



## Zastosowanie modeli matematycznych procesu sorpcji do opisu usuwania HCH na wermikompoście<sup>1</sup>

*Katarzyna Ignatowicz*  
*Politechnika Białostocka*

### 1. Wstęp

Składowiska przeterminowanych i nieprzydatnych środków ochrony roślin stanowią największe zagrożenie środowiska naturalnego, jakie przyniosła chemizacja rolnictwa w Polsce [1]. Mogilniki i stan jakości wód w ich okolicach stanowią od wielu lat jeden z najtrudniejszych problemów do rozwikłania, stwarzający ogromne niebezpieczeństwo dla człowieka jak również środowiska naturalnego. Jedną z przyczyn powstawania mogilników w Polsce była duża ilość nieprzydatnych środków ochrony roślin w latach 60-tych. Zjawisko to uległo nasileniu w latach 70-tych, gdy część środków uważanych za szkodliwe została wycofana z użytku. Pomysłem na rozwiązanie problemu nadmiaru nieużytecznych pestycydów były mogilniki nazywane również „bombami pestycydowymi”. Oprócz przeterminowanych środków ochrony roślin deponowano w nich odczynniki pochodzące ze szkolnych laboratoriów i przeterminowane leki [4]. Mogilniki budowano najczęściej z kręgów

---

<sup>1</sup> Praca powstała w ramach realizacji grantu G/WBiŚ/22/07 (N305 070 32/2535) oraz pracy własnej W/WBiŚ/5/2010 w Katedrze Technologii w Inżynierii i Ochronie Środowiska Politechniki Białostockiej

betonowych izolowanych smołą lub lepikiem, wykorzystywano również stare obiekty wojskowe takie jak bunkry i fortyfikacje wojskowe. Przy lokalizacji mogilników nie dokonywano rozpoznania hydrologicznego terenu, wybierano zwykle miejsca oddalone od miejscowości. Problemem tym zaczęto interesować się dopiero w latach 90-tych ubiegłego stulecia, kiedy to mogilniki zaczęto traktować jako obiekty niebezpieczne dla środowiska naturalnego z powodu ich nieszczelności, czego efektem jest przenikanie przeterminowanych pestycydów do środowiska i jego skażenie. W związku z tym podjęto działania dotyczące inwentaryzacji mogilników. Według Państwowego Instytutu Geologicznego liczba mogilników w Polsce w 2003 roku wynosiła 284 [17, 18]. Spośród 16 województw jedynie lubelskie i lubuskie uporały się z mogilnikami, zaś na Podlasiu zlokalizowanych jest 10 mogilników. Stan ich konstrukcji mogilników pogarsza się z roku na rok. Powoduje to duże zagrożenie i zanieczyszczenie środowiska naturalnego, a także może stanowić niebezpieczeństwo dla okolicznych mieszkańców, gdyż wydostające się do środowiska zanieczyszczenia są niezauważalne. Dochodzi do skażeń wód gruntowych i powierzchniowych, a także gleby w wyniku przenikania odpadów pestycydowych z nieszczelnych mogilników. Wycieki te po dotarciu do warstwy wodonośnej są przemieszczane zgodnie z kierunkiem wód podziemnych i mogą ulec przechwyceniu przez wody powierzchniowe. Z tego względu podejmowane są działania dotyczące likwidacji mogilników, które powinny być prowadzone w sposób rzetelny i zgodny z aktualną wiedzą. Każdy obiekt powinien być traktowany indywidualnie, dlatego przeprowadza się badania jakości wód naturalnych celu określenia skażenia i migracji pestycydów w jego okolicach. W przypadku korozji oraz uszkodzenia konstrukcji mogilników stały dopływ zanieczyszczeń do wód otwartych ma oraz będzie miał miejsce przez wiele lat [9, 11].

Warto pamiętać, że nawet po likwidacji mogilnika skutki składowania substancji toksycznych będą widoczne przez wiele lat zarówno w glebie jak i wodzie. Stąd też, zachodzi konieczność szukania sposobów na ograniczenie migracji pestycydów w środowisku oraz wdrażania nowych pomysłów. W związku z tym, celowym wydało się przeprowadzenie badań nad zastosowaniem procesu sorpcji na wybranych materiałach naturalnych i odpadowych jako ekranu przenikania pestycydów oraz metali (będących składnikiem pestycydów) do środowiska w celu ograniczenia ich migracji z pozostałych mogilników i magazynów [6, 7].

## 2. Modelowanie izoterm adsorpcji

Do oceny maksymalnej pojemności nasycenia adsorbentu oraz określenie mechanizmu sorpcji wykorzystano sześć powszechnie stosowanych modeli izoterm opisujących dane eksperymentalne (tab. 1), izotermę Langmuira (1918), Freundlicha (1894), BET (1938), Huttiga (1948), Jovanovica (1969) i Temkina (1963) [2, 3].

**Tabela 1.** Charakterystyka modeli izoterm sorpcyjnych  
**Table 1.** Characteristics of models of sorption isotherms

| Izoterma       | Typ relacji fizyczno-chemicznych  | Wzór  | Wzór liniowy   | Wzór uproszczony        |
|----------------|---|---|--|-------------------------|
| Jednowarstwowa |   |   |  |                         |
| Freundlicha    | Adsorpcja monowarstwowa na powierzchni heterogenicznej mikroporowatej   | $q_e = K_F c_e \frac{1}{n}$                                       | $\ln q_e = \ln K_F + \frac{1}{n} \ln c_e$                          | $A = k c^k$             |
| Langmuira      | Adsorpcja monowarstwowa na powierzchni homogenicznej (możliwe dodatkowe interakcje dające efekt wielowarstwowy)   | $q_e = \frac{q b c}{1 + b c}$                                     | $q_e = \frac{1}{b} \frac{q}{c} + q$                                | $A = ac / (1 + kc)$     |
| Temkina        | Adsorpcja monowarstwowa na powierzchni niejednorodnej   | $\Theta = \frac{RT}{\Delta Q} \ln K c_e$<br>$q_e = q_m + K \lg c$ | $\Theta = \frac{RT}{\Delta Q} \ln K + \frac{RT}{\Delta Q} \ln c_e$ | $A = a + k \lg c$       |
| Jovanovica     | Adsorpcja monowarstwowa substancji organicznych z roztworów na powierzchni heterogenicznej (możliwe dodatkowe interakcje pionowe dające efekt wielowarstwowy) | $\Theta = 1 - \exp(-Kc)$  |  | $A = a(1 - \exp(-kc))$  |
| Wielowarstwowa |   |   |  |                         |
| Huttiga        | Adsorpcja wielowarstwowa na powierzchni niejednorodnej  | $\Theta = (1+c) \frac{Kc}{1+Kc}$                                  |  | $A = (1+c)ca / (1-kc)$  |
| BET            | Adsorpcja wielowarstwowa na powierzchni niejednorodnej  | $\Theta = \frac{1}{1-c} \left( \frac{Kc}{1+(K-1)c} \right)$       | $\frac{c}{qe(1-c)} = \frac{1}{qm K} + \frac{K-1}{qm K} c$          | $A = ac / (1+c) (1+kc)$ |

## 2.1. Model Freundlicha

Izoterma Freundlicha to równanie o charakterze eksperymentalnym opisujące dobrze adsorpcję na powierzchniach heterogenicznych (energetycznie niejednorodnych) oraz na adsorbentach mikroporowatych:

$$q_e = K_F c^{1/n} \quad (1)$$

gdzie:

$q_e$  (mg/g) – adsorpcja rzeczywista,

$K_F$  (mg/g) – stała, wyrażająca maksymalną adsorpcję na powierzchni sorbentu,

$1/n$  – stała charakterystyczna związana z intensywnością procesu sorpcji.

Stałe  $n$  i  $K_F$  wyznaczane są doświadczalnie w danej temperaturze.

## 2.2. Model Langmuira

Izoterma Langmuira to podstawowa izoterma adsorpcji. Zakłada ona, że adsorbat może tworzyć na powierzchni adsorbentu tzw. monowarstwę cząsteczek oddziałujących z miejscami adsorpcyjnymi (oddziaływanie "pionowe") a nie oddziałującymi (albo słabo oddziałującymi) ze sobą (oddziaływanie "poziome"). Cząsteczki adsorbentu obecne w fazie ciekłej uderzają w powierzchnię - prawdopodobieństwo ich zaadsorbowania rośnie wraz z dostępną wolną powierzchnią. Zaadsorbowane cząsteczki charakteryzuje pewne prawdopodobieństwo desorpcji. Oba prawdopodobieństwa zależą od temperatury i wielkości energii adsorpcji. Wraz z ciśnieniem rośnie częstość uderzeń cząsteczek w powierzchnię, a wraz z ilością zaadsorbowanych cząsteczek maleje dostępna powierzchnia. W założeniach równania jest: brak możliwości tworzenia wielowarstwy, stałość energii adsorpcji (powierzchnia energetycznie jednorodna, czyli homogeniczna), zaniedbywalność oddziaływań bocznych.

Równanie izotermy Langmuira ma postać:

$$q_e = q_m K c_e / (1 + K c_e) \quad (2)$$

gdzie:

$q_e$  (mg/g) – adsorpcja rzeczywista w stanie równowagi sorpcyjnej,

$c_e$  (mg/L) – stężenie pestycydu w roztworze w stanie równowagi,

$q_m$  (mg/g) – maksymalna adsorpcja na powierzchni sorbentu,

$K$  – stała związana z energią adsorpcji.

### 2.3. Model BET

Cząsteczki często tworzą układ wielowarstwowy, stąd też model Langmuira traci ważność. W 1938 roku Stephan Brunauer Paul Emmett i Edward Teller rozwinęli model biorąc pod uwagę możliwość dodatkowego oddziaływania między cząsteczkami. Izoterma Langmuira ma lepsze zastosowanie dla chemisorpcji, zaś izoterma BET dla fizykosorpcji na nie mikroporowatej powierzchni. Izotermę Langmuira można zapisać w postaci:

$$A = ac / (1+c)(1+Kc) \quad (3)$$

gdzie:

A (mg/g) – ilość pestycydów adsorbowana na powierzchni adsorbentu w równowadze,

c (mg/L) – stężenia pestycydów w roztworach wodnych w równowadze,

a (mg/g) jest maksymalną pojemnością adsorpcji wielowarstwowej,

K – jest stałą związaną z energią adsorpcji.

### 2.4. Model Jovanovica

Model Jovanovica zachowuje założenia zawarte w modelu Langmuira, biorąc pod uwagę możliwość dodatkowych interakcji pionowych dających efekt sorpcji wielowarstwowej. Równanie Jovanovicia może służyć za równanie izotermy lokalnej w ogólnym równaniu całkowym opisującym adsorpcję na powierzchni heterogenicznej. Izoterma Jovanovica można zapisać jako:

$$q_e = q_m (1 - \exp(-Kc)) \quad (4)$$

gdzie:

q (mg/g) – ilość adsorbenta adsorbowana na powierzchni adsorbentu w równowadze,

c (mg/L) – stężenie adsorbenta w roztworze wodnym w równowadze,

$q_e$  (mg/g) – jest maksymalną pojemnością adsorpcji wielowarstwowej,

K – jest stałą związaną z energią adsorpcji.

### 2.5. Model Temkina

Model ten jest eksperymentalnym 2-parametrowym równaniem izotermy adsorpcji na heterogenicznym ciele stałym. Izoterma ta odpowiada ciąglemu, nieskończonemu (nieograniczonemu energią minimalną

lub maksymalną) rozkładowi energii miejsc adsorpcyjnych. Równanie izotermi Temkina [3] zakłada, że ciepło adsorpcji wszystkich cząsteczek w warstwie zmniejsza się liniowo z powodu interakcji adsorbent - adsorbat, a adsorpcję charakteryzuje równomierne rozprowadzenie energii wiązania. Model Temkina ma postać:

$$\theta = R T / \Delta Q \ln Kc_e \quad (5)$$

gdzie:

$\theta = q/q_m$  – pokrycie powierzchni ( $q$  – wielkość adsorpcji,  $q_m$  – wielkość adsorpcji w monowarstwie),

$R$  – uniwersalna stała gazowa (kJ/mol K),

$T$  – temperatura (K),

$\Delta Q = (-\Delta H)$  zmiana energii adsorpcji (kJ/mol),

$K$  – jest stałą równowagi Temkina.

## 2.6. Model Huttiga

Model adsorpcji Huttiga to prosta izoterma adsorpcji wielowarstwowej par cieczy na powierzchni homogenicznej (powierzchnia energetycznie jednorodna. Równanie Huttig można zapisać jako:

$$A = ac (1+c) / 1-Kc \quad (6)$$

gdzie:

$A$  (mg/g) – adsorpcja rzeczywista w stanie równowagi sorpcyjnej,

$c$  (mg/L) – stężenie pestycydu w roztworze w stanie równowagi,

$a$  (mg/g) – maksymalna adsorpcja na powierzchni sorbentu,

$K$  – stała związana z energią adsorpcji.

## 3. Materiały i metody

### 3.1. Sorbent i sorbat

Na podstawie danych literaturowych oraz badań własnych jako reprezentatywny sorbat wytypowano najczęściej i w największych stężeniach występujący w okolicach mogiłników pestycyd chloroorganiczny HCH. Zastosowano czystą chemicznie (99,8±0,2%) substancję aktywną HCH wytworzoną przez Instytut Syntezy Organicznej w Warszawie.

W badaniach jako sorbent zastosowano kompost wytworzony z udziałem dżdżownicy kalifornijskiej z ustabilizowanego osadu komu-

nalnego. Poletka do przerobu osadu na kompost z udziałem dżdżownic zostały wykonane na podłożu gruntowym, który stanowią gliny zwarte. Dno poletek znajduje się w odległości większej od 1,5 m w odniesieniu do poziomu wody gruntowej. Na zdrenowanym podłożu piaskowym ułożono płyty betonowe-drogowe. Umożliwia to zmechanizowanie robót oraz zabezpiecza dżdżownice przed kretami. Cały teren poletek otoczony jest płytami betonowymi o wysokości 0,5 m. Na dno poletka zasypana jest warstwa 15 - 20cm trocin, które stanowią drenaż, a jednocześnie regulują stosunek C/N, którego prawidłowość warunkuje proces rozrodczy dżdżownic. Celuloza stanowi niezbędny składnik do budowy kokonów. W dokumentacji projektowej określono stosunek ilości osadu o uwodnieniu poniżej 90% zmieszanego z trocinami na 2:1. W ostatnim okresie prowadzenia kompostowania zrezygnowano z dokładnego mieszania osadu z trocinami (modyfikowania). Sama obecność obydwu składników w odpowiednich ilościach na poletku jest wystarczająca do prawidłowego rozwoju dżdżownic. Pozwoliło to na ograniczenie pracy ludzi do kilkunastu dni w roku i wyeliminowanie pracy urządzenia mieszająco - pompującego. Osad z lagun pompowany jest na przygotowane podłoże z trocin poprzedzielane pryzmami z częściowo przerobionego kompostu z lat poprzednich, zawierającego całą populację dżdżownic. Usypywanie pryzm powyżej poziomu zalewania osadu zapewnia dżdżownicom warunki tlenowe w czasie zalewania jak również w okresach deszczowych. Populacja dżdżownic wykazuje cechy populacji rozwojowej. W jej strukturze znajdują się kokony, osobniki świeżo wyklute nie wybarwione, osobniki młode wybarwione, osobniki dojrzałe płciowo. Dżdżownice zjadając osad wydalają koprolity, czyli wermikompost. Drążąc kanały spulchniają i napowietrzają osad aktywizując bakterie odpowiedzialne za procesy redukcji materii organicznej w podłożu.

Dodatkowym efektem pracy dżdżownic jest trwała redukcja wielu czynników patogennych. W okresie wiosennym (maj) wybierane są te części pryzm, które są przerobione i opuszczone przez dżdżownice. Z pozostałego materiału formowane są nowe pryzmy, uzupełniane trocinami pomiędzy nimi i wpompowany osad. Po zmniejszeniu objętości i częściowym przerobieniu osad przerzucany jest na pryzmy. pomiędzy pryzmy zalewany jest osad z laguny. Operacja powtarzana jest 2÷3 krotnie w zależności od warunków pogodowych. W ten sposób wermikompost jest produkowany bez uciążliwego kilkakrotnego przewracania pryzmy,

co jest rutynowym zabiegiem przy kompostowaniu bez udziału dżdżownic. Uzyskany kompost ma wygląd, zapach ziemi ogrodowej jest sypki, ma strukturę gruzelkową. Składowany na placu bez zadaszenia nie ulega uwodnieniu w czasie intensywnych opadów (jesień, wiosna).



**Rys. 1.** Widok przyzmy wraz z populacją dżdżownic

**Fig. 1.** The compost prism with *Eisenia foetida*

**Tabela 2.** Charakterystyka wermikompostu

**Table 2.** The vermicompost characteristic

| Właściwości       |            |     |            |     |             |     |
|-------------------|------------|-----|------------|-----|-------------|-----|
| Metale [mg/kg sm] |            |     |            |     |             |     |
| Pb                | Cu         | Cd  | Cr         | Ni  | Zn          | Hg  |
| 53,7              | 67,6       | 8,0 | 316,0      | 8,5 | 1391,0      | 1,8 |
| Inne [%]          |            |     |            |     |             |     |
| pH                | Uwodnienie |     | Sucha masa |     | Subst. org. |     |
| -                 | 46,0       |     | 54,0       |     | 54,0        |     |



### 3.2. Procedura sorpcyjna

Badania w warunkach statycznych prowadzono według metodyki amerykańskiej firmy Chemviron Carbon oraz danych literaturowych [6, 7, 10, 12, 20]. Miały one na celu wykreślenie izoterm adsorpcji, dzięki którym możliwe jest określenie mechanizmu sorpcji, określenie pojemności sorpcyjnej w danych warunkach, a także porównanie procesu sorpcji HCH na różnych sorbentach. Sorbent, po uprzednim odgazowaniu, przemyciu wodą destylowaną i wysuszeniu roztarto móżdżerem kulowym i suszono w suszarce elektrycznej w temperaturze 150°C przez okres 3 godzin do stałej masy. Z tak otrzymanego materiału przygotowano naważki o masie: 0,001, 0,002; 0,005; 0,01; 0,025 g na każde 100 ml roztworu. Reprezentatywne próbki sorbenta dodawano do kolb stożkowych, w których znajdował się roztwór pestycydu o stężeniu 5 mg/dm<sup>3</sup>. Naczynka wytrząsano na wytrząsarce przy stałej amplitudzie drgań przez okres 24 godzin, po czym pozostawiano je na 48 godziny w celu uzyskania pełnej równowagi sorpcyjnej. Po tym czasie próbki poddawano podwójnej filtracji stosując miękkie sączki bibułowe. Pierwszą i ostatnią porcję przesącza odrzucano. Następnie oznaczano stężenie zanieczyszczeń w filtracie zgodnie z obowiązującą metodyką.

Analizę procesu sorpcji przeprowadzono na podstawie uzyskanych wyników (wykorzystując program Statistica). Estymowano izotermy Freundlicha, Langmuira, BET, Huttiga, Temkina oraz Jovanovica jako modele nieliniowe metodą najmniejszych kwadratów za pomocą algorytmu Gaussa-Newtona [8, 13, 14, 19].

### 3.3. Metody analityczne

We wszystkich próbkach określano zgodnie z obowiązującą metodyką w akredytowanym laboratorium stężenie pestycydów z wykorzystaniem chromatografu gazowego GC/MS/MS 4000 sprzężonego ze spektrometrem mas oraz chromatografu gazowego AGILENT6890 przy zastosowaniu kolumn ECD1 oraz NPD2 [5, 15, 16].

Uzyskane wyniki badań przedstawiono na wykresach 3-8 oraz w tabeli 3. Proces sorpcji opisano równaniami Freundlicha, Langmuira, BET, Huttiga, Temkina oraz Jovanovica:

$$\text{Freundlicha } A = kc^{1/n}$$

$$\text{Langmuira } A = a_m kc / (1 + kc)$$

$$\text{BET } A = ac / (1 + c)(1 + kc)$$

Huttiga  $A=(1+c)ca/(1-kc)$   
 Temkina  $A=a+k \lg c$   
 Jovanovica  $A=a(1-\exp(-kc))$

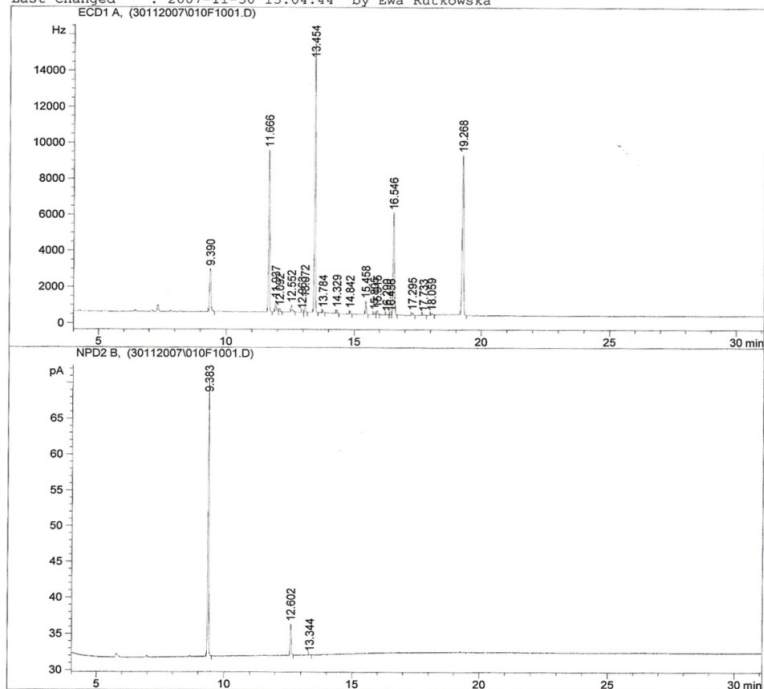
Data File C:\HPCHEM\1\DATA\30112007\010F1001.D

Sample Name: W/99/07

woda

```

=====
Injection Date : 2007-11-30 18:49:19          Seq. Line : 10
Sample Name    : W/99/07                      Location  : Vial 10
Acq. Operator  : Ewa Rutkowska                Inj      : 1
Acq. Instrument : Instrument 1                 Inj Volume: 2 µl
Method         : C:\HPCHEM\1\METHODS\NP-EC.M
Last changed   : 2007-11-30 13:04:44 by Ewa Rutkowska
=====
  
```



## External Standard Report

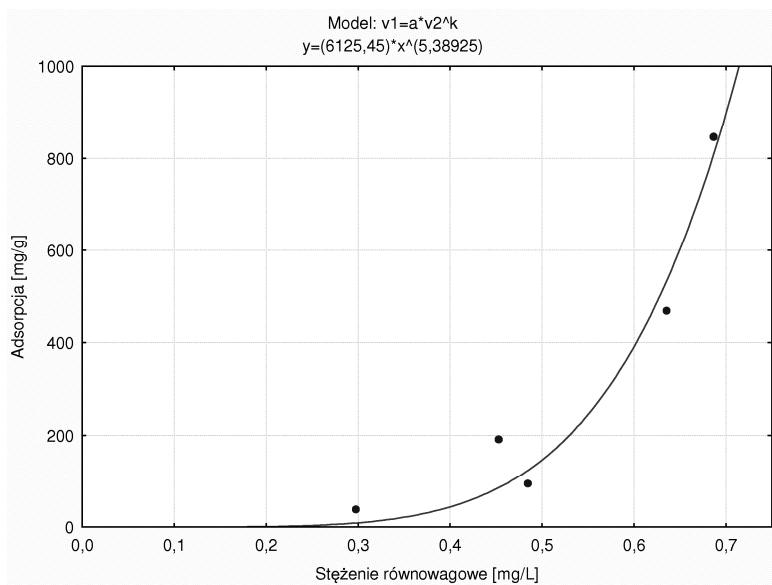
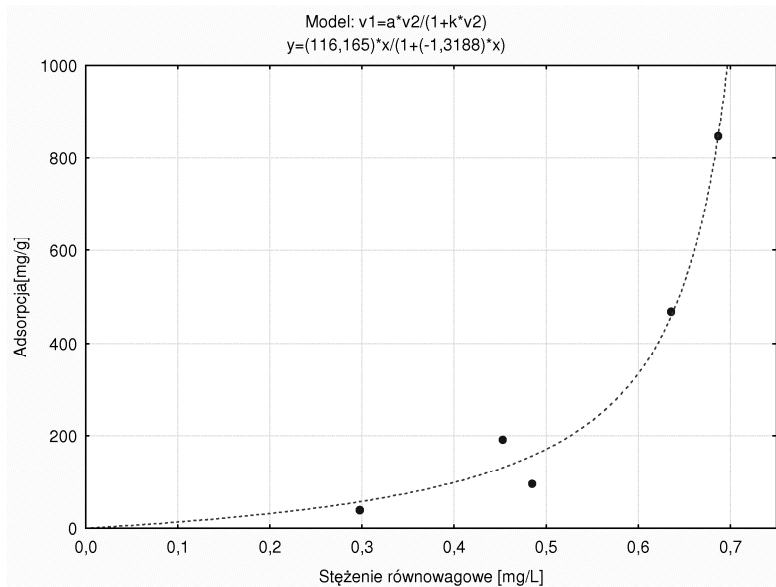
```

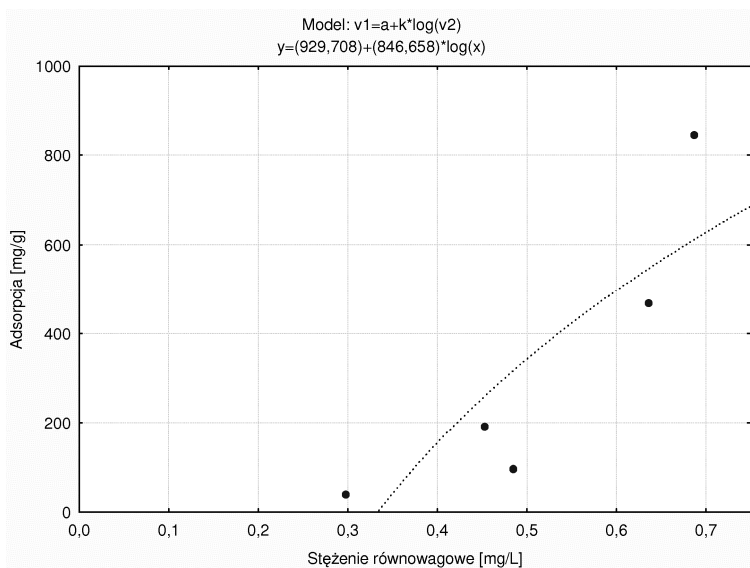
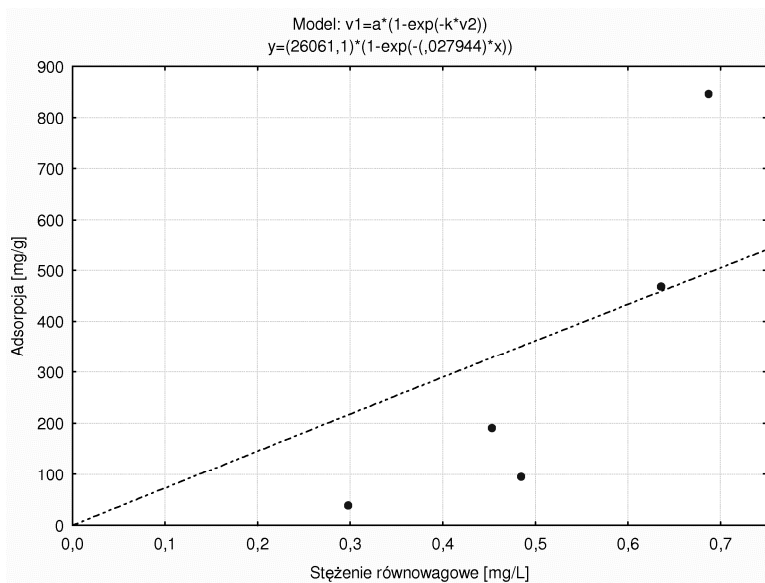
=====
Sorted By      : Signal
Multiplier     : 1.0000
Dilution       : 1.0000
Use Multiplier & Dilution Factor with ISTDs
=====
  
```

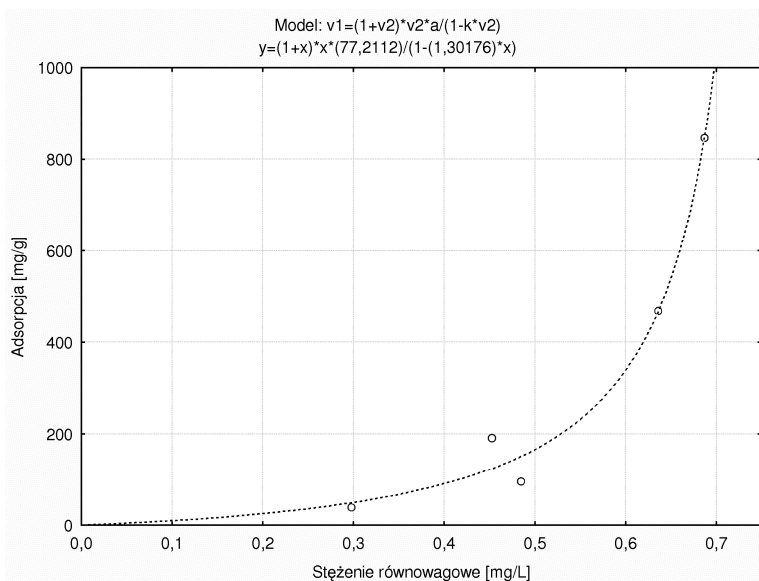
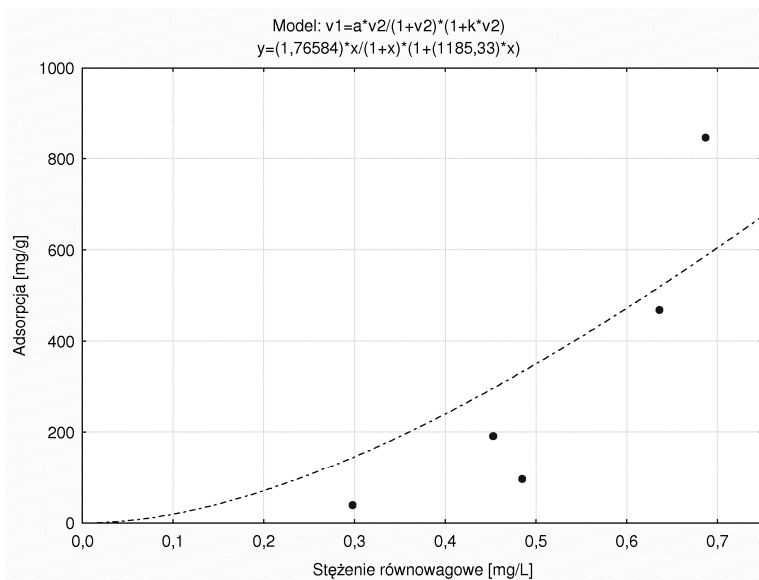
Instrument 1 2007-12-03 11:14:18 Ewa Rutkowska

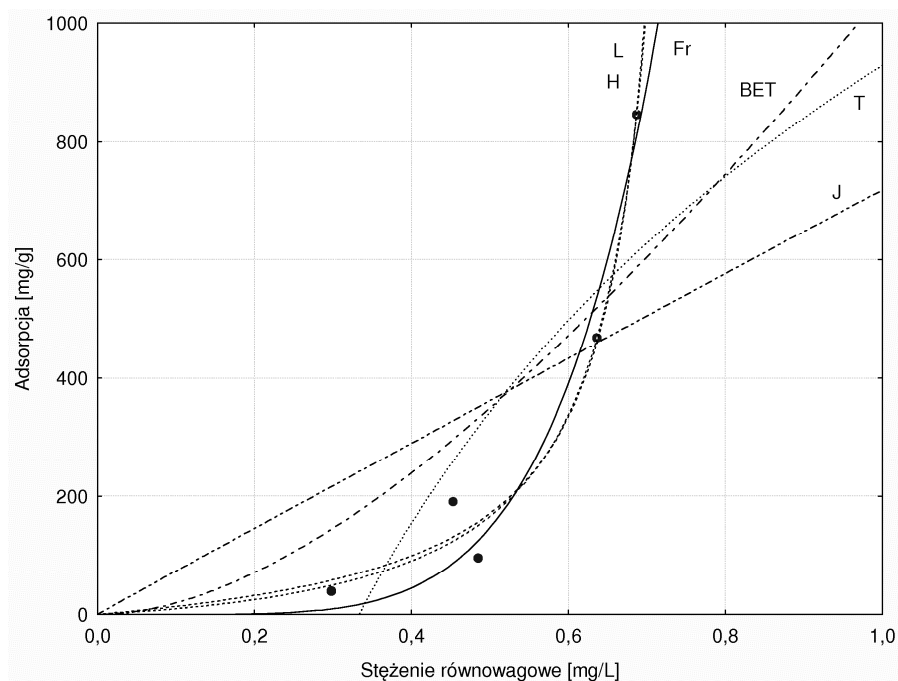
Page 1 of 2

**Rys. 2.** Chromatogram pestycydów chloroorganicznych  
**Fig. 2.** The chromatogram of chloroorganic pesticide

**Rys. 3.** Izoterma Freundlicha**Fig. 3.** The Freundlich isotherm**Rys. 4.** Izoterma Langmuira**Fig. 4.** The Langmuir isotherm

**Rys. 5.** Izoterma Temkina**Fig. 5.** The Temkin isotherm**Rys. 6.** Izoterma Jovanovica**Fig. 6.** The Jovanovic isotherm

**Rys. 7.** Izoterma Huttiga**Fig. 7.** The Huttig isotherm**Rys. 8.** Izoterma BET**Fig. 8.** The BET isotherm



**Rys. 9.** Porównanie izoterm adsorpcji HCH na wermikomposcie

**Fig. 9.** The comparison of isotherms of pesticide on compost

**Tabela 3.** Współczynniki izoterm adsorpcji (poziom ufności 95%,  $\alpha=0,05$ ).

**Table 3.** Coefficients of adsorption isotherms (level of confidence 95%,  $\alpha=0.05$ )

| Izoterma    | a       | b       | R    |
|-------------|---------|---------|------|
| Freundlicha | 6125,45 | 5,389   | 0,98 |
| Langmuira   | 116,16  | -1,319  | 0,99 |
| Temkina     | 929,71  | 846,66  | 0,84 |
| Huttiga     | 77,21   | 1,301   | 0,99 |
| BET         | 1,76    | 1185,33 | 0,81 |
| Jovanovica  | 26061,1 | 0,0279  | 0,68 |

## 4. Dyskusja wyników

Stałe w modelach matematycznych wyznaczono metodą najmniejszych kwadratów za pomocą pakietu statystycznego STATISTICA, a następnie określono wielkości błędów tych stałych. Wartości parametrów stałych, a także współczynniki korelacji  $R$  poszczególnych adsorbatów przedstawiono w tabeli 3. Wyliczone współczynniki korelacji mają wartości od 0,68 do 0,99, tak więc dopasowanie zastosowanych modeli opisu procesu sorpcji jest zróżnicowane. Proces sorpcji HCH na wermikompoście najlepiej opisuje izoterma Freundlicha, Langmuira i Huttiga ( $R=0,98-0,99$ ). Świadczy to, że wermikompost charakteryzuje się niejednorodną powierzchnią, a podczas sorpcji zachodzą reakcje nie tylko w monowarstwie, ale także dodatkowe wyraźne interakcje dające efekt sorpcji wielowarstwowej.

Na rysunkach 3-8 wykreślono izotermy adsorpcji badanych pestycydów na zastosowanym sorbencie jako funkcję zaadsorbowanego przez jednostkę masy sorbenta (kompostu) adsorbatu (HCH) ( $x/m$ ) od stężenia równowagowego adsorbatu w roztworze wodnym ( $c_0$ ). Uzyskano grupę izoterm według klasyfikacji Gilesa: S [3]. Obejmuje ona izotermy układów, w których rozpuszczalnik jest silnie sorbowany i stanowi konkurencję dla adsorbowanej substancji rozpuszczonej [8, 13]. Kształt izoterm świadczy o ukośnym lub prostopadłym ułożeniu cząstki adsorbatu w centrach aktywnych sorbenta. Kształt ten charakteryzuje się brakiem osiągnięcia adsorpcji granicznej, która prawdopodobnie odpowiada kompletnej warstwie monomolekularnej pokrywającej całą powierzchnię adsorbentu [3]. Potwierdza to fakt zachodzących dodatkowo interakcji w poliwarstwie. Kształt taki izoterm odpowiada typowi III według Braunaera. Typ ten obejmuje przypadki, kiedy siły oddziaływania między cząsteczkami adsorbentu są znacznie większe od sił występujących między cząsteczkami substancji adsorbowanej a ściankami adsorbentu [13]. Oddziaływanie takie może być związane z pojawieniem się wiązań wodorowych. Fakt ten również potwierdza występowanie dodatkowych interakcji dających efekt sorpcji poliwarstwowej.

Najwięcej informacji wnosi równanie Freundlicha. Znajomość wartości parametru  $k$  ( $1/n$ ) równania Freundlicha pozwala ocenić intensywność adsorpcji danej substancji z fazy wodnej na sorbencie, natomiast wielkość stałej  $k$  określa pojemność sorpcyjną sorbenta przy stęże-

niu równowagowym w roztworze. Większa wartość współczynnika  $a$  ( $k$ ) odpowiada większej pojemności sorpcyjnej. W prowadzonych badaniach uzyskano wartość współczynnika  $a=6125,45$ , co potwierdza przydatność wermikompostu do zastosowania jako ekran sorpcyjny do usuwania pestycydów chloroorganicznych wokół mogilnika pestycydowego. Stała  $k$  równania Freundlicha jest współczynnikiem kierunkowym izotermy, równym tangensowi kąta nachylenia prostej w układzie współrzędnych logarytmicznych. W związku z tym, im większa wartość  $k$ , tym proces sorpcji zachodzi intensywniej [3, 13].

## 5. Wnioski

Na podstawie przeprowadzonych doświadczeń stwierdzono, że:

1. Wermikompost może być zastosowany do sorpcji HCH z roztworów wodnych.
2. Proces sorpcji HCH na wermikompoście najlepiej opisuje izoterma Freundlicha, Langmuira i Huttiga ( $R=0,98-0,99$ ), co świadczy o niejednorodnej powierzchni sorbenta. Podczas sorpcji zachodzą reakcje nie tylko w monowarstwie, ale także dodatkowe wyraźne interakcje dające efekt sorpcji wielowarstwowej.
3. Uzyskano grupę izotermy S według klasyfikacji Gilesa, typ III według Braunaera. Potwierdza to występowanie dodatkowych interakcji dających efekt sorpcji wielowarstwowej.

## Literatura

1. **Anastasiadis P.:** *Zanieczyszczenie wód gruntowych w wyniku działalności rolniczej: podejście zintegrowane*. Rocznik Ochrona Środowiska tom 6, 19-31, 2004.
2. **Anielak A.M.:** *Chemiczne i fizykochemiczne oczyszczanie ścieków*. PWN, Warszawa, 2000.
3. **Atkins P.W.:** *Chemia fizyczna*. PWN, Warszawa, 2001.
4. **Biziuk, M.:** *Pestycydy. Występowanie, oznaczanie i unieszkodliwianie*. WNT, Warszawa, 2001.
5. **Buszewski B., Buszewska T., Szumski M., Siepak J.:** *Silmultaneous Determination of Phenols Polyaromatic Hydrocarbons Isolated from Environmental Samples by SFE-SPE-HPLC*. Chem. Anal.-Warsaw, 48,13-25, 2003.



6. **Ignatowicz K.:** *Zastosowanie sorpcji na odpadowych materiałach naturalnych do ograniczenia migracji pestycydów z mogiłników.* Przemysł Chemiczny, 2008.
7. **Ignatowicz K.:** *Evaluation of pesticide remains and heavy metals concentrations near burial grounds.* Polish Journal of Environmental Studies, vol.16(4), 339-344, 2007.
8. **Jankowska M., Świątkowski A., Starostin L., Ławrinienko-Omicynska J.:** *Adsorpcja jonów na węglu aktywnym.* PWN, Warszawa, 1991.
9. **Kabaciński M., Zerbe J., Sobczyński T., Siepak J.:** *Wpływ antropopresji na wody gruntowe na obszarze województwa poznańskiego i miasta Poznania.* Sorus, Poznań, 1997.
10. *Laboratory Brochure by Applications Engineers Chemviron Carbon.* Pensylwania, 1991.
11. **Morzycka B.:** *Influence of burial grounds on the environment on the basis of examining water samples from water intakes and farm wells from the vicinity of burial grounds in podlaskie voivodship.* Report, Plant Protection Institute. Poznań. Poland, 2001, 2002.
12. **Ochsner T.E., Stephens B.M., Koskinen W.C., Kookana R.S.:** *Sorption of a hydrophilic pesticide.* Soil Science Society of America. 70, 1991-1997, 2006.
13. **Paderewski M.:** *Procesy adsorpcyjne w inżynierii chemicznej.* WNT, Warszawa, 1999.
14. **Popovski D., Mitrevski V.:** *A method for generating water sorption isotherm models.* Electronic Journal of Environmental, Agricultural and Food Chemistry. 4(3), 945-948, 2005.
15. **Siepak J.:** *Fizyczno-chemiczna analiza wody i gruntów.* Wydawnictwo UAM, Poznań, 1992.
16. **Siepak J.:** *Metody pobierania i przygotowania próbek wód, ścieków i osadów do analiz fizyczno-chemicznych.* Wydawnictwo UAM, Poznań, 1995.
17. **Stobiecki, S.:** *Report of analysis of waters and soils in the vicinity of Wąsosz.* Plants Protection Institute. Poznań, 1999.
18. **Wolkowicz S., Wolkowicz W., Choromański D.:** *Research on the influence of overdue plant pesticides (burial grounds) on geological environment (stage 3).* National Geological Institute, Warszawa, 2003.
19. **Yuh-Shan Ho:** *Isotherms for the sorption of lead onto peat: comparison of linear and non-linear methods.* Polish Journal of Environmental Studies. 15(1), 81-86, 2006.
20. **Zbytniewski R., Buszewski B.:** *Sorption of pesticides in soil and compost.* Polish Journal of Environmental Studies. 11(2), 179-184, 2002.

## Application of Mathematical Models of Sorption Process to Describe the Removal of HCH Pesticide on Vermicompost

### Abstract

The analysis of the sorption process was carried out on the basis of obtained results (using Statistica programme). Freundlich, Langmuir, BET, Huttig, Temkin, Jovanovic isotherms were estimated as nonlinear models with least squares method using the Gauss-Newton algorithm.

Based on literature data and own investigations the organochlorine pesticide HCH was selected as representative sorbate. This pesticide is found most often and in biggest concentrations around burials. During investigations chemically pure ( $99.8 \pm 0.2\%$ ) active substance HCH, produced by the Institute of Organic Synthesis in Warsaw was used.

During research compost produced with the participation of the Californian earthworm from stabilized municipal sewage sludge was used as sorbent. Plot for the processing of sludge into compost with earthworms participation were made on the soil ground, which consisted of compact clay. The bottom of plots was located at a distance greater than 1.5 m for the ground water level. On drained sand surface concrete slabs were located. This allows the mechanization of the works and protects earthworms against moles. The whole area of plots is surrounded by of concrete slabs with a height of 0.5 m. The bottom of the plot is covered with a layer of 15-20 cm of sawdust, which function as drainage, and at the same time regulate C/N ratio, which accuracy determines reproductive process of earthworms.

Obtained results are presented in graphs – Fig. 3 to 8 and in Table 3.

Basing on the experiments carried out it may be stated that:

- Vermicompost May be applied for sorption of HCH pesticide from aqueous solutions.
- The process of sorption of HCH pesticide on vermicompost is best described by Freundlich, Langmuir and Huttig isotherms ( $R = 0.98-0.99$ ), suggesting a heterogeneous sorbent surface. During sorption reactions occur not only in monolayer, but also the additional interactions which show effect of multilayer sorption.
- A group of isotherm S was obtained according to Giles classification, type III according to Braunaer. This confirms the existence of additional interactions which give the effect of multilayer sorption.