

Moderne tegnologieë wat gebruik word om suurmyndreinerings te behandel deur gebruik te maak van 'n polimeergebaseerde adsorbeeringsmiddel (chitosaan en natuurlike vesels)

T Makondo,¹ GS Perry,² ER Sadiku¹

¹ *Instituut vir Nano-ingenieurswese navorsing (INIR), Departement Chemiese, Metallurgiese en Materiaal Ingenieurswese (Polimeer afdeling), Tshwane-Universiteit van Tegnologie, Suid-Afrika*

² *Sentrum vir Nanostrukture en Gevorderde Materiale, DWT-WNNR-Nanotegnologie-innovasiesentrum, Raad vir Wetenskaplike en Nywerheidsnavorsing, Suid-Afrika*

Korresponderende outeur: T Makondo **E-pos:** makondotshiamo@gmail.com

Die behandeling van suurmyndreinerings (SMD) en die verwydering van swaarmetale en sulfate bly steeds 'n uitdaging vir die samelewing. Die rede hiervoor is omdat dit 'n ernstige en lewensgevaarlike probleem is wat wêreldwyd voorkom waar sulfiedgesteentes aan water en suurstof blootgestel word. Navorsers het bevind dat die doeltreffendste metode om SMD te behandel die gebruik is van bioafbreekbare adsorberende membrane, gemaak van chitosaan en natuurlike vesels, of chitosaan en natuurlik voorkomende minerale, bv. titaandioksied. In hierdie verslag word 'n oorsig gedoen van die doeltreffendste behandelings vir afvalwater (suurmyndreinerings) wat van adsorberende membrane gebruik maak. Hierdie oorsig kyk na die koste van die installering van adsorberende membrane en tref 'n vergelyking met tradisionele behandelingstegnologieë wat in die behandeling van SMD gebruik word. Polimeergebaseerde adsorbeeringsmiddels word vergelyk met die tradisionele behandelingstegnologieë wat by die behandeling van SMD gebruik word, en daar word 'n oorsig gedoen van die gebruik van polimeergebaseerde materiale as gevorderde materiale vir swaarmetaalverwydering en SMD-behandeling. Die effek wat hierdie nuwe tegnologie op die omgewing en mense het, word ook ondersoek.

Sleutelwoorde: suurmyndreinerings (SMD), polimeer, adsorbeeringsmiddel, swaarmetale, sulfate

Modern technologies used to treat acid mine drainage by using a polymer-based adsorbent (chitosan and natural fibres):

The treatment of acid mine drainage (AMD) and the removal of heavy metals and sulphates have remained a challenge for society. This is because it is a serious and life-threatening problem that is encountered worldwide wherever sulphide rocks are exposed to the water and oxygen. Researchers have found that the most effective method when treating AMD is with the use of biodegradable adsorbent membranes, made from chitosan and natural fibres, or chitosan and naturally occurring minerals, e.g. titanium dioxide. The most effective wastewater (acid mine drainage) treatments, using adsorbent membranes are reviewed in this report. This review looks at the cost of installing adsorbent membranes and makes a comparison to traditional treatment technologies used in the treatment of AMD. Polymer-based adsorbents are compared to the traditional treatment technologies used in the treatment of AMD, and the use of polymer-based materials as advanced materials for heavy metal removal and AMD treatment is reviewed. The effect that this new technology has on the environment and human beings is also investigated.

Keywords: acid mine drainage (AMD), polymer, adsorbent, heavy metals, sulphates

Inleiding tot suurmyndreinerings (SMD) en die effek daarvan

Suurmyndreinerings is toksiese afval met 'n hoë konsentrasie metaalione en sulfate wat in 'n waterbron teenwoordig is (Bwapwa, 2018; Bwapwa, et al., 2017). Dit ontstaan wanneer sulfieddraende minerale soos piriet met water en suurstof reageer om swaelsuur te vorm (Bwapwa, 2018; Bwapwa, et al., 2017). Die oksidasie van piriet stel ysterione vry en veroorsaak dat die water suur word. Suur water veroorsaak dat swaar metale uit die gesteentes opgelos word en dat ysterione in ferri-ione omgeskakel word. Gevolglik bestaan suur mynwater uit ysteroksiede, sulfate en swaarmetale soos chroom, koper, yster,

aluminium, nikkell, ens. Daar is getoon dat nywerheidsaktiwiteite soos mynbou, metaalplatering en bouwerk die bronne is van die chemikalieë wat in SMD aangetref word. SMD hou 'n omgewings- en gesondheidsgevaar in (Igerase, et al., 2018). Die uiters lae pH en hoë iooninhoud van SMD is verantwoordelik vir die toksisiteit daarvan, en remediëring en wegdoeningsmetodes is duur omdat opberging van die afvalmateriaal gewoonlik vereis word.

Dis baie belangrik om hierdie toksiese stowwe te verwyder en dit word met behulp van verskillende tegnieke gedoen (Heidari, et al., 2013), waaronder ioonuitruiling, adsorpsie, chemiese presipitering, membraanfiltrering, chromatografie en elektro-

chemiese behandelingstegnologieë. Hierdie metodes hou elk hul eie voordele en nadele in.

Chemiese presipitering is 'n wyd gebruikte metode van afvalwaterbehandeling omdat dit baie eenvoudig is. Die chemikalieë wat gebruik word om afvalwater in chemiese presipitering te neutraliseer is kalk, kalsiumkarbonaat, bysoda en soda-as, wat lei tot die vorming van slik. Die grootste nadeel van hierdie metode is dat die chemikalieë wat gebruik word met die swaarmetaalione reageer om onoplosbare neerslae (slik) te vorm, wat later verwerk moet word (Haiming, et al., 2012). Die afgiet en afvoer van die slik skep 'n sekondêre omgewingsprobleem (Oncel, et al., 2013).

loonuitruiling is ook al wyd gebruik vir die verwydering van swaarmetale uit afvaluitvloeiing vanweë die talle voordele daarvan, soos behandelingskapasiteit, beter doeltreffendheid en hoë kinetika (Dabrowski, et al., 2004). Materiale waaraan voorkeur verleen word vir ionuitruilingstegnologie bo die natuurlik voorkomende seoliete is die sintetiese harse, aangesien hulle die vermoë het om die swaarmetale doeltreffend uit 'n oplossing op te neem. Hulle nadeel is dat hul doeltreffendheid kortstondig is as gevolg van sekere veranderlikes, byvoorbeeld pH, temperatuur, aanvanklike metaalkonsentrasie en kontaktyd (Daohai, et al., 2014).

Die membraanfiltrasieproses sluit ultrafiltrasie, mikrofiltrasie, tru-osmose, nanofiltrasie en elektrodialise in (Fu & Wang, 2011). Hierdie tipe metode het groot potensiaal getoon in die herwinning van swaarmetale, maar die kapasiteit daarvan word beïnvloed deur verstopping van die membraan en enorme energieverbruik as gevolg van hoër vereistes wat betref die voorsiening van hoër drukwaardes vir pompwerk en die instandhouding van die membraan. Membraanverstopping is die afname in membraanpermeabiliteit as 'n funksie van tyd (Robinson, et al., 2016).

Die meeste van hierdie vorme van behandelingstegnologie is baie moeilik om toe te pas en het stadige reaksietempo's, wat veroorsaak dat SMD onbehandeld gelaat word (Igerase, et al., 2018). Die hoë koste van hierdie tradisionele behandelingstegnologieë het ekonomiese druk geskep wat ingenieurs gemotiveer het om goedkoop en omgewingsvriendelike maniere tot stand te bring om SMD te behandel. Vleilande is ook gebruik as 'n alternatiewe metode om swaar metale teen 'n lae koste te verwyder (Igerase, et al., 2018).

Daar is bevestig dat die adsorpsietegniek die doeltreffendste tegniek vir die verwydering van swaarmetale uit afvalwater is. Hierdie metode is doeltreffend en ekonomies. Die adsorpsieproses is buigsaam in werking, en maklik om te installeer en te ontwerp. In verskeie gevalle het dit behandelde uitvloeiing van hoë gehalte gelewer. Hierdie proses is omkeerbaar en is verantwoordelik vir die onttrekking en vrystelling van die betrokke stowwe. Daarom word dit belangrik om 'n adsorbeeringsmiddel met goeie termiese en meganiese eienskappe te gebruik. Biosorpsiemiddels soos chitosaan-samestellings is voordelig, aangesien dit doeltreffend en effektief is in die behandeling van afvalwater (Chen, et al., 2011).

Hierdie oorsigreferaat beskryf die ideale metode vir afvalwaterbehandeling op grond van koste, doeltreffendheid en effektiwiteit, en vergelyk tradisionele afvalwaterbehandelings-tegnologie met die adsorpsietegniek, wat toenemend prominent raak. Verder bespreek hierdie artikel die gebruik van polimere soos chitosaan en natuurlike vesels as gevorderde materiale vir gebruik in die behandeling van afvalwater.

Materiale en metodologie

Seleksie van verwerkingstegnologie

Dit is van kritieke belang dat die mees geskikte verwerkingstegnologie gekies word. Faktore wat meestal deur navorsers in ag geneem word, sluit in toepassing, verlangde eienskappe, vorm en grootte van die finale produk, aard van die grondstowwe wat gebruik word en verwerkingsparameters (Ho, et al., 2012). Die grootte van die nanosamestelling en parameters wat gebruik word om die nanosamestelling te verwerk, is belangrike faktore wanneer die verwerkingstegnologie gekies word. Adsorpsie is gekies omdat daar bevestig is dat dit die doeltreffendste tegniek is om swaarmetale uit SMD te verwyder.

Vorbereiding van natuurlike vesels

Natuurlike vesels word gemaak van selle wat vesels genoem word. Dit word vesels genoem vanweë die relatiewe lengte. Dit bestaan uit hemisellulose, sellulose, lignien, pektien, wasse en wateroplosbare stowwe. Hemisellulose en pektien speel 'n beduidende rol in die integrasie van bondelsterkte, waterabsorpsievermoë, elastisiteit, uitswelling en benutbaarheidsterkte. Die meeste matrikse is hidrofobies van aard, wat veroorsaak dat dit swak adhesie het wanneer dit met natuurlike vesels versterk word.

Dit is bekend dat natuurlike vesels in 'n matriks hulle binding verloor indien hulle nie chemies behandel word nie, wat swak meganiese eienskappe veroorsaak in die samestellings wat gevorm word (Leao, 2005; MacVicar, et al., 1999). Koppelvlak-hegting tussen 'n vesel en matriks is 'n baie belangrike faktor, vandaar die gebruik van chemiese modifisering op 'n vesel se oppervlak (Matthew, et al.). Die meganiese en adsorpsie-eienskappe van 'n vesel/chitosaan-nanosamestelling hang af van koppelvlakhegting wat hulle bymekaar hou. Goeie hegting bied goeie adsorpsievermoë, impak en treksterkte-eienskappe. Om 'n goeie finale produk (nanosamestelling) met goeie eienskappe te verkry, is dit absoluut noodsaaklik om vesels te hê wat hidrofobies is. Dit word verkry deur chemiese, fisiese en oppervlakbehandelings te gebruik. Chemiese behandelings sluit swaelsuur, alkali's en asetilering in. Die behandelings word gebruik om die eksterne eienskappe van die vesel te verander ten einde die sterkte van die binding tussen die vesel en die chitien/chitosaan te verhoog, aangesien dit (chitosaan) hidroksielgroepe op die struktuur het, wat die waterabsorpsie van die vesel sal tot die minimum sal beperk. Verskeie navorsers het studies gedoen oor die chemiese behandeling van natuurlike vesels (Kuenen & Robertsen, 1992; Hasan, et al., 2007; Lantzy & MacKenzie, 1979; Guibal, 2004).

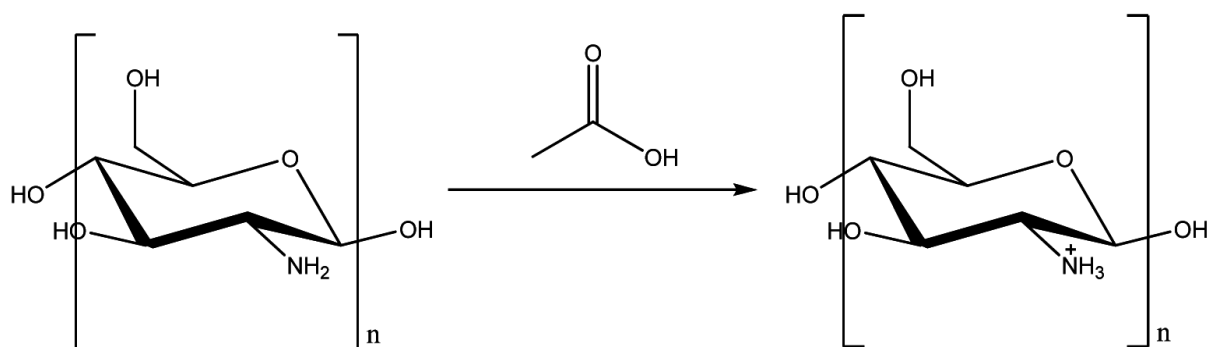
In die voorbereiding van sisalvesel het Perry dit by kamertemperatuur in vloeibare stikstof geweek om dit bros te maak om dit te kan maal. Dit is vergruis tot 200 mikron en is in 'n oond by 60 °C gehou tot die volgende proses ten einde vog te verwyder (Phiri, 2012). Natuurlike vesels is gegroep volgens hul oorsprong – floëem, saad, blaar en vrugte. Dié wat die algemeenste in die toepassing van die samestelling gebruik word, is die harde vorme, naamlik uit die floëem en blare. Voorbeelde daarvan sluit in hennep, goiing, vlas, kenaf, piesang en sisal (Leao, 2005).

Voorbereiding van chitosaanpoeier

Chitien is 'n polimeer met 'n koolstofbasis wat in insekte, selwande van swamme en eksoskelette van skaaldiere voorkom (Guibal, 2004). Deur chemiese deasetilering word dit in chitosaan omskakel. Chitosaan word by suur pH geprotoneer om wateroplosbaar te word. In hierdie geprotoneerde toestand word die anioon positief gelaai en deur elektrostatische aantrekking interkaleer dit met negatief gelaaiede dichromaatione. Chitien bevat 2-asetamido-2-deoksie- β -D-glukopiranose-residu. Chitosaan bevat 2-asetamido-2-deoksie- β -D-glukopiranose en 2-amino-2-deoksie- β -D-glukopiranose-residu (Hamdine, et al., 2005). Natuurlike chitosaan word chemies of fisies behandel om die adsorpsie-eienskappe daarvan te verbeter. Daar is getoon dat chitien en chitosaan goeie biosorbente is as gevolg van hul lae koste, en amino- en hidroksielfunksionele groepe wat op chitien en chitosaan teenwoordig is, het hoë adsorpsiepotensiaal getoon (Bhatnagar & Sillanpää, 2009).



Figuur 1: Foto van behandelde en gemaalde sisalvesel (Phiri, 2012)



Figuur 2: Chemiese deasetilering van chitien na chitosaan (Guibal, 2004)

Resultate en bespreking

Daar is in verskeie studies bevind dat 'n aantal funksionele groepe 'n beduidende rol speel om te bepaal of 'n membraan geskik is vir adsorpsie van SMD. Studies oor chitien het getoon dat dit 'n adsorpsievermoë van so hoog as 14 mg/g vir kadmiumione kan hê. Hierdie studies is gedoen deur gebruik te maak van skandeerelektronmikroskopie tesame met 'n Xstraalenergieverspreidingsanalise (Benguella & Banaissa, 2002).

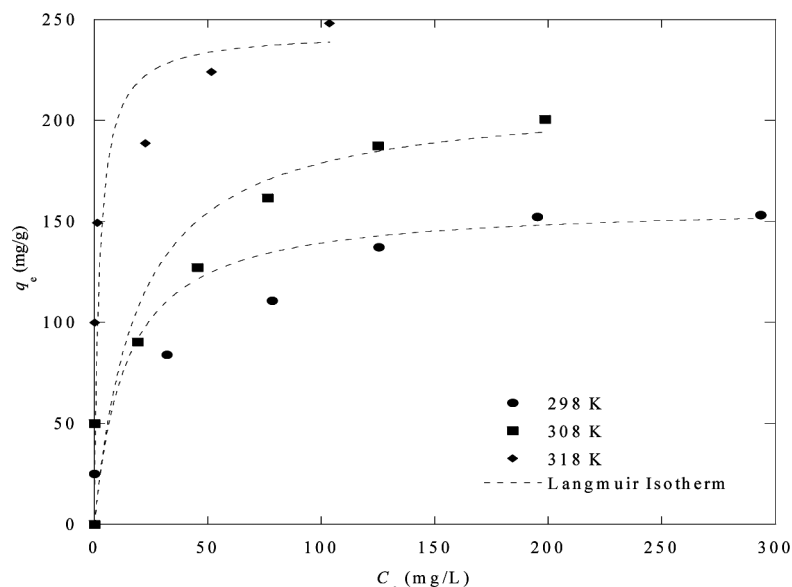
Jha et al. (1988) het die doeltreffendheid van chitosaan ondersoek wanneer kadmium (II) by 'n pH van 4.0-8.3 verwyder word. Hulle het gevind dat chitosaan 'n adsorpsievermoë van 5,3 mg/g getoon het. McKay et al. (1989) het bevind dat chitosaanadsorpsiemaksimums van onderskeidelik 813, 222, 164 en 75 mg/g vir Hg (II), Ni (II), Cu (II) en Zn (II) gehad het. Kinetiese ewewig en massaopdragaspekte is in aanmerking geneem toe hierdie studies uitgevoer is. Aydin en Aksoy (2009) het ewewigisotermstudies uitgevoer wat getoon het dat die adsorpsie van Cu (II) deur chitosaan of chitien die beste deur die Langmuir- en Redlich-Peterson-modelle beskryf is. Daar is waargeneem dat die adsorpsievermoë van chitosaan vir Cu (II) 4-5 keer hoër as dié van chitien was. Studies het getoon dat die swaarmetaalopname deur chitosaan pH-afhanklik was. Daar is waargeneem dat die tempo van verwydering van swaarmetale deur chitosaan verhoogde pH's van 4-7 gehad het.

Kalyani et al. (2005) het 'n biosorberende chitosaansamestelling gesintetiseer, wat bestaan het uit 'n bedekking van chitosaan op perliet-erts, en het die Cu (II)- en Ni (II) verwydering bestudeer. Die maksimum metaalopname is by 'n pH van 5 verkry. Daar is bevind dat die maksimum monolaag-adsorpsievermoë vir koperione 196,07 mg/g was, terwyl dit vir nikkelione 114,94 mg/g was.

Aydin en Aksoy (2009) het die verwydering van chroom (Cr (VI)) met gebruik van chitosaan bestudeer. Hulle het die effek van pH, aanvanklike konsentrasie en adsorbeermiddeldosis bestudeer. Die pH-studies is uitgevoer met 'n pH-bestek van tussen 1,5 en 9,5, die aanvanklike konsentrasie het van 15 tot 95 mg/L en die adsorbeermiddeldosis van 1,8 tot 24,2 g/L gewissel. Die maksimum verwydering is bereik met 'n pH van 3 by 'n aanvanklike konsentrasie van 30 mg/L en 'n adsorbeermiddeldosis van 13 g/L. 'n Maksimum adsorpsie van 102 mg/g is bevind

wanneer 'n aanvanklike konsentrasie van 100 mg/L gebruik is. Daar is getoon dat die pseudo-tweedeorde-kinetiese model die hoogste korrelasie met hierdie data getoon het.

Perry (2015) het 'n studie uitgevoer oor 'n mikrosamestelling wat van sisalvesel en chitosaan gemaak is om chroom en sulfate uit SMD te verwyder. Die effek van chroomionkonsentrasie op adsorpsie is bestudeer deur die adsorpsie-isoterm te gebruik.



Figuur 3: Sorpsie-isotermie vir Cr (VI)-adsorpsie op sisal/chitosaan-mikrosamestelling by wisselende temperatuur (Perry, 2015)

Daar is gevind dat adsorpsievermoë toegeneem het met 'n toename in die aanvanklike konsentrasie van chroom. 'n Toename in temperatuur het getoon dat dit 'n verhoogde mobiliteit van die Cr (VI)-ione na die aktiewe sorpsieliggings het.

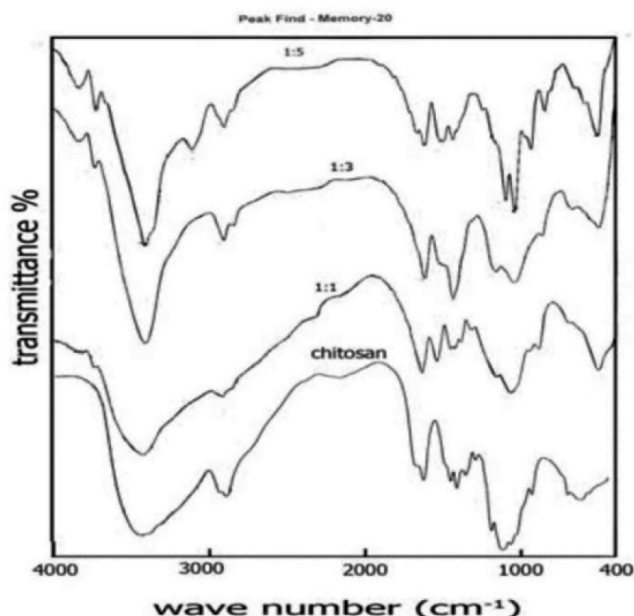
Die pH-studies wat by verskillende pH-waardes gedoen is, het getoon dat 100% verwydering van chroom by 'n pH van 2 bereik is, wat beteken dat die doeltreffendheid van die verwydering van die kontaminant pH-afhanklik was. Termiese studies het getoon dat sisalvesel as 'n vlamvertraer gedien het deur massaverlies te verminder (Perry, 2015).

Abou Kana et al. (2013) het drie chitosaan-nanopartikels van verskillende groottes (deursnee) deur middel van 'n reaksie van chitosaan met tripolifosfaat (TPF) voorberei. Daar is bevind dat die deursnee van die nanopartikel deur die konsentrasie van TPF beïnvloed is. 'n Oplossing is dus gemaak deur 16 mg chitosaan in 1 liter 2%-asynuur by 'n temperatuur van 60 °C op te los. 'n Hoeveelheid van 36,7 mg tripolifosfaat is in 1 liter gedistilleerde water opgelos om 'n 0,1 M-oplossing te maak. Die interaksie tussen chitosaan en TPF om nanopartikels te vorm het deur ioniese interaksie plaasgevind. Daar was uitrekking en vibrasies van NH- en OH-groepe in chitosaan in die FTIR-spektra, by 'n golfgetal van 3440 cm⁻¹. Die breëband het toegeneem toe kruisbinding in chitosaan-nanopartikels ingebring is. Geasetilleerde amien het naby die 1 650 cm⁻¹ golfgetal verskyn. Die band

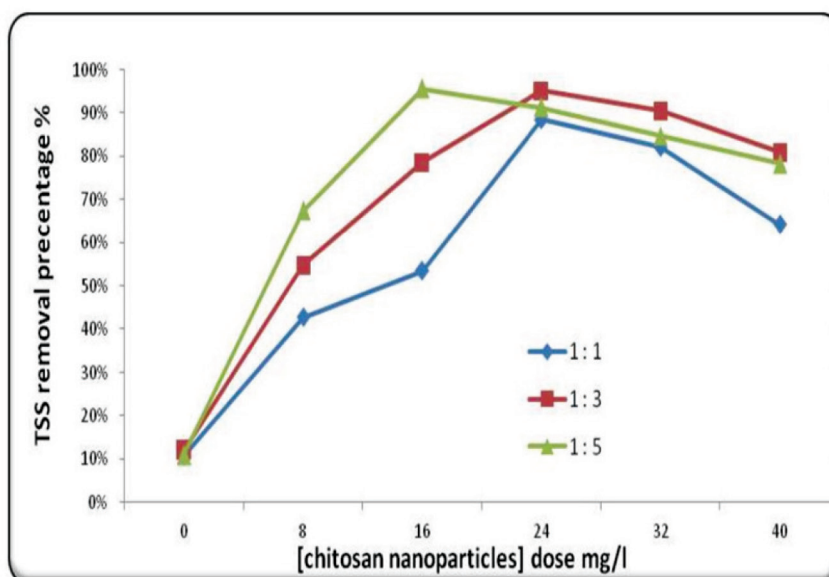
by die 1 065 cm⁻¹-golfgetal is te wyte aan die gekombineerde uitwerking van C-N-uitrekkingvibrasies van primêre amien en CO-uitrekkingvibrasies van primêre alkohol in chitosaan (Abou Kana, et al., 2013).

Die studies van X-straaldiffraksiepatrone van chitosaan-nanopartikels van verskillende groottes het die spits van die semikristallyne struktuur van 'n herformateerde chitosaan getoon, en het by 'n hoek van 10° aansienlik afgeneem. Hoe kleiner die deursnee van die adsorbent, hoe hoër is die adsorpsievermoë. Groot oppervlakte effektiewe liggings het die maksimum opnamevermoë opgelewer (Abou Kana, et al., 2013).

Die grootte en dosisse is die belangrikste parameters vir die adsorpsieproses omdat dit die adsorpsievermoë van die adsorbent of die doeltreffendheid van die adsorbent bepaal. Die resultate het getoon dat die dosis van 16 en 24 mg/L chitosaan-nanopartikels die doeltreffendste dosisse was vir die maksimum verwydering van swaarmetale en ander onsuiverhede. Daar is gevind dat chitosaan-nanopartikels 'n hoë ladingsdigtheid het. Die ladingsdigtheid het toegeneem met 'n toename in adsorpsie. Andersyds het die dosisse van 32 en 40 mg/L swak presteer as gevolg van 'n oormaat polimeer, wat tot versadiging gelei het, as gevolg waarvan daar geen aktiewe liggings beskikbaar was vir die onsuiverhede om op neer te slaan nie, soos in Figuur 5 getoon word. Die optimale dosis is by 24 mg/L bereik, wat 88,5% verwyder het vir 'n verhouding van 1:1 TPF. Die totale gesuspendeerde vaste stof (TGV) wat verwyder is, was 95,2%. Die maksimum verwydering van TGV is bereik by 'n verhouding van 1:5 TPF en 'n dosis van 16 mg/L (Abou Kana, et al., 2013).



Figuur 4: FTIR-spektra van chitosaan en die nanopartikels daarvan met verskillende grade van kruisbinding (Abou Kana, et al., 2013)



Figuur 5: Effek van verskillende dosisse en groottes van nano-chitosaan op persentasie totale gesuspendeerde vastestof (TGV) wat verwyder is (Abou Kana, et al., 2013)

Ten slotte

Die gebruik van chitosaan en die derivate daarvan geniet toenemend aansienlike aandag in die behandeling van SMD vanweë hulle uitstekende adsorpsievermoë, veral vir metaalione en omdat die materiaal goedkoop, nietoksies, bioversoenbaar en bioafbreekbaar is. Daar is egter leemtes in die behandeling van SMD wat gevul moet word. Ten spyte van die verskillende SMD-behandelingstegnologieë en -materiale is daar bewys dat natuurlike polimeriese materiale die doeltreffendste is in die hantering van SMD. Dit is as gevolg van hul uitstekende eienskappe, en die bewaring van die omgewing, diere- en waterlewe en die mens. Die meeste behandelingstegnologieë word beperk deur hul hoë koste, die moeilike uitvoering daarvan, nie-bioafbreekbaarheid, die negatiewe impak op die omgewing en die bedreiging wat dit vir menslewens inhou. Dit is dringend en hoogs pertinent om 'n adsorberende materiaal van chitosaan en 'n natuurlike vesel te ontwerp en te ontwikkel, wat hierdie SMD-probleem kan oplos. Sommige van die belangrike kwessies rakende SMD-behandeling met chitosaan word hieronder opgesom:

- Seleksie en identifisering van die tipes chitosaan wat die maksimum metaal- en sulfaatopnames lewer.
- Regenerasie studies om die metale en sulfate en die toepaslike adsorberende middels te herwin, wat nodig is om die ekonomie te verbeter.

Datums

Ontvang: 31/03/2021
Aanvaar: 25/10/2021
Gepubliseer: 30/03/2022

Bronnelys

Abou Kana, M.T.H, Radi, M., Elsa Bee, M.Z., 2013, International Journal of Nanotechnology and Application, National Institute of Laser Enhanced Science, Cairo University, 3, 39-50.

- Aydin, Y.A. & Aksoy, N.D. 2009. Adsorption of chromium on chitosan; Optimization, Kinetics and Thermodynamics. *Chemical Engineering* 151, 181-194. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2009.02.010>.
- Bwapwa, J.K., 2018, A review of acid mine drainage in a water-scarce country: case of South Africa. *Environ Manag Sustain Dev* 7, 1-20. <https://doi.org/10.5296/emsd.v7i1.12125>.
- Bwapwa, J.K., Jaiyeola, A.T., Chetty, R., 2017, Bioremediation of acid mine drainage using algae strains: A review. *South African Journal of Chemical Engineering* 24, 62-70. <https://doi.org/10.1016/j.sajce.2017.06.005>.
- Bhatnagar, A. & Sillanpaa, M., 2009, Application of chitin and chitosan derivatives for the detoxification of water and wastewater, *Advances in Colloid and Interface Science* 152, 26-38. <https://doi.org/10.1016/j.cis.2009.09.003>.
- Benguella, B. & Banaïssa, H., 2002, Effects of competing cations on cadmium biosorption by chitin. *Colloids and Surfaces, A physicochemical and Engineering aspects* 201, 143-150. [https://doi.org/10.1016/S0927-7757\(01\)00899-8](https://doi.org/10.1016/S0927-7757(01)00899-8).
- Chen, H., Kong, L., Wang, Y., 2015, Enhancing the hydrophilicity and water permeability of polypropylene membranes by nitric acid activation and metal oxide deposition. *Journal of Membrane Science* 487, 109-116. <https://doi.org/10.1016/j.memsci.2015.03.044>.
- Dabrowski, A., Hubicki, Z., Podkościelny, P., et al., 2004, Selective removal of the heavy metal ions from waters and industrial wastewaters by ion-exchange method, *Chemosphere* 56, 91-106. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2004.03.006>.
- Daohai, X., Chenchen, L., Rong, T., et al., 2014, Ion-exchange membrane bioelectrochemical reactor for removal of nitrate in the biological effluent from a coking wastewater treatment plant, *Electrochemistry Communications* 46, 99-102. <https://doi.org/10.1016/j.elecom.2014.06.020>.
- Fiset, J.F., Zinck, J.M., Nkinamubanzi, P.C., 2003, Chemical stabilization of metal hydroxide sludge. International Proceedings of the X International Conference on Tailings and Mine Waste, October 2003, Vail, CO, USA, AA Balkema. 329-332.
- Guibal, E., 2004, Interactions of metal ions with chitosan-based sorbents, a review, *Separation and Purification Technology* 38, 43-74. <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2003.10.004>.
- Haiming, H., Qianwu, S., Wenjun, W., et al., 2012, Treatment of anaerobic digester effluents of nylon wastewater through chemical precipitation and a sequencing batch reactor process, *Journal of Environmental Management* 101, 68-74. <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2011.12.035>.
- Hamdine M., Heuzey M.C., Begin, A., 2005, Effects of organic and inorganic acids on concentrated chitosan solutions and gels, *International Journal of Biological Macromolecules* 37, 134-140. <https://doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2005.09.009>.
- Hasan, H.S., Talat, M., Rai, S., 2007, Sorption cadmium and zinc from aqueous solution by water hyacinth (*Eichhornia crassipes*), *Bioresour Technol* 98, 918-928. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2006.02.042>.
- Heidari, A., Younesi, H., Mehraban, Z., et al., 2013, Selective adsorption of Pb(II), Cd(II), and Ni(II) ions from aqueous solution using chitosan-MAA nanoparticles, *International Journal of Biological Macromolecules* 61, 251-263. <https://doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2013.06.032>.

- Ho, M.P., Wang, H., Lee, J.H., et al., 2012, Critical factors on manufacturing process of natural fibre composites, *Composites Part B: Engineering* 43, 3549-3562. <https://doi.org/10.1016/j.compositesb.2011.10.001>.
- Holmstrom, H., Ljungberg, J., Ohlander, B., 2000, The character of the suspended and dissolved phases in the water cover of the flooded mine tailings at Stekenjokk, northern Sweden, *Science of The Total Environment* 247, 15-31. [https://doi.org/10.1016/S0048-9697\(99\)00454-4](https://doi.org/10.1016/S0048-9697(99)00454-4).
- Igberase, E., Osifo, P., Ofomaja, A.C., 2017, Mathematical modelling of Pb (II), Cu (II), Ni (II), Zn (II), Cr (VI) and Cd (II) ions adsorption from a synthetic acid mine drainage onto chitosan derivative in a packed bed column, *Environmental Technology* 39, 203-3220. <https://doi.org/10.1080/09593330.2017.1375027>.
- Jha, I.N., Iyengar, L., Rao, A.V.S.P., 1988, Removal of cadmium using chitosan, *Journal of Environmental Engineering* 114, 964-974. [https://doi.org/10.1061/\(ASCE\)0733-9372\(1988\)114:4\(962\)](https://doi.org/10.1061/(ASCE)0733-9372(1988)114:4(962)).
- Kalyani, S., Priya, J.A., Rao, P.S., et al., 2005, Removal of copper and nickel from aqueous solutions using chitosan coated on perlite as biosorbent, *Separation Science Technology* 40, 483. <https://doi.org/10.1081/SS-200055940>.
- Kuenen, J.G., Robertsen, L.A., 1992, The use of natural bacterial populations for the treatment of Sulphur containing wastewater, *Biodegradation* 3, 239-254. <https://doi.org/10.1007/BF00129086>.
- Lantzy, R.J., McKenzie, F.I., 1979, Atmospheric trace metals: Global cycles and assessment of man's impact, *Geochim Cosmochim Acta* 43, 511-525. [https://doi.org/10.1016/0016-7037\(79\)90162-5](https://doi.org/10.1016/0016-7037(79)90162-5).
- Leao, A.L., 2005, Natural fibres based composites – technical and social issues, *Molecular Crystals and Liquid Crystals* 3, 160-163.
- MacVicar, R., Matuana, L.M., Balatinicz, J.J., 1999, Aging mechanisms in cellulose fibre reinforced cement composites, *Cement and Concrete Composites* 21, 189-196. [https://doi.org/10.1016/S0958-9465\(98\)00050-X](https://doi.org/10.1016/S0958-9465(98)00050-X).
- Matthews, A.P., Oksman, K., Sain, M., 2005, Mechanical properties of biodegradable composites from polylactic acid (PLA) and micro-crystalline cellulose (MCC), *Journal of Applied Polymer Science* 97, 2014-2025. <https://doi.org/10.1002/a21779>.
- McKay, G., Blair, H.S., Findon, A., 1989, Equilibrium studies for the sorption of metal ions onto chitosan, *Indian Journal of Chemistry* 28A, 356.
- Oncel, M.S., Muhcu, A., Demirbas, E., et al., 2013, A comparative study of chemical precipitation and electrocoagulation for treatment of coal acid drainage wastewater, *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 4(1), 989-995. <https://doi.org/10.1016/j.jece.2013.08.008>.
- Perry, G.S., 2015, Natural fibre-based polymer micro-composites for the removal of heavy metals and sulphates from acid mine drainage, Doctoral Thesis, Department of Chemical, Metallurgical and Materials Engineering, Tshwane University of Technology, Pretoria, South Africa.
- Phiri, G., 2012, Fracture and failure behavior of sisal fibre reinforced injection moulded composites, Master's thesis, Department of Chemical, Metallurgical and Materials Engineering, Tshwane University of Technology, 80-97.
- Robinsons, S., Abdullah, S.A., Bérube, P., et al., 2016, Ageing of the membranes for water treatment: Linking changes to performance, *Journal of Membrane Science* 503, 177-187. <https://doi.org/10.1016/j.memsci.2015.12.033>.