditions, *Journal of applied polymer science*, 82, 2128–2134.
- [21] J.Silva, S.Sousa, J.Rodrigues, H.Antunes, J.Porter, I.Goncalves, S.Ferreira-Dias (2004) Adsorption of acid orange 7 dye in aqueous solutions by spent brewery grains, *Separation and Purification Technology*, 40, 309–315.
- [22] J.Silva, S.Sousa, I.Goncalves, J.Porter, S.Ferreira-Dias (2004) Modeling adsorption of acid orange 7 dye in aqueous solutions to spent brewery grains, *Separation and Purification Technology*, 40, 163–170.
- [23] MEBAK (2013) *Mitteleuropäische Brautechnische Analysenkommission Freising-Weihenstephan*, Germany.
- [24] AACC (2008) *Approved Methods of the American Association of Cereal Chemists 10th ed.* St. Paul, Minnesota.
- [25] International Standard: ISO 10520 (1997) *International Organization for Standardizations*.
- [26] K.Kürschner, A.Hoffer (1929) Ein neues Verfahren der Cellulose in Holzern und Zellstoffen., *Tech. Chem. Papier und Zellstoff*, 125–129.
- [27] M.Brdar, M.Šćiban, D.Kukić, T.Došenović (2014) Kinetic model for the sorption of copper ions onto sugar beet shreds, *Hemijska industrija*, 68(6), 793–799.
- [28] L.J.Kolarov, E.Lončar, M.Ačanski (1996) *Kvantitativna hemijska analiza: Praktikum sa elementima teorije*, Tehnološki fakultet, Novi Sad.
- [29] I.Langmuir (1918) The adsorption of gases on plane surfaces of glass, mica and platinum, *Journal of American Chemical Society*, 40, 1361–1403.
- [30] G.M.Gadd (2009) Biosorption: critical review of scientific rationale, environmental importance and significance for pollution treatment, *Journal of Chemical Technology and Biotechnology*, 84(1), 13–28.
- [31] H.MF.Freundlich (1906) Über die adsorption in lösungen, *Zeitschrift für Physikalische Chemie* 57A, 385–470.
- [32] M.Šćiban (2013) *Biosorpcija teških metala iz vode*, Univerzitet u Novom Sadu, Tehnološki fakultet, Novi Sad.
- [33] M.Temkin, V.Levich (1946) Adsorption equilibrium on heterogeneous surfaces, *Journal of Physical Chemistry (USSR)*, 20,1441–1457.
- [34] M.M.Dubinina, L.V.Radushkevich (1947) Equation of the characteristic curve of activated charcoal, *Chemisches Zentralblatt*, 1, 875–889.
- [35] S.Aliyu, M.Bala (2011) Brewer's spent grain: A review of its potentials and applications, *African Journal of Biotechnology*, 10(3), 324–331.
- [36] A.Abdolali, W.S.Guo, H.H.Ngo, S.S.Chen, N.C.Nguyen, K.L.Tung (2014) Typical lignocellulosic wastes and by-products for biosorption process in water and wastewater treatment: A critical review, *Bioresource Technology*, 160, 57–66.
- [37] B.Bogar, G.Szakacs, R.P.Tengerdy, J.C.Linden, A.Pandey (2002) Production of α -Amylase with *Aspergillus oryzae* on Spent Brewing Grain by Solid Substrate Fermentation, *Applied Biochemistry and Biotechnology*, 102–103, 453–461.
- [38] A.Serena, K.E.Bach Knudsen (2007) Chemical and physicochemical characterisation of co-products from the vegetable food and agro industries, *Animal Feed Science and Technology*, 139, 109–124.
- [39] G.Z. Dehnavi (2009) *Fractionation of the main components of barley spent grains from a microbrewery*, Master thesis, University of Borås, Sweden.
- [40] D.-K.Kweon, J.-K.Choi, E.-K.Kim, S.-T.Lim (2001) Adsorption of divalent metal ions by succinylated and oxidized corn starches, *Carbohydrate Polymers*, 46, 171–177.
- [41] K.Y.Foo, B.H.Hameed (2010) Insights into the modeling of adsorption isotherm systems, *Chemical Engineering Journal*, 156, 2–10.
- [42] M.Bilal, J.Ali Shah, T.Ashfaq, S.M.H.Gardazi, A.A.Tahir, A.Pervez, H.Haroon, Q.Mahmood (2013) Waste biomass adsorbents for copper removal from industrial wastewater - A review, *Journal of Hazardous Materials*, 263, 322–333.
- [43] N.Basci, E.Kocadagistan, B.Kocadagistan (2004) Biosorption of copper (II) from aqueous solutions by wheat shell, *Desalination*, 164, 135–140.
- [44] H.Aydin, Y.Bulut, Ç.Yerlikaya (2007) Removal of copper (II) from aqueous solution by adsorption

- onto low-cost adsorbents, *Journal of Environmental Management*, 87, 37–45.
- [45] A.Witek-Krowiak (2012) Analysis of temperature-dependent biosorption of Cu^{2+} ions on sunflower hulls: Kinetics, equilibrium and mechanism of the process, *Chemical Engineering Journal*, 192, 13–20.
- [46] M.A.Hossain, H.H.Ngo, W.S.Guo, T.Setaidi, (2012) Adsorption and desorption of copper(II) ions onto garden grass, *Bioresource Technology*, 121, 386–395.
- [47] M.Sciban, B.Radetic, D.Kevresan, M.Klasnja (2007) Adsorption of heavy metals from electroplating wastewater by wood sawdust, *Bioresource Technology*, 98(2), 402–409.
- [48] E.Pehlivan, T.Altun, A.Parlayici (2012) Modified barley straw as a potential bio-sorbent for removal of copper ions from aqueous solution, *Food Chemistry*, 135, 2229–2234.
- [49] L.Sha, G.Xueyi, F.Ningchuan, T.Qinghua (2009) Adsorption of Cu^{2+} and Cd^{2+} from aqueous solution by mercapto-acetic acid modified orange peel, *Colloids and Surfaces B: Biointerfaces*, 73, 10–14.
- [50] S.Cay, A.Uyanik, A.Özas, (2004) Single and binary component adsorption of copper(II) and cadmium(II) from aqueous solutions using tea-industry waste, *Separation and Purification Technology*, 38, 273–280.
- [51] B.M.W.P.K.Amarasinghe, R.A.Williams (2007) Tea waste as a low cost adsorbent for the removal of Cu and Pb from wastewater, *Chemical Engineering Journal*, 132, 299–309.
- [52] M.Šciban, D.Kukić, M.Klašnja, S.Beszédes, J.Prodanović (2014) Adsorption capacities of different lignocellulosic materials for copper ions, *Acta Technica Corviniensis – Bulletin of Engineering*, 7(4), 83–86.

ABSTRACT

BREWER'S SPENT GRAIN AS A POTENTIAL ADSORBENT OF HEAVY METAL IONS FROM WATER

Application of biological materials for removing pollutants from water by adsorption is also known as biosorption, and such adsorbents as biosorbents. Advantages of biosorption over conventional methods are numerous, but the low price and availability of materials are basic criteria for the selection of potential biosorbents. Therefore, by-products of industry and agriculture are the subject of many scientific investigations. One of the most important by-products of brewing industry is the brewer's spent grain which is produced in large quantities throughout the whole year. As lignocellulosic material, brewer's spent grain have a certain sorption capacity for heavy metal ions which is examined in this paper. The results of batch adsorption experiments showed the best fit for Langmuir model, and the amount of adsorbed ions per unit of mass of adsorbent is in the range typical for this group of adsorbents. With the adsorption capacity of about 12 mg/g, brewer's spent grain proved to be potential biosorbent for practical application in the treatment of wastewater with concentrations of heavy metal ions higher than allowed.

Keywords: Beer trop, adsorption, heavy metals, copper.

Scientific paper

Paper received: 26. 02. 2016.

aper accepted: 7.03.2016.

Paper is available on the website: www.idk.org.rs/journal