

SKUTECZNOŚĆ SYNTETYCZNYCH ZEOLITÓW W USUWANIU METALI CIĘŻKICH I SUBSTANCJI ORGANICZNYCH Z ROZTWORÓW WODNYCH

EFFECTIVENESS OF SYNTHETIC ZEOLITES IN REMOVAL OF HEAVY METALS AND ORGANIC SUBSTANCES FROM AQUEOUS SOLUTIONS

Magdalena Medykowska

*Uniwersytet Marii Curie-Skłodowskiej w Lublinie, Wydział Chemii, Instytut Nauk
Chemicznych, Katedra Radiochemii i Chemii Środowiskowej,
Pl. Marii Curie-Skłodowskiej 3, 20-031 Lublin
e-mail: m.medykowska@poczta.umcs.lublin.pl*

Abstract

Wprowadzenie

1. Materiały i metodyka

1.1. Charakterystyka zeolitów i adsorbatów

1.2. Techniki pomiarowe

2. Wyniki pomiarów i ich dyskusja

2.1. Badania adsorpcyjno-desorpcyjne

2.2. Badania elektrokinetyczne

2.2.1. Potencjał dzeta

2.2.2. Gęstość ładunku powierzchniowego

Uwagi końcowe

Piśmiennictwo cytowane



Mgr Magdalena Medykowska jest doktorantką Szkoły Doktorskiej Nauk Ścisłych i Przyrodniczych Uniwersytetu Marii Curie-Skłodowskiej w Lublinie na kierunku Nauki Chemiczne. Swoją pracę doktorską wykonuje pod kierunkiem prof. dr hab. Małgorzaty Wiśniewskiej. Stopień magistra uzyskała w 2020 r. Obszar jej zainteresowań badawczych to wykorzystanie materiałów porowatych opartych na węglu do usuwania różnego typu zanieczyszczeń z roztworów wodnych. Jej dorobek naukowy obejmuje 10 artykułów z bazy znajdujących się na aktualnie obowiązującej liście MNiSW oraz 6 rozdziałów w książkach i monografiach. Jej prace były cytowane 78 razy, a indeks Hirscha wynosi 6.



<https://orcid.org/0000-0002-2876-9853>

ABSTRACT

With constantly increasing ecological needs, it is necessary to look for suitable solutions aimed at purifying the water and soil environment. Synthetic zeolites, i.e. porous, ion-exchangeable, acid- and heat-resistant, sodium and calcium aluminosilicates, may be the answer to this demand. This paper presents the adsorption capabilities of two synthetic zeolites (Na-X, Na-P1) obtained via hydrothermal reaction of aqueous sodium hydroxide and high-carbon fly ash. For this purpose, the experiment was conducted with adsorbates from two groups: heavy metals (Pb(II), Zn(II)) and organic substances (polymer - poly(acrylic acid) (PAA), nonsteroidal anti-inflammatory drug – diclofenac (DCF)). Adsorption was carried out in single and mixed adsorbate systems (metal-metal; metal-organic substance; organic substance-organic substance). The adsorption capacity of the studied zeolites was determined relative to Pb(II), Zn(II) and DCF. Desorption processes were also carried out to illustrate the regeneration abilities of the examined porous materials. In addition, the structure of the electrical double layer was characterized using potentiometric titrations and electrophoretic mobility measurements. The highest adsorbed amounts of heavy metals in single systems are observed for Na-X, i.e. 322.1 mg/g Pb(II) and 332.5 mg/g of Zn(II). In the case of Na-P1 zeolite, these amounts were 332.9 mg/g and 103.6 mg/g for Pb(II) and Zn(II), respectively. In mixed adsorbate systems there is a decrease in heavy metal adsorption, after the addition of both another metal or organic substance. In the first case, the decrease is small - the adsorption of Pb(II) on Na-X drops to 309.36 mg/g. In contrast, in mixed systems in the presence of anionic organic substances, the decrease in the amount of adsorbed ions is much greater. In the presence of DCF, Pb(II) adsorption on Na-X decrease to 98.7 mg/g, whereas on Na-P1 to 99.7 mg/g. The main mechanisms of the adsorption process in such systems are: competition for the adsorbent's active sites and the formation of complexes between adsorbates of opposite ionic character. However, the addition of a heavy metal causes increase of the drug adsorption. In the case of Pb(II) ions, the amount of DCF adsorbed on Na-X increases from 6.68 mg/g to 12.86 mg/g, and a slight decrease is observed on Na-P1. On the other hand, in the presence of PAA, DCF adsorption on Na-X decreases to 5.86 mg/g. Moreover, the synthesized adsorbents can be successfully regenerated with hydrochloric acid (in the single and mixed systems containing heavy metals). The addition of Pb(II)/Zn(II) and PAA causes a decrease in the zeta potential of the examined zeolites, whereas the addition of DCF increases this parameter. In turn, the surface charge density decreases in the presence of each adsorbate. It was proved that both synthetic zeolites can be successfully used in soil and water purification processes in continuously improved procedures.

Keywords: adsorption, heavy metals removal, mixed adsorbate systems, electrical double layer, synthetic zeolites

Słowa kluczowe: adsorpcja, usuwanie metali ciężkich, układy mieszanych adsorbatów, podwójna warstwa elektryczna, syntetyczne zeolity

WPROWADZENIE

Rosnące potrzeby związane z oczyszczaniem środowiska zwiększyły zapotrzebowanie na nowe, skuteczne materiały, które mogą zostać z powodzeniem użyte do remediacji środowiska gruntowo-wodnego. Działalność człowieka związana z wieloma gałęziami przemysłu, takimi jak: górnictwo, przemysł tekstylny, wydobywanie ropy czy gazu, prowadzi do degradacji środowiska naturalnego oraz zaburzania funkcjonowania ekosystemów. Obszarami, który generują duże ilości różnych grup zanieczyszczeń są także gospodarstwa rolne, domowe czy szpitale, w których ściekach można znaleźć m.in. produkty degradacji farmaceutyków, drobnoustroje (bakterie chorobotwórcze, jaja pasożytów, itp.), metale (w tym metale ciężkie: ołów, rtęć, kadm, cynk, nikiel, chrom), inne związki nieorganiczne czy biodegradowalne lub niebiodegradowalne związki organiczne, a nawet izotopy promieniotwórcze [1-5].

Jednym ze sposobów minimalizowania skutków niekorzystnych procesów zachodzących w glebie i utrzymanie jej w odpowiedniej kondycji dla przemysłu rolnego jest stosowanie dodatków glebowych np. organicznych, takich jak odchody zwierzęce czy pulpa. W celu zmniejszenia biodostępności metali ciężkich w glebie wykorzystywane są dodatki biowęglowe, superfosfat potrójny czy minerały ilaste, takie jak kaolinit [6]. Kolejnym sposobem na poprawę jakości gleby są zeolity, stosowane między innymi jako dodatek do kompostowania stałych odpadów organicznych. Wykorzystanie kompostów modyfikowanych zeolitami przyczynia się do otrzymania lepszych plonów, retencji wody i mniejszej utraty składników odżywczych [7]. Zeolity powstają w procesach hydrotermalnych (zeolity naturalne) lub chemicznych (zeolity syntetyczne). Należą one do grupy krystalicznych i porowatych minerałów, które są uwodnionymi glinokrzemianami głównie sodu i wapnia. Wyróżniają się one znakomitymi zdolnościami jonowymiennymi, odpornością na kwasy czy wysoką temperaturę. Ponadto odznaczają się zadowalającymi pojemnościami sorpcyjnymi względem jonów i cząsteczek, a także są szeroko stosowane jako nawozy glebowe. Nawozy na bazie zeolitów wykazują zdolność kontrolowanego uwalniania składników pokarmowych, co przyczynia się do lepszego odżywienia gleby i nie stwarza zagrożenia zwiększonej zawartości azotu, fosforu czy potasu w wodach powierzchniowych. Nawozy zeolitowe można syntetyzować z popiołu węglowego, który jest problematycznym przemysłowym produktem ubocznym spalania węgla, występującym na całym świecie w dużych ilościach. W rekultywacji gleb skażonych metalami ciężkimi można stosować zarówno zeolity naturalne, jak i syntetyczne [8-13]. Dzięki tak wielu zaletom zeolitów są one także z powodzeniem stosowane jako adsorbenty substancji takich jak barwniki, metale ciężkie, farmaceutyki czy polimery.

Niniejsza praca wskazuje na możliwości zastosowania zeolitów syntetycznych w procesach usuwania z roztworów wodnych jonów metali ciężkich (Pb(II), Zn(II)), niesteroidowego leku przeciwbólowego (diklofenaku) czy polimeru (poli(kwasu akryl

owego)). Użyte adsorbenty zostały wybrane ze względu na ich szerokie praktyczne wykorzystanie i częstość występowania w ściekach, a także toksyczne działanie względem roślin i zwierząt. Cynk jako mikroelement jest niezbędny do wzrostu roślin, ale jego nadmiar w glebie powoduje szereg negatywnych skutków, takich jak zaburzenie rozwoju i metabolizmu organizmów żywych, a w konsekwencji całkowite zahamowanie ich wzrostu [14]. Z kolei ołów jest pierwiastkiem absolutnie toksycznym dla roślin, zagraża także życiu i zdrowiu zwierząt oraz ludzi [15]. Diklofenak jako popularny lek dostępny bez recepty oraz poli(kwas akrylowy), który jest szeroko wykorzystywany jako środek zagęszczający w kosmetykach i lekach występują w sporych ilościach w ściekach [16]. Dzięki potwierdzonym w niniejszej pracy zdolnościom adsorpcyjnym syntetycznych materiałów zeolitowych w układach zawierających mieszane adsorbenty nieorganiczne i organiczne, mogą one z powodzeniem zostać w przyszłości wykorzystane jako dodatki glebowe ograniczające biodostępność metali ciężkich czy farmaceutyków dla roślin, a także skuteczne adsorbenty tych substancji w procesach ich jednoczesnego usuwania z różnego rodzaju ścieków.

1. MATERIAŁY I METODYKA

1.1. CHARAKTERYSTYKA ZEOLITÓW I ADSORBATÓW

Badania zostały wykonane z użyciem dwóch syntetycznych zeolitów (Na-X, Na-P1), które otrzymano na drodze hydrotermalnej reakcji wodnego roztworu wodorotlenku sodu i produktu ubocznego spalania węgla kamiennego – wysokowęglowego popiołu lotnego. Przedstawione w tabeli 1 parametry tekstualne zeolitów zostały uzyskane przy pomocy aparatu ASAP 2020 (Micromeritics Instrument Corporation, Norcross, GA, USA) z zastosowaniem analizy wysokotemperaturowych izoterm adsorpcji-desorpcji azotu.

Tabela 1. Parametry tekstualne zeolitów Na-X i Na-P1
Table 1. Textural parameters of Na-X and Na-P1 zeolites

Adsorbent	Powierzchnia właściwa BET [m ² /g]	Powierzchnia mikroporów [m ² /g]	Objętość porów [cm ³ /g]	Objętość mikroporów [cm ³ /g]	Średni rozmiar porów [nm]
Na-X	727,9	694,1	0,31	0,27	1,7
Na-P1	26,7	4,3	0,05	0,002	6,9

Jako adsorbenty zostały wykorzystane metale ciężkie: ołów(II) i cynk(II) (Sigma-Aldrich) oraz substancje organiczne: polimer poli(kwas akrylowy) (PAA – ang. poly

(acrylic acid)) (Sigma-Aldrich) oraz niesteroidowy lek przeciwzapalny diklofenak (DCF – ang. diclofenac) (Sigma-Aldrich). Poziom adsorpcji polimeru nie został oznaczony w trakcie prowadzonych badań. Obydwie substancje organiczne posiadają charakter anionowy, pochodzący od obecnych w ich cząsteczkach grup karboksylowych o słabo kwasowych właściwościach. Wartości pK_a (4,15 dla DCF i 4,5 dla PAA) wskazują na dysocjację tych grup w warunkach prowadzenia procesu adsorpcji, czyli w pH 5. Dzieje się tak, gdyż w pH powyżej pK_a w roztworze dominuje forma zdysocjowana cząsteczek [17].

Jako elektrolit podstawowy został wykorzystany NaCl o stężeniu 0,001 mol/dm³, z kolei do ustalenia odpowiedniego pH oraz jako czynników desorbujących użyto roztworów HCl i NaOH o stężeniach 0,1 mol/dm³.

1.2. TECHNIKI POMIAROWE

Adsorpcja była prowadzona w układach pojedynczych oraz mieszanych adsorbatów. Zaadsorbowane ilości jonów Pb(II)/Zn(II) i DCF badano w temperaturze 25°C z zastosowaniem metody statycznej, opartej na zmianie stężenia adsorbatu przed i po procesie adsorpcji. Stężenie wyjściowe dla metali wynosiło 100 ppm, natomiast dla diklofenaku i poli(kwasu akrylowego) 50 ppm. Dla układów zawierających same metale ciężkie stosowano 0,003 g zeolitów, a dla układów pojedynczych oraz mieszanych zawierających DCF stosowano 0,01g adsorbentów. Adsorpcja była prowadzona 3 godziny w przypadku układów pojedynczych z Pb(II)/Zn(II) i 24h dla układów pojedynczych lub mieszanych zawierających substancje organiczne. Proces adsorpcji prowadzony był w pH wynoszącym 5. Do oznaczenia stężenia metali ciężkich w próbkach wykorzystano emisyjną spektrometrię atomową z plazmą sprzężoną indukcyjnie (analyzer Thermo Scientific iCAPTM 7200 ICP-OES, Waltham, MA, USA), natomiast w przypadku diklofenaku zastosowano wysokosprawną chromatografię cieczową (HPLC) (Ultimate 3000, Dionex, Sunnyvale, CA, USA) sprzężoną z detektorem z matrycą fotodiodową i kolumną Hypersil Green PAH (Thermo Fisher Scientific, Waltham, MA, USA). Jako czynników desorbujących użyto roztworów NaOH i HCl o stężeniach 0,1 mol/dm³.

W celu wyznaczenia punktu izoelektrycznego (iep – ang. isoelectric point) oraz potencjału dzeta suspensji badanych zeolitów wykonano pomiary ruchliwości elektroforetycznej. Badania prowadzono w zakresie pH wynoszącym 3-10. Do pomiarów wykorzystano aparat Zetasizer Nano ZS (Malvern Instruments, Cambridge, Wielka Brytania). Natomiast aby wyznaczyć punkt ładunku zerowego (pzc – ang. point of zero charge) oraz gęstość ładunku powierzchniowego przeprowadzono miareczkowanie potencjometryczne. Zestaw do miareczkowania składał się z: termostowanego naczynia teflonowego, elektrod szklanej i kalome-

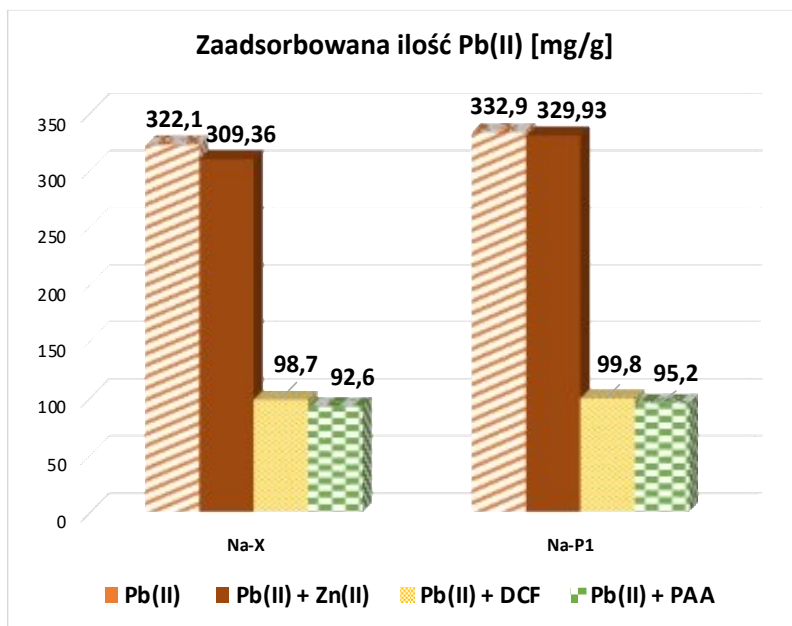
lowej (Beckman Instruments), pH-metru PHM 240 (Radiometer), mieszadła laboratoryjnego, termostatu RE 204 (Lauda), automatycznej biurety Dosimat 765 (Metrohm) oraz komputera wyposażonego w specjalny program "titr_v3" [18]. Stężenia adsorbatów wyniosły odpowiednio 10 ppm w przypadku Pb(II)/Zn(II) oraz 50 ppm w przypadku DCF/PAA.

2. WYNIKI POMIARÓW I ICH DYSKUSJA

2.1. BADANIA ADSORPCYJNO-DESORPCYJNE

Na rysunku 1 przedstawiono zaadsorbowane ilości jonów Pb(II) w układach pojedynczych oraz mieszanych w obecności Zn(II), diklofenaku lub poli(kwasu akrylowego) na powierzchni zeolitów Na-X i Na-P1. Jak można zauważyć adsorpcja jonów Pb(II) w układach mieszanych zawierających jony Zn(II) jest tylko nieznacznie mniejsza niż w układach pojedynczych. Z kolei w układach mieszanych z lekiem lub polimerem następuje widoczne obniżenie zaadsorbowanej ilości jonów ołowiu. Z kolei na rysunku 2 przedstawiono zaadsorbowane ilości jonów Zn(II) w układach pojedynczych oraz mieszanych w obecności Pb(II)/DCF/PAA na powierzchni zeolitów Na-X i Na-P1. W przypadku próbek zawierających Na-X adsorpcja Zn(II) także nieznacznie maleje wraz z dodatkiem drugiego metalu do układu, natomiast spadek adsorpcji jest bardziej zauważalny w następstwie dodatku substancji organicznych. Z kolei w przypadku zeolitu Na-P1 adsorpcja Zn(II) w układzie pojedynczym utrzymuje się na mniejszym poziomie niż adsorpcja na powierzchni Na-X. Dodatek Pb(II) do układu znacznie zmniejsza ilość zaadsorbowanych jonów cynku(II). Podobnie obecność substancji organicznych także powoduje spadek adsorpcji Zn(II), niemniej jednak jest on wyraźnie mniejszy.

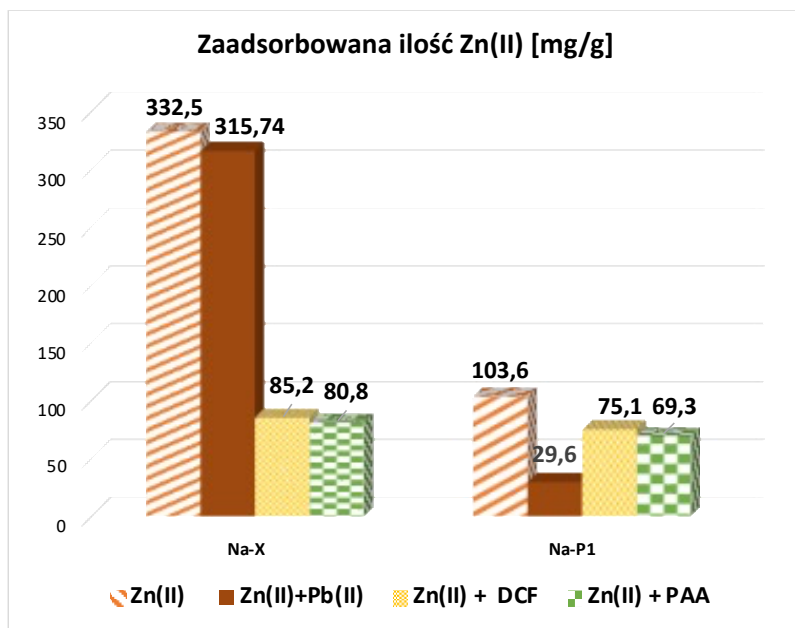
Różnice w zaadsorbowanej ilości Zn(II) pomiędzy zeolitami Na-X i Na-P1 spowodowane są różnicami w ich budowie i charakterystyce teksturalnej. W przypadku Pb(II) różnice te nie są tak znaczące z uwagi na sposób w jaki kation ten ulega adsorpcji. Udowodniono [19], że Pb(II) znajduje się na powierzchni zeolitów w postaci uwodnionej, a jego adsorpcja jest głównie powierzchniowa szczególnie w przypadku Na-X, który charakteryzuje się małymi średnicami porów. W przypadku Na-P1 dochodzi do częściowego zablokowania porów z uwagi na ich większą średnicę. W tym przypadku inne parametry takie jak np. powierzchnia właściwa czy mikroporów mają mniejsze znaczenie, a poziom adsorpcji Pb(II) na obydwu zeolitach staje się podobny. Z kolei spadek zaadsorbowanej ilości jonów metali w układach mieszanych zawierających dwa metale jest wynikiem konkurencji o miejsca aktywne adsorbentu.



Rysunek 1. Zaadsorbowane ilości jonów Pb(II) w układach pojedynczych oraz mieszanych w obecności Zn(II)/DCF/PAA na powierzchni zeolitów Na-X oraz Na-P1

Figure 1. Adsorbed amounts of Pb(II) ions in single and mixed systems in the presence of Zn(II)/DCF/PAA on the surface of Na-X and Na-P1 zeolites

W pH 5, czyli w pH w którym prowadzono wszystkie badania, powierzchnie zeolitów cechują się dodatnim ładunkiem, co powoduje powstawanie niekorzystnych warunków elektrostatycznych dla wiązania się jonów metali ciężkich. Pomimo tego adsorpcja tych jonów pozostaje na dość wysokim poziomie. Jest to możliwe dzięki specyficznej budowie zeolitów, która nadaje im właściwości sit molekularnych i umożliwia zachodzenie wymiany jonowej. Ponadto adsorpcja jonów metali ciężkich zachodzi na drodze powstawania wiązań chemicznych pomiędzy jonami a grupami powierzchniowymi ciał stałych. W przypadku układów mieszanych zawierających metal oraz substancję organiczną spadek zaadsorbowanej ilości jonów metali jest powodowany nie tylko konkurencją o miejsca aktywne na powierzchni ciała stałego, ale także powstawaniem kompleksów pomiędzy adsorbatami. Zarówno PAA, jak i DCF są substancjami o charakterze anionowym, co po pierwsze przyczynia się do istnienia powinowactwa elektrostatycznego cząsteczek tych związków do dodatnio naładowanej powierzchni zeolitów, a po drugie umożliwia powstawanie kompleksów (dwuwartościowy kation metalu-substancja organiczna), zarówno o charakterze międzycząsteczkowym, jak i wewnątrzcząsteczkowym. Obydwa te zjawiska skutecznie ograniczają adsorpcję metali na powierzchniach Na-X i Na-P1.



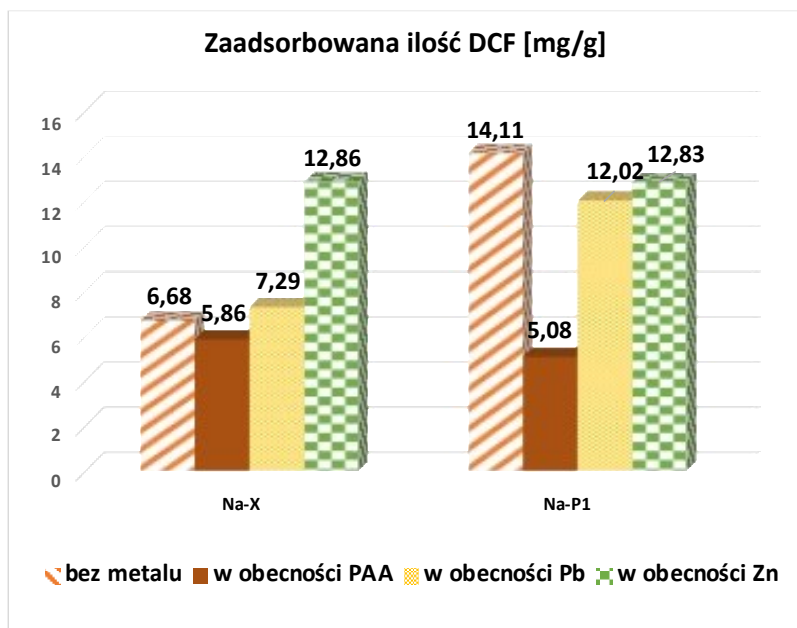
Rysunek 2. Zaadsorbowane ilości jonów Zn(II) w układach pojedynczych oraz mieszanych w obecności Pb(II)/DCF/PAA na powierzchni zeolitów Na-X oraz Na-P1

Figure 2. Adsorbed amounts of Zn(II) ions in single and mixed systems in the presence of Pb(II)/DCF/PAA on the surface of Na-X and Na-P1 zeolites

Na rysunku 3 zaprezentowano zaadsorbowaną ilość diklofenaku w układach pojedynczych i mieszanych adsorbatów w obecności polimeru PAA lub jonów metali Pb(II)/Zn(II) na powierzchni zeolitów Na-X i Na-P1. W przypadku próbek zawierających zeolit Na-X obserwowany jest wzrost adsorpcji w układach mieszanych zawierających jony metali ciężkich, szczególnie widoczny w przypadku próbek składających się z cynku(II) i diklofenaku. Z kolei adsorpcja leku na powierzchni Na-P1 nieznacznie spada w obecności jonów metali ciężkich. Co więcej, na skutek dodatku anionowego polimeru obserwuje się wyraźny spadek adsorpcji leku na powierzchni obu zeolitów syntetycznych. W układach pojedynczych diklofenak wykazuje dwukrotnie wyższą ilość zaadsorbowaną na powierzchni zeolitu Na-P1 w porównaniu do Na-X.

Większy poziom adsorpcji cząsteczek leku na powierzchni zeolitu Na-P1 niż Na-X spowodowany jest znacznie większym średnim rozmiarem porów, którymi cechuje się pierwszy z nich. Wielkości te (6,9 nm) pozwalają na efektywne wnikanie cząsteczek leku (o wymiarach 0.97 x 0.98 nm i powierzchni - 0.52 nm²) [20]. Jak już wcześniej wspomniano, w warunkach zachodzenia procesu adsorpcji (pH 5) powierzchnie zeolitów mają ładunek dodatni. Sprzyja to wiązaniu się cząsteczek leku

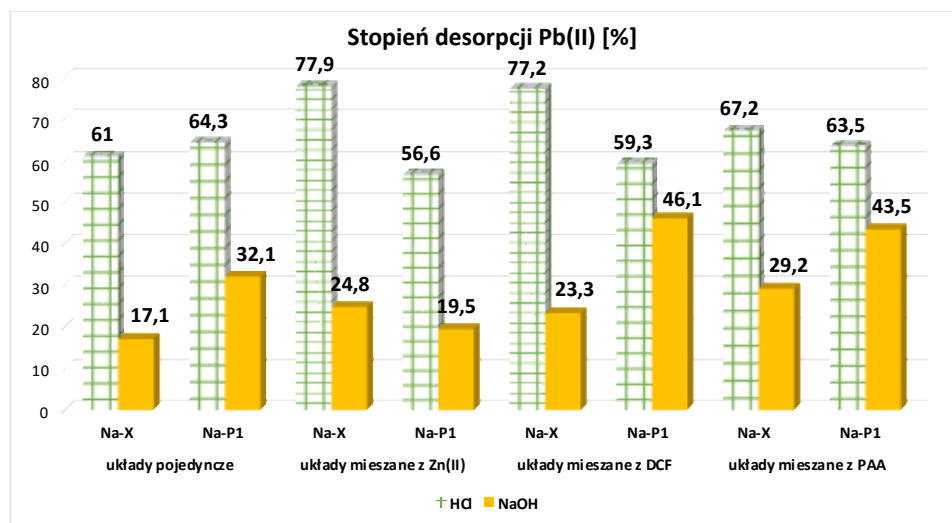
w układach pojedynczych. Z kolei w układach mieszanych zawierających dwie substancje organiczne o charakterze anionowym występuje konkurencja o miejsca aktywne na powierzchni adsorbentów skutkująca zmniejszeniem ilości zaadsorbowanych cząsteczek leku. Na powierzchni zeolitu Na-P1 obserwowane jest znaczne (ponad 2-krotne) zmniejszenie poziomu adsorpcji DCF, a w przypadku Na-X spadek ten jest mniej zauważalny. Natomiast w układach mieszanych dodatek dwuwartościowych kationów metali ciężkich skutkujący powstawaniem kompleksów może wywoływać zarówno zwiększenie wychwytu cząsteczek leku z roztworu, jak i skutecznie go ograniczyć. Pierwsza z sytuacji ma miejsce w przypadku zeolitu Na-X, który cechuje się silnie rozwiniętą powierzchnią właściwą ($727,9 \text{ m}^2/\text{g}$), jednak dość małymi średnicami porów ($1,7 \text{ nm}$). Drugi przypadek jest bardziej prawdopodobny dla zeolitu Na-P1, który ma znacznie mniej rozwiniętą powierzchnię właściwą ($26,7 \text{ m}^2/\text{g}$), ale cechuje go już wcześniej wspomniana duża średnica porów ($6,9 \text{ nm}$). Siły hydrofobowe i wiązania wodorowe mogą być również odpowiedzialne za adsorpcję diklofenaku na powierzchniach obydwu zeolitów [21].



Rysunek 3. Zaadsorbowane ilości DCF w układach pojedynczych oraz mieszanych w obecności PAA/Pb(II)/Zn(II) na powierzchni zeolitów Na-X oraz Na-P1

Figure 3. Adsorbed amounts of DCF in single and mixed systems in the presence of PAA/ Pb(II)/Zn(II) on the surface of Na-X and Na-P1 zeolites

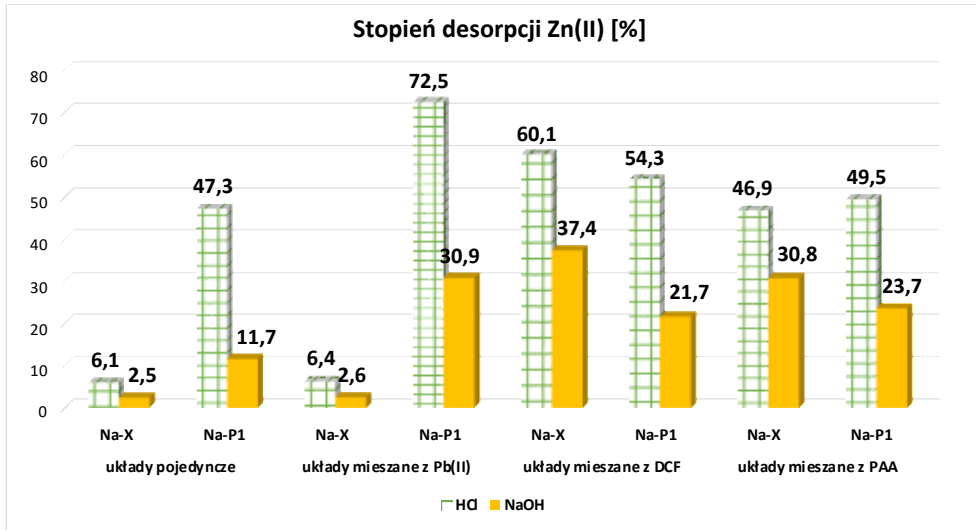
Na rysunku 4 przedstawiono stopień desorpcji jonów Pb(II) z powierzchni zeolitów Na-X oraz Na-P1 w układach pojedynczych i mieszanych adsorbatów w obecności Zn(II)/DCF/PAA. Z kolei na rysunku 5 zaprezentowano stopień desorpcji jonów Zn(II) w układach pojedynczych i mieszanych w obecności Pb(II)/DCF/PAA. W obu przypadkach można stwierdzić, że lepszym czynnikiem desorbującym dla jonów metali ciężkich zarówno w układach pojedynczych, jak i mieszanych okazał się kwas chlorowodorowy.



Rysunek 4. Stopień desorpcji jonów Pb(II) w układach pojedynczych i mieszanych adsorbatów zawierających Zn(II)/DCF/PAA

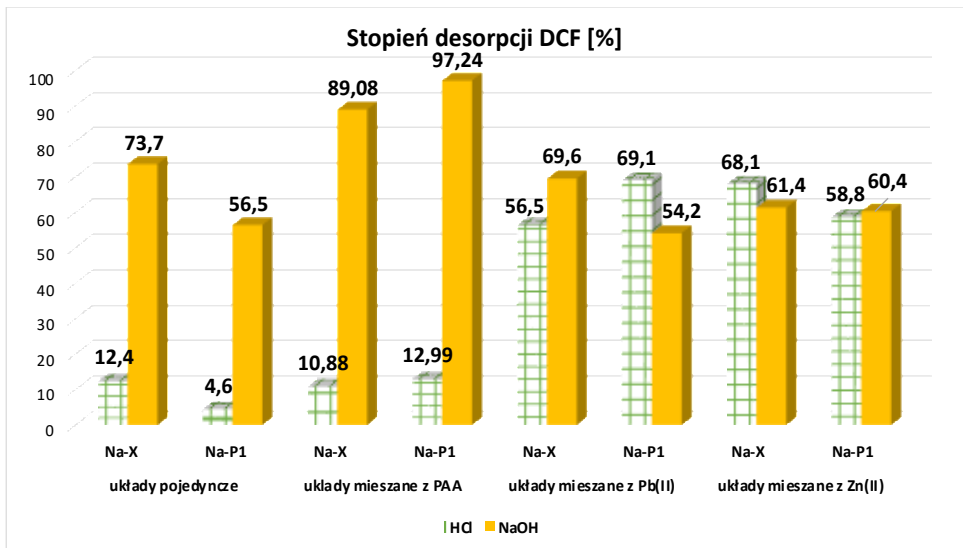
Figure 4. Desorption degree of Pb(II) ions in single and mixed adsorbate systems containing Zn(II)/DCF/PAA

Z kolei na rysunku 6 przedstawiono stopień desorpcji DCF z powierzchni zeolitów Na-X i Na-P1 w układach pojedynczych oraz mieszanych adsorbatów zawierających PAA/Pb(II)/Zn(II). W przypadku układów pojedynczych i mieszanych z PAA znacznie wydajniejsza desorpcja zachodzi przy użyciu zasady sodowej, z uwagi na jej wysokie powinowactwo do kwasowych grup karboksylowych obecnych w strukturze diklofenaku. Z kolei w układach mieszanych zawierających zarówno cząsteczki leku, jak i jony metali, w większości przypadków desorpcja zachodzi efektywniej przy udziale kwasu chlorowodorowego. Powinowactwo NaOH spada na skutek neutralizacji grup karboksylowych przez kationy metali.



Rysunek 5. Stopień desorpcji jonów Zn(II) w układach pojedynczych i mieszanych adsorbatów zawierających Pb(II)/DCF/PAA

Figure 5. Desorption degree of Zn(II) ions in single and mixed adsorbate systems containing Pb(II)/DCF/PAA



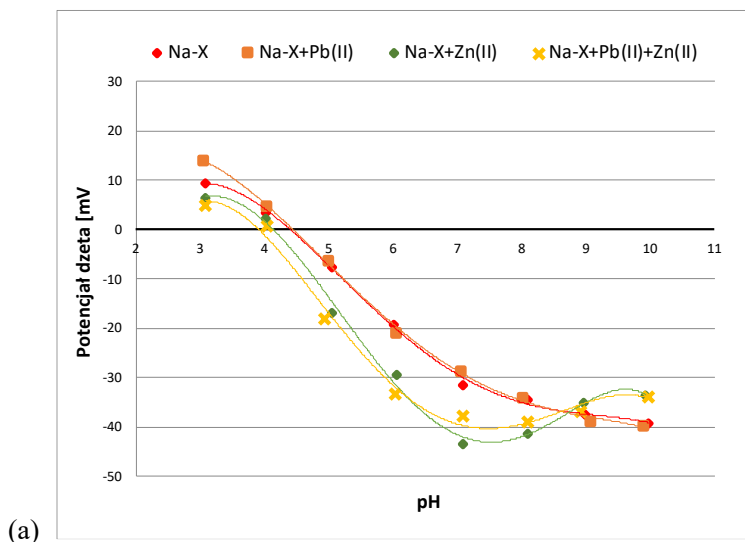
Rysunek 6. Stopień desorpcji DCF w układach pojedynczych i mieszanych adsorbatów zawierających PAA/Pb(II)/Zn(II)

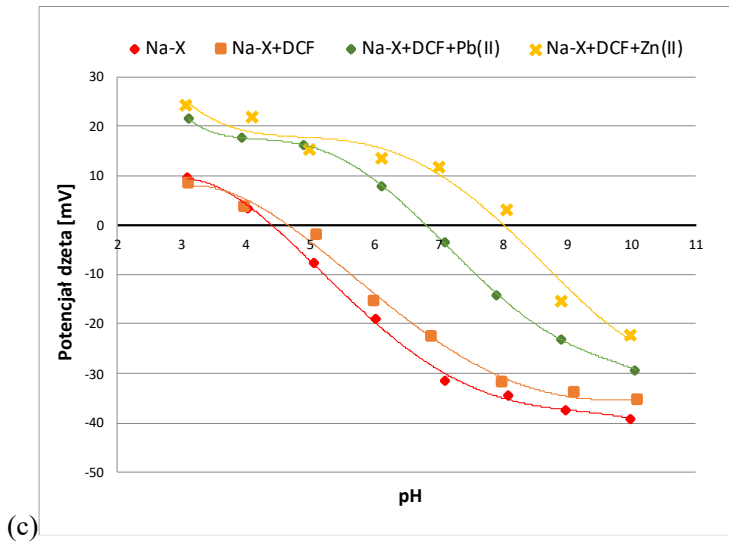
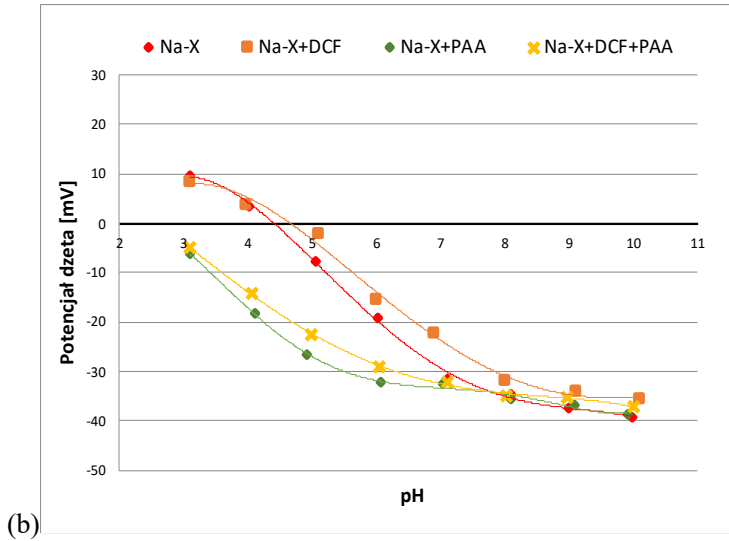
Figure 6. Desorption degree of DCF in single and mixed adsorbate systems containing PAA/Pb(II)/Zn(II)

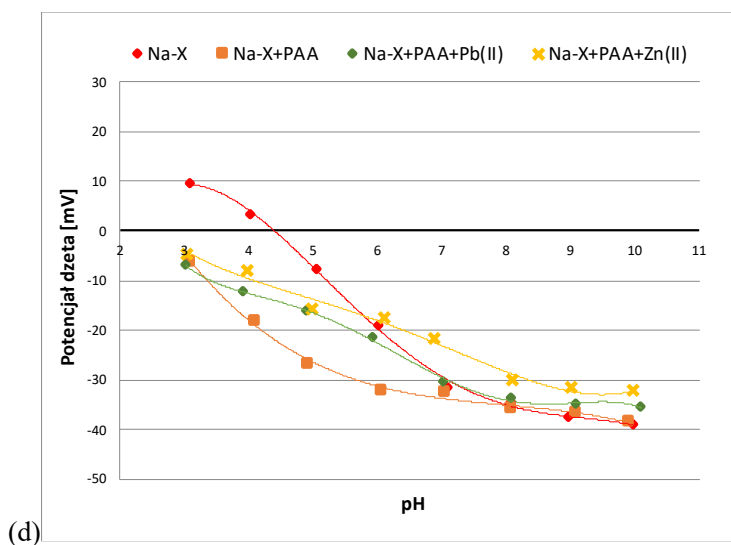
2.2. BADANIA ELEKTROKINETYCZNE

2.2.1. Potencjał dzeta

Na rysunku 7 zestawiono zależności zmian potencjału dzeta zeolitu Na-X od pH roztworu w układach pojedynczych i mieszanych adsorbatów. Ich analiza wskazuje, że potencjał dzeta ulega obniżeniu na skutek dodatku jonów Pb(II) w układach pojedynczych oraz mieszanych zawierających jony Zn(II), ale także podczas dodania do suspensji PAA, zarówno w układzie pojedynczym, jak i mieszanym z jonami metali. W przypadku suspensji zawierających diklofenak następuje podwyższenie potencjału dzeta, większe dla układów mieszanych z jonami metali. Zmiany potencjału dzeta korespondują z odpowiadającymi im zmianami położenia punktów izoelektrycznych (iep – z ang. isoelectric point). Punkty iep przypadają przy takich wartościach pH roztworu, przy których stężenia dodatnio i ujemnie naładowanych grup/jonów w obszarze płaszczyzny poślizgu są takie same. Punkt izoelektryczny zeolitu Na-X spada z wartości 4,5 do 4,1 na skutek dodatku do układu jonów Zn(II) oraz do 3,9 na skutek dodatku jonów obydwu metali. Z kolei w obecności DCF parametr ten rośnie do wartości 4,7 oraz 6,9 i 8,0 na skutek wprowadzenia zarówno leku, jak i odpowiednio jonów Pb(II) lub Zn(II). Z kolei obecność PAA zarówno w układach pojedynczym, jak i mieszanych powoduje spadek wartości punktu izoelektrycznego poza badany zakres pH (3-11).







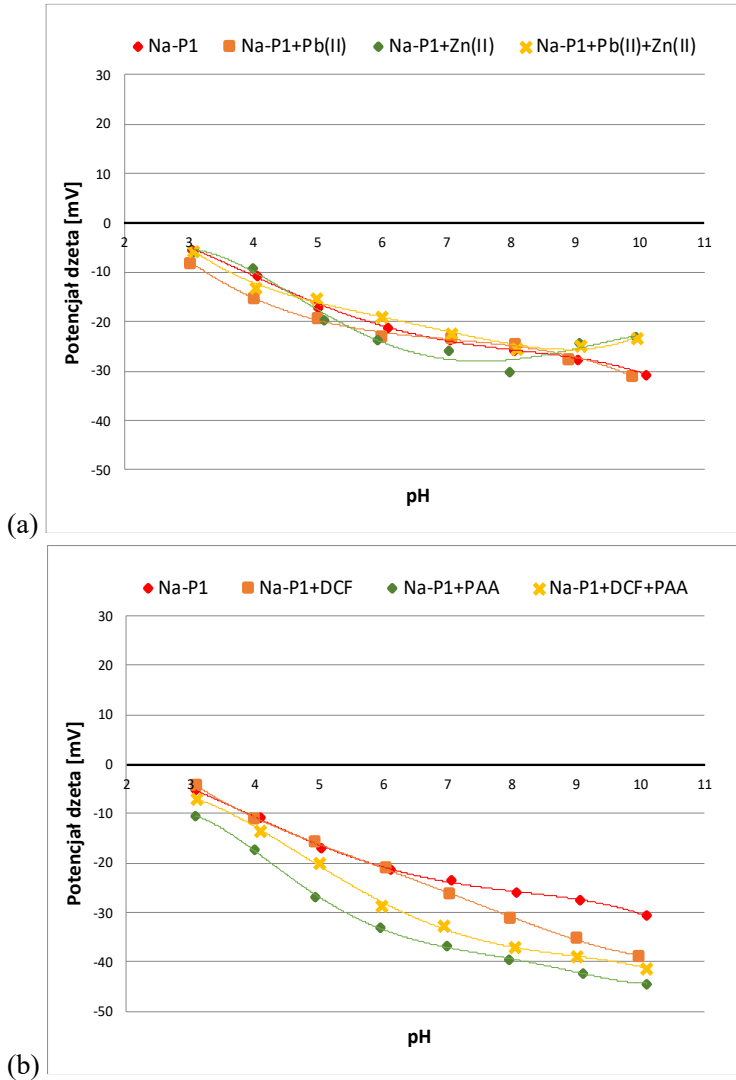
Rysunek 7. Potencjał dzeta cząstek Na-X w funkcji pH roztworu bez i w obecności (a) Pb(II) i/lub Zn(II); (b) DCF lub/i PAA; (c) DCF i Pb(II)/Zn(II); (c) PAA i Pb(II)/Zn(II)

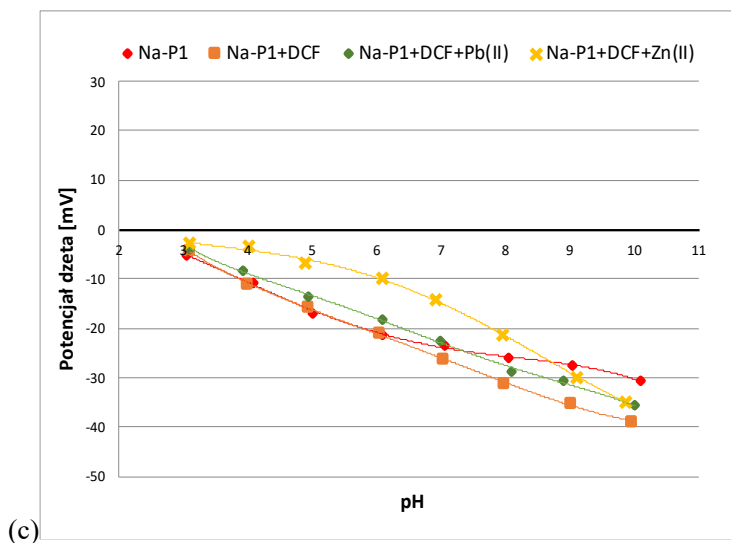
Figure 7. Zeta potential of Na-X particles as a function of solution pH without and in the presence of (a) Pb(II) and/or Zn(II); (b) DCF and/or PAA; DCF and Pb(II)/Zn(II); (c) PAA and Pb(II)/Zn(II)

Na rysunku 8 przedstawiono zmiany potencjału dzeta zeolitu Na-P1 w funkcji pH roztworu w analogicznych układach. Zmiany potencjału dzeta w tych suspensjach są podobne do tych opisanych dla zeolitu Na-X. W przypadku układów pojedynczych adsorbatów bardziej zauważalny spadek potencjału dzeta następuje w następstwie dodania do układu jonów ołowiu(II) niż cynku(II), niemniej jednak we wszystkich układach obserwowane jest obniżenie potencjału elektrokinetycznego. Dodatek DCF do próbek powoduje wyraźny (DCF+Zn(II)) lub nieznaczny (DCF; DCF+Pb(II)) wzrost tego parametru. Na skutek obecności PAA potencjał dzeta badanych suspensji ulega obniżeniu w każdym z badanych układów. Punkty izoelektryczne wodnych suspensji cząstek Na-P1 znajdują się poza badanym zakresem pH, stad też nie ma możliwości ich wyznaczenia.

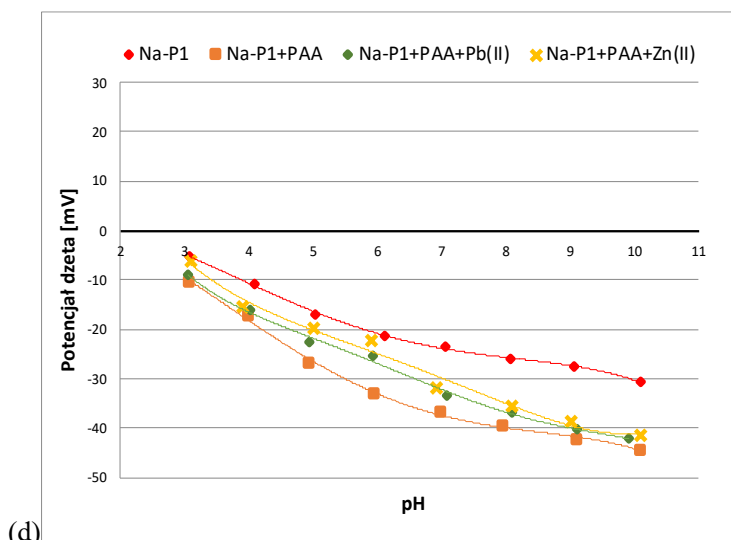
W rozważanych układach koloidalnych za spadek potencjału dzeta może odpowiadać obecność ujemnie naładowanych grup karboksylowych polimeru w obszarze płaszczyzny poślizgu, ale także odsunięcie płaszczyzny poślizgu od powierzchni cząstki ciała stałego w wyniku dodania PAA. Z kolei wzrost potencjału elektrokinetycznego w układach zawierających DCF spowodowany jest prawdopodobnie skutecznym przemieszczeniem przeciwjonów elektrolitu podstawowego z warstwy powierzchniowej do części dyfuzyjnej podwójnej warstwy

elektrycznej (pwe) [22,23]. Ponadto wpływ na zmiany potencjału dzeta ma także powstawanie kompleksów pomiędzy adsorbatami w układach mieszanych (metal-substancja organiczna), ale także adsorpcja małych kationów metali, która wpływa na zmianę składu jonowego obszaru granicznego rozdzielającego część powierzchniową i dyfuzyjną pwe.





(c)



(d)

Rysunek 8. Potencjał dzeta cząstek Na-P1 w funkcji pH roztworu bez i w obecności (a) Pb(II) i/lub Zn(II); (b) DCF lub/i PAA; (c) DCF i Pb(II)/Zn(II); (d) PAA i Pb(II)/Zn(II)

Figure 8. Zeta potential of Na-P1 particles as a function of solution pH without and in the presence of (a) Pb(II) and/or Zn(II); (b) DCF or/and PAA; (c) DCF and Pb(II)/Zn(II); (c) PAA and Pb(II)/Zn(II)

2.2.1. Gęstość ładunku powierzchniowego

Gęstość ładunku powierzchniowego jest niezwykle pomocnym parametrem dla uzyskania informacji o znaku i wielkości ładunku powierzchniowego, który przyj-

mują cząstki ciała stałego zdyspergowane w ośrodku ciekłym. Powyżej punktu ładunku zerowego (pzc – ang. point of zero charge) ciało stałe przyjmuje ładunek dodatni, natomiast poniżej – ujemny. Punkt ładunku zerowego przypada przy takiej wartości pH, przy której stężenia dodatnio i ujemnie naładowanych grup powierzchniowych są identyczne. W przypadku obydwu badanych ciał stałych w warunkach prowadzenia eksperymentu (tj. pH 5) charakteryzowały się one dodatnio naładowaną powierzchnią. Punkty ładunku zerowego materiałów zeolitowych w badanych suspensjach zostały przedstawione w tabeli 2. Spadek pH_{pzc} , a więc i gęstości ładunku powierzchniowego obserwowany jest w przypadku wszystkich badanych układów, zarówno w obecności pojedynczych jak i mieszanych adsorbatów (w stosunku do suspensji ciał stałych bez żadnych dodatków).

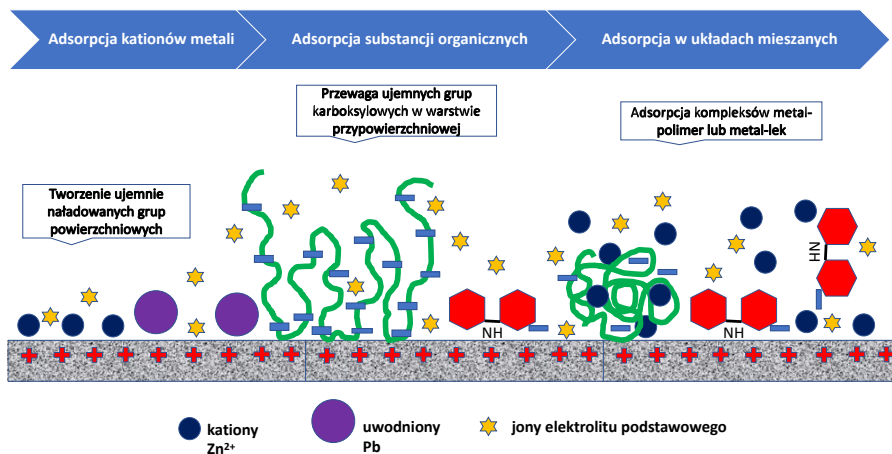
Tabela 2. Punkty ładunku zerowego zeolitów Na-X i Na-P1 bez oraz w obecności Pb(II) i/lub Zn(II); DCF/PAA i Pb(II)/Zn(II)

Table 2. Points of zero charge of Na-X and Na-P1 zeolites without and in the presence of Pb(II) and/or Zn(II); DCF/PAA and Pb(II)/Zn(II)

Adsorbent	Na-X	Na-P1
pH_{pzc} bez adsorbatów	9	9,4
pH_{pzc} w obecności Pb(II)	8,6	9,1
pH_{pzc} w obecności Zn(II)	8,8	9,0
pH_{pzc} w obecności Pb(II) i Zn(II)	8,5	8,6
pH_{pzc} w obecności DCF	8,5	8,6
pH_{pzc} w obecności DCF i Pb(II)	8,4	8,5
pH_{pzc} w obecności DCF i Zn(II)	8,2	8,3
pH_{pzc} w obecności PAA	8,0	7,3
pH_{pzc} w obecności PAA i Pb(II)	7,8	7,1
pH_{pzc} w obecności DCF i Zn(II)	7,6	6,9
pH_{pzc} w obecności DCF i PAA	7,5	6,9

W tak złożonych układach jak badane, na spadek omawianego parametru ma wpływ wiele efektów będących konsekwencją adsorpcji różnego typu adsorbatów. W przypadku adsorpcji małych kationów dwuwartościowych metali spadek ładunku

powierzchniowego związany jest z powstawaniem dodatkowej liczby ujemnie naładowanych grup powierzchniowych adsorbentu na skutek oddziaływania z jonami metali. Z kolei podczas adsorpcji dużych cząsteczek anionowych, takich jak leki lub polimery długołańcuchowe, spadek gęstości ładunku powierzchniowego wynika przede wszystkim z obecności w warstwie przypowierzchniowej roztworu ujemnie naładowanych grup karboksylowych zaadsorbowanych molekuł PAA lub DCF. Nie są one bezpośrednio związane z powierzchnią zeolitów, a występują w strukturach pętli i ogonów zaadsorbowanych łańcuchów PAA, lub w przypadku DCF wynikają ze specyficznej orientacji cząsteczek leku w warstewce powierzchniowej. Wskazuje to na obecność także innych, oprócz sił elektrostatycznych, oddziaływań odpowiedzialnych za adsorpcję tych substancji, chociażby wiązań wodorowych. Powstają one pomiędzy grupami $-\text{COO}^-$ pochodzącymi od cząsteczek PAA lub DCF i grupami $-\text{NH}$ diklofenaku a grupami hydroksylowymi obecnymi na powierzchni zeolitów. Na taki przebieg tego procesu z pewnością wpływa także powstawanie kompleksów pomiędzy adsorbatami w układzie, czy zjawisko adsorpcji konkurencyjnej o powierzchniowe miejsca aktywne adsorbatów o takim samym charakterze jonowym [24-28]. Mechanizmy oddziaływań metali ciężkich, polimeru oraz leku z powierzchnią zeolitów zostały schematycznie przedstawione na rysunku 9.



Rysunek 9. Mechanizmy oddziaływań adsorbatów z powierzchnią zeolitów

Figure 9. Mechanisms of interactions of adsorbates with the surface of zeolites

UWAGI KOŃCOWE

Wytworzone z niebezpiecznego odpadu energetycznego, jakim jest popiół lotny, zeolity syntetyczne – Na-X oraz Na-P1 zostały z powodzeniem wykorzystane do adsorpcyjnego usuwania dwóch grup zanieczyszczeń (metale ciężkie: Pb(II), Zn(II); substancje organiczne: lek DCF). Eksperymenty prowadzono w układach pojedynczych oraz mieszanych adsorbatów. Najwyższe zaadsorbowane ilości metali ciężkich w układach pojedynczych uzyskano dla zeolitu Na-X, tj. 322,1 mg/g Pb(II) oraz 332,5 mg/g Zn(II). W przypadku zeolitu Na-P1 ilości te wynosiły odpowiednio 332,9 mg/g i 103,6 mg/g dla Pb(II) i Zn(II). Z kolei w układach mieszanych następuje zmniejszenie adsorpcji metali ciężkich, zarówno na skutek dodatku drugiego metalu do układu, jak i substancji organicznej. W pierwszym przypadku spadek ten jest niewielki – adsorpcja Pb(II) na Na-X spada do poziomu 309,36 mg/g. Z kolei w układach mieszanych w obecności substancji organicznych o charakterze anionowym spadek ilości zaadsorbowanych jonów jest znacznie większy. W obecności DCF adsorpcja Pb(II) na powierzchni Na-X maleje do 98,7 mg/g, podczas gdy na powierzchni Na-P1 do 99,7 mg/g. Głównymi mechanizmami rządzącymi procesem adsorpcji w takich układach są rywalizacja o miejsca aktywne adsorbentu i tworzenie kompleksów pomiędzy adsorbatami o przeciwstawnym charakterze jonowym. Każde z tych zjawisk przyczynia się do zmniejszenia adsorpcji jonów metali ciężkich. Jednakże dodatek metalu ciężkiego może również wywoływać wzrost adsorpcji leku. W przypadku jonów Zn(II), ilość DCF zaadsorbowana na Na-X wzrosła z 6,68 mg/g do 12,86 mg/g, a na Na-P1 obserwowany jest nieznaczny jej spadek. Z kolei w przypadku obecności PAA, adsorpcja DCF na Na-X zmalała do wartości 5,86 mg/g. Wykazano również, że zastosowane syntetyczne materiały zeolitowe można w większości układów (układy pojedyncze i mieszane z metalami ciężkimi) z powodzeniem regenerować przy użyciu kwasu solnego. Zaobserwowane zmiany w strukturze podwójnej warstwy elektrycznej utworzonej na powierzchni cząstek zeolitów, a spowodowane adsorpcją jonów metali lub/i cząsteczek leku bez oraz w obecności polimeru umożliwiły zaproponowanie najbardziej prawdopodobnego mechanizmu procesu adsorpcji. Ma on bardzo złożony przebieg w tak skomplikowanym układzie wieloskładnikowym i w związku z tym jest wynikiem różnych typów oddziaływań i zjawisk towarzyszących.

PIŚMIENNICTWO CYTOWANE

- [1] X.B. Liu, X.Y. Zhang, Y.X. Wang, Y.Y. Sui, S.L. Zhang, S.J. Herbert, G. Ding, *Plant Soil Environ.* 2010, **56**, 87.
- [2] V.M. Correia, T. Stephenson, S.J. Judd, *Environ Tech.*, 1994, **15**, 917.
- [3] A.T. Akarsubasi, O. Ince, B. Kirdar, N.A. Oz, D. Orhon, T.P. Curtis, I.M. Head, B.K. Ince, *Water Res.*, 2005, **39**, 1576.
- [4] M. Huang, Y. Li, G. Gu, *Desalinat.*, 2010, **262**, 36.

- [5] F. Fu, Q. Wang. *J Environ Manag.*, 2011, **92**, 407.
- [6] F.J. Larney, D.A. Angers, *Can. J. Soil Sci.*, 2012, **92**, 19.
- [7] H.T. Soudejani, H. Kazemian, V.J. Inglezakis, A.A. Zorpas, *Biocatal. Agric. Biotechnol.* 2019, **22**, 101396.
- [8] G. Gottardi, E. Galli, *Natural Zeolites*; Springer: Berlin/Heidelberg, Germany, 1985.
- [9] V.J. Inglezakis, A.A. Zorpas, *Handbook of Natural Zeolites*; Bentham Science: Sharjah, United Arab Emirates, 2012.
- [10] A.K. Bansiwal, S.S. Rayalu, N.K. Labhasetwar, A.A. Juwarkar, S. Devotta, *J. Agric. Food Chem.*, 2006, **54**, 4773.
- [11] C.G. Flores, H. Schneider, N.R. Marcilio, L. Ferret, J.C.P. Oliveira, *Waste Manage.* 2017, **70**, 263.
- [12] W. Shi, H. Shao, H. Li, M. Shao, S. Du, *J. Hazard. Mater.*, 2009, **170**, 1.
- [13] B. Hudcová, M. Osacký, M. Vítková, A. Mitzia, M. Komáreka, *Micropor. Mesopor. Mat.*, 2021, **317**, 111022.
- [14] F. Moynier, S. Pichat, M.-L. Pons, D. Fike, V. Balter, F. Albarède, *Chem. Geol.*, 2009, **267**, 125.
- [15] J. Liu, Y. Dong, H. Xu, D. Wang, J. Xu, *J. Hazard. Mater.*, 2007, **147(3)**, 947.
- [16] Y. Zhang, S.-U. Geißen, C. Gal, *Chemosphere*, 2008, **73**, 1151.
- [17] S. Jodeh, F. Abdelwahab, N. Jaradat, I. Warad, W. Jodeh, *J. Assoc. Arab. Univ. Basic Appl. Sci.* 2016, **20(1)**, 32.
- [18] W. Janusz, (1999). *Electrical double layer at the metal oxide–electrolyte interface in “interfacial forces and fields: theory and applications”*, M. Dekker, New York, vol 85, Chapter 4.
- [19] M. Medykowska, M. Wiśniewska, K. Szewczuk-Karpisz, R. Panek, *J. Mol. Liq.* 2022, **357(11)**:119144
- [20] J. L. Sotelo, G. Ovejero, A. Rodríguez, S. Álvarez, J. Galán, J. García, *Chem. Eng. J.*, 2014, **240**, 443.
- [21] S. Li, Y. Gan, S. J. Shah, R. Wang, W. Gong, R. Wei, H. Ji, Z. Zhao, Z. Zhao, *Chem. Eng. J.*, 2021, **426**, 131440.
- [22] M. Wiśniewska, S. Chibowski, T. Urban, *J. Hazard. Mater.*, 2015, **283**, 815.
- [23] A. M’Pandou, B. Siffert, *Colloids and Surfaces A.*, 1987, **4**, 159.
- [24] M. Wiśniewska, P. Nowicki, K. Szewczuk-Karpisz, M. Gęca, K. Jędruchiewicz, P. Oleszczuk, *Sep. Purif. Technol.*, 2021, **276**, 119297.
- [25] G. Fijałkowska, K. Szewczuk-Karpisz, M. Wiśniewska, *J. Mol. Liq.*, 2019, **293**, 111514.
- [26] G. Fijałkowska, K. Szewczuk-Karpisz, M. Wiśniewska, *J. Environ. Health Sci. Eng.*, 2020, **18(2)**, 599.
- [27] E. Skwarek, W. Janusz, D. Sternik, *J. Radioanal. Nucl. Chem.* 2014, **299**, 2027.
- [28] G. Fijałkowska, K. Szewczuk-Karpisz, M. Wiśniewska, *Int. J. Environ. Sci. Technol.*, 2020, **17**, 1101.

Praca wpłynęła do Redakcji 13 grudnia 2022 r.

