

Krzysztof Kuśmierek, Andrzej Świątkowski

## Wpływ liczby atomów chloru w cząsteczkach kwasów chlorofenoksyoctowych na ich adsorpcję z roztworów wodnych na węglu aktywnym

Badania nad występowaniem pestycydów w wodach powierzchniowych odpływających ze zlewni rolniczych podejmowane były w Polsce stosunkowo dawno [1]. Próbowano ocenić, jaki wpływ na zawartość pestycydów w wodach płynących wywiera chemiczna ochrona roślin, rozpatrywana jako obszarowe źródło zanieczyszczenia. W Polsce znaczącą część wód ujmowanych z przeznaczeniem do spożycia stanowią jeszcze wody powierzchniowe. Oceniając wagę zagrożenia pestycydowego należy pamiętać o udziale pestycydów w wodzie do picia w pełnej ekspozycji człowieka na zagrożenie substancjami toksycznymi. Pewne grupy pestycydów są związkami podejrzanymi o działanie rakotwórcze lub też są rakotwórcze. Oceniając zagrożenie, jakie stanowią substancje chloroorganiczne w wodzie wskazano na trzy obszary niezbędnych działań – zapobieganie zanieczyszczeniu wody u źródeł, zapewnienie odpowiedniej technologii oczyszczania wody oraz monitoringu dostarczającego informacji o ewentualnych zagrożeniach [2–4]. Ustalenie priorytetu oznaczeń analitycznych pestycydów w wodzie przeznaczonej do spożycia oraz badań nad ich usuwaniem wymaga uwzględnienia przeglądu stosowania pestycydów i ich toksyczności [5]. Szczególnie dużo uwagi poświęca się w pracach badawczych herbicydom z grupy pochodnych kwasu fenoksyoctowego, takich jak kwas 2,4-dichlorofenoksyoctowy (2,4-D) czy kwas 4-chloro-2-metylofenoksyoctowy (MCPA). Jedną z najczęściej rozpatrywanych metod ich usuwania z wody jest adsorpcja na węglu aktywnym [6–8]. W większości prac obiektem badań jest sam 2,4-D bądź 2,4-D i MCPA. W niniejszej pracy wybrano do badań adsorpcyjnych kwasy chlorofenoksyoctowe o rosnącej liczbie atomów chloru w cząsteczce, tj. 0 (kwas niezawierający chloru) oraz 1 i 2. Były to odpowiednio kwas fenoksyoctowy (PA), kwas 4-chlorofenoksyoctowy (4-CPA) i kwas 2,4-dichlorofenoksyoctowy (2,4-D).

### Metodyka badań

Wzorce kwasów fenoksyoctowego (PA), 4-chlorofenoksyoctowego (4-CPA) i 2,4-dichlorofenoksyoctowego (2,4-D) o czystości >99% pochodziły z firmy Acros Organics (USA). W badaniach wykorzystano jeden z najpopularniejszych adsorbentów stosowanych w układach oczyszczania wody – granulowany węgiel aktywny F-300 (Chemviron,

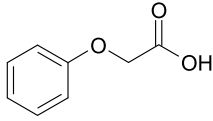
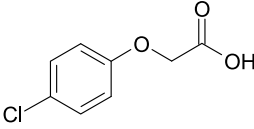
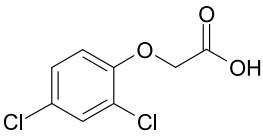
Feluy, Belgia) o następujących właściwościach: powierzchnia właściwa  $S_{\text{BET}}=965 \text{ m}^2/\text{g}$ , powierzchnia zewnętrzna  $S_z=95 \text{ m}^2/\text{g}$ , całkowita objętość porów  $V_t=0,57 \text{ cm}^3/\text{g}$  oraz objętość mikroporów  $V_{\text{mi}}=0,40 \text{ cm}^3/\text{g}$  [9].

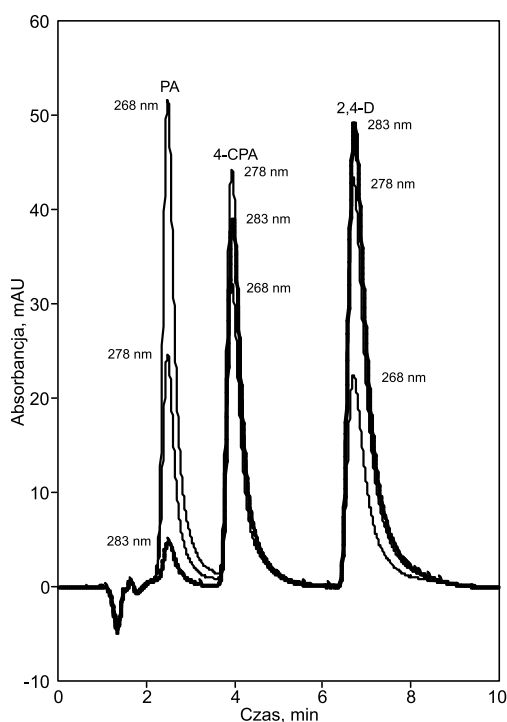
Badania adsorpcji kwasów fenoksyoctowych na węglu aktywnym przeprowadzono w kolbach Erlenmayera, do których wprowadzono po  $40 \text{ cm}^3$  roztworów adsorbatów (o różnym stężeniu) oraz  $0,05 \text{ g}$  węgla aktywnego wysuszonego wcześniej do stałej masy w temperaturze  $130 \text{ }^\circ\text{C}$ . Zawartość kolb mieszano z użyciem wytrząsarki laboratoryjnej WL-972 (JW Electronic, Polska) i po odpowiednim czasie analizowano ilościowo. Stężenia kwasów fenoksyoctowych oznaczano techniką HPLC z wykorzystaniem chromatografu cieczowego Shimadzu LC-20 (Japonia) z detektorem UV-Vis. Do oznaczania trzech wybranych kwasów fenoksyoctowych zastosowano następujące warunki chromatograficzne: elucja izokratyczna; faza ruchoma 30% acetonitrylu i 70% wody, której pH doprowadzono do 3,0 kwasem octowym; prędkość przepływu fazy ruchomej  $0,15 \text{ cm}^3/\text{min}$ ; kolumna chromatograficzna Phenomenex Luna C18 ( $100 \text{ mm} \times 1,0 \text{ mm} \times 3 \mu\text{m}$ ). Chromatogramy rejestrowano przy długościach fali 268 nm, 278 nm i 283 nm, odpowiadających maksimum absorpcji analizowanych kwasów (tab. 1). Uzyskane chromatogramy przedstawiono na rysunku 1.

### Dyskusja wyników

W pierwszym etapie badań określono czas niezbędny do osiągnięcia równowagi adsorpcyjnej. Kinetykę adsorpcji badano przy trzech różnych stężeniach początkowych roztworów ( $C_0$ ) –  $0,1 \text{ mmol}/\text{dm}^3$ ,  $0,5 \text{ mmol}/\text{dm}^3$  i  $1,0 \text{ mmol}/\text{dm}^3$  w obecności  $0,05 \text{ g}$  węgla aktywnego. Próbkę do analiz chromatograficznych pobrano po 0,5 h, 1 h, 2 h, 3 h, 4 h, 5 h, 6 h, 7 h i 8 h trwania adsorpcji. Ilość zaadsorbowanych kwasów, wyrażona stosunkiem stężenia adsorbentu w danej chwili do stężenia początkowego ( $C_t/C_0$ ) w zależności od czasu adsorpcji, została przedstawiona na rysunku 2. Z uzyskanych danych wynika, że równowaga adsorpcyjna ustaliła się po około 6 h. Po tym czasie, w przypadku najmniejszego stężenia początkowego równego  $0,1 \text{ mmol}/\text{dm}^3$ , na węglu aktywnym zaadsorbowało się około 98% PA, 93% 4-CPA i 92% 2,4-D. W przypadku stężenia początkowego wynoszącego  $0,5 \text{ mmol}/\text{dm}^3$  oraz  $1,0 \text{ mmol}/\text{dm}^3$ , po 6 h procesu zaobserwowano mniej więcej podobną adsorpcję wszystkich analizowanych kwasów wynoszącą około 85%.

Tabela 1. Właściwości fizykochemiczne wybranych kwasów fenoksyoctowych [6, 7]  
Table 1. Physicochemical properties of selected phenoxyacetic acids [6, 7]

Związek	Wzór strukturalny	Masa molowa g/mol	Rozpuszczalność w wodzie (25 °C) g/dm <sup>3</sup>	$\lambda_{\text{maks}}$ nm	pK <sub>a</sub>
PA		152,15	10	268	3,12
4-CPA		186,59	0,957	278	3,14
2,4-D		221,04	0,890	283	2,80



Rys. 1. Chromatogram roztworu wodnego zawierającego kwasy fenoksyoctowe (0,2 mmol/dm<sup>3</sup>) zarejestrowany przy długościach fali 268 nm, 278 nm i 283 nm

Fig. 1. Chromatogram of aqueous solution containing phenoxyacetic acids (0.2 mmol/dm<sup>3</sup>) recorded at 268 nm, 278 nm and 283 nm

Do opisu kinetyki adsorpcji kwasów fenoksyoctowych na węglu F-300 oraz w celu wyznaczenia stałych szybkości procesu zastosowano równania kinetyczne pseudo I i II rzędu. Równanie kinetyczne pseudo I rzędu ma postać [10]:

$$\log(q_e - q_t) = \log q_e - \frac{k_1}{2,303} t \quad (1)$$

w której:

$q_e$  i  $q_t$  – odpowiednio ilość kwasów fenoksyoctowych zaadsorbowanych w warunkach równowagowych i po czasie  $t$ , mmol/g

$k_1$  – stała szybkości adsorpcji wyznaczona z zależności  $\log(q_e - q_t)$  w funkcji czasu, 1/h

$t$  – czas kontaktu roztworu z węglem, h

Z kolei równanie kinetyczne pseudo II rzędu ma następującą postać [11]:

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_2 q_e^2} + \frac{1}{q_e} t \quad (2)$$

Stałą szybkości procesu  $k_2$  (g/mmol·h) obliczono z wykorzystaniem współczynnika przesunięcia i współczynnika nachylenia prostej wyznaczonej metodą najmniejszych kwadratów w przypadku zależności  $t/q_t$  od czasu. Wyznaczone parametry kinetyczne, tj. stałe szybkości adsorpcji  $k_1$  i  $k_2$  oraz współczynniki korelacji  $R^2$  uzyskane w badaniach adsorpcji kwasów fenoksyoctowych zawiera tabela 2.

Przyjmując za podstawowe kryterium wartości współczynnika korelacji uzyskane w przypadku zlinearyzowanych form równań pseudo I i II rzędu można stwierdzić, że adsorpcja PA, 4-CPA oraz 2,4-D na węglu aktywnym zachodziła zgodnie z modelem pseudo II rzędu, co obrazują większe wartości  $R^2$  (>0,99). Największą wartość stałej szybkości  $k_2=11,252$  g/mmol·h zanotowano w przypadku kwasu fenoksyoctowego o stężeniu początkowym 0,1 mmol/dm<sup>3</sup>, natomiast najmniejszą wartość  $k_2=0,709$  g/mmol·h zaobserwowano w przypadku kwasu 2,4-dichlorofenoksyoctowego o stężeniu początkowym 1,0 mmol/dm<sup>3</sup>. Analizując dane przedstawione w tabeli 2 można stwierdzić, że wraz ze wzrostem stężenia początkowego adsorbentu zmniejszała się wartość stałej szybkości reakcji  $k_2$ . Rozpatrując wartości  $k_2$  przy tym samym stężeniu początkowym trzech badanych kwasów fenoksyoctowych można zauważyć wyraźną tendencję wskazującą, że wraz ze wzrostem liczby atomów chloru w cząsteczce następowało zmniejszenie wartości stałej szybkości reakcji. Szybkość reakcji wzrastała więc w porządku 2,4-D < 4-CPA < PA.

W drugim etapie badań oceniono skuteczność adsorpcji kwasów fenoksyoctowych na węglu aktywnym. Badania przeprowadzono w warunkach nieprzepływowych (porcjowych) w kolbach Erlenmayera zawierających 0,05 g węgla F-300 oraz roztwory kwasów fenoksyoctowych (PA, 4-CPA i 2,4-D) o rosnących stężeniach (0,1 mmol/dm<sup>3</sup>, 0,2 mmol/dm<sup>3</sup>, 0,4 mmol/dm<sup>3</sup>, 0,6 mmol/dm<sup>3</sup>, 0,8 mmol/dm<sup>3</sup> i 1,0 mmol/dm<sup>3</sup>). Roztwory z węglem wytrzaszono przez 6 h, a następnie analizowano ich stężenia chromatograficznie stosując wcześniej opisaną metodę. Na podstawie oznaczonych wartości stężenia początkowego i stężenia końcowego (równowagowego) adsorbentu w roztworze wyznaczono

Tabela 2. Stałe szybkości równań pseudo I i II rzędu opisujące adsorpcję kwasów fenoksyoctowych na węglu aktywnym F-300  
Table 2. Pseudo first- and pseudo second-order rate constants for adsorption of phenoxyacetic acids on activated carbon F-300

Związek	Stężenie początkowe mmol/dm <sup>3</sup>	Równanie pseudo I rzędu		Równanie pseudo II rzędu	
		k <sub>1</sub> , 1/h	R <sup>2</sup>	k <sub>2</sub> , g/mmol·h	R <sup>2</sup>
PA	0,1	0,156	0,987	11,252	0,996
	0,5	0,142	0,992	3,272	0,993
	1,0	0,105	0,921	1,041	0,993
4-CPA	0,1	0,121	0,986	6,966	0,993
	0,5	0,144	0,989	2,528	0,996
	1,0	0,102	0,995	0,833	0,993
2,4-D	0,1	0,123	0,989	5,607	0,991
	0,5	0,168	0,992	1,866	0,993
	1,0	0,064	0,992	0,709	0,994

ilości kwasów fenoksyoctowych zaadsorbowanych na powierzchni węgla z zależności:

$$q_e = \frac{(C_o - C_e)V}{m} \quad (3)$$

w której:

q<sub>e</sub> – adsorpcja, mmol/g

C<sub>o</sub> i C<sub>e</sub> – stężenie początkowe i stężenie w stanie równowagi, mmol/dm<sup>3</sup>

V – objętość roztworu, dm<sup>3</sup>

m – masa węgla aktywnego, g

Wyznaczone wartości adsorpcji badanych związków PA, 4-CPA i 2,4-D na węglu aktywnym przedstawiono na rysunku 3. Do opisu uzyskanych izoterm zastosowano dwa modele, tj. Langmuira i Freundlicha. Zlinearyzowane równanie Langmuira ma postać:

$$\frac{1}{q_e} = \frac{1}{bq_m} \frac{1}{C_e} + \frac{1}{q_m} \quad (4)$$

w której:

b – stała równania Langmuira

q<sub>m</sub> – maksymalna pojemność adsorpcyjna, mmol/g

Parametry równania izoterm adsorpcji Freundlicha wyznaczono z jego zlinearyzowanej postaci:

$$\ln q_e = \ln K_F + \frac{1}{n} \ln C_e \quad (5)$$

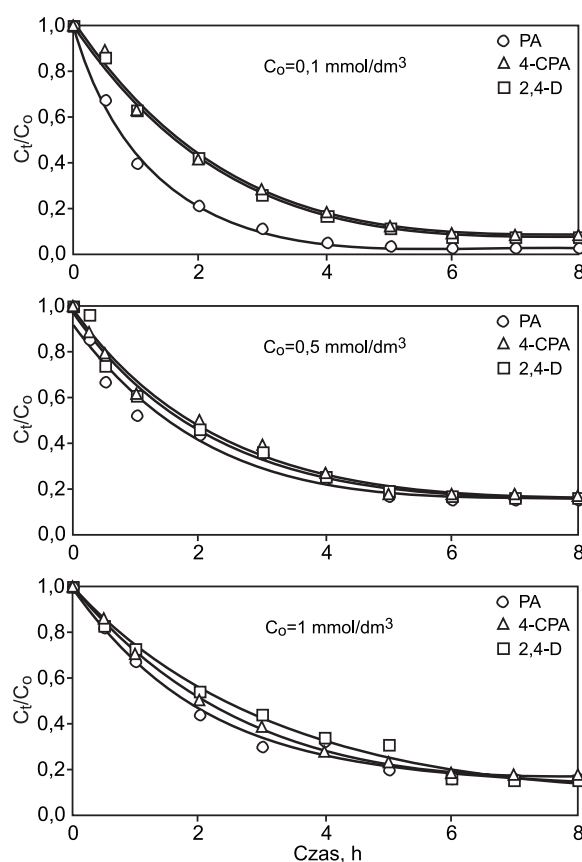
w której:

K<sub>F</sub> – stała równania Freundlicha

1/n – wykładnik równania Freundlicha

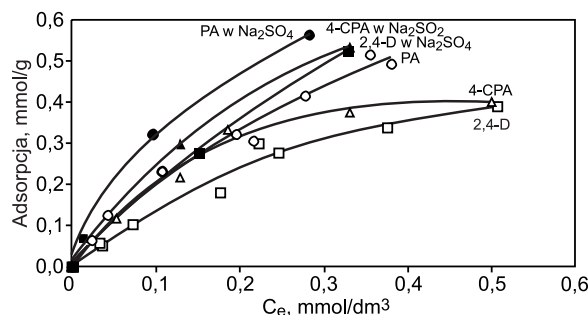
Zarówno K<sub>F</sub>, jak i 1/n obliczono na podstawie współczynników kierunkowych i współczynników przesunięcia prostych opisujących zależność ln q<sub>e</sub> od ln C<sub>e</sub>. Obliczone wartości parametrów b i q<sub>m</sub> oraz K<sub>F</sub> i 1/n równań Langmuira i Freundlicha oraz współczynniki korelacji R<sup>2</sup> ich zlinearyzowanych form przedstawiono w tabeli 3. Większa wartość współczynnika korelacji R<sup>2</sup> świadczyła o lepszym dopasowaniu modelu teoretycznego do doświadczalnej izoterm adsorpcji. Na podstawie obliczonych współczynników korelacji można stwierdzić, że w przypadku adsorpcji kwasów fenoksyoctowych na węglu aktywnym wyniki eksperymentalne lepiej opisują model Freundlicha (R<sup>2</sup>>0,98). Wartości K<sub>F</sub> i n zwiększały się wraz ze wzrostem liczby atomów chloru w cząsteczce fenoksykwasów.

Wszystkie wyniki zostały uzyskane z zastosowaniem modelowych roztworów kwasów fenoksyoctowych w wodzie destylowanej. Ponieważ jednak wody występujące w środowisku zawierają różne składniki i zanieczyszczenia, zarówno organiczne, jak i nieorganiczne, podjęto próbę



Rys. 2. Kinetyka adsorpcji kwasów fenoksyoctowych na węglu aktywnym F-300

Fig. 2. Adsorption kinetics of phenoxyacetic acids on activated carbon F-300



Rys. 3. Izoterm adsorpcji kwasów fenoksyoctowych na węglu aktywnym F-300

Fig. 3. Adsorption isotherms of phenoxyacetic acids on activated carbon F-300

Tabela 3. Parametry modelu Langmuira i Freundlicha i współczynniki korelacji opisujące adsorpcję kwasów fenoksyoctowych na węglu aktywnym F-300  
Table 3. Langmuir and Freundlich isotherm model parameters and correlation coefficients for adsorption of phenoxyacetic acids on activated carbon F-300

Związek	Równanie Langmuira			Równanie Freundlicha		
	b	q <sub>m</sub>	R <sup>2</sup>	K <sub>F</sub>	1/n	R <sup>2</sup>
PA	0,384	0,822	0,991	1,228	1,629	0,994
4-CPA	0,519	0,798	0,976	1,367	1,551	0,992
2,4-D	0,643	0,895	0,985	1,601	1,329	0,989

przeprowadzenia adsorpcji kwasów fenoksyoctowych na węglu aktywnym w warunkach bardziej zbliżonych do naturalnych. W tym celu określono skuteczność adsorpcji PA, 4-CPA i 2,4-D na węglu F-300 z roztworu Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> o stężeniu 100 mmol/dm<sup>3</sup> (rys. 3). Wszystkie punkty obrazujące adsorpcję PA, 4-CPA i 2,4-D z roztworu elektrolitu leżały wyżej niż odpowiadające im punkty dotyczące adsorpcji tych samych związków z wody destylowanej. Sugeruje to, że obecność jonów (Na<sup>+</sup> i SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>) w roztworze wpływała na adsorpcję zwiększając jej skuteczność. Zagadnienie to zostało szerzej przedyskutowane i uzasadnione w pracy [12].

## Podsumowanie

Wybór do badań adsorpcyjnych kwasu fenoksyoctowego oraz dwóch kwasów chlorofenoksyoctowych o różnej liczbie atomów chloru (0, 1, 2) w cząsteczce pozwolił ocenić wpływ liczby atomów chloru zarówno na kinetykę, jak i statykę procesu adsorpcji tych kwasów z roztworów wodnych na węglu aktywnym. Stwierdzono, że kinetyka adsorpcji wybranych fenoksykwasów była dobrze opisywana przez równanie modelu pseudo II rzędu. Zwiększeniu liczby atomów chloru w cząsteczce fenoksykwasów towarzyszył spadek wartości stałej szybkości k<sub>2</sub>. Zjawisko to stwierdzono przy każdym stosowanym stężeniu początkowym adsorbentów. Do opisu izoterm adsorpcji wyznaczonych w badaniach nieprzepływowych lepiej nadawało się równanie Freundlicha, przy czym wartości stałych równania (K<sub>F</sub> i n) zwiększały się wraz z liczbą atomów chloru w cząsteczce fenoksykwasów. Wykazano, że obecność elektrolitu zwiększała ilość fenoksykwasów zaadsorbowanych na węglu aktywnym F-300.

*Niniejsza praca została sfinansowana przez Ministerstwo Nauki i Szkolnictwa Wyższego, jako projekt badawczy nr NN209 0990 37. Autorzy składają podziękowanie Panu Mariuszowi Wójcikowi za udział w pomiarach.*

**Kuśmierek, K., Świątkowski, A. Influence of the Number of Chlorine Atoms in the Molecules of Chlorophenoxyacetic Acids on its Adsorption from Aqueous Solutions on Activated Carbon. *Ochrona Środowiska* 2013, Vol. 35, No. 1, pp. 47–50.**

**Abstract:** Three phenoxyacetic acids of various number of chlorine atoms in the molecule (PA, 4-CPA, 2,4-D) were selected to adsorption experiments. Adsorption of these compounds from aqueous solutions has been studied using commercial activated carbon F300 (Chemviron). The kinetic data were examined with the pseudo-first-order and pseudo-second-order models, and were found to follow closely the pseudo-second-order kinetic model. With

## LITERATURA

1. R. TAYLOR, H. FLORCZYK: Występowanie pestycydów w wodach odpływających ze zlewni rolniczych. *Ochrona Środowiska* 1985, vol. 7, nr 1, ss. 35–38.
2. A. ŻELECHOWSKA: Ocena zagrożenia pestycydowego wody do picia. *Ochrona Środowiska* 1993, vol. 15, nr 4, ss. 63–64.
3. A. JANCEWICZ, U. DMITRUK, A. KWIATKOWSKA: Badania zawartości wybranych substancji halogenoorganicznych (AOX) w wodzie i ściekach. *Ochrona Środowiska* 2011, vol. 33, nr 1, ss. 25–29.
4. J. PERKOWSKI, P. WRÓŃSKI, J. GÓRALSKI, M. SZADKOWSKA-NICZE: Adsorpcja dodecylbenzenosulfonianu sodu (SDBS) na żelu krzemionkowym z roztworów wodnych. *Ochrona Środowiska* 2012, vol. 34, nr 3, ss. 45–50.
5. M. JANKOWSKA: Występowanie pestycydów w wodach naturalnych. *Ochrona Środowiska* 1998, vol. 20, nr 1, ss. 13–16.
6. A. DERYŁO-MARCZEWSKA, M. BLACHNIO, A. W. MARCZEWSKI, A. ŚWIATKOWSKI, B. TARASIUK: Adsorption of selected herbicides from aqueous solutions on activated carbon. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry* 2010, Vol. 101, pp. 785–794.
7. T.-Y. KIM, S.-S. PARK, S.-J. KIM, S.-Y. CHO: Separation characteristics of some phenoxy herbicides from aqueous solution. *Adsorption* 2008, Vol. 14, pp. 611–619.
8. K. IGNATOWICZ: Selection of sorbent for removing pesticides during water treatment. *Journal of Hazardous Materials* 2009, Vol. 169, pp. 953–957.
9. A. DERYŁO-MARCZEWSKA, S. POPIEL, A. ŚWIATKOWSKI, G. TRYKOWSKI, S. BINIAK: Badania wpływu ozonu i nadtlenu wodoru na właściwości sorpcyjne węgla aktywnego w stosunku do chlorofenolu. *Ochrona Środowiska* 2007, vol. 29, nr 4, ss. 19–22.
10. S. LAGERGREN: Zur theorie der sogenannten adsorption gelöster stoffe. *Kungliga Svenska Vetenskapsakademiens Handlingar* 1898, Vol. 24, pp. 1–39.
11. Y.S. HO, G. MCKAY: Pseudo-second-order model for sorption processes. *Process Biochemistry* 1999, Vol. 34, pp. 451–465.
12. C. MORENO-CASTILLA: Adsorption of organic molecules from aqueous solutions on carbon materials. *Carbon* 2004, Vol. 42, pp. 83–94.

increase in the initial solution concentration rate constants k<sub>2</sub> diminish for each adsorbate and with increase in the number of Cl atoms in phenoxyacetic acid molecule rate constants k<sub>2</sub> decrease for each initial solution concentration. Adsorption equilibrium data were analyzed and were fitted well using Freundlich isotherm in the studied concentration range. With increase in the number of Cl atoms in phenoxyacetic acid molecules the Freundlich equation constants K<sub>F</sub> and n decrease. Presence of electrolyte (Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>) in aqueous solutions of phenoxyacids enhances their adsorption.

**Keywords:** Herbicides, phenoxyacetic acids, adsorption kinetics, adsorption isotherm.