

Pregled tehnologija ekstrakcije i mogućnosti primene na metale iz hiperakumulatora Balkana

GVOZDEN B. JOVANOVIĆ, Institut za tehnologiju nuklearnih i drugih mineralnih sirovina, Beograd

DRAGANA D. RANDELOVIĆ, Institut za tehnologiju nuklearnih i drugih mineralnih sirovina, Beograd

BRANISLAV R. MARKOVIĆ, Institut za tehnologiju nuklearnih i drugih mineralnih sirovina, Beograd

MIROSLAV D. SOKIĆ, Institut za tehnologiju nuklearnih i drugih mineralnih sirovina, Beograd

Pregledni rad

UDC: 669.2/.8.053

DOI: 10.5937/tehnika2205543J

Fitorudarenje je aktuelna biotehnologija u razvoju kojom se ekstrahuju retki i dragoceni metali iz prirodno obogaćenih ili zagađenih zemljišta uz pomoć biljaka hiperakumulatora. Na teritoriji Balkana hiperakumulatorske vrste usvajaju prevashodno nikl, cink, talijum, bakar i arsen. U ovom radu dat je pregled do sada ispitanih tehnologija za ekstrakciju ovih elemenata iz biomase hiperakumulatorskih vrsta širom sveta, kao i područja potencijalne primene dobijenih produkata. Na teritoriji Srbije fitorudarenje ima perspektivu, i potrebno je vršiti ispitivanja u pravcu pronalaženja upotrebne vrednosti dostupnih hiperakumulatora, kao i razvoja tehnologija za ekstrakciju metala iz njihove biomase.

Ključne reči: fitorudarenje, hiperakumulatori, ekstrakcija metala

1. UVOD

Fitorudarenje se pokazalo kao perspektivna biotehnologija za ekstrakciju retkih i dragocenih metala iz prirodno obogaćenih ili zagađenih zemljišta posebnim grupama biljaka. Hiperakumulacija metala predstavlja biološku anomaliju i retka je u biljnom svetu, a biljke koje imaju ovako izraženu sposobnost integracije određenih metala u svoja tkiva nazivaju se hiperakumulatorima. Početkom 21. veka istraživanja primene hiperakumulatora postala su aktuelna kao jedna od zelenih tehnologija za proizvodnju metala i njihovih derivata iz sekundarnih sirovina, (biomase hiperakumulatora), kao i tehnologija očuvanja životne sredine. Metali koji su se do sada pokazali podobni za hiperakumulaciju biljnim vrstama su zlato (Au), nikl (Ni), bakar (Cu), kobalt (Co), kadmijum (Cd), cink (Zn), talijum (Tl) i arsen (As) [1].

Ukupno 31 biljna vrsta sa sposobnošću hiperakumulacije metala (u prvom redu Ni, a zatim Zn, Cu

i Tl) konstatovana je na teritoriji Balkanskog poluostrva, prema Jakovljević i saradnicima [2]. Za još 8 vrsta sa ovog područja hiperakumulaciona sposobnost još uvek nije potvrđena, kao ni za hiperakumulaciju elemenata Pb i As. Najveći broj konstatovanih vrsta hiperakumulira nikl, dok je utvrđena i hiperakumulacija Zn i Tl, koja je relativno retka u biljnom svetu.

S obzirom na to da se hiperakumulacija javlja u nadzemnim delovima biljke, konstatovane vrste hiperakumulatora potencijalno su pogodne za korišćenje u fitorudarenju i kasnijem tretiranju otkošene nadzemne biomase. Jedan od najznačajnijih ograničavajućih faktora za iskorišćenje biljaka hiperakumulatora je njihova srazmerno mala biomasa, te se radi na pronalasku vrsta koje proizvode veću biomasu, kao i pronalasku tehnologija za njihovo uzgajanje koje bi omogućile povećanu akumulaciju metala u njihove nadzemne delove [3]. Vrste poput *Odontarrhena chalcidica*, *O. decipiens* i *O. lesbiaca*, hiperakumulatori nikla na teritoriji Balkana, proizvode veće količine biomase [2] i stoga imaju potencijalnu mogućnost primene u programima fitorudarenja na ovom području.

Procesi ekstrakcije metala i sinteze njihovih derivata mogu se grubo podeliti na hidrometalurške tehnologije i pirometalurške tehnologije. Pirometalurške

Adresa autora: Gvozden Jovanović, Institut za tehnologiju nuklearnih i drugih mineralnih sirovina, Beograd, Bulevar Franš d'Eperea 86

e-mail: g.jovanovic@itnms.ac.rs

Rad primljen: 19.10.2022.

Rad prihvaćen: 02.11.2022.

tehnologije podrazumevaju spaljivanje biomase hiperakumulatora u pepeo koji se dalje koristi kao bio-ruda i može uključiti u topionički ili hidrometalurški proces sinteze. Pirometurske tehnologije se nekad koriste samo za proces stabilizacije biomase hiperakumulatora koja je klasifikovana kao toksični otpad i tada se proizvodi biočad sa enkapsuliranim metalnim jedinjenjima [4]. Hidrometalurške tehnologije podrazumevaju luženje metala direktno iz biomase biljke ili spaljenog pepela čime se dobijaju koncentrovani rastvori koji se dalje mogu prečišćavati za sintezu derivata metala ili direktno koristiti za druge primene.

Ovaj pregled prikazuje do sada primenjivane načine ekstrakcije metala čija je akumulacija utvrđena za hiperakumulatore sa područja Balkana. Prikaz je dat u odnosu na do sada ispitivane biljne vrste iz čitavog sveta kao i isprobane tehnologije ekstrakcije.

2. REZULTATI I DISKUSIJA

2.1. Ekstrakcija nikla iz biomase hiperakumulatora

Jedan od najistaženijih metala po pitanju hiperakumulacije i fitorudarenja je nikel, zbog potencijalno visoke valorizacije i velikog broja do sada pronađenih hiperakumulirajućih vrsta, od kojih su najznačajnije: *Odontarrhena muralis* syn. *Allysum murale* [5, 6], *Phyllanthus rufuschaneyi* [7], *Rinorea bengalensis* [8], *Thlaspi goesigense* [9], *Berkheya coddiid* [10], *Alyssum bertolonii* [11], *Blepharidium guatemalense* [12] i *S. plumbizincicola* [13].

Oblast istraživanja nikla ovuhvatala je ispitivanje pepela kao biorude za topioničko legiranje železa [14], ekstrakciju metalnog Ni iz lužnog rastvora [15, 16], primenu lužnog rastvora kao Luisovih kiselina [17, 18] i sintezu široke lepeze soli nikla. Dobijeni lužni rastvor nikel sulfata (NiSO_4) se dalje može preraditi u amonijum nikel sulfat heksahidrat ($\text{Ni}(\text{NH}_4)_2(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) [19], nikel sulfid (NiS) [20] ili nikel hidroksid ($\text{Ni}(\text{OH})_2$), dok se iz nikel hidroksida mogu dobiti nikel sulfamat ($\text{Ni}(\text{NH}_2\text{SO}_3)_2$) ili nikel citrat ($\text{Ni}_3(\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7)_2$) [21]. Najveći broj vrsta hiperakumulatora sa teritorije Balkana (87%) hiperakumulira nikel [2], što predstavlja značajan resurs i potencijalni izvor biomase za buduća istraživanja iz oblasti ekstrakcije ovog elementa i njegovih derivata. Ispitivanja dobijanja soli nikla iz hiperakumulatora *Odontarrhena muralis* na području Srbije ukazala su na potencijal ove vrste za korišćenje u fitorudarenju na ovim prostorima. [22].

2.2. Ekstrakcija cinka i kadmijuma iz biomase hiperakumulatora

Mnogi hiperakumulatori cinka poput *Thlaspi caerulescens*, *Anthyllis vulneraria*, *Noccaea caerulescens*, *A. halleri* se koriste kao grubi ekokatalizatori Luisovih kiselina koji su testirani za acetilovanje anizola, sintezu 4-metil-acetofenona, benzinovanje toluena [23],

brominiranje aromatičnih supstrata [24], Dils-Aldero-ve reakcije [25], Knoevenagelove kondenzacije [26].

Posto *Noccaea caerulescens* akumulira ne samo cink nego i kadmijum, na osnovu razlike redoks potencijala ova dva metala njihovi hidroksidi su sintetisani i prečišćeni iz lužnog rastvora, koji je dobijen tretiranjem pepela ovog hiperakumulatora sumpornom kiselinom [27]. Koristeći jonsko izmenjivačku smolu Amberlite IRA 400, lužni rastvor dobijen primenom hlorovodonične kiseline na pepeo *T. caerulescens*, pečišćen je u obogaćen rastvor ZnCl_2 koji se može koristiti kao Lucasov reagens [28]. Pirometalurška istraživanja hiperakumulatora *S. plumbizincicola* rađena su sa fokusom na stabilizaciju metala u biočadi dobijenoj iz biomase korišćene u fitoremedijaciji [29, 30]. Na teritoriji Srbije za sada je identifikovana hiperakumulatorska vrsta *Noccaea kovatsii* sa akumuliranih $4.920 \text{ mg kg}^{-1} \text{ Zn}$ u nadzemnom delu [31]. Ispitivanja ekstrakcije Zn iz biomase ove vrste za sada nisu vršena.

2.3. Ekstrakcija bakra i kobalta iz biomase hiperakumulatora

Istraživanja rađena na području Konga na vrstama *Haumaniastrum robertii* (Lamiaceae) i Sjedinjenih Američkih Država na *Nyssa sylvatica* var. *biflora* i var. *sylvatica* (Nyssaceae), zaključila su da ove vrste pokazuju hiperakumulaciju Cu u svom tkivu [32]. Najveći potencijal za hiperakumulaciju Cu pronađen je na teritoriji Demokratske Republike Kongo u vrsti *Anisopappus chinensis* gde je konstatovan potencijalni godišnji prinos od 1 kg bakra po hektaru [33]. Pošto je hiperakumulacija Cu koja je nekad praćena i Co vrlo retka pojava u biljnom svetu, pre se može očekivati dobijanje Co iz hiperakumulatora Ni koji usled specifično velike hiperakumulacije u sebe vezuje i Co [34].

Zbog relativno niskog sadržaja metala u hiperakumulatorima bakra i kobalta za ekonomsku isplativost procesa, laboratorijska ispitivanja bilo hidrometalurška ili pirometalurška, nisu vršena [34]. Na teritoriji Srbije vrsta *Minuartia recurva* pokazala je hiperakumulaciju bakra u nadzemnim delovima na kontaminiranoj lokaciji nekadašnjeg rudnika gvožđa i bakra na Kopaoniku [35], ali dalja istraživanja u pravcu mogućnosti ekstrakcije nisu vršena.

2.4. Ekstrakcija talijuma iz biomase hiperakumulatora

Nekoliko vrsta hiperakumulatora Tl istraženo je sa tla Francuske: *Biscutella laevigata* (Brassicaceae) sa $15.200 \mu\text{g g}^{-1}$ [36], i *Iberis intermedia* (Brassicaceae) syn *I. linifolia* sa $2.810 \mu\text{g g}^{-1}$ [37]. Predloženi prag za klasifikaciju hiperakumulacije Tl iznosi $100 \mu\text{g g}^{-1}$ [38]. Iako postoji značajna koncentracija ovog metala u hiperakumulatorima, lokacije gde bi se oni mogli

primeniti u fitorudarenju su vrlo ograničene [39]. Stoga je još značajniji nalaz vrsta *Viola allchariensis*, *V. arsenica* i *V. tricolor* subsp. *macedonica* sa teritorije rudnika talijuma Alšar (Severna Makedonija), koje hiperakumuliraju talijum [40]. Istraživanja mogućnosti ekstrakcije talijuma iz biomase ovih vrsta još uvek nisu sprovedena.

2.5. Ekstrakcija arsena iz biomase hiperakumulatora

Sposobnost nekih biljaka da apsorbuju arsen uočena je još pre više od 50 godina [41], dok su pojedini hiperakumulatori kao vodene biljke *Ceratophyllum demersum* (Ceratophyllaceae), *Egeria densa*, i *Lagarosiphon major* (Hydrocharitaceae) istraživane na području Novog Zelanda [42, 43].

Posebna pažnja posvećena je hiperakumulirajućim vrstama paprati poput *Pteris vittata* (Pteridaceae), poreklom iz tropskih i subtropskih predela [44], i *Pity-*

rogramma calomelanos (Pteridaceae) koja raste u Meksiku i tropskim predelima Amerike [45]. Kada je arsen u pitanju većina ispitivanja njegovih hiperakumulatora se pre fokusira na fitoremedijaciju nego na fitorudarenje, usled velikog rizika koji ovaj metal predstavlja po zdravlje čoveka i životnu sredinu. Stabilizacija arsena iz hiperakumulatora *Pteris vittata* ispitivana je hidrometalurškim [46] i pirometalurškim tretmanima [47]. Na teritoriji Severne Makedonije vrsta *Viola arsenica* pokazala je hiperakumulaciju arsena u semenu (do 2.776 mg kg⁻¹), prema istraživanjima Bačeve i saradnika [40].

2.6. Potencijalna primena dobijenih derivata iz biljaka hiperakumulatora

Sprovedena su raznovrsna istraživanja koja se tiču tehnike ekstrakcije metala fitoremedijacijom kao i mogućom valorizacijom biomase dobijene iz biljaka hiperakumulatora, a njihov prikaz dat je u Tabeli 1 [48].

Tabela 1. Moguća upotreba hiperakumulatora kao katalizatora i adsorbenata

Katalizatori			
Metal	Hiperakumulatorska vrsta	Primena	Referenca
Cd	<i>Perilla frutescens</i>	Fotokataliza	[49]
Zn	<i>Thlaspi caerulescens</i>	Lukasovi reagensi	[28]
Ni	<i>P. douarrei</i> <i>G. pruinosa</i>	Acetilovanje anizola Benzilovanje toluena	[23]
Zn	<i>Noccaea caerulescens</i> , <i>Anthyllis vulneraria</i>	Diels Alder reakcije	[25]
Zn, Fe, Al	<i>Noccaea caerulescens</i> , <i>Anthyllis vulneraria</i>	Garcia Gonzale reakcije	[51]
Cu	<i>Anisopappus chinensis</i> , <i>Eichhornia crassipes</i> ,	Ullmann reakcije pripajanja, Azidno-alkilna cikloadicija	[33, 51]
Zn	<i>Sedum alfredii</i>	Fotokataliza	[52]
Zn	<i>Arabidopsis halleri</i> , <i>Salix schwerinii</i> × <i>Salix viminalis</i>	Knoevenagelove kondenzacija	[26]
Ni, Zn	<i>Noccaea caerulescens</i> , <i>Anthyllis vulneraria</i>	Hidro-aciloksi adicija	[53]
Ni	<i>Psychotria gabriellae</i>	Redukcija citrala u geraniol	[54]
Ni	<i>Salix viminalis</i> , <i>S. tryonii</i>	Depolimerizacija polistirena	[55]
Cu	<i>Brassica juncea</i>	Reakcije pripajanja benzilamina	[56]
Adsorbenti			
Metal	Hiperakumulatorska vrsta	Primena	Referenca
Fe, Mn, Zn, Cu	<i>Eichhornia crassipes</i>	Obogaćena biočad kao đubrivo	[57]
Cd	<i>Sedum alfredii</i>	Dobijanje biočadi i biogoriva	[58]
As	<i>Pteris vittata</i>	Biočad za adsorpciju As(V) i Cd	[59]

Prema mogućoj upotrebi hiperakumulatora iz tabele 1 može se videti široka primena produkata fitorudarenja. Primena u organskoj hemiji za brojne reakcije najzastupljenija je u obliku katalizatora kao Luisovih kiselina koje se dobijaju hidrometalurškim postupcima, dok se primena adsorbenata koji su dobijeni

pirometalurškim postupcima najčešće koristi u svrhe zaštite životne sredine. Ekstrakcija metala iz hiperakumulatora bakra i talijuma je veoma slabo istražena, dok se istraživanja ekstrakcije elemenata iz hiperakumulatora nikla a donekle i cinka polako prevode sa laboratorijskog na polu-industrijski nivo.

Napredak istraživanja i primena hiperakumulatora kako u fitoremedijaciji tako i u fitorudarenju ima dvostruki efekat, ekonomski i ekološki. Konverzijom kontaminirane biomase koja se dobija ovakvom vrstom fitoremedijacije u cilju fitorudarenja mogu se dobiti vredni proizvodi poput katalizatora, adsorbentata, elektro kondenzatora, aditiva za zemljište, antibakterijskih materijala i drugih hemikalija [47]. Ovo ne samo da dobrinosi smanjenju rizika od sekundarnog zagađenja već doprinosi i razvoju cirkularne ekonomije.

Međutim, treba napomenuti da bez obzira na potencijalno visoku celokupnu cenu procesa ekstrakcije i proizvodnje, fitorudarenje u predstojećim godinama može uzeti značajni udeo u proizvodnji metala i njegovih derivata, budući da je trenutna cena metala poput nikla na izrazito visokom nivou.

Budući pravci istraživanja, između ostalog, odnose se i na ispitivanje mogućih proizvoda iz hiperakumulatora arsena i talijuma koji su retko ispitivani i pretežno korišćeni samo za fitoremedijaciju.

Pored ovoga treba ispitati i moguće proizvode iz biomase hiperakumulatora bakra i cinka, mimo katalizatora u organskoj hemiji. Navedene vrste na teritoriji Balkana predstavljaju potencijalni izvor biomase na našem području iz koje bi se ekstrakcijom mogli dobiti navedeni metali i njihovi derivati, čiju isplativost proizvodnje treba tek odrediti.

3. ZAKLJUČAK

Fitorudarenje je tehnologija u začetku, koja postaje sve aktuelniji pravac istraživanja, kako bioloških tako i tehnoloških struka. Pošto su ekstenzivna biološka istraživanja biodiverziteta hiperakumulatora na teritoriji Srbije i Balkana u toku, ono što sledi je ispitivanje upotrebne vrednosti dostupnih hiperakumulatora za fitorudarenje, kao i razvoj tehnologija za ekstrakciju metala iz dobijene biomase hiperakumulatora.

Stoga Srbija poseduje potencijal da postane ozbiljan akter po pitanju istraživanja u oblasti fitorudarenja. Takođe, treba imati u vidu da bez obzira na finansijske troškove celokupnog procesa, fitorudarenje u predstojećim godinama može postati značajni deo proizvodnje metala i njihovih derivata, budući da je trend cena metala na svetskom tržištu u konstantnom porastu.

4. ZAHVALNICA

Sredstva za realizaciju istraživanja obezbedilo je Ministarstvo prosvete, nauke i tehnološkog razvoja Republike Srbije (ugovor br. 451-03-68/2022-14/-200023).

LITERATURA

- [1] Van der Ent, Antony, et al., eds. *Agromining: farming for metals: extracting unconventional resources using plants*. Springer Nature, 2020.
- [2] Jakovljević K, Bani A, Pavlova D, Konstantinou M, Dimitrakopoulos P. G, Kyrkas D, Reeves R. D, Mišljenović T, Tomović G, Baker A. J, Bačeva A. K. Hyperaccumulator plant discoveries in the Balkans: accumulation, distribution, and practical applications, *Botanica Serbica*, Vol. 46, No. 2, pp.161-178, 2022.
- [3] Bani A, Echevarria G, Sulçe S, Morel JL. Improving the agronomy of *Alyssum murale* for extensive phytomining: a five-year field study. *International Journal of Phytoremediation*, Vol. 17, No. 2, pp. 117-127, 2015.
- [4] Jovanović G, Randelović D, Marković B, Sokić M. Overview of technologies for Zn extraction from hyperaccumulating plants: current state of research and future directions, *Journal of Mining and Metallurgy, Section A: Mining*, vol. 58A, (article in press), 2022.
- [5] Bani A, Echevarria G, Zhang X, Benizri E, Laubie B, Morel JL, Simonnot MO. The effect of plant density in nickel-phytomining field experiments with *Alyssum murale* in Albania. *Australian Journal of Botany*, Vol. 63, No. 2, pp. 72-77, 2015.
- [6] Bani A, Echevarria G, Sulçe S, Morel JL, Mullai A. In-situ phytoextraction of Ni by a native population of *Alyssum murale* on an ultramafic site (Albania). *Plant and Soil*, Vol. 293, No. 1, pp. 79-89, 2007.
- [7] Nkrumah P. N, Tisserand R, Chaney RL, Baker AJ, Morel J. L, Goudon R, Erskine P. D, Echevarria G, van der Ent A. The first tropical 'metal farm': some perspectives from field and pot experiments. *Journal of Geochemical Exploration*, Vol. 198, pp. 114-122, 2019.
- [8] Fernando E. S, Quimado M. O, Doronila A. I. *Rinorea niccolifera* (Violaceae), a new, nickel-hyperaccumulating species from Luzon Island, Philippines. *PhytoKeys*, Vol. 37, pp. 1-13, 2014.
- [9] Lombi E, Zhao F. J, Dunham S. J, McGrath S. P. Cadmium accumulation in populations of *Thlaspi caerulescens* and *Thlaspi goesingense*. *The New Phytologist*, Vol. 145, No. 1, pp. 11-20, 2000.
- [10] Robinson B. H, Brooks R. R, Howes AW, Kirkman J. H, Gregg P. E. The potential of the high-biomass nickel hyperaccumulator *Berkheya coddii* for phytoremediation and phytomining. *Journal of Geochemical Exploration*, Vol. 60, No. 2, pp. 115-126, 1997.

- [11] Brooks R. R, Robinson B. H, Howes A. W, Chiarucci A. An evaluation of *Berkheya coddii* Roessler and *Alyssum bertolonii* Desv. for phytoremediation and phytomining of nickel. *South African Journal of Science*, Vol. 97, No. 11, pp. 558-560, 2001.
- [12] Navarrete Gutierrez D. M, Nkrumah P. N, van der Ent A, Pollard J, Baker A. J, Navarrete Torralba F, Pons MN, Cuevas Sánchez J. A, Gómez Hernández T, Echevarria G. The potential of *Blepharidium guatemalense* for nickel agromining in Mexico and Central America. *International Journal of Phytoremediation*, Vol. 23, No. 11, pp. 1157-1168, 2021.
- [13] Zhang J, Wu S, Xu J, Liang P, Wang M, Naidu R, Liu Y, Man Y. B, Wong M. H, Wu S. Comparison of ashing and pyrolysis treatment on cadmium/zinc hyperaccumulator plant: Effects on bioavailability and metal speciation in solid residues and risk assessment. *Environmental Pollution*, Vol. 272, pp. 116039, 2021.
- [14] Li Y-M, Chaney R, Brewer E, Roseberg R, Angle JS, Baker A, Reeves R, Nelkin J. Development of a technology for commercial phytoextraction of nickel: economic and technical considerations. *Plant Soil*, Vol. 249, No. 1, pp. 107-115, 2003.
- [15] Tennakone K, Senevirathna M. K, Kehelpannala KV. Extraction of pure metallic nickel from ores and plants at Ussangoda, Sri Lanka. *Journal of the National Science Foundation of Sri Lanka*, Vol. 35, No.4, pp. 245-250, 2007.
- [16] Barbaroux R, Mercier G, Blais J. F, Morel J. L, Simonnot M. O. A new method for obtaining nickel metal from the hyperaccumulator plant *Alyssum murale*. *Separation and purification technology*, Vol. 83, pp. 57-65, 2011.
- [17] Zhuang M, Zhao J, Li S, Liu D, Wang K, Xiao P, Yu L, Jiang Y, Song J, Zhou J, Wang L. Concentrations and health risk assessment of rare earth elements in vegetables from mining area in Shandong, China. *Chemosphere*, Vol. 168, pp. 578-582, 2017.
- [18] Grison C, Escande V, Petit E, Garoux L, Boulanger C, Grison C. *Psychotria douarrei* and *Geissois pruinosa*, novel resources for the plant-based catalytic chemistry. *RSC Advances*, Vol. 3, No. 44, pp. 22340-5, 2013.
- [19] Barbaroux R. Développement d'un procédé hydro-métallurgique de récupération du nickel à partir de la plante hyperaccumulatrice *Alyssum murale*. Thesis. Quebec, Canada: University of Quebec, Institut national de la recherche scientifique; 2010 (in French)
- [20] Zhang X. *Hydrometallurgical process for the valorization of nickel contained in hyperaccumulating plants*. Thesis. Lorraine, France: Université de Lorraine; 2014.
- [21] Vaughan J, Riggio J, Chen J, Peng H, Harris HH, van der Ent A. Characterisation and hydrometallurgical processing of nickel from tropical agromined bio-ore. *Hydrometallurgy*, Vol. 169, pp. 346-355, 2017.
- [22] Marković B, Randelović D, Jovanović G, Tomović G, Jakovljević K, Mišljenović T, Sokić M. Extraction of ammonium nickel sulfate hexahydrate by hydrometallurgical process from the hyperaccumulating plant *Odontarrhena muralis*—case study from Serbia. *Hemijska industrija*, Vol. 75, No. 5, pp. 285-296, 2021.
- [23] Losfeld G, de la Blache PV, Escande V, Grison C. Lewis acid catalysts: a potential exploitation for zinc and nickel phytoextraction. *WIT Transactions on Ecology and the Environment*, Vol. 162, pp. 563-575, 2012.
- [24] Grison C. M, Mazel M, Sellini A, Escande V, Biton J, Grison C. The leguminous species *Anthyllis vulneraria* as a Zn-hyperaccumulator and eco-Zn catalyst resources. *Environmental Science and Pollution Research*, Vol. 22, No. 8, pp. 5667-5676, 2015.
- [25] Escande V, Olszewski TK, Grison C. Preparation of ecological catalysts derived from Zn hyperaccumulating plants and their catalytic activity in Diels-Alder reaction. *Comptes Rendus Chimie*, Vol. 17, No. 7-8, pp. 731-737, 2014.
- [26] Deyris P. A, Bert V, Diliberto S, Boulanger C, Petit E, Legrand Y. M, Grison C. Biosourced polymetallic catalysis: A surprising and efficient means to promote the Knoevenagel condensation. *Frontiers in chemistry*, Vol. 6, pp. 48, 2018.
- [27] Hazotte C, Laubie B, Rees F, Morel J. L, Simonnot MO. A novel process to recover cadmium and zinc from the hyperaccumulator plant *Noccaea caerulea*. *Hydrometallurgy*, Vol. 174, pp. 56-65, 2017.
- [28] Losfeld G, de La Blache PV, Escande V, Grison C. Zinc hyperaccumulating plants as renewable resources for the chlorination process of alcohols. *Green chemistry letters and reviews*, Vol. 5, No. 3, pp. 451-456, 2012.
- [29] Zhong D. X, Zhong Z. P, Wu L. H, Xue H, Song Z. W, Luo Y. M. Thermal characteristics and fate of heavy metals during thermal treatment of *Sedum plumbizincicola*, a zinc and cadmium hyperaccumulator. *Fuel Processing Technology*, Vol. 131, pp. 125-132, 2015.
- [30] Zhong D, Zhong Z, Wu L, Ding K, Luo Y, Christie P. Pyrolysis of *Sedum plumbizincicola*, a zinc and cadmium hyperaccumulator: pyrolysis kinetics, heavy metal behaviour and bio-oil production. *Clean Technologies and Environmental Policy*, Vol. 18, No. 7, pp. 2315-2323, 2016.
- [31] Mišljenović T, Jovanović S, Mihailović N, Gajić B, Tomović G, Baker AJ, Echevarria G, Jakovljević K. Natural variation of nickel, zinc and cadmium (hyper) accumulation in facultative serpentinophytes

- Noccaea kovatsii and N. praecox. *Plant and Soil*, Vol. 447, No. 1, pp. 475-495, 2020.
- [32] Brooks R. R. Copper and cobalt uptake by Haumaniastrum species. *Plant and soil*, Vol. 48, No. 2, pp. 541-544, 1977.
- [33] Clavé G, Garel C, Poullain C, Renard B. L, Olszewski T. K, Lange B, Shutcha M, Faucon MP, Grison C. Ullmann reaction through ecocatalysis: insights from bioresource and synthetic potential. *RSC advances*, Vol. 6, No. 64, pp. 59550-64, 2016.
- [34] Faucon M. P, Pourret O, Lange B. *Element case studies: cobalt and copper*, in *Agromining: Farming for Metals*, A. van der Ent et al. (eds.), Ch. 4, (pp. 233-239). Springer, Cham, 2018
- [35] Jakovljević K, Tomović G, Baker AJ, Đurović S, Mihailović N, Lazarević P, Lazarević M. Strategies of accumulation of potentially toxic elements in Minuartia recurva and M. bulgarica. *Environmental Science and Pollution Research*, Vol. 29, No. 28, pp. 43421-34, 2022.
- [36] Anderson C. W, Brooks R. R, Chiarucci A, LaCoste C. J, Leblanc M, Robinson B. H, Simcock R, Stewart RB. Phytomining for nickel, thallium and gold. *Journal of Geochemical Exploration*, Vol. 67, No. 1-3, pp. 407-415, 1999.
- [37] LaCoste C, Robinson B, Brooks R, Anderson C, Chiarucci A, Leblanc M. The phytoremediation potential of thallium-contaminated soils using Iberis and Biscutella species. *International Journal of Phytoremediation*, Vol. 1, No. 4, pp. 327-338, 1999.
- [38] Van der Ent A, Baker A. J, Reeves R. D, Pollard A. J, Schat H. Hyperaccumulators of metal and metalloid trace elements: facts and fiction. *Plant and soil*, Vol. 362, No. 1, pp. 319-334, 2013.
- [39] Robinson B, Anderson C. *Element case studies: thallium and noble metals*. In *Agromining: Farming for Metals*, A. van der Ent et al. (eds.), Ch. 4 (pp. 253-261), Springer, Cham, 2018.
- [40] Bačeva K, Stafilov T, Matevski V. Bioaccumulation of heavy metals by endemic Viola species from the soil in the vicinity of the As-Sb-Tl mine „Allchar“, Republic of Macedonia. *International Journal of Phytoremediation*, Vol. 16, No. 4, pp. 347-365, 2014.
- [41] Warren H. V, Delavault R. E, Barakso J. The role of arsenic as a pathfinder in biogeochemical prospecting. *Economic Geology*, Vol. 59, No. 7, pp. 1381-5, 1964.
- [42] Aggett J, Aspell A. C. Arsenic from geothermal sources in the Waikato catchment. *New Zealand journal of science*, Vol. 23, pp. 77-82, 1980.
- [43] Reeves R. D, Liddle J. R. Dispersal of arsenic from geothermal sources of the central North Island. Trace elements in the eighties. New Zealand Trace Element Group, Palmerston North, pp. 31-34. 1986.
- [44] Komar K. M, Tu C, Zhang W, Cai Y, Kennelley E. D. A fern that hyperaccumulates arsenic. *Nature*, Vol. 409, pp. 579, 2001.
- [45] Meharg A. A. Arsenic and old plants. *New Phytologist*, Vol. 156, pp. 1-4, 2002.
- [46] Yan X. L, Chen T. B, Liao X. Y, Huang Z. C, Pan J. R, Hu T. D, Nie C. J, Xie H. Arsenic transformation and volatilization during incineration of the hyperaccumulator Pteris vittata L. *Environmental science & technology*, Vol. 42, No. 5, pp. 1479-1484, 2008.
- [47] da Silva E. B, de Oliveira L. M, Wilkie A. C, Liu Y, Ma L. Q. Arsenic removal from As-hyperaccumulator Pteris vittata biomass: coupling extraction with precipitation. *Chemosphere*, Vol. 193, pp. 288-294, 2018.
- [48] Chai Y, Chen A, Bai M, Peng L, Shao J, Yuan J, Shang C, Zhang J, Huang H, Peng C. Valorization of heavy metal contaminated biomass: Recycling and expanding to functional materials. *Journal of Cleaner Production*, Vol 366, pp. 132771, 2022.
- [49] Chen Z, Wang J, Xing R, Wang Y, Wang S, Wei D, Li J, Chen Z, Lü J. Preparation of carbon-supported CdS photocatalysts with high performance of dye photodegradation using cadmium-enriched Perilla frutescens biomass. *Inorganic Chemistry Communications*, Vol. 109, pp. 107559, 2019.
- [50] Escande V, Olszewski TK, Petit E, Grison C. Bio-sourced polymetallic catalysts: an efficient means to synthesize underexploited platform molecules from carbohydrates. *ChemSusChem*, Vol. 7, No. 7, pp. 1915-1923, 2014.
- [51] Clavé G, Garoux L, Boulanger C, Hesemann P, Grison C. Ecological Recycling of a Bio-Based Catalyst for Cu Click Reaction: a New Strategy for a Greener Sustainable Catalysis. *ChemistrySelect*, Vol. 1, No. 7, pp. 1410-1416, 2016.
- [52] Wang D, Liu H, Ma Y, Qu J, Guan J, Lu N, Lu Y, Yuan X. Recycling of hyper-accumulator: Synthesis of ZnO nanoparticles and photocatalytic degradation for dichlorophenol. *Journal of Alloys and Compounds*, Vol. 680, pp. 500-505, 2016.
- [53] Escande V, Olszewski TK, Grison C. From biodiversity to catalytic diversity: how to control the reaction mechanism by the nature of metallophytes. *Environmental Science and Pollution Research*, Vol. 22, No. 8, pp. 5653-66, 2015.
- [54] Escande V, Poullain C, Clavé G, Petit E, Masquelez N, Hesemann P, Grison C. Bio-based and environmental input for transfer hydrogenation using EcoNi (0) catalyst in isopropanol. *Applied Catalysis B: Environmental*, Vol. 210, pp. 495-503, 2017.

- [55]Johar P, Rylott E. L, McElroy C. R, Matharu A. S, Clark J. H. Phytocat—a bio-derived Ni catalyst for rapid de-polymerization of polystyrene using a synergistic approach. *Green Chemistry*, Vol. 23, No. 2, pp. 808-814, 2021.
- [56]Gopiraman M, Wei K, Zhang K. Q, Chung I. M, Kim IS. Cultivation of a Cu/HMPC catalyst from a hyper-accumulating mustard plant for highly efficient and selective coupling reactions under mild conditions. *RSC advances*, Vol. 8, No. 9, pp. 4531-4547, 2018.
- [57]Mosa A, El-Ghamry A, Tolba M. Functionalized biochar derived from heavy metal rich feedstock: phosphate recovery and reusing the exhausted biochar as an enriched soil amendment. *Chemosphere*, Vol. 198, pp. 351-363, 2018.
- [58]Guo X, Zhang S, Luo J, Pan M, Du Y, Liang Y, Li T. Integrated glycolysis and pyrolysis process for multiple utilization and cadmium collection of hyper-accumulator *Sedum alfredii*. *Journal of Hazardous Materials*, Vol. 422, pp. 126859, 2022.
- [59]Sugawara K, Ichio K, Ichikawa Y, Ogawa H, Suzuki S. Effects of Pyrolysis Temperature and Chemical Modification on the Adsorption of Cd and As (V) by Biochar Derived from *Pteris vittata*. *International Journal of Environmental Research and Public Health*, Vol. 19, No. 9, pp. 5226, 2022.

SUMMARY

OVERVIEW OF EXTRACTION TECHNOLOGIES AND APPLICATIONS FOR METALS FROM BALKAN HYPERACCUMULATORS

Phytomining is a currently developing biotechnology aiming to extract rare and precious metals from naturally enriched or polluted soils with the help of hyperaccumulator plants. On the territory of the Balkans, hyperaccumulating species mainly accumulate elements such as nickel, zinc, thallium, copper and arsenic. This paper provides an overview of the studied technologies around the world for the extraction of these elements from hyperaccumulator's biomass, as well as the areas of potential application of the obtained products. Phytomining has a potential for development in Serbia, and for this purpose it is necessary to utilize available hyperaccumulators, as well as to investigate technologies for the extraction of metals from their biomass.

Key Words: *phytomining, hyperaccumulators, metal extraction*