

Krzysztof RAJCZYKOWSKI¹, Oktawia SAŁASIŃSKA¹ i Krzysztof LOSKA¹

CHEMICZNA MODYFIKACJA BIOSORBENTÓW JAKO METODA ZWIĘKSZANIA EFEKTYWNOŚCI PROCESU BIOSORPCJI CYNKU

CHEMICAL MODIFICATION OF BIOSORBENTS AS A METHOD OF INCREASING THE EFFICIENCY OF ZINC BIOSORPTION PROCESSES

Abstrakt: Adsorbenty pochodzenia naturalnego, zwane biosorbentami, ze względu na niską cenę, łatwość pozyskiwania i brak właściwości toksycznych coraz powszechniej wykorzystywane są do usuwania metali ciężkich ze środowiska. W pracy analizowano możliwość chemicznego modyfikowania słomy, jako charakterystycznego dla Polski odpadu rolnego, w celu poprawy własności biosorbencyjnych, względem cynku. Stosowana w trakcie badań słoma jęczmienna była rozdrobniona do rozmiarów w zakresie 0,2-1,0 mm, a proces biosorpcji prowadzono dla wodnego roztworu cynku przy pH równym 5. Zastosowano dwie różne modyfikacje biosorbentu, tj. estryfikację przy pomocy metanolu oraz modyfikację kwasem cytrynowym w podwyższonej temperaturze. Uzyskane wyniki wskazują na wyraźną poprawę zdolności sorpcyjnych słomy poddanej modyfikacji z użyciem kwasu cytrynowego w porównaniu ze słomą niemodyfikowaną. W przypadku słomy modyfikowanej metanolem wykazano, że efektywność procesu biosorpcji cynku była nawet dwukrotnie niższa w stosunku do słomy niemodyfikowanej. Na podstawie uzyskanych wyników stwierdzono także, że usunięcie metali następowało przede wszystkim na drodze adsorpcji jonowymiennej, poprzez uwalnianie do roztworu, z powierzchni słomy, jonów wapnia i magnezu.

Słowa kluczowe: biosorpcja, cynk, słoma, modyfikacja chemiczna

Wstęp

Zanieczyszczenie metalami ciężkimi jest jednym z istotnych problemów środowiskowych w krajach, których gospodarka w dużej mierze opiera się na przemyśle ciężkim i metalurgicznym. Jednym z najistotniejszych źródeł metali ciężkich są ścieki pochodzące z zakładów zajmujących się wspomnianymi gałęziami przemysłu [1]. Wraz ze ściekami metale przedostają się następnie do oczyszczalni ścieków, gdzie mogą być usuwane dzięki procesom ich akumulowania w biomacie osadu czynnego [2]. Jednakże, w przypadku, kiedy dawka metali w ściekach trafiających na oczyszczalnię przekracza pewien graniczny poziom toksyczności, może dochodzić do obumierania osadu czynnego, a tym samym spadku wydajności procesów oczyszczania [3, 4]. Ze względu na wspomniane szkodliwe działanie normy dotyczące maksymalnego stężenia metali ciężkich w ściekach trafiających na oczyszczalnię są coraz bardziej rygorystyczne, co zmusza zakłady przemysłowe do budowania przyzakładowych oczyszczalni ścieków w celu ich wcześniejszego wstępnego podczyszczania i usuwania nadmiaru zawartych w nich metali. W związku z powyższym metody taniego i skutecznego usuwania metali ciężkich ze ścieków trafiających do wód powierzchniowych znajdują się w centrum zainteresowania licznych ośrodków naukowych i przemysłowych. Stosowane obecnie metody oczyszczania ścieków przemysłowych oparte są przede wszystkim na chemicznym strącaniu trudno

¹ Instytut Inżynierii Wody i Ścieków, Wydział Inżynierii Środowiska i Energetyki, Politechnika Śląska, ul. S. Konarskiego 18, 44-100 Gliwice, tel. 32 237 16 98, email: krzysztof.rajczykowski@polsl.pl

* Praca była prezentowana podczas konferencji ECOpole'15, Jarnołtówek, 14-16.10.2015

rozpuszczalnych soli metali ciężkich [5, 6]. Podobne rozwiązanie ma jednak istotną wadę w postaci konieczności wprowadzania do ścieków dodatkowych ilości związków chemicznych, które same w sobie są często toksyczne i szkodliwe dla środowiska naturalnego [7].

Dlatego też w światowej literaturze naukowej coraz częściej pojawiają się liczne doniesienia związane z badaniami alternatywnych, bardziej przyjaznych dla środowiska metod usuwania metali ciężkich z roztworów wodnych. Przykładami takich metod mogą być różnego rodzaju biotechnologiczne sposoby usuwania metali, takie jak np. procesy biosorpcji, czyli usuwania metali przy pomocy nietoksycznych sorbentów pochodzenia naturalnego. Pojęcie biosorpcji obejmuje ogół procesów adsorpcji cząsteczek usuwanego związku na powierzchni adsorbentu pochodzenia naturalnego, którym mogą być zarówno żywe organizmy i mikroorganizmy, jak i nieożywiona biomasa, pochodząca np. z upraw rolnych. Metody biosorpcji pozwalają więc na skuteczne usuwanie wybranych zanieczyszczeń z roztworów wodnych, bez konieczności wprowadzania do nich dodatkowych związków chemicznych [8, 9]. Kolejną zaletą biosorpcji jest to, że biosorbentami mogą być różnego rodzaju odpady rolne czy też pochodzące z licznych gałęzi przemysłu spożywczego.

W celu zwiększania skuteczności procesów biosorpcji stosowane są różne metody modyfikacji zarówno samego procesu, jak i stosowanego biosorbentu. Jedną z podstawowych metod modyfikowania biosorbentów są ich modyfikacje chemiczne. Mogą one prowadzić do różnego rodzaju zmian zarówno samych właściwości fizykochemicznych, jak i struktury modyfikowanego biosorbentu. Odpowiednio dobrane warunki modyfikacji mogą prowadzić do częściowego wytrawienia biosorbentu, a tym samym znacznego rozwinięcia powierzchni biosorbentu. Kolejnym możliwym rodzajem zmian powstałych na skutek modyfikacji chemicznych może być addycja nowych, specyficznych grup funkcyjnych na powierzchni biosorbentu, mogących zwiększać skuteczność adsorpcji względem wybranych zanieczyszczeń. Przedstawicielem metali ciężkich analizowanym w trakcie badań był cynk. Metal ten stanowi ważny mikroelement w organizmach ludzi i zwierząt, niemniej po przekroczeniu dawki szkodliwej może powodować liczne nieprawidłowości, zwłaszcza w metabolizmie pozostałych mikroelementów, takich jak magnez czy miedź. Ponadto zwiększona zawartość cynku w glebie może prowadzić do nieprawidłowości w kiełkowaniu i wzroście roślin [10, 11]. Rozporządzenie Ministra Środowiska z dnia 18 listopada 2014 roku w sprawie warunków, jakie należy spełnić przy wprowadzaniu ścieków do wód lub do ziemi, oraz substancji szczególnie szkodliwych dla środowiska wodnego określa dopuszczalne stężenie odprowadzanego do kanalizacji cynku ściekach na poziomie 2 mg Zn/dm^3 [12].

Metodyka

Wykorzystywaną w trakcie badań słomą była słoma jęczmienna pochodząca z okolic podmiejskich. Przed przystąpieniem do procesu biosorpcji słoma była dokładnie przemyta wodą destylowaną, a następnie suszona w temperaturze 60°C do momentu uzyskania stałej masy. Następnie przesiano słomę na sitach analitycznych, wybierając do dalszych badań i modyfikacji frakcję z zakresu wielkości 0,2-1 mm. Odpowiednie ilości wysuszonej słomy poddawano wybranym modyfikacjom chemicznym, pozostawiając jednocześnie jej część

jako próbę kontrolną w celach porównawczych. Pośród licznych rodzajów modyfikacji chemicznych spotykanych w światowej literaturze postanowiono przeprowadzić porównanie dla modyfikacji słomy przy pomocy kwasu cytrynowego oraz metanolu. W przypadku pierwszej z metod słomę zalano 0,5 molowym roztworem kwasu cytrynowego w stosunku 1:12 (słoma:kwas cytrynowy) a całość mieszano na mieszadle magnetycznym przez 30 minut. Po tym czasie słomę odsączono i umieszczono w suszarce na 24 godziny w temperaturze 60°C. Wyszuszoną słomę poddawano była następnie procesowi termicznej modyfikacji, za pomocą kwasu obecnego na jej powierzchni, przez jej inkubowanie w 120°C przez 90 minut. Następnie dokładnie przemyto słomę wodą destylowaną, po czym doprowadzono pH mieszaniny do wartości 6,3 przy pomocy 0,2 molowego roztworu wodnego wodorotlenku sodu. Zubożoną słomę suszono ponownie w 60°C i przesiano przez sita analityczne, wybierając frakcje 0,2-1 mm. Modyfikację metanolem przeprowadzano przez zalanie słomy 99,9% metanolem w proporcji 70 cm³ metanolu na gram słomy, dodając jednocześnie 0,6 cm³ 0,1 molowego HCl. Słomę gotowano w temperaturze 60°C przez 48 godzin, a następnie przemyto dokładnie wodą destylowaną, po czym ponownie przesiano w celu jej ujednoczenia.

Sam proces biosorpcji przeprowadzano w szklanych reaktorach okresowych, w których słoma po zalaniu roztworem cynku mieszana była na mieszadle magnetycznym przez cały czas trwania procesu. Wszystkie wyniki przywoływane w niniejszej pracy odnoszą się do wartości średnich uzyskanych przez trzykrotne powtórzenie każdego z pomiarów. Zawartość cynku w mieszaninie reakcyjnej po zakończonym procesie badano przy pomocy absorpcyjnej spektroskopii atomowej (AAS), korzystając z aparatu SpectrAA 880 firmy Varian. Analiz dokonywano metodą płomieniową, jako źródło światła stosując lampę katodową firmy Photron. Dla dokładnego określenia zdolności biosorpcyjnych słomy poddanej badaniom modyfikacjom posłużono się dwoma podstawowymi matematycznymi modelami adsorpcji. Pierwszym z nich był model adsorpcji zgodny z teorią Langmuira, który zakłada powstawanie monowarstwy adsorbentu na powierzchni heterogenicznego adsorbentu. Zlinearyzowana postać izotermy Langmuira, pozwalająca na łatwe i szybkie porównanie różnych sorbentów, przyjmuje postać:

$$\frac{C_e}{q_e} = \frac{C_e}{q_{\max}} + \frac{1}{b \cdot C_e} \quad (1)$$

gdzie: q_e - ilość adsorbentu zaadsorbowana na powierzchni adsorbentu w stanie równowagi adsorpcyjnej [mg/g], C_e - stężenie adsorbentu pozostałego w roztworze wodnym w stanie równowagi adsorpcyjnej [mg/dm³], q_{\max} - pokrycie adsorbentu adsorbentem przy całkowitym zapewnieniu monowarstwy adsorpcyjnej [mg/g], b - bezwymiarowa wartość stała w równaniu izotermy Langmuira.

Drugim rodzajem stosowanej izotermy adsorpcji była izoterma Freundlicha. Jest to zmodyfikowana, empiryczna wersja izotermy Langmuira. Ten typ izotermy adsorpcji często sprawdza się znacznie lepiej od klasycznej izotermy Langmuira, szczególnie w przypadku adsorpcji na powierzchniach energetycznie niejednorodnych. W trakcie badań korzystano z izotermy Freundlicha w oparciu o następującą, zlinearyzowaną postać równania:

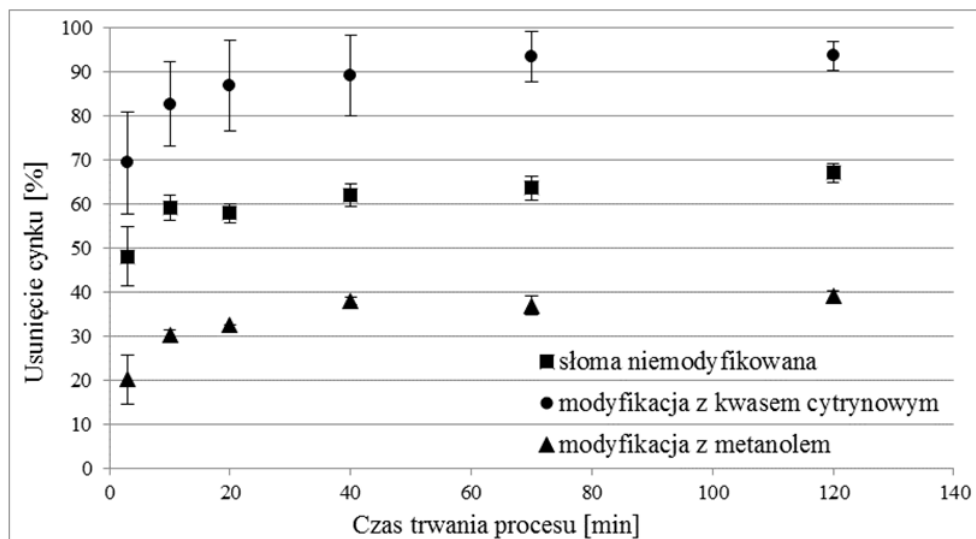
$$\log(q_e) = \frac{1}{n} \log(C_e) + \log(K_f) \quad (2)$$

gdzie: K_f - stała Freundlicha (inaczej współczynnik pojemnościowy Freundlicha), $1/n$ - wykładnik potęgowy Freundlicha, określający stopień niejednorodności energetycznej adsorbentu.

Zgodność dopasowania modelu do uzyskanych wyników laboratoryjnych określana była na podstawie porównania współczynników determinacji R^2 względem zlinearyzowanych postaci wspomnianych izoterm adsorpcji.

Wyniki i ich dyskusja

Przeprowadzone badania wstępne pozwoliły ustalić, że optymalna wartość pH do prowadzenia reakcji wynosi 5. Przy odczynie tym usunięcie cynku przyjmowało wysokie wartości, jednakże nie obserwowano jeszcze charakterystycznego opalizującego wyglądu roztworu, świadczącego o wypadaniu cząsteczek metalu z roztworu przy wyższych wartościach pH. Pierwszym etapem badań było określenie, po jakim czasie proces osiąga stan ustalony, przy którym nie obserwuje się już dalszego usuwania cynku z roztworu. Uzyskane wyniki zmian stężenia cynku w roztworze wodnym w miarę upływu czasu przedstawiono na rysunku 1.

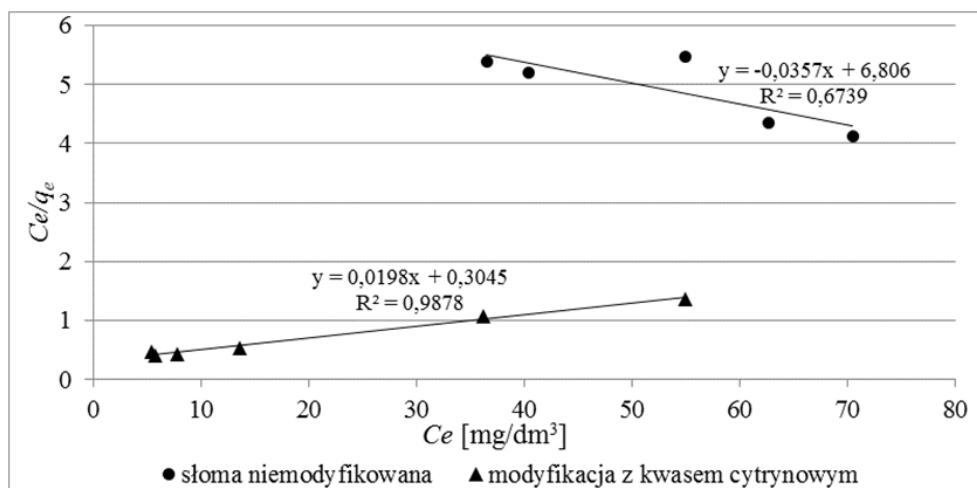


Rys. 1. Porównanie stopnia usunięcia cynku w czasie w procesach biosorpcji z wykorzystaniem słomy modyfikowanej i niemodyfikowanej

Fig. 1. Comparison of the zinc removal degree at the different time during the biosorption processes using a modified and unmodified straw

Na podstawie wykresu (rys. 1) założono, że czas trwania procesu biosorpcji potrzebny do uzyskania stanu ustalonego wynosi 60 minut. Następnie przeprowadzano biosorpcję

przy różnym stosunku masowo objętościowym słomy i roztworu cynku, w celu uzyskania danych niezbędnych do wykreślenia odpowiednich izoterm adsorpcji, pozwalających na dokładniejszą analizę obu przypadków modyfikacji biosorbentów. W przypadku słomy modyfikowanej metanolem stopień usunięcia cynku z roztworu był zbyt niski, aby możliwe było wykreślenie wspomnianych izoterm adsorpcji, ze względu na to, że wartość średnia porównywalna była z uzyskiwanym odchyleniem standardowym z próby. Dlatego też na wykresach przedstawiono jedynie porównanie izoterm adsorpcji dla słomy modyfikowanej kwasem cytrynowym i niemodyfikowanej (rys. 2).

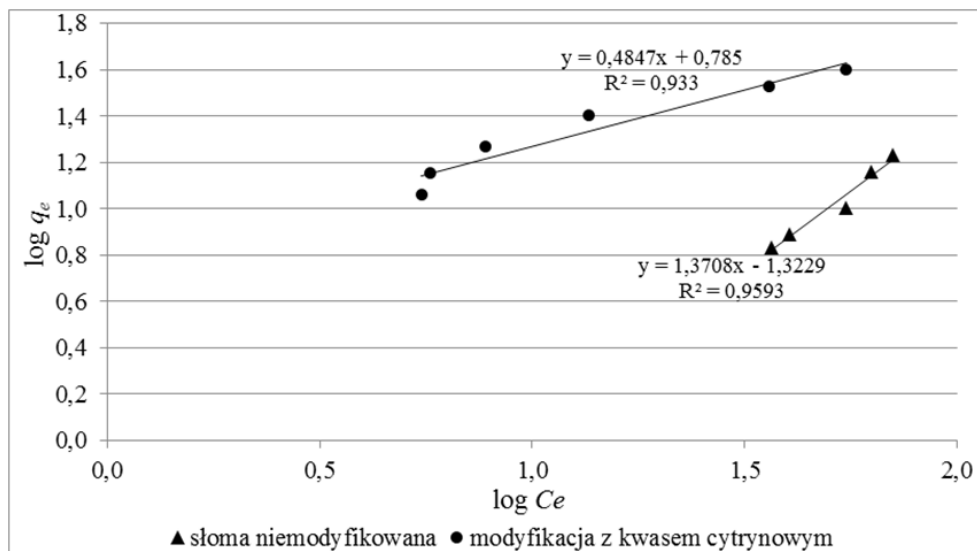


Rys. 2. Zlinearyzowana postać izoterm adsorpcji Langmuira dla słomy modyfikowanej kwasem cytrynowym i niemodyfikowanej

Fig. 2. Linearized form of Langmuir adsorption isotherms for straw modified by citric acid and unmodified

Analiza wykresu izoterm Langmuira wykazała, że w przypadku słomy niemodyfikowanej proces adsorpcji przebiegał niezgodnie z założeniami modelu Langmuira, w związku z czym niemożliwe jest porównywanie obu rodzajów biosorbentów, wykorzystując parametry wyznaczone tą metodą. Dlatego też wyniki porównano w oparciu o założenia modelu Freundlicha, a wykres uzyskanych izoterm przedstawiono na rysunku 3.

W przypadku izoterm adsorpcji Freundlicha zgodność uzyskiwanych wyników z modelem wynosiła ponad 0,9 zarówno dla słomy niemodyfikowanej, jak i modyfikowanej. Niemniej porównanie współczynników pojemnościowych Freundlicha (K_f) wyraźnie wskazuje na większą skuteczność sorpcyjną słomy modyfikowanej kwasem cytrynowym. Z kolei niejednorodność energetyczna powierzchni określana na podstawie wykładnika potęgowego była zdecydowanie wyższa dla słomy poddanej modyfikacjom chemicznym, co może świadczyć o wspomnianym wcześniej rozwinięciu powierzchni biosorbentu na skutek trawienia kwasem cytrynowym.



Rys. 3. Zlinearyzowana postać izotermi Freundlicha dla słomy niemodyfikowanej i modyfikowanej kwasem cytrynowym

Fig. 3. Linearized form of Freundlich adsorption isotherms for straw modified by citric acid and unmodified

W trakcie przeprowadzonych badań podjęto również próbę wyjaśnienia mechanizmu procesu biosorpcji poprzez analizę stężenia jonów wapnia, magnezu i sodu w mieszaninie reakcyjnej w stanie równowagi adsorpcyjnej. Przed tymi analizami sprawdzano zawartość wspomnianych jonów w roztworze początkowym bez dodatku słomy oraz w mieszaninie wody destylowanej oraz słomy, zarówno modyfikowanej, jak i niemodyfikowanej. We wszystkich wspomnianych przypadkach zawartość tychże jonów nie przekraczała progu detekcji dla stosowanej metody pomiarowej. Uzyskane wyniki dla mieszanin w stanie ustalonym zestawiono w tabeli 1.

Tabela 1

Stężenie poszczególnych metali w stanie równowagi [mg/dm^3] dla słomy modyfikowanej i niemodyfikowanej

Table 1

Concentration of individual metals at equilibrium [mg/dm^3] for modified and unmodified straw

	Mg^{2+}	Ca^{2+}	Na^+
Słoma niemodyfikowana	4,5	22,8	1,2
Słoma modyfikowana kwasem cytrynowym	0,7	3,2	122,6
Słoma modyfikowana metanolem	0,8	4,7	3,2

Przedstawione w tabeli dane wskazują wyraźnie na zależność pomiędzy wzrostem sumy jonów metali nieobecnych w roztworze początkowym a stopniem usunięcia cynku z roztworu. Fakt ten zdaje się wskazywać wyraźnie na jonowymienny charakter procesu, tłumacząc tym samym obserwowany spadek własności biosorpcyjnych słomy modyfikowanej metanolem przez wymywanie z jej powierzchni jonów wapnia i magnezu.

Podsumowanie i wnioski

W wyniku przeprowadzonych badań stwierdzono, że uzyskiwane efekty modyfikacji biosorbentów silnie zależą zarówno od rodzaju sorbentu, jak i substancji adsorbowanej. Uzyskane wyniki odbiegają od danych literaturowych dotyczących analizy podobnych zagadnień, co zdaje się potwierdzać tezę o silnej specyfice skuteczności poszczególnych metod modyfikacji w zależności od rodzaju usuwanych zanieczyszczeń. Rodzaj zastosowanej modyfikacji chemicznej ma wpływ nie tylko na pojemność sorpcyjną konkretnego biosorbentu, lecz również na mechanizm samego procesu adsorpcji. Fakt ten potwierdzają wspomniane rozbieżności pomiędzy procesem prowadzonym na słomie modyfikowanej i niemodyfikowanej względem założeń modelu Langmuira i Freundlicha. Porównanie liniowych postaci obu izoterm pozwala stwierdzić, że w wyniku przeprowadzonej modyfikacji proces biosorpcji zaczyna spełniać założenia teorii Langmuira, co z kolei ponownie wskazuje na powstawanie zmian w strukturze i na powierzchni słomy. Przeprowadzone badania wykazały również, że pomimo licznych doniesień literaturowych proces modyfikacji konkretnego sorbentu może zdecydowanie różnić się od założeń literaturowych. Sprawia to, że analiza właściwości biosorpcyjnych przed i po modyfikacji powinna zostać przeprowadzona z uwzględnieniem specyficznych warunków konkretnego procesu oczyszczania wody, gdyż najmniejsze różnice mogą spowodować znaczące zmiany w skuteczności wspomnianych metod chemicznej modyfikacji biosorbentów.

Przeprowadzone w trakcie badań analizy pozwalają ponadto stwierdzić, że badane procesy biosorpcji charakteryzował mechanizm jonowymienny ze względu na obecność dużej ilości jonów wapnia i magnezu, nieobecnych w ogóle w roztworze początkowym. Analiza stężenia poszczególnych metali wykazała także, że w wyniku procesów modyfikacji słomy kwasem cytrynowym jony wapnia i magnezu zostały niemal całkowicie usunięte z powierzchni sorbentu. Ponadto w wyniku procesu zobojętniania ilość jonów sodu na powierzchni znacząco wzrasta, co z kolei uniemożliwia jednoznaczne rozstrzygnięcie, czy zwiększone zdolności biosorpcyjne słomy są skutkiem działania samego kwasu cytrynowego, czy może raczej zobojętniania słomy zasadą sodową. W związku z powyższym wydaje się być niezbędne podjęcie dalszych badań, pozwalających na dokładne określenie mechanizmu proponowanych modyfikacji biosorbentów.

Literatura

- [1] Kadirvelu K, Thamaraiselvi K, Namasivayam C. Removal of heavy metals from industrial wastewaters by adsorption onto activated carbon prepared from an agricultural solid waste. *Biores Technol.* 2001;76(1):63-65. DOI: 10.1016/S0960-8524(00)00072-9.
- [2] Hammani A, Gonzalez F, Ballester A, Blazquez ML, Munoz JA. Biosorption of heavy metals by activated sludge and their desorption characteristics. *J Environ Manage.* 2007;84(4):419-426. DOI: 10.1016/j.jenvman.2006.06.015.
- [3] Battistoni P, Fava G, Ruello ML. Heavy metal shock load in activated sludge uptake and toxic effects. *Water Res.* 1993;27(5):821-827. DOI: 10.1016/0043-1354(93)90146-9.
- [4] Madoni P, Davoli D, Gorbi G, Vescovi L. Toxic effect of heavy metals on the activated sludge protozoan community. *Water Res.* 1996;30(1):135-141. DOI: 10.1016/0043-1354(95)00124-4.
- [5] Krauter P, Martinelli R, Williams K, Martins S. Removal of Cr(VI) from ground water by *Saccharomyces cerevisiae*. *Biodegradation.* 1996;7:277-286. DOI: 10.1007/BF00115741.

- [6] Lodeiro P, Barriada JL, Herrero R, Vicente MES. The marine macroalga *Cystoseira baccata* as biosorbent for cadmium(II) and lead(II) removal: kinetic and equilibrium studies. *Environ Pollut.* 2006;142:264-273. DOI: 10.1016/j.envpol.2005.10.001.
- [7] Farooq U, Ain Khan M, Athar M, Kozinski AJ. Effect of modification of environmentally friendly biosorbent wheat (*Triticum aestivum*) on the biosorptive removal of cadmium(II) ions from aqueous solution. *Chem Eng J.* 2011;171:400-410. DOI: 10.1016/j.cej.2011.03.094.
- [8] Nurchi VM, Villaescusa I. Sorption of toxic metal ions by solid sorbents: A predictive speciation approach based on complex formation constants in aqueous solution. *Coord Chem Rev.* 2012;256:212-221. DOI: 10.1016/j.ccr.2011.09.002.
- [9] Lesmana SO, Febriana N, Soetaredjo FE, Sunarso J, Ismadji S. Studies on potential applications of biomass for the separation of heavy metals from water and wastewater. *Biochem Eng J.* 2009;44:19-41. DOI: 10.1016/j.bej.2008.12.009.
- [10] Baran A, Jasiewicz C, Klimek A. Reakcja roślin na toksyczną zawartość cynku i kadmu w glebie. *Proc ECOpole.* 2008;2(2):417-422. http://tchie.uni.opole.pl/ecoproc08b/BaranJasiewicz_08b.pdf.
- [11] Mahmood S, Hussain A, Saeed Z, Athar M. Germination and seedling growth of corn (*Zea mays* L.) under varying levels of copper and zinc. *Int J Environ Sci Technol.* 2005;2(3):269-274. DOI: 10.1007/BF03325886.
- [12] Rozporządzenie Ministra Środowiska z dnia 18 listopada 2014 r. w sprawie warunków, jakie należy spełnić przy wprowadzaniu ścieków do wód lub do ziemi, oraz w sprawie substancji szczególnie szkodliwych dla środowiska wodnego (DzU 2014, poz. 1800). <http://isap.sejm.gov.pl/DetailsServlet?id=WDU20140001800>.

CHEMICAL MODIFICATION OF BIOSORBENTS AS A METHOD OF INCREASING THE EFFICIENCY OF ZINC BIOSORPTION PROCESSES

Institute of Water and Wastewater Engineering, Faculty of Energy and Environmental Engineering
Silesian University of Technology, Gliwice

Abstract: Biosorbents are the natural origin adsorbents, which popularity in environmental engineering is steadily increasing due to their low price, ease of acquisition and lack of the toxic properties. Presented research aimed to analyse the possibility of chemical modification of the straw, which is a characteristic waste in the Polish agriculture, to improve its biosorption properties in respect to removal of selected metals from aqua solutions. Biosorbents used during the tests was a barley straw, that was shredded to a size in the range of 0.2-1.0 mm. The biosorption process was performed for aqueous solutions of zinc at a pH 5. Two different modifications of straw was analysed: esterification with methanol and modification using the citric acid at elevated temperature. The results, obtained during the research show a clear improvement in sorption capacity of the straw modified by the citric acid. In the case of straw modified with methanol it has been shown that the effectiveness of zinc biosorption process was even a twice lower with respect to the unmodified straw. Moreover it was concluded, that the removal of analysed metals was based mainly on the ion-exchange adsorption mechanism by releasing a calcium and magnesium ions from the straw surface to the solution.

Keywords: biosorption, zinc, straw, chemical modification