

Marta BIEGAŃSKA¹ i Ryszard CIERPISZEWSKI¹

WYKORZYSTANIE CELULOZY I KORY WIERZBY *Salix americana* DO ADSORPCJI MIEDZI Z ROZTWORÓW WODNYCH

UTILIZATION OF CELLULOSE AND WICKER BARK OF *Salix americana* FOR COPPER ADSORPTION FROM AQUEOUS SOLUTIONS

Abstrakt: Celuloza jest naturalnym biopolimerem występującym w przyrodzie, m.in. w korze wierzbowej. Ze względu na swoją budowę chemiczną i morfologię ma właściwości adsorpcyjne. Kora *Salix americana* oraz innych wierzb plecionkarskich jest odpadem powstającym podczas korowania (uszlachetniania) wikliny, który dotychczas nie znalazł praktycznego zastosowania. Zarówno celuloza, jak i kora wierzbowa mogą adsorbować jony metali, ponieważ mają ugrupowania tlenowe zdolne do wymiany jonów. Kora oprócz celulozy składa się z ligniny, pektyn i garbników, które również mogą brać udział w usuwaniu jonów metali z roztworów. W pracy przedstawiono wyniki sorpcji miedzi Cu(II) na celulozie i korze wierzby plecionkarskiej *Salix americana*. Ze wzrostem pH roztworów następował wzrost adsorpcji miedzi na celulozie z 9 do 61% (pH 2,5 do 6,0). Wzrost wyjściowego stężenia Cu(II) powodował wzrost jej adsorpcji na celulozie przy jednoczesnym zmniejszaniu się stopnia usuwania miedzi od 61 do 8% (stężenie od 20 do 80 mg/dm³ odpowiednio). Natomiast czas wytrząsania nie wpływał znacząco na proces adsorpcji na celulozie. Kora lepiej adsorbowała miedź z roztworów niż celuloza, co spowodowane jest jej składem chemicznym. Stopień usuwania Cu(II) na korze z roztworu o stężeniu 30 mg/dm³ wynosił około 90% i nie zmieniał się znacząco z czasem wytrząsania. Z uwagi na zróżnicowany pod względem chemicznym skład kory wierzby plecionkarskiej użytej w badaniach trudno jednoznacznie określić, która z substancji ma decydujący wpływ na jej właściwości adsorpcyjne.

Słowa kluczowe: celuloza, kora wierzby, adsorpcja, miedź

Adsorpcja jest metodą najbardziej efektywną i najszerzej stosowaną spośród sposobów usuwania toksycznych metali z roztworów wodnych. Kinetyka procesu jest podobna jak w przypadku układu gaz - ciało stałe, ale szybkość transportu masy jest mniejsza. Ustalanie się równowagi adsorpcyjnej poprzedza transport masy z głębi fazy ciekłej do powierzchni granicznej, która występuje wokół poszczególnych ziarenek adsorbentu. Po czym następuje dyfuzja adsorbtywu przez warstewkę cieczy (film), otaczającej ziarno adsorbentu [1]. Wykorzystywane najczęściej do adsorpcji żywice chelatujące są nadal stosunkowo drogie i nie wszystkie ulegają biodegradacji [2]. Stąd poszukiwanie nowych, tanich, efektywnych i biodegradowalnych adsorbentów staje się niezwykle ważne. Prowadzone są badania nad możliwością wykorzystania odpadów rolniczych jako adsorbentów [3-8]. Kora wierzbowa ze względu na złożoną budowę chemiczną może stanowić alternatywę dla komercyjnych adsorbentów. Składa się bowiem z naturalnych polimerów, jak celuloza czy lignina, oraz substancji fenolowych [9, 10], dzięki którym może ona adsorbować jony metali ciężkich. Kora jest materiałem naturalnym i odnawialnym, a dodatkowo stanowi odpad w procesie korowania (uszlachetniania) wikliny. W Polsce plantacje wikliny w 2007 roku zajmowały 5520 ha [11], a z 1 Mg wikliny uzyskuje się około 200 do 250 kg kory. Stanowi to olbrzymi potencjał dotychczas niewykorzystanego materiału roślinnego, który może służyć jako sorbent metali ciężkich.

Celem pracy było określenie możliwości adsorpcyjnych kory wierzby plecionkarskiej *Salix americana*. Zbadano wpływ na adsorpcję: stężenia jonów miedzi(II) w roztworze, pH

¹ Katedra Towaroznawstwa Przemysłowego, Wydział Towaroznawstwa, Uniwersytet Ekonomiczny w Poznaniu, al. Niepodległości 10, 61-875 Poznań, tel. 61 856 93 81, email: marta.bieganska@ue.poznan.pl

roztworu oraz czasu wytrząsania. Uzyskane w toku badań wyniki porównano z danymi otrzymanymi, w tych samych warunkach, dla czystej celulozy. Przeprowadzono również desorpcję Cu(II) wodą dejonizowaną i stężonym kwasem solnym HCl.

Metodyka badań

Do adsorpcji wykorzystano proszek celulozowy firmy Fluka Analytical oraz korę wierzby plecionkarskiej *Salix americana*. Korę suszono w temperaturze 100°C przez 48 h, a następnie rozdrabniano włókna na krótsze za pomocą blendera. Kolejno ucierano w móżdżerze i przesiewano przez sito o średnicy oczek 0,212 mm. Do badań wykorzystywano korę po przesianiu.

Sorpcję miedzi prowadzono w sposób okresowy z roztworów CuCl₂ zawierających: 20, 50 i 80 mg Cu/dm³. Roztwory o odpowiednim pH przygotowano przez dodanie odpowiedniej ilości 0,1M NaOH oraz 0,1M HCl. Do przygotowania roztworów użyto wody dejonizowanej.

Doświadczenia z wykorzystaniem kory i celulozy przeprowadzono w tych samych warunkach. Odważki 1 g adsorbentu zadawano 10 cm³ roztworu i wytrząsano w temperaturze pokojowej. Następnie próbki wirowano przez 15 min przy 4000 obr. Znad osadu pobierano próbki roztworu i mierzono stężenie Cu(II) za pomocą atomowego spektrometru absorpcyjnego z atomizacją w płomieniu acetylenowo-powietrznym (F-AAS) przy długości fali $\lambda = 324,8$ nm.

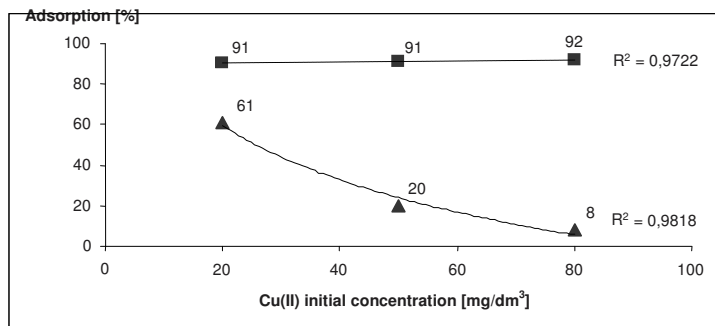
Po odwirowaniu i usunięciu roztworu znad adsorbentu materiał suszono w suszarce w temperaturze 100°C przez 48 h. Desorpcję prowadzono na odważkach około 0,5 g kory. Próbkę zadawano 10 cm³ wody dejonizowanej lub stężonego HCl i wytrząsano przez 2 h. Następnie postępowano jak z adsorbentem po adsorpcji i dokonywano pomiaru stężenia miedzi za pomocą F-AAS.

Wyniki badań i ich omówienie

Wyniki badań adsorpcji miedzi na proszku celulozowym wykazały, że materiał ten może adsorbować kationy Cu(II). Ze wzrostem wyjściowego stężenia adsorbtywu w roztworze stopień usuwania (A) miedzi malał z 61 do 8% (rys. 1). Z kolei przy tym samym wyjściowym stężeniu Cu(II) w roztworze A zwiększało się ze wzrostem pH wyjściowego (rys. 2) z 25 do 96%, odpowiednio dla pH 3,0 i 5,0. W roztworach o pH powyżej 5,0 zaobserwowano osad wodorotlenku miedzi. Z badań wynika, że optymalne warunki procesu występują przy pH około 5,0.

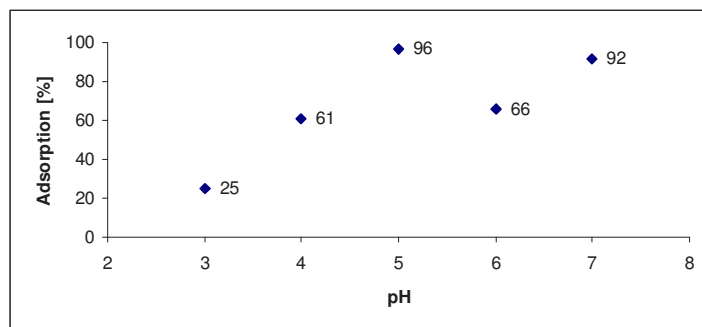
Kora adsorbowała jony miedzi znacznie lepiej niż celuloza. Stopień usuwania Cu(II) wynosił około 91% z roztworów o stężeniu 20÷80 mg/dm³ (rys. 1). Jednocześnie ilość zaadsorbowanej miedzi zwiększała się ze wzrostem jej stężenia w roztworze (rys. 3). W zakresie pH 2,0÷7,0 odczyn nie wpływał znacząco na stopień usuwania Cu(II) z roztworu i ilość zaadsorbowanych kationów (tab. 1).

W przypadku obydwu adsorbentów czas wytrząsania nie wpływał znacząco na uzyskane wyniki. Dla celulozy stopień usuwania miedzi wynosił średnio 24% z roztworów o stężeniu 20 mg/dm³ przy czasie wytrząsania 15÷120 min, a dla kory wynosił 91%. Natomiast ilość zaadsorbowana Cu(II) na celulozie wynosiła średnio 0,118 mg/g, a dla kory 0,430 mg/g.



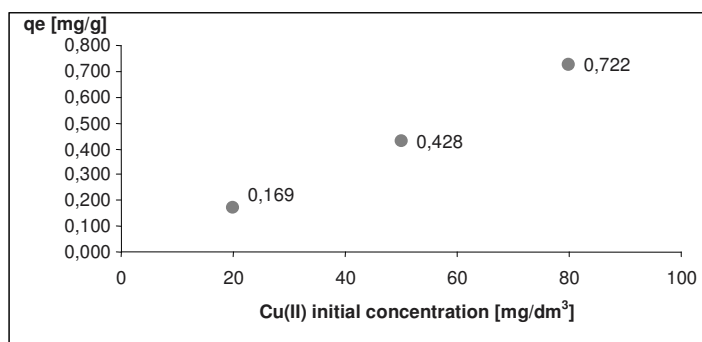
Rys. 1. Wpływ stężenia wyjściowego jonów Cu(II) na stopień jej usuwania z roztworu przez ■ korę i ▲ celulozę. Czas wytrząsania 120 min, pH 4,0

Fig. 1. Effect of initial Cu(II) concentration on adsorption on ■ wicker bark and ▲ cellulose. Shaking time 120 min, pH 4.0



Rys. 2. Wpływ pH wyjściowego na stopień usuwania jonów Cu(II) z roztworu przez celulozę. Czas wytrząsania 120 min, stężenie miedzi 20 mg/dm³

Fig. 2. Effect of initial pH on Cu(II) adsorption on cellulose. Shaking time 120 min, initial concentration 20 mg/dm³



Rys. 3. Wpływ wyjściowego stężenia jonów Cu(II) na ilość zaadsorbowanych jonów z roztworu przez korę. Czas wytrząsania 120 min, stężenie miedzi 20 mg/dm³

Fig. 3. Effect of initial Cu(II) concentration on amount of adsorption on wicker bark. Shaking time 120 min, initial concentration 20 mg/dm³

Wpływ pH wyjściowego na stopień usuwania i ilość zaadsorbowanych jonów Cu(II) z roztworu przez korę. Czas wytrząsania 120 min, stężenie miedzi 20 mg/dm³

Tabela 1

Effect of initial pH on Cu(II) adsorption and amount of adsorption on wicker bark. Shaking time 120 min, initial concentration 20 mg/dm³

Table 1

Stężenie / Concentration [mg/dm ³]	pH					
	2	3	4	5	6	7
Stopień usuwania / Adsorption [%]	91	89	91	88	88*	94*
Ilość zaadsorbowana / Amount of adsorption (q _e) [mg/g]	0,173	0,167	0,167	0,161	0,139*	0,123*

* Zaobserwowano wytrącanie się osadu Cu(OH)₂. Precipitation of Cu(OH)₂ was observed.

Desorpcja wodą dejonizowaną okazała się mało skuteczna, natomiast lepsze rezultaty uzyskano, działając stężonym HCl na korę po adsorpcji. Z roztworów o pH wyjściowym ok. 2,5 odzyskano prawie 90% zaadsorbowanej miedzi, a z roztworów o pH 4,0 prawie 51%. Dane te mogą sugerować, że przy kwaśnym odczynie zachodzi adsorpcja fizyczna, która jest łatwo odwracalna.

Podsumowanie

Kora *Salix americana* okazała się lepszym adsorbentem miedzi niż celuloza i ma większą pojemność adsorpcyjną. We wszystkich badanych przypadkach adsorpcja osiągała około 90%. Kora odznaczała się również mniejszą podatnością na odczyn roztworu w porównaniu z celulozą.

Otrzymane wyniki desorpcji jonów miedzi(II) z kory wskazują na fizyczny charakter procesu adsorpcji.

Czas wytrząsania nie wpływał znacząco na uzyskane rezultaty, co może świadczyć o dużej szybkości ustalania się równowagi adsorpcji.

Podziękowania

Praca powstała dzięki środkom uzyskanym w ramach projektu pt. „Wsparcie stypendialne dla doktorantów na kierunkach uznanych za strategiczne z punktu widzenia rozwoju Wielkopolski” Poddziałania 8.2.2, Działania 8.2, Priorytetu VIII Programu Operacyjnego Kapitał Ludzki.

Literatura

- [1] Paderewski M.L.: Procesy adsorpcyjne w inżynierii chemicznej. WNT, Warszawa 1999.
- [2] Zhou D., Zhang L., Zhou J. i Guo S.: *Cellulose/chitin beads for adsorption of heavy metals in aqueous solutions*. Water Res., 2004, **38**, 2643-2650.
- [3] Mahvi A.H., Naghipour D., Vaezi F. i Nazmara S.: *Teawaste as an adsorbent for heavy metal removal from industrial wastewaters*. Amer. J. Appl. Sci., 2005, **2**(1), 372-375.
- [4] Chand R., Narimura K., Kawakita H., Ohto K., Watari T. i Inoue K.: *Grape waste as a biosorbent for removing Cr(VI) from aqueous solution*. J. Hazard. Mater., 2009, **163**, 245-250.
- [5] Dhakal R.P., Ghimire K.N. i Inoue K.: *Adsorptive separation of heavy metals from aquatic environment using orange waste*. Hydrometallurgy, 2005, **79**, 182-190.
- [6] Król S. i Nawirska A.: *Usuwanie jonów metali ciężkich na wytlókach owocowych w układach dynamicznych*. Acta Sci. Polon. Technol. Aliment., 2003, **2**(1), 21-29.

- [7] Nasernejad B., Esslam Zadeh T., Bonakdar Pour B., Esmaail Bygi M. i Zamani A.: *Comparison for biosorption modeling of heavy metals (Cr(III), Cu(II), Zn(II)) adsorption from wastewater by carrot residues*. Process Biochem., 2005, **40**, 1319-1322.
- [8] Kumar Meena A., Kadirvelu K., Mishraa G.K., Rajagopal C. i Nagar P.N.: *Adsorption of Pb(II) and Cd(II) metal ions from aqueous solutions by mustard husk*. J. Hazard. Mater., 2008, **150**, 619-625.
- [9] Antkowiak L.: *Wykorzystanie kory niektórych drzew i krzewów*. Wyd. AR im. A. Cieszkowskiego w Poznaniu, Poznań 1997.
- [10] Sumiński J.: *Kora - budowa anatomiczna, skład chemiczny, możliwości wykorzystania*. Wyd. AR im. A. Cieszkowskiego w Poznaniu, Poznań 1996.
- [11] *Charakterystyka gospodarstw rolnych w 2007 r.* GUS, Warszawa 2008.

UTILIZATION OF CELLULOSE AND WICKER BARK OF *Salix americana* FOR COPPER ADSORPTION FROM AQUEOUS SOLUTIONS

Department of Industrial Commodity Science, Faculty of Commodity Science
Poznań University of Economics

Abstract: Cellulose is a natural biopolymer abundant in the environment and among other things in wicker bark. Because of its chemical structure and morphology it has sorption properties. Bark of *Salix americana* and other wickers is a by-product of decortication (gentrification) of wicker, which so far has not found practical applications. Both cellulose and wicker bark are able to adsorb metal ions, because they have oxygen units, which are able to exchange ions. Apart from cellulose, bark consists of lignin, pectin and tannins, which can also take part in metal ions removal from solutions. This paper presents results of copper(II) adsorption on cellulose and wicker bark of *Salix americana*. The copper(II) adsorption on cellulose increases with pH increasing from 9 to 61% for pH 2.5 and 6.0, respectively. When the initial concentration of copper(II) is increased the adsorption of metal also increased in studied systems, but the removal of copper is decreased from 61 to 8%. The time of adsorption did not have significant effect on obtained results. Bark adsorbed copper better than cellulose due to its complex chemical composition. Removal of Cu(II) on bark from the solution of 30 mg/dm³ was about 90% and has not changed significantly with shaking time. In view of the complex chemical composition of wicker bark used in the experiments it is difficult to undoubtedly determine which substance has significant effect on its sorption properties.

Keywords: cellulose, wicker bark, adsorption, copper