

## ABSTRACT

*Pleurotus ostreatus* spent mushroom substrate compost (PSMC) is an agricultural waste from mushroom cultivation farms. The potential of PSMC as biosorbent for heavy metal biosorption in batch mode was explored in this study. The optimization and evaluation of washing pretreatment in biosorbent preparation, advanced characterisation of biosorbent, optimization of biosorption, evaluation of existing models, application of biosorbent and Artificial Neural Network (ANN) modeling were investigated. Parameters of 20 g/L biosorbent concentration, two hours immersion time and three cycles of washing pre-treatment were determined as the optimized washing pretreatment conditions in biosorbent preparation. Besides effectively remove contaminants, this new approach not only increased heavy metal biosorption efficiency but also exhibited good repeatability and reproducibility for Ni(II) biosorption efficiency and different batches biosorbent respectively. Results from advanced characterization indicated that PSMC biosorbent has surface area of  $5.5544 \times 10^{-1} \text{ m}^2/\text{g}$ . The basic component of PSMC is lignocelluloses while minor components are chitin and protein. Carboxyl, hydroxyl and amide functional groups of these components were involved in the heavy metal biosorption process. Heavy metal biosorption process is complex and involved several simultaneous mechanisms including ion exchange, chemisorptions and complexation. An adopted approach using the experimental design of TORCHIA  $^{13}\text{C}$  ssNMR was applied in biosorbent advanced characterisation analysis. It has ascertained that complexation occurred through lignin-Pb(II) complexes. In order to shorten the time to obtain reliable results and reduced the usage of biosorbent, another adopted approach using half saturation constant concentration was established for optimization of heavy metal biosorption. The half saturation constant biosorbent was found to be at 0.08 g for Pb(II) and 0.7 g for both Cu(II) and Ni(II). In single, bi- and multi-heavy metal

biosorption, the selectivity of biosorbent followed the order of Pb(II), Ni(II) and finally Cu(II). This observation corresponded to the descending order of heavy metal electronegativity. Experimental data are well fitted to Langmuir isotherm, pseudo second-order kinetic and thermodynamic models ( $r^2 > 0.88$ ). These data fittings indicate that heavy metal biosorption is a monolayer, not uni-molecular and spontaneous exothermic reaction. Chemisorptions act as rate limiting step in heavy metal biosorption. For application of biosorbent in treatment of automobile wastewater containing Ni(II), a lower biosorption efficiency was observed when compared to single heavy metal solution due to competition of cations and protons for the similar binding sites. In addition, the experiments were not operated under optimised conditions. For heavy metals recovery study, a high recovery of heavy metal from biosorbent about 90 % was achieved by using dilute 0.1M nitric acid to minimize secondary waste products. While for the predictive modeling, a multiple input and multiple output ANN model which is a novel approach has been successfully introduced for biosorption modeling. This ANN model, with excellent sensitivity analysis, is not only useful in plant operational management but also for prediction of effluent quality. It is suggested that PSMC has high potential to be developed as biosorbent. The good biosorption performance and high recovery of heavy metals from biosorbent contribute to a low impact, environmental friendly sustainable remediation technology. In addition, such characteristics also make it favorable for larger scale wastewater purification application that is based on continuous operation in a fixed-bed column.

## ABSTRAK

Kompos substrat terpakai cendawan *Pleurotus ostreatus* (PSMC) merupakan sisa pertanian dari ladang penanaman cendawan. Potensi PSMC sebagai biopenjerap untuk biopenjerapan logam berat bagi mod bersiri telah diterokai dalam kajian ini. Pengoptimuman dan penilaian pra-rawatan pencucian untuk penyediaan biopenjerap, kajian lanjutan pencirian biopenjerap, pengoptimuman biopenjerapan, penilaian model tersedia ada, aplikasi biopenjerap dan model rangkaian neural tiruan (ANN) telah dikaji. Paras optimum pra-rawatan telah didapati dengan nisbah 20 g/L kepekatan biopenjerap kepada air ultrapure, dua jam masa rendaman dan tiga kitaran pra-rawatan pencucian. Selain daripada keberkesanan menyingkirkan bahan pencemar, pendekatan baru ini bukan sahaja meningkatkan kecekapan biopenjerapan logam berat malahan mempamerkan kebolehulangan dan kebolehasilan semula untuk kecekapan biopenjerapan Ni(II) dan siri biopenjerap yang berlainan masing-masing. Keputusan daripada kajian lanjutan pencirian menunjukkan bahawa biopenjerap PSMC mempunyai liang-liang mikro dengan luas permukaan yang tinggi iaitu pada  $5.5544 \times 10^{-1} \text{ m}^2/\text{g}$ . Komponen asas PSMC merupakan lignoselulosik manakala komponen kecil ialah kitin dan protein. Kumpulan berfungsi karboksil, hidroksil dan amida komponen tersebut terlibat dalam proses biopenjerapan logam berat. Proses biopenjerapan logam berat adalah kompleks dan merangkumi beberapa mekanisma secara serentak termasuk pertukaran ion, penjerapan kimia dan pembentukan kompleks. Suatu pendekatan yang digunakan dengan menggunakan rekabentuk eksperimen TORCHIA  $^{13}\text{C}$  ssNMR telah diaplikasi dalam analisis kajian lanjutan pencirian biopenjerap. Pendekatan ini mengesahkan pembentukan kompleks berlaku melalui lignin-Pb(II) kompleks. Untuk menjimatkan masa mendapat keputusan yang dipercayai dan mengurangkan penggunaan biopenjerap, suatu lagi pendekatan yang dipraktikan dengan menggunakan

separuh ketepuan malar kepekatan telah ditentukan untuk pengoptimuman biopenjerapan logam berat. Separuh ketepuan malar kepekatan telah didapati pada 0.08 g untuk Pb(II) dan 0.7 g untuk kedua-dua Cu(II) and Ni(II). Dalam biopenjerapan tunggal, bi- dan pelbagai logam berat, kecenderungan pemilihan biopenjerap adalah mengikut susunan Pb(II), Ni(II) dan akhirnya Cu(II). Pemerhatian ini adalah sejajar dengan susunan menurun elektronegativiti logam berat. Data eksperimen adalah berpadanan baik dengan model isoterma Langmuir, kinetik tertib kedua pseudo dan termodinamik ( $r^2 > 0.88$ ). Pemandangan data ini menunjukkan bahawa biopenjerapan logam berat adalah reaksi selapisan, bukan uni-molekul dan eksotermik secara spontan. Penjerapan kimia bertindak sebagai langkah pengehad kadar dalam biopenjerapan logam berat. Untuk aplikasi biopenjerap dalam air sisa automobil yang mengandungi Ni(II), kecekapan biopenjerapan yang lebih rendah diperhatikan jika dibandingkan dengan larutan logam berat tunggal. Ini adalah disebabkan persaingan kation dengan proton untuk tapak pengikatan yang sama. Di samping itu, eksperimen tidak dijalankan dalam keadaan paras optimal pengoperasian. Untuk kajian penyahjerapan logam berat, penyahjerapan logam berat daripada biopenjerap dicapai pada peratusan yang tinggi, sekitar 90 % dengan menggunakan 0.1M asid nitrik untuk mengurangkan sisa produk sampingan. Manakala untuk pemodelan, satu model ANN dengan pelbagai input dan pelbagai output yang merupakan suatu pendekatan novel telah berjaya diperkenalkan untuk pemodelan biopenjerapan. Model ANN ini, menampakkan sensitiviti analisa yang cemerlang. Model ini bukan sahaja berguna untuk pengurusan pengoperasian loji malahan untuk pemantauan kualiti efluen. Adalah dicadangkan bahawa PSMC mempunyai potensi yang tinggi untuk dibangunkan sebagai suatu biopenjerap. Prestasi biopenjerapan yang baik dan penyahjerapan logam berat daripada biopenjerap yang tinggi menyumbang kepada teknologi remediasi berimpak rendah, mesra alam sekitar dan mampan. Di samping itu, ciri-ciri tersebut juga memanfaatkannya untuk kajian

penulenan air sisa industri yang lebih besar yang berasaskan operasi berterusan dalam turus padatan tetap.