

Elwira TOMCZAK, Dominika SZCZERKOWSKA

e-mail: tomczak@wipos.p.lodz.pl

Katedra Termodynamiki Procesowej, Wydział Inżynierii Procesowej i Ochrony Środowiska, Politechnika Łódzka

## Równowaga sorpcyjna jonów metali ciężkich na sorbentach pochodzenia roślinnego

### Wstęp

Metale ciężkie nawet w niewielkich ilościach jako niepożądane składniki roztworów wodnych mogą odkładać się w tkankach, powodując różne dolegliwości. Niekiedy trudno jest określić charakter przyczynowo-skutkowy, gdyż ich działanie jest powolne i dopiero długa i ciągła ekspozycja prowadzi do ciężkich schorzeń. Efektywnymi metodami usuwania jonów metali ciężkich z roztworów wodnych jest adsorpcja i chemisorpcja. Najbardziej popularnymi, odnotowanymi w literaturze adsorbentami są zeolity, silikażele, aktywowane węgle oraz robiący karierę chitozan. Poszukuje się jednak nowych materiałów, pochodzenia roślinnego, do usuwania jonów metali z roztworów wieloskładnikowych jako ekonomicznych, skutecznych i łatwo dostępnych sorbentów. Dzięki swoim specjalnym właściwościom sorbenty wywodzące się z tkanki roślinnej zawierające w swojej budowie celulozę często znajdują zastosowanie w procesie sorpcji, m.in. są to łuska ryżowa, skorupy orzechów, rdzeń bananowca, kora sosnowa, paproć [1–3].

### Charakterystyka sorbentów

W sorbentach pochodzenia roślinnego głównym tworzywem jest celuloza – wielkocząsteczkowy polimer naturalny. Nadaje sztywność i kształt roślinom. W niemal czystej postaci występuje w bawełnie, włóknach lnu, juty i konopi. Stosunkowo łatwo reaguje z szeregiem różnorodnych związków chemicznych (z amoniakiem i jego związkami, z wodorotlenkami metali alkalicznych i metalicznych pierwiastków wielowartościowych). W pracy analizowano dwa sorbenty o różnej strukturze: w postaci włókien oraz w postaci łuski okrywowej ziarna.

#### Włókno kokosowe

Pozyskiwane jest z palm kokosowych (*Cocos nucifera*) podczas obróbki skorup orzechów kokosowych. Powstają wtedy włókna o różnej długości (70% uzyskanego materiału) oraz pył kokosowy. Brązowe włókna kokosowe stanowią środkową włóknistą warstwę owocu, zwanej koirą. Charakteryzują się trwałą strukturą, opornością na pleśnienie, sztywnością, higroskopijnością. Palma kokosowa jest powszechnie uprawiana w klimacie równikowym (Filipiny, Tajlandia, Malezja, wyspy Oceanii, Afryka, Ameryka Południowa). Z włókien wytwarza się liny, pędzle, szczotki oraz maty używane zamiast dywanów. Włókno stanowi także cenne podłoże do uprawy roślin jako substytut torfu.

#### Łuska gryczana

Jest to sucha okrywa ziarna gryki (od 25 do 36% masy całego ziarna). W składzie chemicznym przeważa kompleks celulozowo-ligninowy (właściwości sorpcyjne wody) przy stosunkowo dużym udziale tanin i związków fenolowych (hamowanie rozwoju mikroflory, w tym chorobotwórczej, roztoczy, bakterii Gram (-), bakterii Gram (+), a także szkodników magazynowych, owadów i pajęczaków). Unikatowe cechy tego materiału ziarnistego pozwalają stosować go jako wypełniacz materacy i poduszek, dzięki właściwościom zapobiegającym odleżynom, właściwościom przeciwdziałającym nadmiernemu poceniu się i dopasowaniu się do pozycji osoby śpiącej, co zapobiega wadom kręgosłupa i wspomaga leczenie wad już istniejących. Ponadto łuska gryczana ma właściwości neutralizujące szkodliwe promieniowanie elektromagnetyczne. Spożywczy preparat produkowany na bazie łuski jest ewenementem w świecie przyrody ze względu na zawartość aż 6 flawonoidów (isoritexin, rutyna, orientin, vitexin, guercetin, isoorien-

tin), wykazuje wybitne właściwości antyutleniające i pomaga usuwać z organizmu metale ciężkie.

#### Cel i zakres badań

Przedmiotem badań była ocena możliwości zastosowania łuski gryczanej oraz włókna kokosowego do usuwania jonów metali z roztworów wieloskładnikowych. Badania obejmowały adsorpcję jonów metali ciężkich z modelowych roztworów pięcioskładnikowych: Cu(II), Zn(II), Ni(II), Co(II) i Cd(II). Badano zdolności sorpcyjne materiałów w postaci naturalnej po odmyciu w wodzie w  $T = 90^{\circ}\text{C}$ , modyfikowanych 30% roztworem  $\text{H}_2\text{O}_2$  (w  $25^{\circ}\text{C}$  i  $90^{\circ}\text{C}$ ) i modyfikowanych 5% NaOH. W pracy opisano równowagę sorpcyjną dla zakresu stężeń od  $10 \text{ mg/dm}^3$  do  $50 \text{ mg/dm}^3$  ( $T = 25^{\circ}\text{C}$ ). Odczynniki zakupiono w firmie *Fluka*.

W badaniach wykorzystano łuskę gryczaną pochodzenia krajowego oraz włókno kokosowe importowane.

### Badania równowagi sorpcji

Badania równowagi sorpcji prowadzono w temperaturze  $25^{\circ}\text{C}$ . W pięciu kolbach stożkowych umieszczano po ok. 5 g suchego materiału (surowego lub modyfikowanego) i dodawano  $200 \text{ cm}^3$  pięcioskładnikowego roztworu badanych soli w zakresie stężeń  $10\text{--}50 \text{ mg/dm}^3$  (każdego jonu). Następnie wstawiano do termostatowanej wytrząsarki. Źródłem poszczególnych jonów były roztwory wodne soli siarczanowych. Badania prowadzono przy  $\text{pH} = 4,5\text{--}5$ . Próbkę do analizy pobierano do czasu uzyskania stanu równowagi. Oznaczenia prowadzono na chromatografie jonowym *Dionex ICS-1000*.

### Opis matematyczny eksperymentów

W pracy prowadzono badania sorpcji jonów metali w układach pięcioskładnikowych. Sorpcja jonów metali w układach wieloskładnikowych należy do zagadnień o dużej złożoności. Istnieje w literaturze tematu kilka proponowanych podejść do tego zagadnienia [4, 5]. Jednak każdy z układów sorbent – metal należy rozpatrywać indywidualnie. Komplikacją jest tu również konkurencyjność pomiędzy jonami metali w zajmowaniu wolnych miejsc na powierzchni adsorbenta, o której w dużej mierze decyduje termodynamika tych układów [6]. Generalnie przyjmuje się, że w stanie równowagi dynamicznej istnieje określony rozdział adsorbentu między roztworem i adsorbentem. Rozdział ten opisuje się za pomocą izoterm adsorpcji przedstawiających zależność między ilością substancji zaadsorbowanej przez jednostkę masy adsorbenta a stężeniem równowagowym w adsorbencie (w stałej temperaturze).

Wśród izoterm szczególnie przydatne do matematycznego opisu równowagi adsorpcji z rozcieńczonych roztworów są równania *Freundlicha* (1), *Langmuira* (3) oraz *Redlicha-Petersona* – trójparametrowe (5):

$$q_e = K_F C_e^n \quad (1)$$

w postaci zlinearyzowanej

$$\ln q_e = \ln K_F + n \ln C_e \quad (2)$$

$$\frac{q_e}{q_m} = \frac{K_L C_e}{1 + K_L C_e} \quad (3)$$

w postaci zlinearyzowanej

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

$$q_e = \frac{K_{RP} C_e}{1 + B C_e^a} \quad (5)$$

w postaci zlinearyzowanej

$$\ln\left(K_{RP} \frac{C_e}{q_e} - 1\right) = a \ln C_e + \ln B \quad (6)$$

Na podstawie znajomości  $q_m$  dodatkowo oszacowano powierzchnię właściwą  $S$  [m<sup>2</sup>/g mat] możliwą do zajęcia przez badane jony na analizowanym sorbencie.

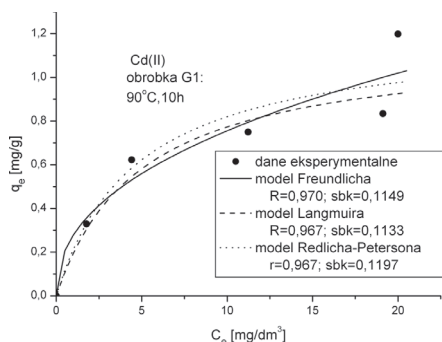
$$S = \frac{q_m N_A}{M} \quad (7)$$

gdzie:  $C_e$  – stężenie równowagowe jonów metalu [mg/dm<sup>3</sup>],  $q_e$  – równowagowa ilość zaadsorbowanych jonów [mg/g],  $K_F$ ,  $n$  – stałe w r. *Freundlicha*,  $K_L$ ,  $q_m$  – stałe w r. *Langmuira*,  $K_{RP}$ ,  $B$ ,  $a$  – stałe w r. *R-P*,  $N$  – liczba *Avogadry*,  $A$  – przekrój powierzchni jonu [m<sup>2</sup>],  $M$  – masa molowa metalu [g/mol].

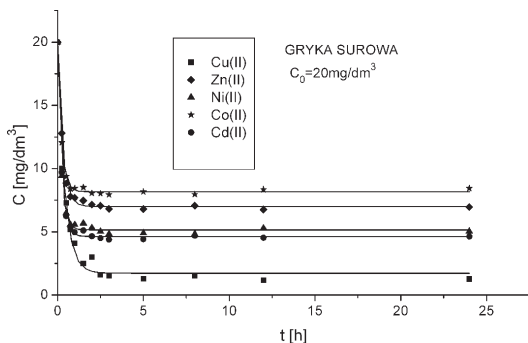
### Omówienie wyników badań

Dokonano identyfikacji charakterystycznych parametrów w każdym z równań i dopasowano modele do przeprowadzonych eksperymentów. Na podstawie ww. obliczeń można stwierdzić, że modelami, które dobrze opisują sorpcję jonów w całym zakresie stężeń jest izoterma *Freundlicha*, *Langmuira* i *R-P*. Przykładowy przebieg izoterm sorpcji dla Cd(II) przedstawiono na rys. 1.

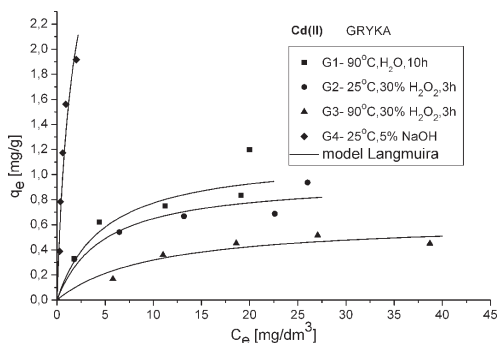
Na rys. 2 przedstawiono uzyskanie stanu równowagi w mieszaninie 5-składnikowej dla  $C_0 = 20$  mg/dm<sup>3</sup>.



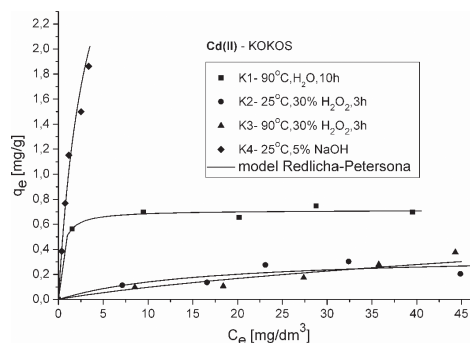
Rys. 1. Dopasowanie modeli do danych eksperymentalnych dla Cd(II)  $R$  – współczynnik korelacji;  $sbk$  – średni błąd kwadratowy



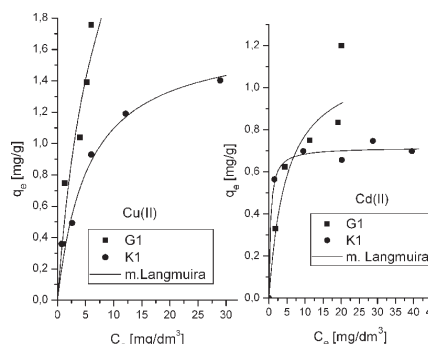
Rys. 2. Kinetyka sorpcji mieszaniny jonów na łusce gryczanej



Rys. 3. Sorpcja na łusce gryczanej w zależności od sposobu obróbki dla Cd(II)



Rys. 4. Sorpcja na włóknie kokosa w zależności od sposobu obróbki dla Cd(II)



Rys. 5. Porównanie zdolności sorpcyjnych badanych materiałów dla Cu(II) i Cd(II)

Tab. 1. Powierzchnie właściwe łuski gryczanej dla jonów badanych metali

Jon metalu	$q_m$ [mg/g s.mat.]	promień $r$ [Å]	$S$ [m <sup>2</sup> /g]
Cu(II)	1,76	1,278	0,86
Cd(II)	1,20	1,489	0,45
Zn(II)	1,16	1,332	0,59
Ni(II)	0,84	1,246	0,42
Co(II)	1,00	1,253	0,50

Na rys. 3 i 4 przedstawiono pojemność sorpcyjną materiału dla wybranego jonu w zależności od sposobu chemicznej modyfikacji. Na rys. 5 porównanie sorpcji dla wybranych jonów.

Wartość  $q_m$  jako najwyższą pojemność sorpcyjną wykorzystano do obliczeń  $S$  (Tab. 1) dla łuski gryczanej G1 ( $C_0 = 50$  mg/dm<sup>3</sup>).

### Wnioski

1. Łuska gryczana i włókno kokosa surowe jak i modyfikowane są dobrymi materiałami sorpcyjnymi, przydatnymi do zatrzymywania jonów metali ciężkich. Modyfikacja 5% NaOH najbardziej zwiększyła ich pojemności sorpcyjne.
2. Łuska gryczana wykazała dwukrotnie wyższą pojemność sorpcyjną w stosunku do włókna kokosowego (Rys. 5) i jest wielce obiecująca ze względu na te właściwości i dostępność.
3. Do opisu równowagi sorpcji analizowanych jonów przetestowano równania *Freundlicha*, *Langmuira* oraz *Redlicha-Petersona*. Każde z nich okazało się być odpowiednim, co potwierdziła ocena statystyczna. Ze względu na prostotę wyznaczenia parametrów łatwiej jest się posługiwać dwoma pierwszymi.
4. Wykazano zdolności sorpcyjne sorbentów roślinnych w stosunku do badanych metali ciężkich wyrażone kolejnością efektywności sorpcji: Cu(II) > Cd(II) > Zn(II) > Ni(II) > Co(II).

### LITERATURA

[1] W. Wafwoyo, C.W.Seo, W.E.Marshall: J. Chem. Techn., **74**, 1117 (1995).  
 [2] K.S. Low, C.K. Lee, A.C. Leo: Technology, **51**, 227 (1995).  
 [3] Y.S. Ho, C.T. Huang, H.W. Huang: Bioresource Biochem., **37**, 1421, (2002).  
 [4] Y. Sağ, Y. Aktay: Bioch. Eng. J., **12**, 143, (2002).  
 [5] R.S. Juang, H.J. Shao: Water Research, **36**, 2999, (2002).  
 [6] W.Kamiński, E.Tomczak, U.Wilicka: Proc. Conf. EQUIFASE'2009, CD-P\_T1\_24, (2009).