

Wydział Towaroznawstwa



UNIWERSYTET EKONOMICZNY  
W POZNANIU

**Katedra Towaroznawstwa Przemysłowego**

**STUDIA DOKTORANCKIE**

**Wykorzystanie kory wierzby plecionkarskiej *Salix americana*  
do adsorpcji metali ciężkich**

**Praca doktorska**

**MARTA BIEGAŃSKA**

Promotor:

dr hab. inż. Ryszard Cierpiszewski, prof. nadzw. UEP

**Poznań 2011**

*Panu Profesorowi  
dr hab. inż. Ryszardowi Cierpiszewskiemu  
pragnę podziękować za opiekę naukową,  
cierpliwość, i okazane wsparcie oraz  
konstruktywną krytykę, bez których  
ta praca nie nabrałaby obecnego kształtu*

*Pracownikom Katedry Towaroznawstwa Przemysłowego  
serdecznie dziękuję za pomoc i wsparcie w realizacji  
niniejszej pracy*

*W szczególności pragnę podziękować  
dr inż. Patrycji Wojciechowskiej oraz  
dr inż. Wojciechowi Kozakowi za udzieloną pomoc,  
życzliwość i cenne wskazówki*

*Serdecznie dziękuję Pani dr hab. Ewie Sikorskiej za  
udzielone rady i współpracę*

*Mojemu mężowi  
za cierpliwość, wyrozumiałość  
i olbrzymie wsparcie*



## SPIS TREŚCI

<b>WSTĘP</b>	<b>8</b>
<b>CZĘŚĆ TEORETYCZNA</b>	<b>11</b>
<b>Rozdział I. Ścieki</b>	<b>11</b>
1. REGULACJE PRAWNE DOTYCZĄCE ŚCIEKÓW	14
2. SKŁAD CHEMICZNY ŚCIEKÓW	19
3. METODY OCZYSZCZANIA ŚCIEKÓW	22
4. OSADY ŚCIEKOWE JAKO PRODUKT UBOCZNY OCZYSZCZANIA ŚCIEKÓW	31
<b>Rozdział II. Zagrożenia środowiska powodowane przez metale ciężkie</b>	<b>37</b>
5. CHARAKTERYSTYKA WYBRANYCH METALI CIĘŻKICH	39
5.1. <i>Cynk</i>	42
5.2. <i>Miedź</i>	43
5.3. <i>Ołów</i>	44
5.4. <i>Kadm</i>	46
<b>Rozdział III. Adsorpcja z roztworów wodnych</b>	<b>48</b>
6. ADSORPCJA – JEDNO Z WAŻNIEJSZYCH ZJAWISK POWIERZCHNIOWYCH	49
6.1. <i>Adsorpcja w układzie ciało stałe - ciecz</i>	50
6.2. <i>Charakterystyka struktury porowatej adsorbentów</i>	51
7. PODZIAŁ ADSORBENTÓW	52
7.1. <i>Węgla aktywne</i>	53
7.1.1. <i>Otrzymywanie węgla aktywnych</i>	55
7.1.2. <i>Modyfikowanie węgla aktywnych</i>	55
7.1.3. <i>Mechanizm adsorpcji jonów metali na węglach aktywnych</i>	56
7.1.4. <i>Mezoporowate struktury węglowe</i>	57
7.1.5. <i>Zastosowanie węgla aktywnych</i>	58
7.1.6. <i>Regeneracja węgla aktywnych</i>	59
7.1.7. <i>Zalety i wady węgla aktywnych</i>	60
7.2. <i>Krzemiany – glinokrzemiany</i>	61
7.2.1. <i>Krzemiany</i>	61
7.2.2. <i>Glinokrzemiany</i>	62
7.3. <i>Żele krzemionkowe</i>	63
7.4. <i>Zeolity – sita molekularne</i>	64
7.5. <i>Naturalne minerały ilaste</i>	66
7.6. <i>Aktywny tlenek glinu</i>	66
7.7. <i>Żywice jonowymienne</i>	67

<b>Rozdział IV. Alternatywne źródła adsorbentów</b>	<b>68</b>
8. WŁAŚCIWOŚCI SORPCYJNE NATURALNYCH POLIMERÓW	70
8.1. Celuloza	71
8.2. Chitozan	72
8.3. Lignina	74
8.4. Inne polisacharydy	77
9. ODPADY Z ROLNICTWA I PRZEMYSŁU SPOŻYWCZEGO JAKO ŹRÓDŁO ADSORBENTÓW	79
9.1. Wytłoki owocowe	79
9.2. Pozostałe odpady roślinne	82
9.2.1. Odpadowe łuski roślinne	83
10. WŁÓKNA ROŚLINNE JAKO ŹRÓDŁO ADSORBENTÓW	84
11. ODPADY DRZEWNE W ADSORPCJI CIAŁO STAŁE-CIECZ	87
11.1. Trociny	87
11.2. Kora	89
11.2.1. Budowa i skład chemiczny	89
11.2.2. Kora jako adsorbent	91
12. WIERZBA PLECIONKARSKA <i>SALIX AMERICANA</i>	94
12.1. Charakterystyka wikliny <i>Salix americana</i>	96
12.2. Kora wierzby <i>Salix americana</i>	97
<b>CEL PRACY I HIPOTEZY BADAWCZE</b>	<b>102</b>
<b>CZĘŚĆ DOŚWIADCZALNA</b>	<b>104</b>
<b>Rozdział V. Metodyka badań</b>	<b>104</b>
13. ODCZYNNIKI I MATERIAŁY	104
14. APARATURA POMIAROWA I SPRZĘT POMOCNICZY	105
15. METODY BADAWCZE	106
15.1. Przygotowanie kory wierzby <i>Salix americana</i> do analiz	106
15.1.1. Przygotowanie próbek kory po adsorpcji do badań FT-IR oraz SEM	106
15.2. Charakterystyka kory jako adsorbentu	108
15.2.1. Wyznaczanie niskotemperaturowych izoterm adsorpcji metodą BET	108
15.2.2. Badanie struktury ugrupowań powierzchniowych kory	110
15.2.3. Badanie morfologii kory	111
15.2.4. Badanie właściwości termicznych kory	112
15.3. Badanie adsorpcji jonów metali ciężkich na korze	114
15.3.1. Badanie dynamiki procesu	114
15.3.2. Określenie wpływu pH roztworu na adsorpcję	115
15.3.3. Wpływ stężenia jonów metalu w roztworze na adsorpcję	117
<b>Rozdział VI. Wyniki badań i dyskusja</b>	<b>118</b>

16. CHARAKTERYSTYKA KORY JAKO ADSORBENTU	118
16.1. <i>Badanie tekstury kory wierzby plecionkarskiej <i>Salix americana</i></i>	118
16.2. <i>Określenie struktury ugrupowań powierzchniowych kory</i>	124
16.3. <i>Badanie morfologii kory</i>	130
16.4. <i>Badanie właściwości termicznych kory</i>	133
17. BADANIE ADSORPCJI JONÓW WYBRANYCH METALI CIĘŻKICH NA KORZE <i>SALIX AMERICANA</i>	135
17.1. <i>Dynamika i kinetyka procesu adsorpcji</i>	136
17.2. <i>Wpływ pH roztworu na adsorpcję jonów metali na korze wikliny</i>	145
17.3. <i>Wpływ stężenia metalu na adsorpcję</i>	158
<b>Rozdział VII. Podsumowanie wyników badań i wnioski</b>	<b>162</b>
<b>ZAŁĄCZNIKI</b>	<b>170</b>
<b>SPIS TABEL</b>	<b>176</b>
<b>SPIS ILUSTRACJI</b>	<b>177</b>
<b>SPIS ZAŁĄCZNIKÓW</b>	<b>180</b>
<b>LITERATURA</b>	<b>181</b>

## **WSTĘP**

Społeczeństwo XXI wieku charakteryzuje konsumpcjonizm, produkcja masowa oraz generowanie ogromnych ilości odpadów. Postępujący wzrost uprzemysłowienia wielu krajów oraz lokalizowanie produkcji w krajach rozwijających się prowadzi do powstawania zagrożeń ekotoksykologicznych. Istnieje wiele dowodów wskazujących na postępującą degradację ekosystemów i stanowiących największe zagrożenie zarówno dla biotycznego, jak i abiotycznego środowiska przyrodniczego. Nieoszczędne i mało wydajne technologie przemysłowe, niedostatecznie oczyszczane ścieki, gazy odlotowe i pyły oraz odpady nie poddane utylizacji, spowodowały na przestrzeni ostatnich dziesięcioleci niebezpieczny wzrost zawartości metali ciężkich w środowisku. Dlatego też w ostatnich latach rośnie społeczna świadomość dotycząca skażenia środowiska metalami ciężkimi pochodzenia antropogenicznego, które stanowi bardzo istotny problem na skalę światową. Wyraźnie widać to w zaostrzających się regulacjach prawnych Unii Europejskiej, jak i poszczególnych państw w zakresie dopuszczalnych stężeń emisji metali ciężkich i innych substancji niebezpiecznych do środowiska.

Metale ciężkie do środowiska wodno-glebowego przedostają się głównie z zakładów przemysłowych, ale są także generowane w gospodarstwach domowych. Skażenie ścieków metalami ciężkimi występuje przede wszystkim w ściekach przemysłowych, np.: pochodzących z galwanizerni, z procesów wydobywczych, procesów produkcji baterii i akumulatorów, czy też z produkcji farb i pigmentów, a także z hut szkła. Ścieki te zawierają zwykle związki miedzi (Cu), chromu (Cr), kadmu (Cd) i ołowiu (Pb), które nie ulegają biodegradacji i akumulują się w organizmach wodnych, z którymi przechodzą do łańcucha troficznego stanowiąc zagrożenie dla zdrowia, a nawet życia człowieka. Toksyczność tych metali jest różna w zależności od pobranej przez organizm dawki, a także drogi wchłaniania. Z tego względu niezbędne jest usuwanie nadmiaru metali ciężkich ze ścieków, aby zapobiec skażeniom środowisk wodnych, zwierząt i ludzi. Są to trudne do usunięcia zanieczyszczenia, z którymi muszą sobie radzić oczyszczalnie ścieków. Ze względu na to, że często ścieki nie są podczyszczane w oczyszczalniach przed etapem ich oczyszczania, a także dlatego, że nie mogą być rozcieńczane, znaczne ilości metali ciężkich nie zostają z nich usunięte i pozostają w osadach ściekowych trudnych do zagospodarowania.

Z uwagi na istotne znaczenie problemu, jakim są metale ciężkie dla środowiska i człowieka, w ostatnich latach intensywnie badano to zagadnienie. Najczęściej

wykorzystywanymi metodami usuwania metali ciężkich są: chemiczne i elektrochemiczne strącanie. Główną ich wadą jest powstający podczas procesu osad zawierający zanieczyszczenia. Inną metodą jest wymiana jonowa, która jednak nie jest korzystna z ekonomicznego punktu widzenia. Ponadto komercyjne jonity najczęściej są produktami pochodzącymi z przeróbki ropy naftowej, czyli nieodnawialnego źródła energii, co więcej po zużyciu są one trudne w utylizacji. Najkorzystniejszą z metod oczyszczania wód i ścieków wydaje się być adsorpcja, ponieważ pozwala ona na całkowite usuwanie jonów metali ciężkich z roztworów przy niskich stężeniach. Naturalne surowce dostępne w dużych ilościach, a nawet odpady z przemysłu lub rolnictwa mogą stać się potencjalnymi, niedrogimi sorbentami. W literaturze przedmiotu wskazuje się na niektóre rośliny wodne, materiały drzewne, produkty uboczne pochodzące z rolnictwa, naturalne zeolity, mikroorganizmy i inne stosunkowo tanie adsorbenty, które posiadają zdolność do adsorbowania i akumulowania metali ciężkich.

Badania podjęte w ramach rozprawy doktorskiej stanowią próbę znalezienia alternatywnego adsorbentu metali ciężkich z roztworów wodnych. Proponowany sorbent - kora wierzby plecionkarskiej *Salix americana* - zawiera naturalne biopolimery oraz inne związki zdolne do wiązania jonów metali. Jego przewaga nad komercyjnymi adsorbentami wynika z powszechnego występowania, a co za tym idzie dostępności oraz naturalnego, roślinnego pochodzenia i podatności na biodegradację. Kora wierzby *Salix americana* stanowi niezagospodarowany odpad z procesu uszlachetniania wikliny.

Celem pracy było scharakteryzowanie surowej kory wikliny *Salix americana* oraz zbadanie jej pod kątem możliwości wykorzystania jako adsorbentu jonów wybranych metali ciężkich (miedzi(II), cynku(II), ołowiu(II), kadmu(II)) z roztworów wodnych. Charakterystyka kory polegała na wyznaczeniu powierzchni właściwej adsorbentu metodą Brunauera-Emmetta-Tellera z niskotemperaturowych izoterm sorpcji azotu, co pozwoliło na sklasyfikowanie adsorbentu wg wielkości porów. Ponadto na podstawie widm w podczerwieni określona została struktura ugrupowań powierzchniowych kory, która pozwoliła na identyfikację grup funkcyjnych zdolnych do wiązania jonów metali. Dodatkowo wykonane zdjęcia skaningowym mikroskopem elektronowym umożliwiły poznanie morfologii powierzchni badanej frakcji kory oraz porównanie zdjęć kory surowej z korą po adsorpcji. Wykonana także została analiza termogravimetryczna adsorbentu, która miała na celu poznanie stabilności termicznej kory, a także potwierdzenie obecności głównych składników polimerowych kory, jak celuloza, hemicelulozy i lignina. Z kolei badania właściwości adsorpcyjnych kory wymagały poznania optymalnego czasu prowadzenia procesu, w jakim

ustalała się równowaga układu. Na podstawie tych danych możliwe było badanie kinetyki procesu. Zbadano również wpływ pH roztworu na adsorpcję Cu(II), Cd(II), Zn(II) oraz Pb(II) i na tej podstawie zaproponowano możliwy mechanizm sorpcji jonów na korze, a także zakres pH w jaki sorbent jest zdolny adsorbować badane jony. Ponadto wyznaczono izotermę adsorpcji

w oparciu o najpopularniejsze równania izoterm. Na ich podstawie określona została powierzchnia zajmowana przez warstwę monomolekularną badanych jonów metali. Rezultatem badań przeprowadzonych w ramach niniejszej rozprawy doktorskiej było określenie właściwości adsorpcyjnych i charakterystyka kory wierzby *Salix americana*, jako alternatywnego źródła adsorbentu. Jego głównym celem byłoby usuwanie metali ciężkich ze ścieków przemysłowych i/ lub komunalnych, co pozwoliłoby na obniżenie zawartości metali w osadach ściekowych i tym samym pozwoliłoby na zwiększenie ich rolniczego i przyrodniczego zagospodarowania.

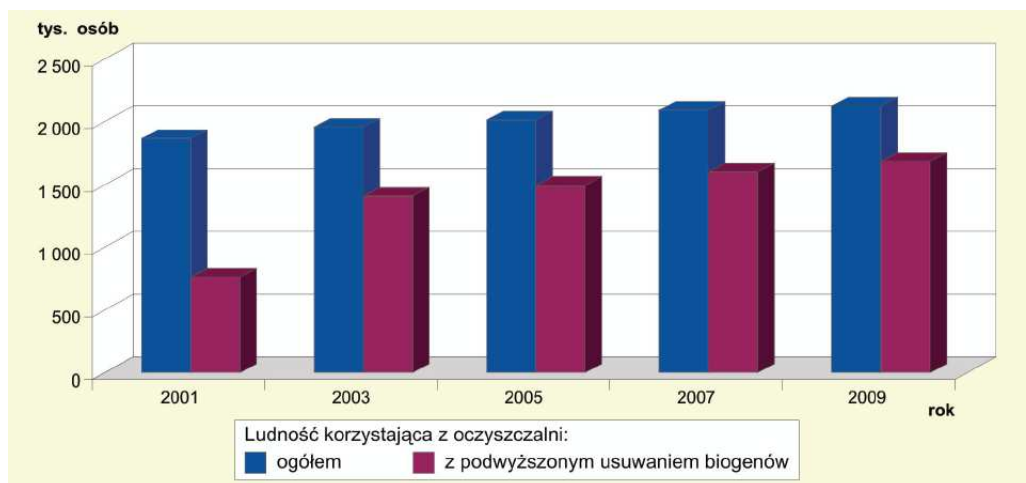
## **CZĘŚĆ TEORETYCZNA**

### **Rozdział I. Ścieki**

Ze względu na stosunkowo ubogie zasoby wodne województwa wielkopolskiego, dużego znaczenia nabiera ich ochrona i eksploatacja. Z Raportu o stanie środowiska w Wielkopolsce w roku 2009 przygotowanego przez Wojewódzki Inspektorat Ochrony Środowiska (WIOŚ) w Poznaniu wynika, że jakość wód płynących i stojących w naszym województwie jest niezadowalająca. Na taki stan wpływają przede wszystkim:

- punktowe źródła zanieczyszczeń, do których zalicza się wprowadzanie do wód nieoczyszczonych lub niedostatecznie oczyszczonych ścieków komunalnych i przemysłowych oraz zrzuty wód chłodniczych;
- występowanie obszarów nieskanalizowanych, z których mogą przedostawać się ścieki komunalne w sposób niekontrolowany;
- zanieczyszczenia obszarowe pochodzenia rolniczego, będące wynikiem nieprawidłowo prowadzonej gospodarki na terenach użytkowanych rolniczo;
- rozwój turystyki i rekreacji oraz sposób zagospodarowania bezpośredniej zlewni jezior, czyli obszaru, z którego wody spływają bezpośrednio do zbiorników wodnych (np. odprowadzanie ścieków z domków letniskowych);
- pobór wód powierzchniowych i podziemnych, który w wielu przypadkach przekracza ilość określoną pozwoleniem wodnoprawnym [1].

Gospodarka wodna w województwie wielkopolskim narażona jest na wiele problemów, które wynikają z ubogich zasobów wodnych, jej okresowych niedoborów oraz niezadowalającej jakości wody. Głównymi przyczynami takiej sytuacji są opisane wcześniej punktowe źródła zanieczyszczeń oraz zanieczyszczenia obszarowe. Na poprawę jakości wód w województwie z pewnością ma wpływ systematycznie zwiększająca się liczba ludności korzystającej z oczyszczalni ścieków, a także postępująca budowa sieci kanalizacyjnej (rys. 1). Są to efekty realizacji Krajowego Programu Oczyszczania Ścieków Komunalnych (KPOŚK).



**Rysunek 1. Liczba ludności korzystającej z oczyszczalni w województwie wielkopolskim w latach 2001 – 2009 /wg GUS/**

Źródło: Raport o stanie środowiska w Wielkopolsce w roku 2009, WIOŚ w Poznaniu, Poznań 2010

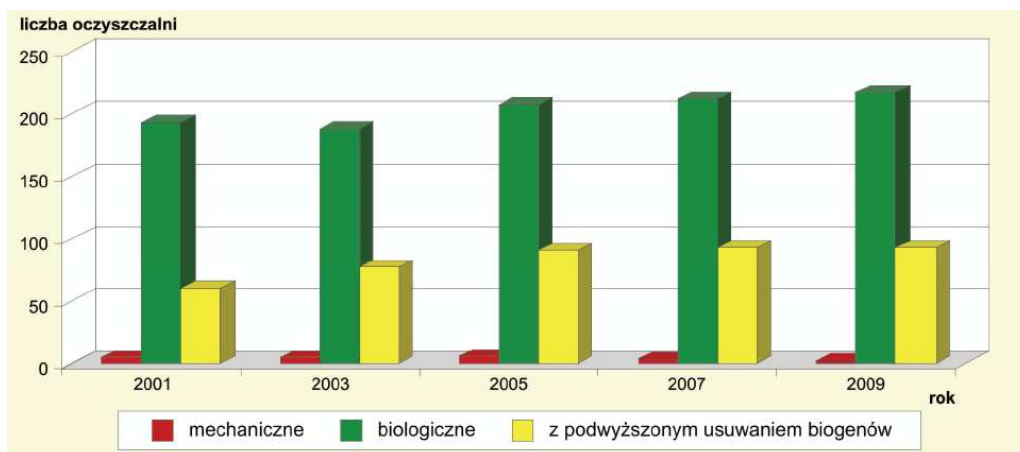
KPOŚK przyczynia się do poprawy jakości wód nie tylko w Wielkopolsce, ale i w całym kraju. Zakłada m.in. budowę nowych oraz modernizację istniejących oczyszczalni, które nie spełniają wymogów w zakresie oczyszczania ścieków. Przykładowo w Poznaniu dotyczyło to modernizacji Lewobrzeżnej Oczyszczalni Ścieków, dzięki czemu uruchomiona została instalacja do wysokiego stopnia usuwania biogenów, a także wprowadzono przetwarzanie biogazu na energię cieplną i elektryczną.

Pozytywny wpływ na stan jakości wód ma również rosnąca liczba oczyszczalni ścieków (rys. 2), zwłaszcza tych z podwyższonym usuwaniem biogenów. Należy jednak mieć na uwadze, że aby efekty te były widoczne oczyszczalnie będą musiały przyjmować większe ilości ścieków i podnosić stopień ich redukcji w ściekach odprowadzanych z oczyszczalni [1]. Uwidacznia się to w malejącej ilości oczyszczalni mechanicznych i stopniowym zwiększeniu ilości oczyszczalni biologicznych na terenie województwa wielkopolskiego. W 2008 roku w Wielkopolsce 2,2 km<sup>3</sup> ścieków wymagało oczyszczenia, z czego prawie 2,1 km<sup>3</sup> zostało oczyszczonych w 314 oczyszczalniach, które obejmują także:

- 106 oczyszczalni ścieków przemysłowych,
- 59 podczyszczalni ścieków przemysłowych.

Pomimo zauważalnego wzrostu liczby oczyszczalni w ostatnich latach oraz modernizacji oczyszczalni w Poznaniu w ramach KPOŚK, miasto znajduje się na 8 miejscu wśród miast o dużej skali zagrożenia ściekami wg danych Głównego Urzędu Statystycznego (GUS) [2].

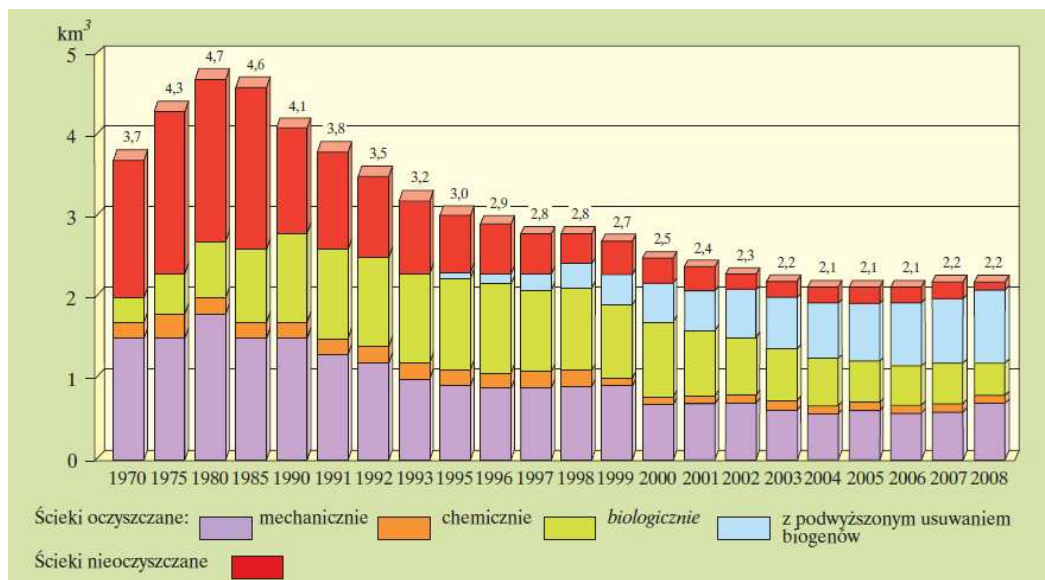




**Rysunek 2. Liczba komunalnych oczyszczalni ścieków w województwie wielkopolskim w latach 2001 – 2009 /wg GUS/**

Źródło: Raport o stanie środowiska w Wielkopolsce w roku 2009, WIOŚ w Poznaniu, Poznań 2010

Ilość powstających rocznie ścieków jest uzależniona od ilości poboru wody, która zmienia się z rozwojem przemysłu i stałym wzrostem liczby ludności. Na przestrzeni ostatnich dziesięcioleci (rys. 3) ilość ścieków ulegała zmianom. Obniżenie się w ostatnich latach ilości ścieków wymagających oczyszczenia odprowadzonych do wód lub do ziemi jest wynikiem coraz większej świadomości ekologicznej społeczeństwa oraz racjonalnego wykorzystywania wody na cele przemysłowe. Dodatkowo z roku na rok zmniejsza się ilość ścieków nieoczyszczanych oraz tych oczyszczanych chemicznie.



**Rysunek 3. Ścieki przemysłowe i komunalne wymagające oczyszczenia odprowadzone do wód lub do ziemi w latach 1970 – 2008**

Źródło: Ochrona środowiska 2009, Główny Urząd Statystyczny, Warszawa 2009

## 1. Regulacje prawne dotyczące ścieków

Rosnąca świadomość kumulacyjnego działania zanieczyszczeń na środowisko doprowadziła nie tylko do bardziej oszczędnego gospodarowania wodą, ale i do zaostrzenia przepisów dotyczących jakości wody [3].

Od 1 maja 2004 roku Polska jest członkiem Unii Europejskiej. Podpisując traktat akcesyjny 16 kwietnia 2003 r. Rząd zobowiązał się do przestrzegania i implementowania prawa unijnego do prawa krajowego. Dzieje się tak na skutek transpozycji dyrektyw UE do prawa polskiego. Należy jednak mieć na uwadze, że choć dyrektywy są nadrzędnymi aktami prawnymi w stosunku do ustaw, to wyznaczają one jedynie cel jaki należy osiągnąć. Sposób zaś osiągnięcia tego celu, czyli szczegółowe akty prawne pozostawia się ustawodawcy danego kraju członkowskiego. Nie należy zatem przepisów zawartych w dyrektywach traktować wprost i zapisywać ich tłumaczenia w ustawach lub rozporządzeniach. Przepisy te wskazują pewien cel, który mają osiągnąć Kraje Członkowskie, ale sposób jego realizacji pozostawia się rządowi poszczególnych państw.

Dosłowne stosowanie przepisów dyrektyw, które spotyka się niekiedy w prawie krajowym nie zawsze jest najtrafniejszym i celowym rozwiązaniem, ponieważ zdarzają się przypadki kiedy specyficzne uwarunkowania naszego kraju. Przykładowo, infrastruktura, stan gospodarki, zaszczości historyczne i ludzka mentalność nie są brane pod uwagę, co w konsekwencji prowadzi do trudności w osiągnięciu celów stawianych w dyrektywach. Problemów nastręcza także sama terminologia tematu, ponieważ nie zawsze definicje stosowane w aktach prawnych pokrywają się z potocznym ich znaczeniem przyjętym w języku codziennym. Celem uniknięcia ewentualnych wątpliwości interpretacyjnych należy zatem przytoczyć za ustawodawcą niezbędne definicje:

- „ (...) **ścieki** to wprowadzane do wód lub ziemi:
  - wody zużyte, w szczególności na cele bytowe lub gospodarcze;
  - ciekłe odchody zwierzęce, z wyjątkiem gnojówki i gnojowicy przeznaczonych do rolniczego wykorzystania w sposób i na zasadach określonych w ustawie z dnia 10 lipca 2007 r. o nawozach i nawożeniu;
  - wody opadowe lub roztopowe, ujęte w otwarte lub zamknięte systemy kanalizacyjne, pochodzące z powierzchni zanieczyszczonych o trwałej nawierzchni, w szczególności z miast, portów, lotnisk, terenów przemysłowych, handlowych, usługowych i składowych, baz transportowych oraz dróg i parkingów;

- wody odciekowe ze składowisk odpadów i miejsc ich magazynowania, wykorzystane solanki, wody lecznicze i termalne;
- wody pochodzące z odwodnienia zakładów górniczych, z wyjątkiem wód wtłaczanych do górotworu, jeżeli rodzaje i ilość substancji zawartych w wodzie wtłaczanej do górotworu są tożsame z rodzajami i ilościami substancji zawartych w pobranej wodzie;
- wody wykorzystane, odprowadzane z obiektów chowu i hodowli ryb łososiowatych;
- wody wykorzystane, odprowadzane z obiektów chowu lub hodowli ryb innych niż łososiowate albo innych organizmów wodnych, o ile produkcja tych ryb lub organizmów, rozumiana jako średnioroczny przyrost masy tych ryb albo tych organizmów w poszczególnych latach cyklu produkcyjnego, przekracza 1500 kg z 1 ha powierzchni użytkowej stawów rybnych tego obiektu w jednym roku danego cyklu;
- **ścieki bytowe** to ścieki z budynków mieszkalnych, zamieszkania zbiorowego oraz użyteczności publicznej, powstające w wyniku ludzkiego metabolizmu lub funkcjonowania gospodarstw domowych oraz ścieki o zbliżonym składzie pochodzące z tych budynków;
- **ścieki komunalne** to ścieki bytowe lub mieszanina ścieków bytowych ze ściekami przemysłowymi albo wodami opadowymi lub roztopowymi, odprowadzane urządzeniami służącymi do realizacji zadań własnych gminy w zakresie kanalizacji i oczyszczania ścieków komunalnych;
- **ścieki przemysłowe** to ścieki nie będące ściekami bytowymi albo wodami opadowymi lub roztopowymi, powstałe w związku z prowadzoną przez zakład działalnością handlową, przemysłową, składową, transportową lub usługową, a także będące ich mieszaniną ze ściekami innego podmiotu, odprowadzane urządzeniami kanalizacyjnymi tego zakładu (...)” [4, 5];
- „ (...) **osad** oznacza pozostający osad komunalny, oczyszczony lub nie, pochodzący z oczyszczalni ścieków komunalnych (...)” [6];
- „ (...) **odpady** to wszelkie substancje lub przedmioty, które posiadacz usuwa lub powinien usunąć zgodnie z obowiązującymi przepisami prawa krajowego (...)” [7 - 9];
- „ (...) **odpady niebezpieczne** są to odpady:

- należące do kategorii lub rodzajów odpadów określonych na liście A załącznika nr 2 do ustawy oraz posiadające co najmniej jedną z właściwości wymienionych w załączniku nr 4 do ustawy lub
  - należące do kategorii lub rodzajów odpadów określonych na liście B załącznika nr 2 do ustawy (pkt 33 osady ściekowe, nie poddane unieszkodliwieniu lub nie nadające się do zastosowania w rolnictwie) i zawierające którykolwiek ze składników wymienionych w załączniku nr 3 do ustawy oraz posiadające co najmniej jedną z właściwości wymienionych w załączniku nr 4 do ustawy (...)” [8, 9];
- „ (...) **komunalne osady ściekowe** to pochodzący z oczyszczalni ścieków osad z komór fermentacyjnych oraz innych instalacji służących do oczyszczania ścieków komunalnych oraz innych ścieków o składzie zbliżonym do składu ścieków komunalnych;
- **gospodarowanie odpadami** to zbieranie, transport, odzyskiwanie i unieszkodliwianie odpadów, w tym również nadzór nad takimi działaniami oraz nad miejscami unieszkodliwiania odpadów (...)” [9].

Z roku na rok zauważalny jest postęp w zakresie oczyszczania ścieków i ograniczania zrzutów ścieków nieoczyszczonych do rzek. Dzieje się tak z uwagi na wdrożenie w Polsce dyrektywy Rady 91/271/EWG w sprawie oczyszczania ścieków komunalnych (tzw. dyrektywie ściekowej) [6], której transpozycją do prawa krajowego jest ustawa *Prawo wodne* z 18 lipca 2001 r. [4]. Z uwagi na pewne zapóźnienia w kwestii odprowadzania i oczyszczania ścieków w stosunku do krajów europejskich, Polska boryka się z problemem dostosowania się do wymogów tej dyrektywy. Nadal bowiem nie potrafimy w sposób efektywny wykorzystywać oczyszczonych ścieków, o którym jest mowa w art. 12 dyrektywy. Posiadając tak niewielkie zasoby wody powinniśmy nauczyć się jej racjonalnego wykorzystywania, a skoro potrafimy oczyszczać zużytą wodę (ścieki), to musimy się również nauczyć z nich korzystać. Mamy w tym aspekcie pewne osiągnięcia, jak choćby stosowanie urządzeń sanitarnych zmniejszających zużycie wody, ale jest to jedynie początek drogi, jaką musimy przebyć, aby nauczyć się racjonalnie korzystać z wody [11].

Polska do końca 2015 roku musi spełnić kryteria zawarte w dyrektywie 91/271/EWG. Jest to jedno ze zobowiązań naszego kraju zawartych w Traktacie o Akcesji Polski do Unii Europejskiej, który obliguje Rząd do wybudowania, rozbudowania i/lub zmodernizowania oczyszczalni ścieków komunalnych i systemów kanalizacji zbiorczej w aglomeracjach.

Dyrektywa ta w art. 3 ust. 1 mówi o tym, że *Państwa Członkowskie zapewniają, aby wszystkie aglomeracje wyposażone były w system zbierania ścieków komunalnych (...)* [6]. Przepisy wspomnianej dyrektywy zostały przetransponowane do prawa krajowego i mają swoje odzwierciedlenie w szeregu ustaw i rozporządzeń związanych z gospodarką wodną [12]. Niemniej jednak podstawowym instrumentem wdrożenia postanowień dyrektywy ściekowej jest Krajowy Program Oczyszczania Ścieków Komunalnych (KPOŚK), który po raz pierwszy został zatwierdzony przez Radę Ministrów 16 grudnia 2003 roku [13]. Dotychczas program ten aktualizowany był dwukrotnie - po raz pierwszy 7 czerwca 2005 roku, a następnie 2 marca br. KPOŚK powinien bowiem, być aktualizowany co najmniej co cztery lata. Obecny program zakłada m.in. budowę około 31 tys. km i modernizację blisko 3 tys. km sieci kanalizacyjnej, co do 2015 roku zapewni obsługę przez systemy kanalizacyjne prawie 29 mln mieszkańców [12]. Nie byłoby to możliwe, gdyby KPOŚK nie został wprowadzony do prawa polskiego przez ustawę *Prawo wodne* [11]. Założenia KPOŚK wynikają m.in. z Załącznika XII do Aktu Przystąpienia Polski do Unii Europejskiej 14, zgodnie z którym Polska do 31 grudnia 2015 roku zobligowana jest do osiągnięcia celów pośrednich dotyczących zgodności z wymogami dyrektywy ściekowej (art. 3 i 4, art. 5 ust. 2 oraz art. 7) [6]. Do końca 2005 roku zgodność z dyrektywą miała zostać osiągnięta dla 674 aglomeracji, w kolejnych pięciu latach dla 1069 aglomeracji, by z końcem 2013 roku 1165 aglomeracji było wyposażonych w system zbierania ścieków komunalnych, a same ścieki poddane odpowiedniemu procesowi oczyszczania [15].

Ścieki oczyszczane są przez przedsiębiorstwa wodociągowo-kanalizacyjne, które działają na podstawie Ustawy z 7 czerwca 2001 r. o zbiorowym zaopatrzeniu w wodę i zbiorowym odprowadzaniu ścieków [5]. Ustawodawca nałożył obowiązek posiadania pisemnej umowy o zaopatrzenie w wodę lub odprowadzanie ścieków z przedsiębiorstwem wodno-kanalizacyjnej przez odbiorcę usług (art. 6 ust. 1). W art. 9 tej ustawy wymienione zostały substancje, których nie wolno wprowadzać do kanalizacji, a także nałożono obowiązek do regularnej kontroli ilości i jakości odprowadzanych ścieków przez przedsiębiorstwa wodno-kanalizacyjne. Z ustawy tej wynika dodatkowo obowiązek podczyszczania ścieków przemysłowych przed ich wprowadzeniem do kanalizacji (art. 10 pkt 2), który zapisany jest również w § 4 Rozporządzenia Ministra Budownictwa z 14 lipca 2006 r. [16]. W Rozporządzeniu tym w § 7 mowa jest o zakazie rozcieńczania ścieków przemysłowych wodą w celu uzyskania dopuszczalnych wartości wskaźników zanieczyszczeń oraz w § 8 o warunkach jakie muszą zostać spełnione przed wprowadzeniem ścieków przemysłowych do urządzeń kanalizacyjnych. Nie mogą one stanowić zagrożenia dla

bezpieczeństwa i zdrowia osób obsługujących urządzenia kanalizacyjne, stanu konstrukcji budowlanych i prawidłowego działania tych urządzeń oraz oczyszczalni ścieków. Co więcej, ścieki muszą spełniać warunki pozwolenia wodnoprawnego (jeśli jest ono wymagane) i być podatne na mechaniczno-biologiczne procesy oczyszczania. Ustawodawca określił także dopuszczalne masy substancji, które mogą być odprowadzane w ściekach przemysłowych w Rozporządzeniu Ministra Środowiska z dnia 27 lipca 2004 r. [17].

Nie są to jednak wszystkie obostrzenia, bowiem ustawa *Prawo wodne* [4] nakłada na przedsiębiorstwa obowiązek posiadania pozwolenia wodnoprawnego, jeśli do urządzeń kanalizacyjnych wprowadzane są ścieki zawierające substancje szczególnie szkodliwe dla środowiska wodnego (art. 122 ust. 1 pkt. 10). Ujęte są one w Rozporządzeniu Ministra Środowiska z 10 listopada 2005 r. w sprawie substancji szczególnie szkodliwych dla środowiska wodnego [18] zmienionym przez Rozporządzenie Ministra Środowiska z 15 grudnia 2008 r. [19] i są to na przykład:

- metale ciężkie,
- dioksyny,
- fenole,
- cyjanki,
- polichlorowane bi- i trifenyle.

Przepisy te są transpozycją dyrektywy Rady 76/464/EWG [20] i jej zmian zawartych w dyrektywie 2006/11/WE (wersji ujednoliconej) [21]. Wymagania stawiane ściekom znajdują się także w Rozporządzeniu Ministra Środowiska z 24 lipca 2006 r. [22]. Mówią one m.in. o najwyższych dopuszczalnych wartościach wskaźników zanieczyszczeń lub minimalnych procentach redukcji zanieczyszczeń dla oczyszczonych ścieków bytowych i komunalnych wprowadzanych do wód i ziemi (załącznik nr 1).

Również warunki odprowadzania ścieków przemysłowych wprowadzanych do kanalizacji są ściśle określone w prawie. Reguluje je Ustawa z dnia 7 czerwca 2001 r. o zbiorowym zaopatrzeniu w wodę i zbiorowym odprowadzaniu ścieków [5] oraz Prawo wodne (art. 9 ust. 1 pkt 17) [4]. Niestety, kontrole poznańskiego Aquanetu pokazują, że większość przedsiębiorstw nie określa warunków odprowadzania ścieków przemysłowych. Warunki te zgodnie z Rozporządzeniem Ministra Budownictwa z 2006 r. w sprawie sposobów realizacji obowiązków dostawców ścieków przemysłowych oraz warunków wprowadzania ścieków do urządzeń kanalizacyjnych powinny być zawarte w umowie z przedsiębiorstwem wodociągowo-kanalizacyjnym. Część z nich ujęta jest w tym

Rozporządzeniu [22], a pozostałe powinny być określone przez przedsiębiorstwa odbierające ścieki [15].

## 2. Skład chemiczny ścieków

Ścieki miejskie odznaczają się zróżnicowanym składem, na co wpływ ma charakter i wielkość aglomeracji, a także rodzaj i udział przemysłu [24]. Głównymi zanieczyszczeniami spotykanymi w ściekach są rozproszone w postaci zawiesin i rozpuszczone związki organiczne (ok. 60%) oraz mineralne (ok. 40%), jak również rozpuszczone gazy [3, 24]. Nieznajomość ogólnych ilości zanieczyszczeń w ściekach wymusza na projektantach nowych i operatorach działających oczyszczalni, szacunkową ocenę zanieczyszczeń. Dlatego do oceny możliwości oczyszczania doprowadzanych do oczyszczalni ścieków, zwłaszcza przemysłowych, stosuje się Równoważną Liczbę Mieszkańców (RLM). Liczba ta określa ile razy ilość zanieczyszczeń w ściekach z określonego zakładu produkcyjnego jest większa od ilości zanieczyszczeń w ściekach bytowych jednego mieszkańca odprowadzanych w ciągu doby [3]. Przykładowe wartości RLM ustalone przez Imhoffa podano w tabeli 1.

**Tabela 1. Równoważne Liczby Mieszkańców (RLM) dla wybranych zakładów przemysłowych**

Zakład	Jednostka odniesienia	RLM
Mleczarnia (z serownią)	1000 dm <sup>3</sup> mleka	45 – 230
Cukrownia	1 t buraków	45 – 70
Browar	1000 dm <sup>3</sup> piwa	150 – 350
Papiernia	1000 kg papieru	200 – 900
Garbarnia	1000 kg skór	1000 – 3500
Fabryka celulozy siarczynowej	1000 kg celulozy	3500 - 5500

Źródło: Gawroński R., *Procesy oczyszczania cieczy*, Oficyna Wydawnicza Politechniki Warszawskiej, Warszawa 1999

Z uwagi na bardzo złożony skład chemiczny ścieków w praktyce stosuje się metody pośrednie, służące określaniu zawartości poszczególnych frakcji zanieczyszczeń organicznych. Jednym z rutynowych oznaczeń ścieków zaproponowanym już w 1913 r. jest biochemiczne zapotrzebowanie tlenu (BZT), czyli ilość tlenu (mg/dm<sup>3</sup>) potrzebna do

utlenienia związków organicznych w ściekach przy pomocy mikroorganizmów, dla których tlen jest akceptorem elektronów. Wskaźnik ten jest laboratoryjną symulacją procesu biodegradacji, który w naturalnych warunkach przebiega w dwóch fazach:

- pierwsza obejmuje przeważnie węglowodany i rozpoczyna się w chwili powstania ścieków i kończy się po około 20 dniach w temperaturze pokojowej;
- druga obejmuje związki azotowe i rozpoczyna się w temp. pokojowej dopiero po 10 dniach [3, 24, 25].

Powszechnie przyjęto oznaczać BZT<sub>5</sub>, czyli zapotrzebowanie tlenu w standardowym teście 5-dobowym.

Metoda ta ma jednak pewne ograniczenia, chodzi tu zwłaszcza o czas trwania testu, dlatego do określania zapotrzebowania tlenu przez ścieki stosuje się także chemiczne zapotrzebowanie tlenu (ChZT). Przyjmuje się, że stanowi ono (ChZT) sumę zapotrzebowania na tlen pierwiastków wchodzących w skład związków organicznych. ChZT określa zatem ilość tlenu (mg/dm<sup>3</sup>) równoważną ilości utleniacza zużytego na utlenienie związków organicznych. Najczęściej do oznaczania ChZT stosuje się silne utleniacze, jak:

- dichromian(VI) potasu (K<sub>2</sub>Cr<sub>2</sub>O<sub>7</sub>) lub
- manganian(VII) potasu (KMnO<sub>4</sub>).

W odróżnieniu od BZT<sub>5</sub> wyniki otrzymuje się już po około godzinie [3, 24, 25]. ChZT stosowane jest najczęściej do szybkiej, rutynowej kontroli pracy oczyszczalni i choć nie odzwierciedla on naturalnych procesów biodegradacji związków organicznych, to coraz częściej zastępuje BZT<sub>5</sub> [24].

Poza BZT i ChZT w ściekach oznacza się także Ogólny Węgiel Organiczny (OWO), który określa stężenie węgla organicznego w ściekach bez względu na jego stopień utlenienia. Nie bez znaczenia pozostaje również Całkowite Zapotrzebowanie na Tlen, które z kolei stanowi wskaźnik jakościowy wody i ścieków określany na podstawie ilości tlenu potrzebnego do utlenienia próbki w obecności katalizatora platynowego w temp. około 900°C [3].

Poza związkami węgla największą grupą związków występujących w ściekach są związki azotu, który może w nich występować na różnych stopniach utlenienia. Organiczne związki azotu występujące zarówno w formie rozpuszczonej, jak i nierozpuszczonej to: białka, peptydy, aminokwasy, mocznik, kwas moczowy, pirydyna, aminy. Mocznik i łatwo rozkładalne organiczne związki azotu podczas przepływu w sieci kanalizacyjnej ulegają hydrolizie i na drodze mikrobiologicznej przekształcane są w azot amonowy. Stężenie azotu



organicznego waha się w przedziale od 15 do 30 mg/dm<sup>3</sup>, natomiast azotu amonowego do kilkudziesięciu mg/dm<sup>3</sup>. Miarą zawartości azotu organicznego i amonowego w ściekach jest azot ogólny (TKN) oznaczany metodą Kjeldahla. Z kolei łączna zawartość TKN, azotanów i azotynów stanowi azot całkowity. Wartości obu wskaźników w ściekach miejskich są do siebie zbliżone z uwagi na niewielkie ilości lub brak azotanów i azotynów w tych ściekach.

Kolejną grupę związków, które występują w ściekach stanowią fosforany. Ich formy chemiczne zależą od odczynu oraz obecności innych kationów. Przy pH 7,5 przeważają:

- fosforany(V) –H<sub>2</sub>PO<sub>4</sub><sup>-</sup>, –HPO<sub>4</sub><sup>2-</sup>,
- difosforany(V) –HP<sub>2</sub>O<sub>7</sub><sup>3-</sup> oraz
- politrafosforany(V) –HP<sub>3</sub>O<sub>10</sub><sup>4-</sup>.

Należy zwrócić uwagę, że w środowisku obojętnym fosforany(V) –PO<sub>4</sub><sup>3-</sup>, a także wodorodiwodorofosforany(V) –HPO<sub>4</sub><sup>3-</sup>, –H<sub>2</sub>PO<sub>4</sub><sup>-</sup> wykazują małą rozpuszczalność. Z kolei większą rozpuszczalność wykazują przy takim odczynie polifosforany, w szczególności jon trifosforanowy(V) –P<sub>3</sub>O<sub>10</sub><sup>5-</sup> [24].

Zawartość substancji organicznych oraz azotu i fosforu w ściekach miejskich przedstawiono w tabeli 2.

**Tabela 2. Stężenia substancji organicznych wyrażonych jako BZT<sub>5</sub> i ChZT oraz azotu i fosforu w ściekach komunalnych.**

Wskaźnik	Stężenie			
	jednostka	maksymalne	minimalne	średnie
BZT <sub>5</sub>	mg O <sub>2</sub> /dm <sup>3</sup>	410	180	295
ChZT (K <sub>2</sub> Cr <sub>2</sub> O <sub>7</sub> )	mg O <sub>2</sub> /dm <sup>3</sup>	1250	416	706
Azot ogólny	mg N/dm <sup>3</sup>	104	49	82
Azot amonowy	mg N <sub>NH<sub>4</sub></sub> /dm <sup>3</sup>	29	62	47
Azot organiczny	mg N <sub>org</sub> /dm <sup>3</sup>	42	20	34
<b>Fosfor ogólny</b>	<b>mg P/dm<sup>3</sup></b>	<b>13,8</b>	<b>6,0</b>	<b>10,3</b>

Źródło: Klimiuk E., Łebkowska M., *Biotechnologia w ochronie środowiska*, Wyd. Nauk. PWN, Warszawa 2003

### 3. Metody oczyszczania ścieków

Ścieki będące wodami zużyтыми zawierają zanieczyszczenia, które występują we wszystkich stopniach rozproszenia. Stąd skuteczne oczyszczanie ścieków prowadzi się stosując różne procesy fizyczne, chemiczne i biologiczne. W zależności od rodzaju zanieczyszczeń, stopnia ich rozproszenia i zamierzonego stopnia usunięcia, stosuje się różne metody rozdzielania roztworów. Klasyfikację układów rozproszonych zamieszczono w tabeli 3.

**Tabela 3. Klasyfikacja układów rozproszonych**

	Rodzaj układu	Rozmiar cząstek	Przykład
układy heterogeniczne	układ makrodyspersyjny	> 0,1 mm	kawałki ciał stałych, piasek, krople oleju itp.
	zawiesiny i emulsje	0,1 μm – 0,1 mm	cząstki opadające i nieopadające
układy homogeniczne	układy koloidalne	1 nm – 1 μm	zespoły cząsteczek
	roztwory molekularne	0,1 nm – 1 nm	rozpuszczone gazy, związki organiczne
	roztwory jonowe	< 0,1 nm	sole, kwasy i zasady nieorganiczne

Źródło: Gawroński R., *Procesy oczyszczania cieczy*, Oficyna Wydawnicza Politechniki Warszawskiej, Warszawa 1999

Zestawienie procesów rozdzielania roztworów w zależności od rodzaju układu dyspersyjnego przedstawiono poniżej w tabeli 4.

**Tabela 4. Procesy w rozdzielaniu ciekłych układów rozproszonych**

Rodzaj układu dyspersyjnego	Operacje i procesy
układ makrodyspersyjny	cedzenie, filtracja
zawiesiny i emulsje	sedymentacja, filtracja, flotacja
układy koloidalne	koagulacja i flokulacja, separacja pianowa, utlenianie chemiczne i biologiczne, strącanie, mikrofiltracja
roztwory molekularne	utlenianie biologiczne i chemiczne, adsorpcja w układzie ciecz-gaz lub ciecz-ciało stałe, ekstrakcja ciecz-ciecz, odparowanie, desorpcja, ultrafiltracja, perwaporacja
roztwory jonowe	metody chemiczne (neutralizacja, strącanie, redukcja, wymiana jonowa), destylacja, wymrażanie, odwrotna osmoza, elektroliza

Źródło: Gawroński R., *Procesy oczyszczania cieczy*, Oficyna Wydawnicza Politechniki Warszawskiej, Warszawa 1999

Metody związane z oczyszczaniem ścieków można podzielić zasadniczo na trzy grupy:

- mechaniczne (układy heterogeniczne),
- biologiczne (układy homogeniczne),
- fizykochemiczne (jw.).

Stosowane w nich procesy i urządzenia zawierają tabela 5 i tabela 6. Niemniej jednak, w celu usunięcia określonej ilości zanieczyszczeń oczyszczalnie ścieków muszą składać się z zespołu obiektów technologicznych, ponieważ pojedynczy proces nie jest w stanie dostatecznie oczyścić ścieków. Podstawowe procesy oczyszczania realizowane są w oczyszczalniach mechanicznych, jednak stopień oczyszczenia ścieków w nich osiągnąć rzadko spełnia wymagania stawiane ściekom odprowadzanym bezpośrednio do wód lub do ziemi. W związku z tym często wykorzystuje się metody biologiczne lub fizykochemiczne. Procesy stosowane do oczyszczania ścieków różnią się w zależności od rodzaju oczyszczanych ścieków. Inne procesy i urządzenia stosuje się do ścieków bytowo-gospodarczych, a inne do

przemysłowych, w których mogą występować zupełnie inne zanieczyszczenia specyficzne dla danego przemysłu.

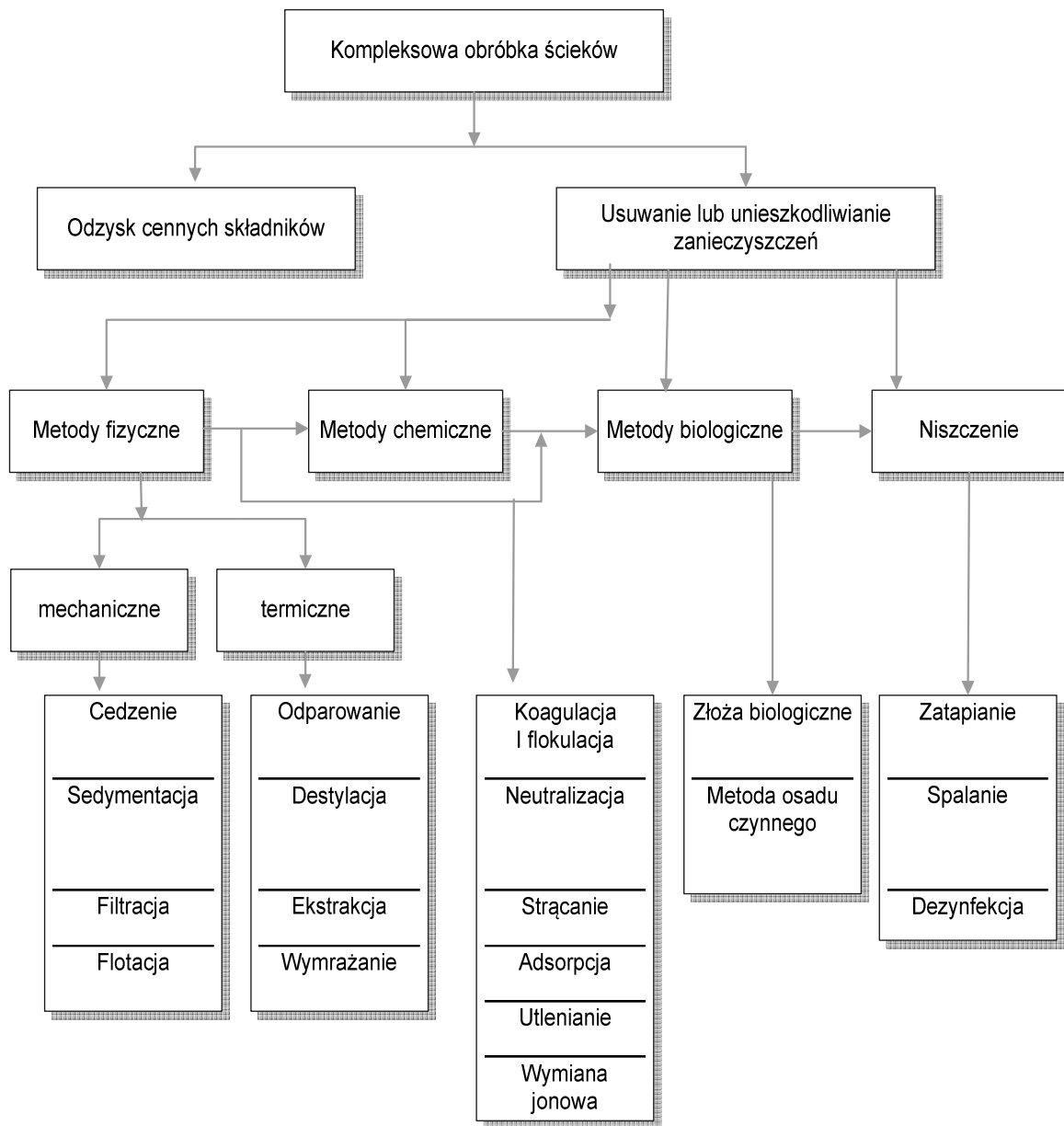
**Tabela 5. Procesy i urządzenia do mechanicznego, biologicznego i fizykochemicznego oczyszczania cieczy**

Metody	Procesy	Urządzenia
mechaniczne	cedzenie	kraty, sita
	sedymentacja	osadniki, hydrocyklony, wirówki
	filtracja	filtry, wirówki filtracyjne
	flotacja	komory flotacji
biologiczne	utlenianie biologiczne	złoża biologiczne, komory osadu czynnego
fizykochemiczne	koagulacja i flokulacja	komory flokulacji
	adsorpcja	adsorbery, aparaty pianowe
	neutralizacja, strącanie	reaktory
	wymiana jonowa	kolumny jonitowe
	rozdzielanie membranowe	moduły membranowe

Źródło: Gawroński R., *Procesy oczyszczania cieczy*, Oficyna Wydawnicza Politechniki Warszawskiej, Warszawa 1999

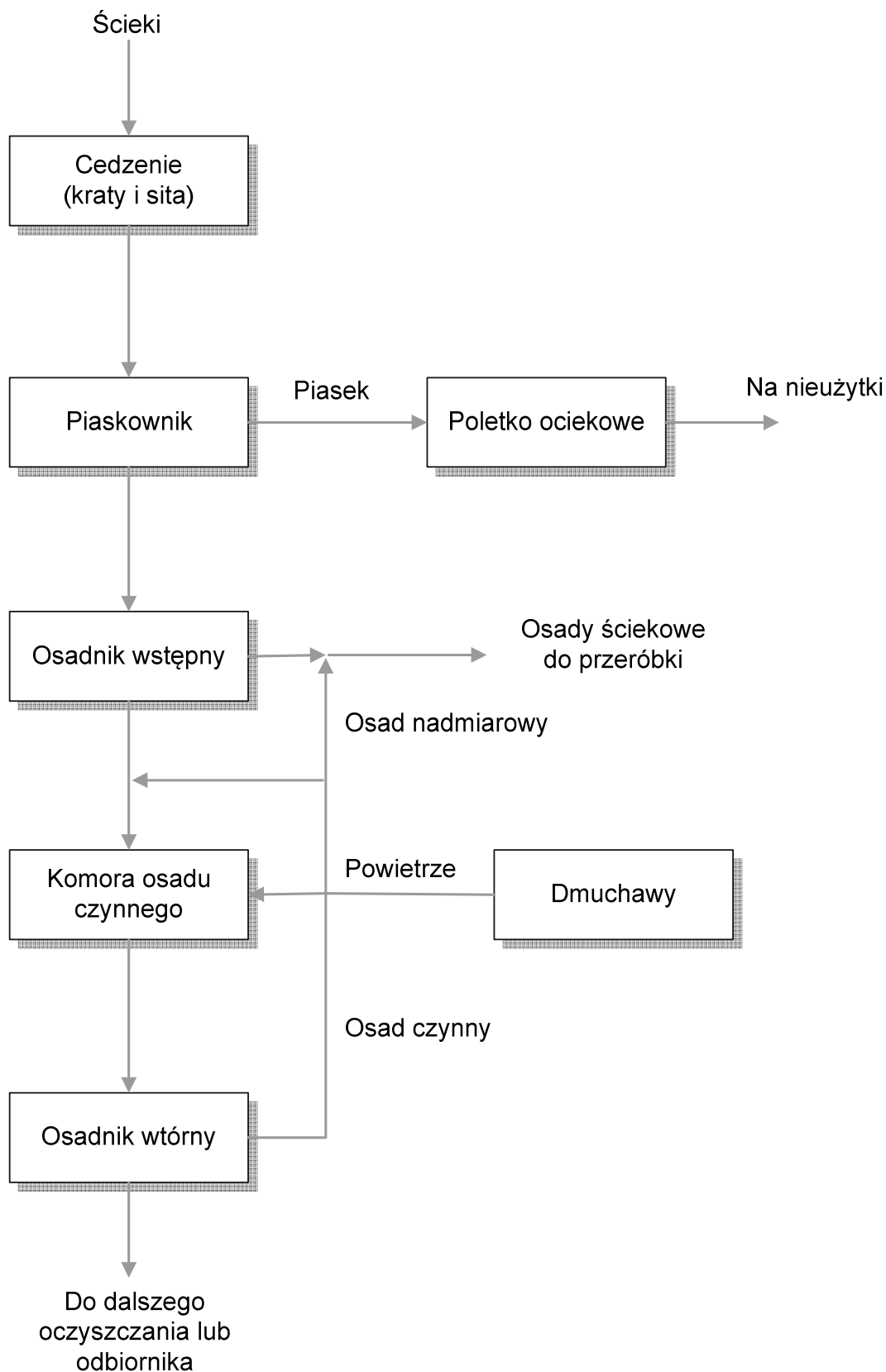
Rozwiązania technologiczne stosowane w różnych oczyszczalniach ścieków przedstawiają rysunki 4, 5 i 6. Cechą wspólną wszystkich oczyszczalni jest stosowanie w pierwszym etapie oczyszczania metod mechanicznych. Dopiero po usunięciu cząstek większych niż 0,1  $\mu\text{m}$  ze ścieków zasadne staje się wykorzystanie równorzędnych metod biologicznych lub fizykochemicznych. Te ostatnie wykorzystuje się zwłaszcza w procesie oczyszczania ścieków przemysłowych (patrz rys. 4), gdzie jednym z etapów redukcji zanieczyszczeń jest odzysk składników, w celu ich powtórnego wykorzystania lub dalszego przerobu. Poza metodami

mechanicznymi w ramach metod fizycznych zastosowanie znajdują również metody termiczne (np. odparowanie, destylacja, wymrażanie) [3, 25].



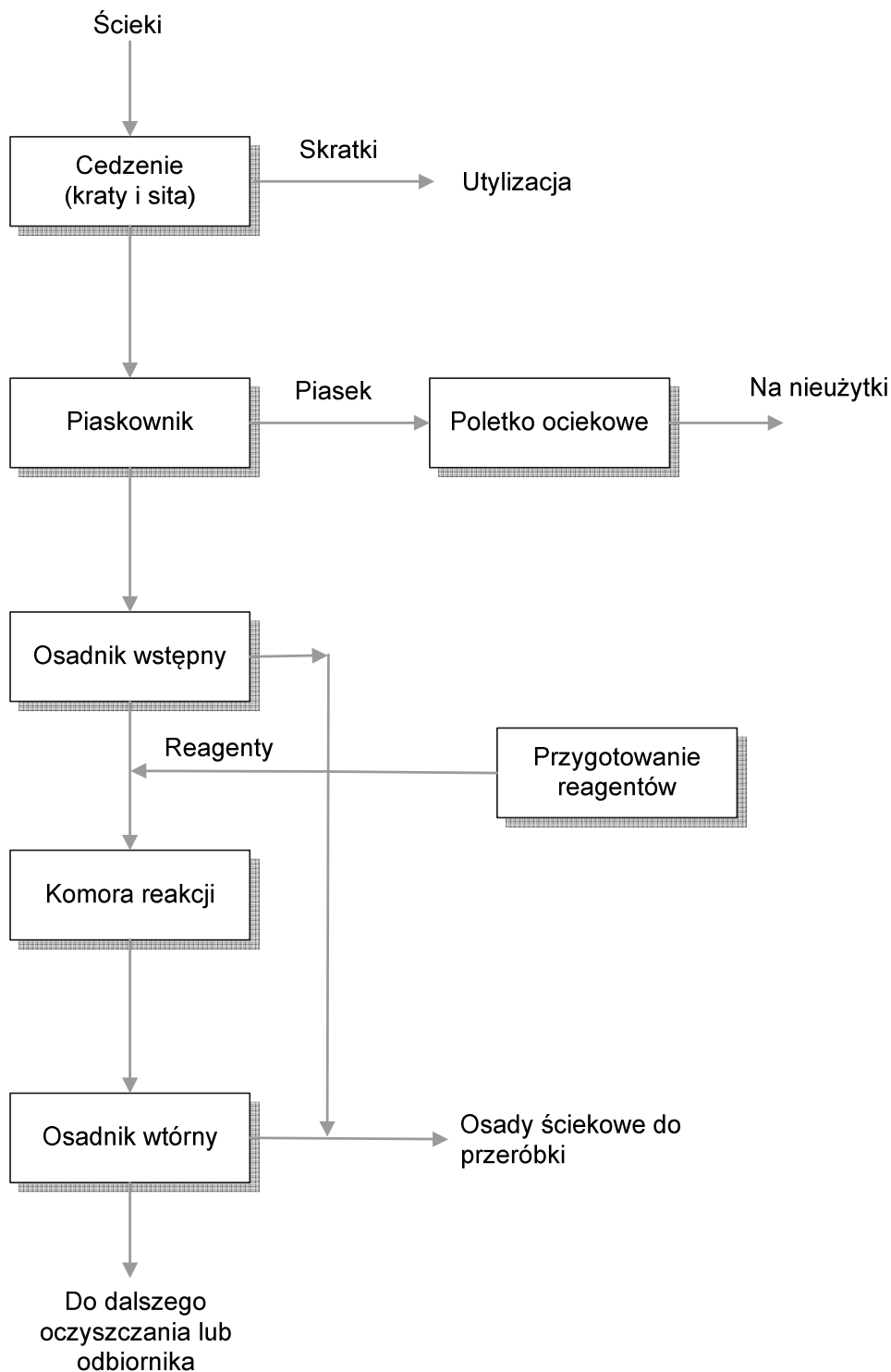
**Rysunek 4. Schemat blokowy kompleksowej obróbki ścieków przemysłowych**

Źródło: Gawroński R., *Procesy oczyszczania cieczy*, Oficyna Wydawnicza Politechniki Warszawskiej, Warszawa 1999



**Rysunek 5. Schemat blokowy oczyszczalni mechaniczno-biologicznej**

Źródło: Gawroński R., *Procesy oczyszczania cieczy*, Oficyna Wydawnicza Politechniki Warszawskiej, Warszawa 1999



**Rysunek 6. Schemat oczyszczalni mechaniczno-chemicznej**

Źródło: Gawroński R., *Procesy oczyszczania cieczy*, Oficyna Wydawnicza Politechniki Warszawskiej, Warszawa 1999

Oczyszczanie ścieków, w które zaangażowanych jest wiele procesów i urządzeń stanowiących spójną całość, można umownie podzielić na tzw. stopnie oczyszczania. Najczęściej wyróżnia się trzy stopnie oczyszczania, ale niekiedy wyróżnia się ich nawet pięć.

Każdy z nich charakteryzują się większą efektywnością oczyszczania. To, na którym stopniu zakończyć oczyszczanie uzależnione jest od przeznaczenia oczyszczonych ścieków i stopnia ich zanieczyszczenia na dopływie do oczyszczalni.

- **I stopień** oczyszczania obejmuje oczyszczanie wstępne lub wyłącznie mechaniczne. Na tym etapie usuwane są zanieczyszczenia stałe, cząstki ziarniste i zawiesiny oraz łatwe do wydzielenia oleje i tłuszcze; traktuje się go jako przygotowanie ścieków do dalszych procesów. Efektywność usuwania zanieczyszczeń jest tutaj następująca:
  - zawiesiny łatwo opadające około 90%,
  - zawiesiny ogólne około 60%,
  - BZT<sub>5</sub> około 30%,
  - ChZT około 30%,
  - azot ogólny około 15%,
  - fosfor ogólny około 10%,
- **II stopień** angażuje metody biologiczne lub chemiczne. Rozkładowi ulegają zatem zanieczyszczenia organiczne rozpuszczone, koloidy i zawiesiny pozostałe po I stopniu oczyszczania. Metody biologiczne cechuje znaczny udział mikroorganizmów, w szczególności bakterii heterotroficznych (*Pseudomonas*, *Bacillus*, *Micrococcus*, *Alcaligenes*, *Moraxella*, *Flavobacterium*), nitryfikacyjnych (*Nitrosomonas*, *Nitrobacter*), czy redukujących siarczan (*Thiobacillus*). W ściekach bardzo obciążonych lub ściekach przemysłowych mogą występować również pierwotniaki (wiciowe, zarodkowe i orzęski wolnopływające) oraz grzyby. W oczyszczaniu metodami biologicznymi wykorzystuje się zazwyczaj dwa rozwiązania technologiczne:
  - złoża biologiczne, które składają się z warstwy żużlu lub piasku, na którym mikroorganizmy tworzą biofilm (błonę biologiczną), a przez którą przepływające ścieki są filtrowane;
  - osadu czynnego, który bazuje na procesach fizykochemicznych i biologicznych mikroorganizmów, które wykorzystują zanieczyszczenia jako źródło węgla. Różni się on od złoża biologicznego tym, że tu ścieki są przepompowywane do zbiorników tlenowych z mieszaniem mechanicznym, w których następuje sflokulowany wzrost mikroorganizmów, tworzących charakterystyczne kłaczkę.

Metody chemiczne w II stopniu oczyszczania mają zastosowanie w przypadku, gdy zanieczyszczenia w ściekach nie są podatne na rozkład biologiczny lub jeśli oczyszczanie biologiczne zachodzi mało efektywnie. Choć jest to metoda równorzędna z oczyszczaniem



biologicznym, to jednak wiąże się ona z wprowadzaniem do oczyszczanych ścieków reagentów przemian chemicznych, z czym może wiązać się konieczność ich usunięcia w kolejnych etapach oczyszczania [3, 24, 26, 27];

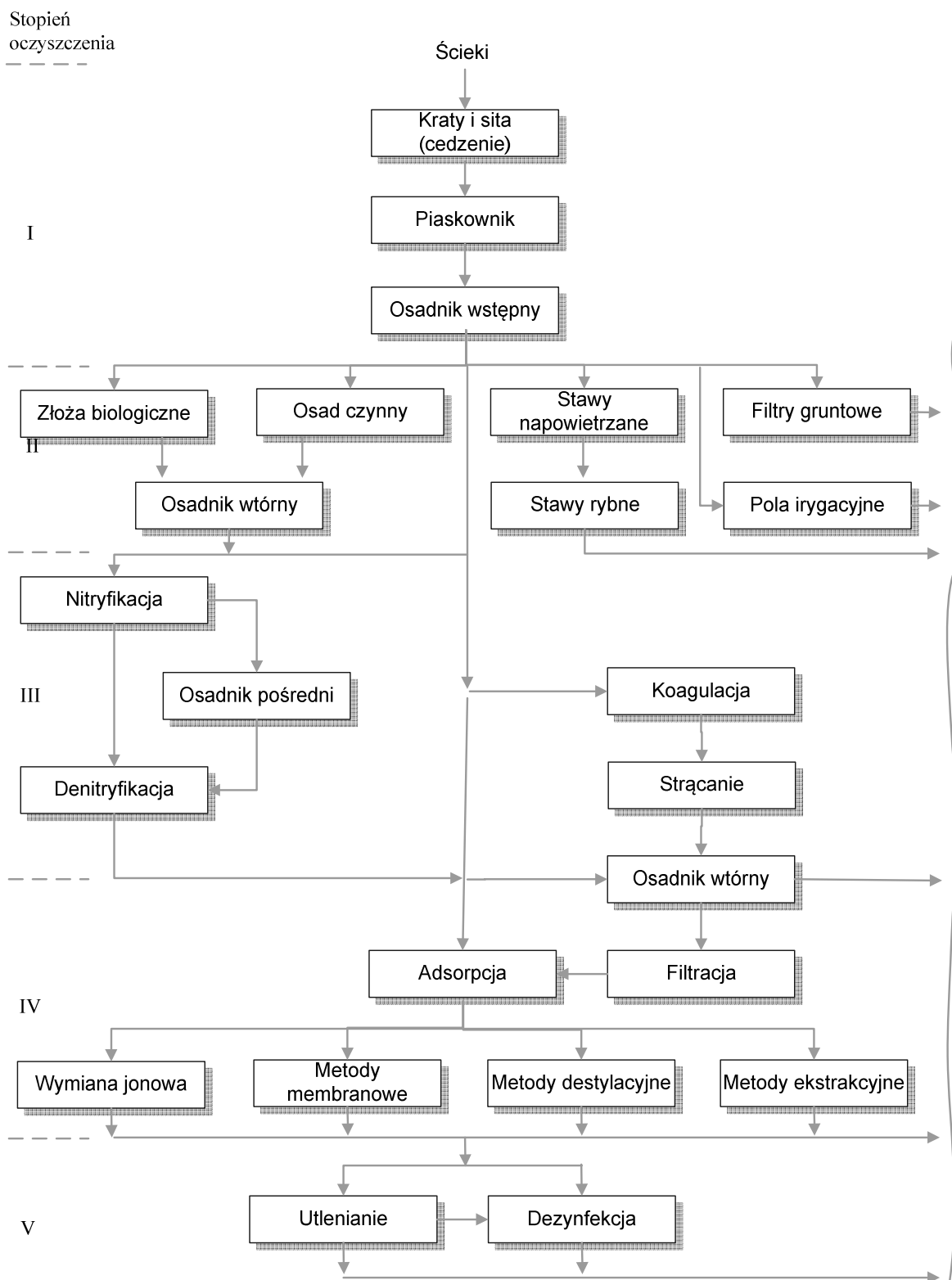
- **III stopień** to głównie doczyszczanie ścieków, polegające na usunięciu związków biogenych in. pożywkowych (głównie związków azotu i fosforu), które mogą prowadzić do eutrofizacji zbiorników wodnych, do których odprowadzane są ścieki. Związki azotu usuwane są na drodze biologicznej nitryfikacji i denitryfikacji, natomiast związki fosforu na skutek chemicznego strącania;
- **IV stopień** oczyszczania stanowi tzw. odnowę wody, a jego celem jest usunięcie resztkowych zanieczyszczeń, które występują głównie w postaci roztworów właściwych i roztworów jonowych. Procesu tu wykorzystywane obejmują adsorpcję na węglu aktywnym, wymianę jonową, procesy membranowe, które są stosunkowo drogie. Pozwalają one jednak na uzyskanie ścieków o cechach wód powierzchniowych, w które mogą być zaopatrywane zakłady przemysłowe. Prowadzi to do zamykania obiegu wody i ochrony wód naturalnych [3, 26, 27];
- **V stopień** (zastosowanie dodatkowych procesów) nadaje ściekom cechy pozwalające na ich szersze zastosowanie, nie tylko dla przemysłu. Znajdują tu zastosowanie takie procesy jak dezynfekcja i utlenianie [3].

Ogólny schemat oczyszczalni ścieków, która obejmuje wszystkie stopnie oczyszczania przedstawiono na rysunku 7. Z kolei efektywność oczyszczania ścieków dla różnych stopni oczyszczania pokazano w tabeli 6.

**Tabela 6. Przeciętna efektywność oczyszczania ścieków dla różnych stopni oczyszczania**

Zmniejszenie wartości wskaźnika zanieczyszczenia [%]					
Stopień oczyszczania	BZT <sub>5</sub>	zawiesiny	ChZT	Zawartość	
				azotu	fosforu
I	30	50 – 70	20	15	10
I + II	90	90	60	30	20
I + II + III	95	95	70	90	80

Źródło: Gawroński R., *Procesy oczyszczania cieczy*, Oficyna Wydawnicza Politechniki Warszawskiej, Warszawa 1999

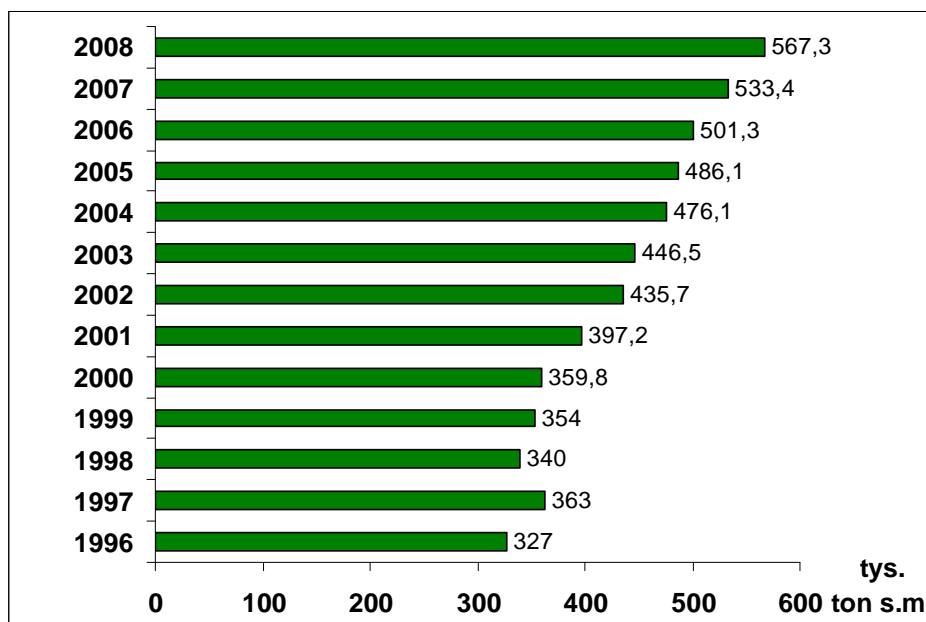


**Rysunek 7. Ogólny schemat oczyszczalni ścieków**

Źródło: Gawroński R., *Procesy oczyszczania cieczy*, Oficyna Wydawnicza Politechniki Warszawskiej, Warszawa 1999

#### 4. Osady ściekowe jako produkt uboczny oczyszczania ścieków

Coraz większa efektywność oczyszczania ścieków i wzrost ilości powstających ścieków na skutek rozbudowy sieci kanalizacyjnych w kraju, powoduje zwiększenie ilości wytwarzanych rocznie osadów ściekowych. Tę tendencję przedstawia rysunek 8 zawierający dane dotyczące osadów ściekowych wytworzonych w komunalnych oczyszczalniach ścieków.



**Rysunek 8. Ilość wytworzonych w Polsce osadów ściekowych w komunalnych oczyszczalniach ścieków w latach 1996 – 2008**

Źródło: Opracowanie własne na podstawie Ochrona środowiska 2008, Główny Urząd Statystyczny, Warszawa 2008 oraz Ochrona środowiska 2009, Główny Urząd Statystyczny, Warszawa 2009

W całym kraju w 2008 roku ilość powstałych osadów ściekowych wyniosła 978,9 tys. ton s.m. Z tego w samej Wielkopolsce było to 125,9 tys. ton s.m., co stawia nasze województwo na 1 miejscu spośród wszystkich województw pod względem ilości wytworzonych osadów ściekowych. Ponad połowa osadów w Wielkopolsce w 2008 r. pochodziła z komunalnych oczyszczalni ścieków [2].

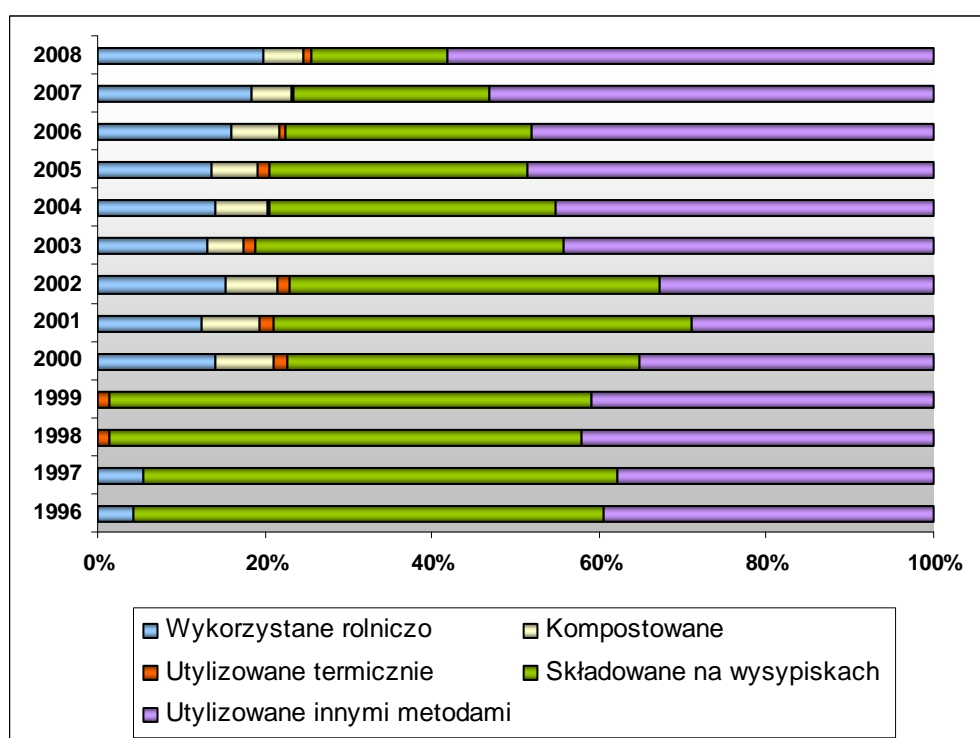
Powstawania osadów ściekowych nie da się uniknąć, ponieważ są one wytwarzanym w każdej oczyszczalni ścieków strumieniem skoncentrowanych zanieczyszczeń. Osady ściekowe stanowią produkt uboczny oczyszczania ścieków i zgodnie z Ustawą o odpadach [10] oraz Ustawą Prawo ochrony środowiska [27] traktowane są jako odpad i powinny zostać poddane odzyskowi, a po unieszkodliwieniu zagospodarowaniu [28 - 30]. Surowe osady ściekowe są odpadem niebezpiecznym, ale już ustabilizowane komunalne osady ściekowe,

mające oznaczenie kodowe odpadów 19 08 05, są odpadem innym niż niebezpieczny [15].

Poszczególne cyfry kodu odpadu oznaczają:

- grupę odpadu wskazującą na źródło pochodzenia: 19, czyli odpady z instalacji i urządzeń służących zagospodarowaniu odpadów, z oczyszczalni ścieków oraz z uzdatniania wody pitnej i wody do celów przemysłowych,
- podgrupę odpadu w danej grupie: 19 08 - odpady z oczyszczalni ścieków nieujęte w innych grupach,
- rodzaj odpadu: 19 08 05 - ustabilizowane komunalne osady ściekowe [31].

Sposoby utylizacji osadów ściekowych w Polsce w latach 1996 – 2008 przedstawia rysunek 9.



**Rysunek 9. Utylizacja osadów ściekowych z komunalnych oczyszczalni ścieków w Polsce w latach 1996 – 2008**

Źródło: Opracowanie własne na podstawie Ochrona środowiska 2008, Główny Urząd Statystyczny, Warszawa 2008 oraz Ochrona środowiska 2009, Główny Urząd Statystyczny, Warszawa 2009

Wyraźna tendencja odchodzenia od składowania osadów na wysypiskach jest efektem między innymi Krajowego Planu Gospodarki Odpadami (KPGO), który zakłada ograniczenie składowania osadów ściekowych, zwiększenie ilości osadów przetwarzanych przed wprowadzeniem do środowiska oraz przekształcanych metodami termicznymi do 2018 roku. Składowania nieprzetworzonych osadów ściekowych nie dopuszcza też Rozporządzenie Ministra Gospodarki z 12 czerwca 2007 r. [32]. Mogą one być zagospodarowywane w inny

sposób, na przykład w rolnictwie, do rekultywacji terenów, do dostosowania gruntów do określonych potrzeb wynikających z planów gospodarki odpadami, planów zagospodarowania przestrzennego lub decyzji o warunkach zabudowy i zagospodarowania terenu, do uprawy roślin przeznaczonych do produkcji kompostu, czy też do uprawy roślin nie przeznaczonych do spożycia i do produkcji pasz [15].

Gospodarka osadowa jest niestety kosztownym elementem funkcjonowania każdej oczyszczalni ścieków. Nakłady inwestycyjne i eksploatacyjne ponoszone na unieszkodliwianie osadów często przekraczają 50% wszystkich kosztów generowanych przez oczyszczalnię [33].

Zanim jednak osady ściekowe zostaną ustabilizowane w celu ich dalszego zagospodarowania, muszą zostać poddane odpowiednim procesom przeróbki. Należy zatem wiedzieć, z jakiego rodzaju materiałem ma się do czynienia, aby odpowiednio dobrać procesy i właściwie zaprojektować instalacje technologiczne. W skład osadów ściekowych wchodzi bowiem zanieczyszczenia organiczne i mineralne, w tym także metale ciężkie, usuwane ze ścieków podczas ich oczyszczania [25, 29, 34]. Dla środowiska naturalnego szczególnie niebezpieczna jest wysoka zawartość metali ciężkich w osadach ściekowych (związków kadmu, rtęci, ołowiu, chromu, arsenu, miedzi, niklu etc.) [34, 35].

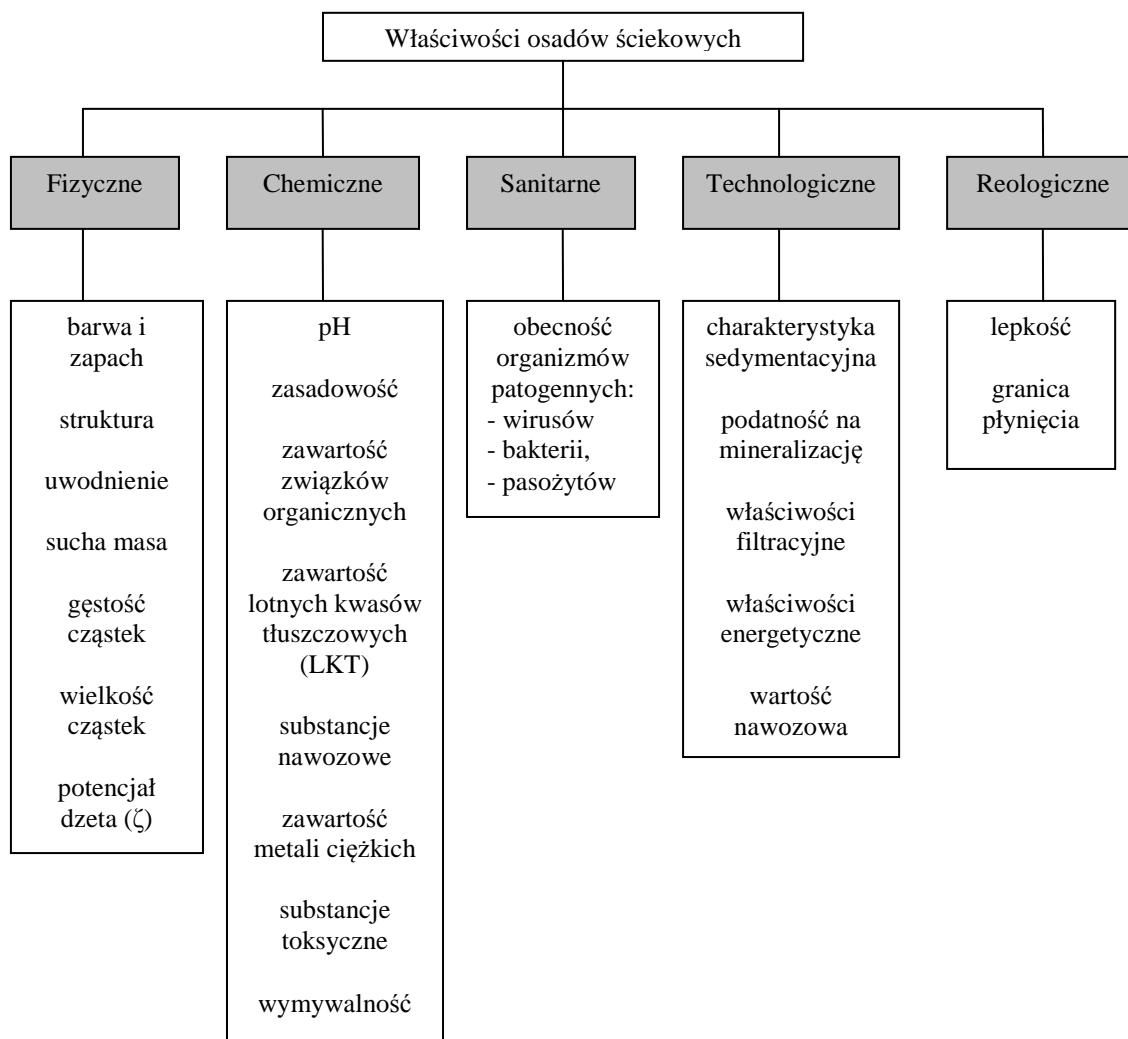
W oczyszczalniach ścieków mogą powstawać trzy rodzaje osadów:

- **wstępne** – z komór osadowych osadników wstępnych oraz powstające na skutek sedymentacji łatwo opadających zawieszin organicznych i mineralnych, które nie są zatrzymywane w piaskownikach;
- **wtórne** – z osadników wtórnych po biologicznym oczyszczaniu ścieków lub z reaktorów biologicznych;
- **po chemicznym oczyszczaniu ścieków** – powstające na etapie wstępnego oczyszczania ścieków lub wtórnego strącania chemicznego [29, 33].

Każdy z tych osadów w poszczególnych oczyszczalniach będzie się od siebie różnił, dlatego istotna jest znajomość cech charakterystycznych osadów ściekowych (rysunek 10), z punktu widzenia projektowania procesów przeróbki i unieszkodliwiania. Nie jest jednak konieczne określanie wszystkich tych cech, a jedynie tych, które są niezbędne dla prawidłowego przeprowadzenia procesów przeróbki osadów surowych. Osady takie stanowią bowiem zagrożenie dla środowiska z uwagi na wysoką zawartość substancji toksycznych, a także dla zdrowia ludzi i zwierząt, ponieważ zawierają bakterie chorobotwórcze, wirusy oraz larwy i jaja pasożytów. Ponadto ich transport, czy nawet składowanie jest bardzo kosztowne z uwagi na dużą zawartość wody (ponad 95%). Dlatego też osady surowe muszą zostać

przekształcone w osady ustabilizowane. Polega to na poddawaniu osadów surowych różnym zabiegom technologicznym, których celem jest:

- zmniejszenie ich objętości,
- stabilizacja składu chemicznego poprzez rozkład substancji organicznych,
- higienizacja polegająca na inaktywacji bakterii chorobotwórczych, larw i jaj pasożytów,
- osiągnięcie odpowiednich stężeń metali ciężkich [29].

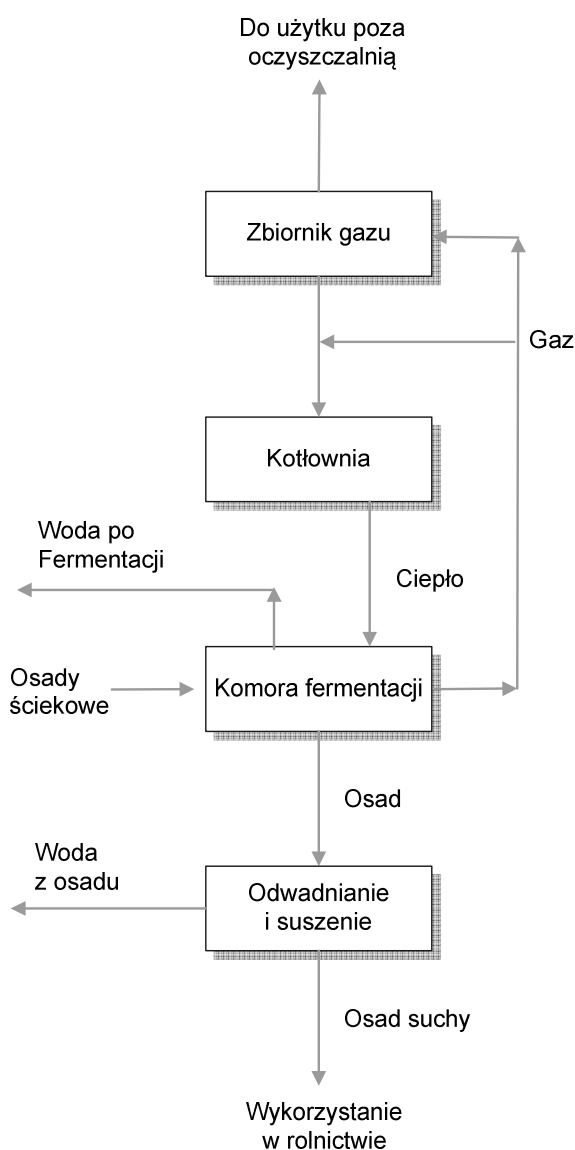


**Rysunek 10. Właściwości osadów ściekowych**

Źródło: Opracowanie własne na podstawie Podedworna J., Umiejewska K., *Technologia osadów ściekowych*, Oficyna Wydawnicza Politechniki Warszawskiej, Warszawa 2008

Spośród metod unieszkodliwiania i przeróbki osadów surowych należy wymienić przede wszystkim odwadnianie, fermentację, suszenie i spalanie. Schemat przeróbki osadów ściekowych przedstawiono na rysunku 11. **Odwadnianie** najczęściej przeprowadza się w wirówkach, pracach filtracyjnych, czy próżniowych. Stosuje się w tym celu również

sedymentację, flotację, a także suszenie naturalne lub sztuczne. Z kolei fermentacja osadów polegająca na rozkładzie substancji organicznych, w zależności od warunków prowadzenia procesu może mieć charakter kwaśny lub zasadowy. **Fermentacja kwaśna** (pH 6 lub 5) jest niepożądana, ponieważ przebiega wolno i w niewielkim stopniu zmniejsza objętość osadów. Podczas tego procesu powstaje trudno wysychający osad wydzielający odory. Z kolei podczas **fermentacji zasadowej** (pH nieco powyżej 7) powstaje kwas węglowy, azot i metan. Powstający przefermentowany osad łatwo się suszy i jest bezzapachowy. W wyniku tej fermentacji osad ulega rozkładowi w ciągu jednego do dwóch tygodni. W tym czasie rozłożone zostają prawie wszystkie substancje organiczne (poza włosami), zniszczone nasiona większości chwastów, obumarciu ulegają niektóre zarazki chorobotwórcze [25].



**Rysunek 11. Schemat blokowy przeróbki osadów ściekowych**

Źródło: Gawroński R., *Procesy oczyszczania cieczy*, Oficyna Wydawnicza Politechniki Warszawskiej, Warszawa 1999

Poza przedstawionymi metodami przeróbki osadów stosuje się także:

- kondycjonowanie,
- dezintegrację (w przypadku osadu o strukturze kłaczkowatej),
- zagęszczanie,
- stabilizację (np. fermentacja, kompostowanie),
- higienizację,
- odwadnianie,
- suszenie (naturalne, sztuczne),
- degradację termiczną:
  - pirolizę,
  - zgazowanie,
  - spalanie i współspalanie,
  - technologię plazmową,
  - technologię GlassPack (spalania osadów w atmosferze wzbogaconej w tlen lub w atmosferze czystego tlenu),
  - mokre utlenianie [29].



## Rozdział II. Zagrożenia środowiska powodowane przez metale ciężkie

Rosnąca świadomość społeczna dotycząca wpływu skażeń środowiska na ekosystemy i zdrowie człowieka, a także wzrost wydajności produkcji rolniczej obserwuje się od przynajmniej 40 lat. Ich rezultatem są działania rządów i ciał ustawodawczych mające na celu m.in. ograniczenie emisji substancji szkodliwych do środowiska. Należy zwrócić jednak uwagę, że coraz surowsze normy emisji zanieczyszczeń przekładają się na znaczny wzrost kosztów finansowych ponoszonych na ochronę środowiska. To z kolei wiąże się z pewnym kompromisem, który mogą przyjąć producenci przemysłowi [36]. Uważa się, że obecność metali ciężkich (pierwiastków śladowych) w środowisku może być szkodliwa dla organizmów żywych, w tym dla człowieka. To, co wyróżnia je spośród substancji toksycznych to trwałość w środowisku (nie ulegają biodegradacji) i możliwość akumulowania się w tkankach, prowadząca do koncentracji w łańcuchu pokarmowym (tabela 7) [37 - 39].

**Tabela 7. Podział metali ze względu na ich współczynnik kumulacji**

Pierwiastki o bardzo dużym współczynniku kumulacji	10 - 600	Ag, Au, Cd, Cr, Cu, Hg, Pb, Sb, Sn, Tl, Zn
Pierwiastki o dużym współczynniku kumulacji	1 - 10	Ba, Bi, Ca, Fe, Mn, Mo, P, Ti, U
Pierwiastki o średnim współczynniku kumulacji	0,01 - 1	Al., As, Be, Co, Ge, K, Li, Na, Rb, V, W, (B, Br, Cl, F)
Pierwiastki o małym współczynniku kumulacji	< 0,01	Ga, La, Mg, Nb, Sr, Ta, Zr

Źródło: Kabata-Pendias A., Pendias H., *Biogeochemia pierwiastków śladowych*, Wyd. PWN, Warszawa 1999

Wiele gałęzi przemysłu odprowadza znaczne ilości metali ciężkich w ściekach, jak:

- produkcja żelaza i stali,
- przemysł metali nieżelaznych,
- górnictwo,
- produkcja barwników,
- produkcja baterii,
- przemysł poligraficzny i fotograficzny,

- galwanizacja metali [37 - 39].

Metale ciężkie stanowią również toksyczne domieszki w wodach naturalnych. Ich szkodliwe działanie na organizmy żywe polega na powodowaniu zmian patologicznych, a nawet śmierci. Szereg wg rosnącej toksyczności metali przedstawia się następująco:  $Ag^{+1} > Hg^{+2} > > Cu^{+2} > Cr^{+3} > Pb^{+2} > Ni^{+2} > Cr^{+6} > Zn^{+2}$  [40].

U ludzi pierwiastki śladowe mogą wywoływać zatrucia ostre lub przewlekłe. Toksyczność metali ciężkich u człowieka zależy od stopnia skażenia, postaci chemicznej metalu, drogi wnikania do organizmu i jego właściwości biologicznych i biochemicznych w organizmie. Silniejsze działanie wykazują związki metali łatwo rozpuszczalne w wodzie i w płynach ustrojowych [41 - 43]. Właściwości toksyczne przejawiają nie same metale, a ich łatwo rozpuszczalne i silnie dysocjujące związki. Działanie szkodliwe metali ciężkich na organizmy żywe wiąże się z ich zdolnością do koordynowania różnych grup funkcyjnych ciał białkowych. Związane metale odkształcają drobiny białek i odpowiadają za unieczynnianie enzymów [44].

Toksyczność w zależności od czasu narażenia może być:

- ostra,
- chroniczna,
- subchroniczna.

Ostre efekty toksyczne mierzy się ilościowo doświadczalnie określając dawkę substancji, która wywołuje natychmiastową śmierć 50% narażonych organizmów, tzw.  $LD_{50}$ . Wartości te dla człowieka ekstrapoluje się na podstawie danych dotyczących małych ssaków i są one jedynie przybliżone [36, 45]. Duże znaczenie dla toksyczności metali ciężkich ma postać w jakiej występują one w wodach, która z kolei zależy m.in. od:

- „(...) stężenia metalu,
- odczynu wody,
- zawartości tlenu rozpuszczonego,
- twardości ogólnej i węglanowej wody,
- temperatury,
- potencjału redox,
- obecności ligandów organicznych,
- innych substancji toksycznych.”

Do najważniejszych z wymienionych czynników należy odczyn roztworu, ze wzrostem którego powstają trudno rozpuszczalne węglany i wodorotlenki metali ciężkich. W takiej

postaci metale są znacznie mniej lub nawet nietoksyczne w porównaniu z formami rozpuszczalnymi w wodzie lub ulegającymi dysocjacji. Przykładowo toksyczność ołowiu maleje ze wzrostem pH w zakresie od 6 do 10, ponieważ zmniejsza się ilość Pb(II) w roztworze o ponad 99%. Formy nietoksyczne cynku, kadmu i ołowiu występują przy wartościach pH około 11,5, 13,0 oraz 10,0 (odpowiednio dla danego metalu). Natomiast powyżej wartości optymalnego odczynu powstają hydroksokompleksy metali, które są rozpuszczalne lub ulegają dysocjacji, a tym samym zwiększają toksyczność metali.

Zatem z uwagi na poważne zagrożenie jakie stwarzają dla środowiska należy eliminować przyczyny ich przedostawania się do wód naturalnych [40]. Kwestia ta jest na tyle istotna, że powstały odpowiednie przepisy regulujące rodzaje, sposoby i ilości substancji niebezpiecznych odprowadzanych do środowiska wodnego. Jednym z nich jest Dyrektywa Rady 76/464/EWG. Wykaz I dyrektywy zawiera niektóre substancje, które należą do rodzin i grup substancji szczególnie szkodliwych dla środowiska wodnego, wybranych na podstawie ich toksyczności, trwałości i bioakumulacji. Znalazł się tu m.in. kadm i jego związki. Z kolei wykaz II zawiera substancje należące do rodzin i grup substancji z wykazu I, dla których nie określono wartości granicznych oraz niektóre substancje oraz kategorie substancji, które mają szkodliwy wpływ na środowisko wodne, ale jest on ograniczony do danego obszaru i zależy od właściwości i położenia wody, do której są odprowadzane, jak na przykład cynk, miedź i ołów [20].

## **5. Charakterystyka wybranych metali ciężkich**

Metale ciężkie to grupa obejmując 69 pierwiastków metalicznych o gęstości powyżej  $5 - 6 \text{ g/cm}^3$ . Według Kabaty-Pendias i Pendiasa warunek ten spełniony jest przez pierwiastki metaliczne o liczbie atomowej większej niż 20 [46]. Nie jest to ścisła definicja i zwykle stosuje się ją do metali związanych z toksycznością i skażeniami środowiska, do których należą np.: Cd, Cr, Cu, Hg, Ni, Pb, Zn [36, 46]. Spośród cech wspólnych tej grupy metali należy wymienić:

- lotność metali i ich związków,
- własności adsorpcyjne i desorpcyjne (decydują o ich przyswajalności i labilności),
- stabilność w środowisku i trwałość połączeń oraz stabilność i mała rozpuszczalność siarczków metali,
- toksyczność jonów i związków metali dla organizmów żywych.

Szereg metali ciężkich według ich toksyczności wg ekspertów WHO-FAO (Światowej Organizacji Zdrowia i Organizacji ds. Wyżywienia i Rolnictwa ONZ) jest następujący: Cd, Pb, Hg, As, Sb, Cu, Sn, Mn, Ca, Ni, Cr, Zn, Se i Fe [46].

Występują one naturalnie w przyrodzie w minerałach skałotwórczych i rudach, stanowiąc tzw. tło w glebach, wodach i organizmach żywych. Zatem dopiero gdy ich stężenie osiągnie anormalny poziom (wyższy do tła) można mówić o skażeniu. Do zwiększenia ilości metali ciężkich w środowisku przyczyniają się nie tylko naturalne procesy wietrzenia skał, czy też wybuchy wulkanów, ale również działalność człowieka, który wykorzystuje metale w elektronice, urządzeniach codziennego użytku, itp. Wyróżnia się zatem następujące źródła metali ciężkich:

- geochemiczne (skały magmowe, osadowe),
- antropogeniczne:
  - górnictwo rud metali (rudy miedzi, cynku, baryt, sfaleryt, galena, chalkopiryt),
  - rolnictwo (nawozy mineralne, pestycydy, konserwanty, hodowla trzody chlewnej i drobiu, kompost, obornik, ścieki komunalne),
  - spalanie paliw kopalnych (pyły, popioły),
  - przemysł metalurgiczny (stal, stopy metali),
  - elektronika (półprzewodniki, elementy elektroniczne),
  - przemysł (produkcja baterii i akumulatorów, farb i pigmentów, poligrafia),
  - składowanie odpadów (wycieki składowiskowe, szlamy ściekowe) [24, 36, 47].

Niektóre metale ciężkie pełnią ważne funkcje biochemiczne w organizmach żywych i w niewielkich ilościach są niezbędne do ich prawidłowego funkcjonowania, jak na przykład Cu, Zn, Co, Mo, Cr, V, Mn i Fe (mikroelementy). Natomiast w dużych stężeniach stają się one toksyczne, tak jak metale, które nie pełnią w organizmie żadnych funkcji (Cd, Pb, As, Hg, Sb) [24, 36, 48]. Organizmy żywe wykazują jednak różną wrażliwość na toksyczne działanie metali. Istotny wpływ na to wywiera gatunek, genotyp w ramach gatunku i wiele innych czynników. Zwierzęta i rośliny wykształciły odpowiednie mechanizmy homeostatyczne (samoregulacji procesów biochemicznych), dzięki którym mogą tolerować anomalnie wysokie stężenia metali. Zwykle wykorzystują one metalotioneiny (białka metalosiarkowe) o małej masie cząsteczkowej zawierające grupy –SH. Białka te mogą wiązać metale, takie jak Cd, Cu, Zn, Hg, tworząc postaci nieaktywne biologicznie. U roślin z kolei podobne białka to

fitochelatyny. Powinowactwo metali do białek metalosiarkowych maleje zgodnie z szeregiem  $Hg > Cu > Cd > Zn$  [36].

W czołówce priorytetowych trucizn znajduje się m.in. kadm i ołów z uwagi na ich kumulowanie się w organizmie człowieka [48]. Za szczególnie niebezpieczne dla środowiska uznawane są także: chrom, miedź, nikiel, ołów i cynk. Ich toksyczne działanie przejawia się negatywnym wpływem na procesy metabolizmu komórkowego, który polega na:

- zastępowaniu przez toksyczne metale właściwych metali występujących w enzymach i białkach,
- blokowaniu grup  $-SH$ ,  $-COOH$ ,  $-NH_2$  i  $-NH$  w białkach enzymatycznych,
- wywoływaniu zmian konformacyjnych w polimerach komórkowych,
- oddziaływaniu na błony komórkowe i procesy transportu.

Szkodliwemu działaniu metali ciężkich podlega również DNA i RNA komórek prowadząc do mutacji, a także kancerogenezy [24]. W tabeli 8. przedstawiono efekty narażenia roślin na działanie dużych stężeń metali. Natomiast w tabeli 9. zestawiono względną toksyczność wybranych metali dla ssaków wg Bowena.

**Tabela 8. Biochemiczne skutki wysokich stężeń wybranych metali w roślinach**

Pierwiastek	Skutek biochemiczny
Cd, Cu	zmiany w przenikalności błon komórkowych
Pb, Cd	wiązanie grup sulfanylowych (-SH) inhibicja enzymów zaburzenia oddychania utrudnienie fotosyntezy zaburzenie parowania
Zn	utrudnienie fotosyntezy
Cd, Zn	występowanie blednicy
Cu, Pb	występowanie ciemnozielonych liści
Pb, Cd, Cu, Zn	powinowactwo do grup fosforanowych oraz ATP i ADP

Źródło: Opracowanie własne na podstawie Alloway B.J., Ayres D.C., *Chemiczne podstawy zanieczyszczenia środowiska*, Wyd. PWN, Warszawa 1999

**Tabela 9. Względna toksyczność wybranych metali dla ssaków wg Bowena**

Pierwiastek	Dawka śmiertelna (LD <sub>50</sub> ) dla ssaków [mg/kg masy ciała]	Dawka w pożywieniu człowieka [mg/dzień]	
		toksyczna	śmiertelna
Cu	-	-	175 - 250
Cd	1,3	3 - 330	1500 - 9000
Zn	-	150 - 600	6000
Pb	70	1	10000

Źródło: Opracowanie własne na podstawie Alloway B.J., Ayres D.C., *Chemiczne podstawy zanieczyszczenia środowiska*, Wyd. PWN, Warszawa 1999

Metale ciężkie mogą wywoływać także działanie rakotwórcze. Według Międzynarodowej Agencji Badań nad Rakiem (IARC) kadm uważany jest za czynnik o udowodnionym działaniu rakotwórczym u ludzi (grupa 1). Natomiast ołów znajduje się w grupie 2B, nieorganiczne związki ołowiu w grupie 2A, a organiczne związki ołowiu w grupie 3. Klasyfikacja zaproponowana przez IARC obejmuje 4 klasy podzielone na 5 kategorii:

- **grupa 1** substancje rakotwórcze dla człowieka,
- **grupa 2A** substancje prawdopodobnie rakotwórcze dla człowieka,
- **grupa 2B** substancje możliwie rakotwórcze dla człowieka,
- **grupa 3** substancje niemożliwe do zaklasyfikowania, jako rakotwórcze dla człowieka,
- **grupa 4** substancje prawdopodobnie nierakotwórcze dla człowieka [49].

### 5.1. Cynk

Cynk (Zn, łac. *zincum*) należy do pierwiastków grupy 12, czyli cynkowców, a jego gęstość wynosi 7,14 g/cm<sup>3</sup>. W skorupie ziemskiej występuje wyłącznie w postaci minerałów, jak blenda cynkowa, sfaleryt, wurcyt (ZnS), smitsonit (ZnCO<sub>3</sub>) i wilemit (Zn<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub>). Złoża cynku znajdują się w Polsce (okolice Chrzanowa, Olkusza i Bytomia), USA, Kanadzie, Meksyku, Australii i Rosji. Z rud otrzymuje się go w procesach pirometalurgicznych i hydrometalurgicznych [50]. Ponadto jest 24 pierwiastkiem pod względem rozpowszechnienia w skorupie ziemskiej [51].

Rudy Zn-Pb wydobywa się w kopalniach Pomorzany i Trzebionka, a przeróbka metodami flotacyjnymi wynosi rocznie 2,6 – 2,7 mln ton, z czego powstaje 1,5 – 1,6 mln ton odpadów, które gromadzone są na składowiskach [52].

Cynk jest metalem powszechnie występującym w skorupie ziemskiej, który wykazuje właściwości chalkofilne. Spełnia on szereg funkcji w organizmie jako składnik enzymów lub ich aktywator. Cynk bierze więc udział m.in. w metabolizmie białek i węglowodanów [43, 50, 51, 53 - 55]. W organizmie człowieka akumuluje się głównie w wątrobie i nerkach, gruczołach płciowych, aczkolwiek występuje on także w mózgu [43, 53]. Do jego antagonistów należą kadm i miedź. Poza tym cynk jest mało toksyczny dla człowieka, a jego szkodliwość należy wiązać z wtórnym deficytem miedzi [53]. Niedobór cynku wpływa niekorzystnie na wiele układów, w tym endokrynologiczny, immunologiczny, nerwowy, system rozrodczy, przewód pokarmowy, układ okrywowy (skóra), czy mięśniowo-szkieletowy [36, 50, 51]. Z kolei w przypadku ostrego zatrucia cynkiem spotykane objawy obejmują osłabienie, wymioty i niedokrwistość. Ponadto nadmiar cynku w organizmie jest jedną z przyczyn zmian nowotworowych. Zatrucia ludzi cynkiem są następstwem przede wszystkim spożycia owoców lub warzyw opryskiwanych preparatami cynkowymi lub wynikają z przechowywania żywności w naczyniach z powłoką cynkową [53].

Szczególne zagrożenie skażenia cynkiem zbiorników wodnych niosą ze sobą wody odprowadzane z kopalń rud cynku i ołowiu. Ponadto Zn do środowiska wprowadzany jest w wyniku wytopu rud cynkowych, transportu drogowego (spaliny), stosowania w rolnictwie pestycydów i fungicydów oraz osadów ściekowych i nawozów zwierzęcych zawierających ten pierwiastek. Nawet wypełnienia zębów (amalgamaty stomatologiczne) zawierające w swym składzie Zn mogą prowadzić do zatrucia krwi. Wykorzystuje się go również jako reduktor w metalurgii metali szlachetnych oraz chemii organicznej, a także do produkcji farb i lakierów, kosmetyków, tworzyw sztucznych oraz jako mikroelement w nawozach sztucznych [36, 50, 54].

## 5.2. Miedź

Miedź (Cu, łac. *cuprum*) należy do pierwiastków grupy 11, czyli miedziowców, a jej gęstość wynosi  $8,92 \text{ g/cm}^3$ . W skorupie ziemskiej występuje głównie w postaci minerałów, jak chalkopiryt ( $\text{CuFeS}_2$ ), chalkozyn ( $\text{Cu}_2\text{S}$ ) i malachit ( $\text{Cu}(\text{OH})_2\text{CuCO}_3$ ), rzadko w postaci samorodków. Złóża miedzi znajdują się w Polsce (Lubin), Chile, Peru, USA, Zairze, Zambii, Kanadzie i Rosji. Z rud otrzymuje się ją w procesach pirometalurgicznych, hydrometalurgicznych i elektrolitycznych [50]. W Polsce rocznie na drodze przeróbki rud miedzi (kowelin, chalkozyn) wydobywanych w kopalniach Lubin, Polkowice i Rudna powstaje 25 mln ton odpadów poflotacyjnych [52].

Miedź jest 26 pierwiastkiem pod względem rozpowszechnienia w skorupie ziemskiej [51], który wykazuje właściwości chalkofilne, a także ma tendencję do podstawiania dwuwartościowych kationów w minerałach i kompleksach sorpcyjnych [43, 53]. Jest także niezbędnym dla prawidłowego funkcjonowania organizmu pierwiastkiem, który występuje we wszystkich tkankach zwierzęcych, głównie w wątrobie [36, 53]. Miedź jest jednym ze składników krwi ludzkiej, ale występuje również w mózgu, mięśniach, mleku kobiet. Jej podstawowa rola w prawidłowym funkcjonowaniu organizmu człowieka związana jest z jej występowaniem w enzymach, które biorą udział w procesach redox (np. oksydazie cytochromowej). Miedź bierze również udział w utwardzaniu kolagenu, keratynizacji włosów, syntezie melaniny oraz wpływa na metabolizm lipidów i właściwości osłonki mielinowej włókien nerwowych. Zatem jest ona niezbędna do prawidłowego metabolizmu tkanki łącznej i funkcjonowania mózgu. Ponadto miedź wchodzi w połączenia z różnymi białkami małowcząsteczkowymi i zawierającymi siarkę (metalotioneina), w tym także z DNA i RNA. Jej nadmiar w organizmie w dłuższym czasie prowadzi do zmian w wątrobie, nerkach, tkance mózgowej, naczyniach wieńcowych i w sercu. Do antagonistów miedzi należy cynk i kadm [43, 50, 53].

Za skażenia zbiorników wodnych miedzią odpowiedzialne jest górnictwo i hutnictwo, produkcja mosiądzu, galwanizacja, nadmierne użycie środków ochrony roślin (siarczan miedzi – glonocyd), przemysł gumowy, tekstylny, farbiarki i farmaceutyczny. Cu w wodach powierzchniowych podlega akumulacji przez drobne organizmy stanowiąc w ten sposób zagrożenie dla łańcucha troficznego. Jej nadmiar w zbiornikach wodnych wpływa także negatywnie na procesy samooczyszczania wód. Natomiast w podwyższonych ilościach miedź zwykle występuje w ściekach, co stanowi potencjalne źródło skażenia rzek, a także innych zbiorników wodnych i gleb nawożonych osadami ściekowymi (szlamami). Podwyższona zawartość miedzi spotykana jest również w wodzie wodociągowej, z uwagi na stosowanie stopów miedzi w sieciach wodociągowych [36, 53].

### 5.3. Ołów

Ołów (Pb, łac., *plumbum*) należy do pierwiastków grupy 14, czyli węglowców, a jego gęstość wynosi 11,3 g/cm<sup>3</sup>. W skorupie ziemskiej rzadko występuje w postaci rodzimej, znacznie częściej w postaci minerałów, jak galena (PbS), cerusyt (PbCO<sub>3</sub>), krockoit (PbCrO<sub>4</sub>) i anglezyt (PbSO<sub>4</sub>). Złóża ołowiu znajdują się w Polsce, USA, Meksyku, Indiach, Australii



i Europie. Z rud ołów otrzymuje się w procesach pirometalurgicznych, poprzez prażenie i rafinację [50].

Ołów jest jednym z lepiej poznanych pierwiastków toksycznych, a także neurotoksyną. Do organizmu człowieka przedostaje się poprzez układ oddechowy i pokarmowy z żywnością, glebą lub kurzem, a w efekcie prawie w całości przechodzi do krwi i łączy się z białkami osocza [53]. W organizmie wiąże się z błonami erytrocytów (czerwonych krwinek), a następnie transportowany i deponowany jest w narządach mięszkowych, tkance mięśniowej, skórze i kościach, w których akumuluje się przez całe życie. Metal ten hamuje aktywność wielu enzymów, a najwyraźniej ujawnia się to w zaburzeniach układu krwiotwórczego, ponadto ołów skraca czas przeżycia erytrocytów i hamuje syntezę hemoglobiny. Co więcej, metal ten wywołuje aberracje chromosomowe (zaburzenia struktury lub liczby chromosomów), a także hamuje syntezę i naprawę DNA. Stężenie ołowiu we krwi kobiet w ciąży i płodu jest niemal identyczne, ponieważ pierwiastek ten przenika przez łożysko. Zatrucia ostre w przypadku ołowiu występują stosunkowo rzadko, a ich objawy występują najczęściej ze strony układu pokarmowego, nerek i ośrodkowego układu nerwowego (o.u.n.), tzw. kolka ołowicza. Stanowi ona zespół objawów brzusznych, jak brak apetytu, niestrawność, zaparcia i bóle brzucha oraz błądność skóry i bradykardia (wolna częstość akcji serca, poniżej 50 razy na minutę). Może również prowadzić do uszkodzenia nerek, co uwidacznia się krwimoczem. W przypadku dzieci natomiast występuje uszkodzenie mózgu przejawiające się otępieniem, drażliwością, bólem głowy, drżeniem mięśni, halucynacjami, zaburzeniami pamięci i brakiem koncentracji. W skrajnych przypadkach mogą wystąpić drgawki, paraliż, a nawet śpiączka. Reasumując w przypadku wystąpienia zatrucia ołowiem u dorosłych narażony jest układ krwiotwórczy i obwodowy układ nerwowy, z kolei u dzieci ośrodkowy układ nerwowy [36, 43, 48, 50, 55, 56]. Wzrost stężenia tego metalu w organizmie przyspiesza wydalanie żelaza i miedzi. Do antagonistów ołowiu należą cynk, wapń i fosfor.

Do głównych źródeł skażenia środowiska ołowiem należą:

- pyły w gazach spalinowych,
- spalanie paliw kopalnych,
- farby ołowiowe,
- lakiery stosowane w naczyniach kuchennych,
- składniki materiałów lutowniczych,
- rury wodociągowe (dawniej),

- pestycydy,
- śrut ołowiany,
- wydobycie rud ołowiu i ich wytop [36, 50, 53].

#### 5.4. Kadm

Kadm (Cd, łac. *cadmium*) jest metalem przejściowym grupy 12, czyli cynkowców, a jego gęstość wynosi 8,64 g/cm<sup>3</sup>. W skorupie ziemskiej występuje wyłącznie w postaci minerałów, jak grenokit (CdS) oraz jako zanieczyszczenia w rudach cynku. Występowanie złóż kadmu pokrywa się ze złożami blendy cynkowej. Jest on produktem ubocznym metalurgii cynku [50]. Kadm jest silnie rozproszony w skorupie ziemskiej, a jego właściwości geochemiczne są podobne do cynku. Jednakże łatwiej niż cynk tworzy połączenia z siarką i jest bardziej mobilny w większości środowisk. Szczególnie środowiska wodne są narażone na skażenia kadmem, ponieważ przedostaje się do nich z opadami atmosferycznymi i na skutek transportu z wodami rzek [53, 54].

Metal ten ulega akumulacji w organizmach wodnych, co skutkuje jego przemieszczaniem w łańcuchu pokarmowym i przyczynianie się m.in. do zatruc u ludzi [36, 43, 48, 50, 53, 54]. Kadm odkłada się w tkankach człowieka praktycznie przez całe życie, bowiem okres jego połowicznego wydalania wynosi około 20 lat. Kadm jest pierwiastkiem silnie toksycznym, który nie jest niezbędny dla prawidłowego funkcjonowania organizmu. Należy do substancji rakotwórczych dla człowieka (grupa 1 w klasyfikacji substancji chemicznych wg potencjalnego zagrożenia wywołaniem przez nie choroby nowotworowej u człowieka). Do symptomów toksyczności kadmu powodowanych inhibicją enzymatyczną należą: nadciśnienie tętnicze, zaburzenia oddechowe oraz uszkodzenie nerek i wątroby. Kadm w organizmie zachowuje się jak inhibitor enzymów zawierających grupy sulfhydrylowe. Ponadto wykazuje powinowactwo do takich ligandów w komórkach jak hydroksylowe, karboksylowe, fosforanowe, cysteinowe i histydylowe boczne łańcuchy białek, puryny i porfiryny. Kadm oddziałuje także z innymi metalami (np. miedzią, żelazem, cynkiem) wywołując symptomy ich niedoboru [36, 53 - 55]. Główne źródło kadmu stanowi bowiem pożywienie, z tego też względu wiązany jest głównie w nerkach i wątrobie przez metalotioneinę. Substancja ta jest małocząsteczkowym białkiem wykazuje zdolność wiązania metali ciężkich, które w tej postaci stanowią niewielkie zagrożenie dla organizmu. Powinowactwo metali do miejsc wiążących w tym białku można uszeregować następująco: Zn(II) < Pb(II) < Cd(II) < Cu(I). Jednak w przypadku ostrego zatrucia kadmem u ludzi

występują wymioty, biegunka oraz silne bóle brzucha. Może ono również prowadzić do nadciśnienia, anemii, kamieni nerkowych i uszkodzenia nerek, rozedmy płuc, a w skrajnych przypadkach do utraty węchu. Z kolei toksyczność przewlekłą wiąże się z chorobą „Itai-itai” (Japonia, dolina rzeki Jintsu), której objawy obejmują silne bóle stawów i kości podczas chodzenia (tzw. kaczy chód), a także rozmiękczenie kości i osteoporozę, które powodują wielokrotne złamania i zniekształcenia kości. Przyczyną epidemii zatruc wśród Japończyków było skażenie rzeki Jintsu kadmem, cynkiem i ołowiem z odpadów kopalni cynku i ołowiu. Wody tej rzeki służyły do nawadniania pól ryżowych powodując skażenie gleby i ryżu, który był podstawą diety ludności na tych terenach [36, 48, 50, 53, 54, 56].

Do antropogenicznych źródeł Cd należą m.in. ścieki z zakładów produkujących baterie alkaliczne, stopy miedzi, półprzewodniki, sprzęt elektroniczny i z galwanizerni [54, 56]. Jest on stosowany do stabilizacji polimerów, w elektronice, do produkcji pigmentów, w ochronie antykorozyjnej. Do najważniejszych źródeł skażenia kadmem należą nawozy fosforowe i emisja przemysłowa. Gleby nawożone szlamami ściekowymi mogą zawierać znaczne ilości tego metalu, który może powodować jego akumulację w uprawach [36, 48, 50]. Do ścieków kadm dostaje się głównie z hut cynku i niklu, ale i innych metali nieżelaznych, czy też opadów atmosferycznych lub wycieków ze składowisk odpadów [53].

### **Rozdział III. Adsorpcja z roztworów wodnych**

Na ograniczenie wykorzystania wód powierzchniowych ma wpływ działalność człowieka przejawiająca się wytwarzaniem ścieków w różnych gałęziach przemysłu, zwiększonym zużyciem chemikaliów, środków chemii gospodarczej zawierających związki powierzchniowo czynne, nawozów sztucznych, pestycydów, a także wody opadowe z terenów miejskich i rolniczych [57]. Od wielu lat ogromnym problemem środowiskowym są obecne w ekosystemach metale ciężkie. Zagrożają one nie tylko obecnej w nich faunie i florze, ale i człowiekowi. Dlatego właśnie pilną potrzebą jest poszukiwanie i otrzymywanie nowych adsorbentów do usuwania metali ciężkich z wody, jako jednego z elementów ekosystemu [58]. W procesach oczyszczania ścieków najczęściej stosuje się filtrację, koagulację, utlenianie i wymianę jonową oraz węgle aktywne. Z uwagi na rozwój uprzemysłowienia wzrasta różnorodność i ilość substancji niebezpiecznych, które usuwane są z wód i ścieków. To z kolei sprawia, że konwencjonalne metody oczyszczania stają się nieefektywne, a niekiedy wręcz nieskuteczne. Prowadzi to do poszukiwania nowych i wydajniejszych technologii, często o szerszym spektrum działania [57].

Przemysł hutniczy i metalurgiczny generuje duże ilości ścieków zawierających wysokie stężenia metali ciężkich. Usunięcie ich poprzez strącanie stwarza spore problemy, co więcej w ten sposób wprowadza się dodatkowe substancje do oczyszczanej wody, a to zmienia jej właściwości. Dlatego poszukuje się skutecznych metod usuwania metali ciężkich, które nie powodowałyby zmian składu oczyszczonej wody. Do takich metod należy stosowanie węgla aktywnych, ponieważ nie tylko usuwają z wody zanieczyszczenia organiczne, ale wykazują także selektywne właściwości jonowymienne. Właściwości te związane są z obecnością ugrupowań tlenowych na powierzchni węgla, które mogą mieć charakter kwasowy, jak i zasadowy. Dzięki temu węgle mogą przejawiać selektywne właściwości wobec kationów i anionów metali ciężkich [59]. Stosowanie adsorpcji w oczyszczaniu wody lub ścieków pozwala na usunięcie z nich związków niebezpiecznych dla zdrowia ludzi i zwierząt oraz środowiska naturalnego. Co więcej, adsorpcja stanowi swego rodzaju bufor w przypadku niedokładnego oczyszczenia wody/ścieków w poprzedzających ten proces etapach oczyszczania [60].

## 6. Adsorpcja – jedno z ważniejszych zjawisk powierzchniowych

Adsorpcję uważa się za jedno z podstawowych zjawisk powierzchniowych. Proces ten zachodzi na granicy faz. Cząsteczki lub atomy znajdujące się przy granicy danej fazy są w innym stanie energetycznym, niż wewnątrz tej fazy (posiadają tzw. energię powierzchniową). Cały układ zatem dąży do zrównowżenia energii poprzez gromadzenie się atomów lub jonów substancji gazowej lub rozpuszczonej na powierzchni granicznej między fazami. To zjawisko zmian stężenia substancji na granicy faz w stosunku do ich stężenia w ich wnętrzu zwane jest adsorpcją. Biorąc pod uwagę różne rodzaje graniczących ze sobą faz, adsorpcję rozpatrywać można w czterech układach:

- gaz – ciecz,
- gaz – ciało stałe,
- ciało stałe – ciecz,
- ciecz – ciecz.

Z uwagi na siły biorące udział w procesie adsorpcji można mówić o adsorpcji fizycznej i chemicznej. **Adsorpcja fizyczna** związana jest z siłami oddziaływań międzycząsteczkowych (van der Waalsa), które determinują proces. Adsorpcję tę cechują oddziaływania międzycząsteczkowe, których natura nie została jeszcze dokładnie poznana. W literaturze dzieli się je na niespecyficzne i specyficzne. Do oddziaływań niespecyficznych zalicza się efekt dyspersyjny in. efekt Londona, polegający na przemieszczaniu się elektronów w atomie i związaną z tym zmianą gęstości elektronowej. Z kolei oddziaływania specyficzne obejmują:

- efekt orientacji cząstek (dipoli) in. efekt Keesoma,
- efekt indukcyjny in. efekt Debye'a, który polega na uzyskaniu przez cząsteczki niepolarne polarności indukowanej pod wpływem pola siłowego adsorbentu lub innych polarnych cząstek,
- oddziaływanie elektrostatyczne, czyli efekt Coulomba w przypadku adsorpcji jonów.

Charakteryzuje ją niewielkie ciepło adsorpcji, które jest tego samego rzędu, co ciepło kondensacji substancji adsorbującej się (adsorbentu), odwracalność procesu (np. poprzez zmianę ciśnienia lub temperatury) i polimolekularna warstwa zaadsorbowanych cząstek. W odróżnieniu, adsorpcji chemicznej, inaczej chemisorpcji towarzyszy przejście elektronów między adsorbentem a adsorbentem, w wyniku czego tworzy się wiązanie chemiczne. Powstałe wiązanie chemisorpcyjne ma charakter wiązania kowalencyjnego z pewnym udziałem wiązania jonowego. Energia takiego wiązania wynosi około 103 kJ/mol. Często, aby zasła

chemisorpcja do układu należy dostarczyć energii, np. w postaci ciepła. Wówczas mówi się o adsorpcji aktywowanej związanej z energią aktywacji. Ma ona wolniejszy przebieg niż adsorpcja nieaktywowana, która zachodzi nierzadko samorzutnie. Proces ten cechuje ciepło adsorpcji równe ciepłu zachodzącej reakcji chemicznej między adsorbentem i adsorbatem, stosunkowo trudna lub wręcz niemożliwa desorpcja. Powstająca na powierzchni adsorbentu warstwa adsorbentu jest monomolekularna [61 - 65].

Jak już wspomniano w procesie adsorpcji występują oddziaływania międzycząsteczkowe dwojakiego rodzaju, tj. specyficzne i niespecyficzne. Z uwagi na te oddziaływania idąc za Kisielewem adsorbenty można podzielić na:

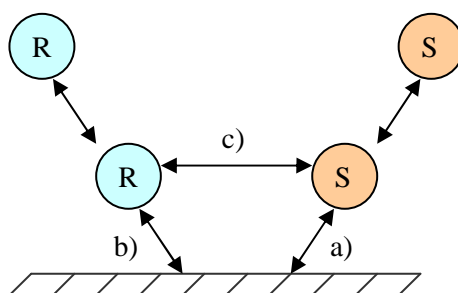
- **typu I** – niespecyficzne, które nie posiadają grup funkcyjnych na swojej powierzchni i oddziałują z adsorbatami za pomocą sił dyspersyjnych (sadze grafitowe, węgle aktywne, węglowodory nasycone),
- **typu II** – specyficzne dodatnie, które posiadają grupy funkcyjne –OH o charakterze kwasowym i adsorbują cząsteczki ze zwiększoną na peryferiach gęstością elektronową (zeolity, glinokrzemiany, krzemionka),
- **typu III** – specyficzne ujemne, które mają wiązania lub grupy atomów ze skupionym ładunkiem ujemnym [61 - 63, 66].

#### 6.1. Adsorpcja w układzie ciało stałe - ciecz

Adsorpcja z roztworów jest procesem bardziej skomplikowany niż adsorpcja z fazy gazowej. W najprostszym przypadku roztwór stanowi rozpuszczalnik (np. H<sub>2</sub>O) i substancja rozpuszczona (adsorbat), które konkurują o miejsce na powierzchni adsorbentu. Mamy w tym przypadku do czynienia z kilkoma siłami oddziaływań międzycząsteczkowych:

- „(...) adsorbowanymi cząsteczkami a adsorbentem,
- cząsteczkami rozpuszczalnika a adsorbentem,
- cząsteczkami składników roztworu (...)” [63].

Schematycznie można przedstawić to w następujący sposób:



**Rysunek 12. Schemat oddziaływań międzycząsteczkowych w procesie adsorpcji z roztworu dwuskładnikowego**

Źródło: Według Ościk J., *Adsorpcja*, Wyd. UMCS, Lublin 1969

Można zatem przyjąć, że w wyniku adsorpcji z roztworów tworzy się na adsorbencie warstwa monomolekularna, a zjawisko to przypomina chemisorpcję. Chociaż ciepło adsorpcji i energia aktywacji sugerują adsorpcję fizyczną. Zakłada się, że adsorpcja w tym przypadku polega na podziale adsorbentu między fazę ciekłą i fazę stałą. Oznacza to, że polarny adsorbat będzie się dobrze adsorbował na polarnym adsorbencie z niepolarnego roztworu, a niepolarny adsorbat odwrotnie. Dodatkowo w przypadku adsorpcji z roztworu mogą występować pewne odchylenia w formie otrzymywanych izoterm. Formy zależności między ilością adsorbentu a stężeniem adsorbentu w roztworze zależą m.in. od siły oddziaływania rozpuszczalnika z adsorbentem oraz od stężeń równowagowych adsorbentu w roztworze [62, 63].

## 6.2. Charakterystyka struktury porowatej adsorbentów

W strukturze porowatej adsorbentów wyróżnia się trzy rodzaje porów według klasyfikacji zaproponowanej przez Dubinina i przyjętej przez Międzynarodową Unię Chemii Czystej i Stosowanej (IUPAC), która bierze pod uwagę ich średnicę ( $\emptyset$ ):

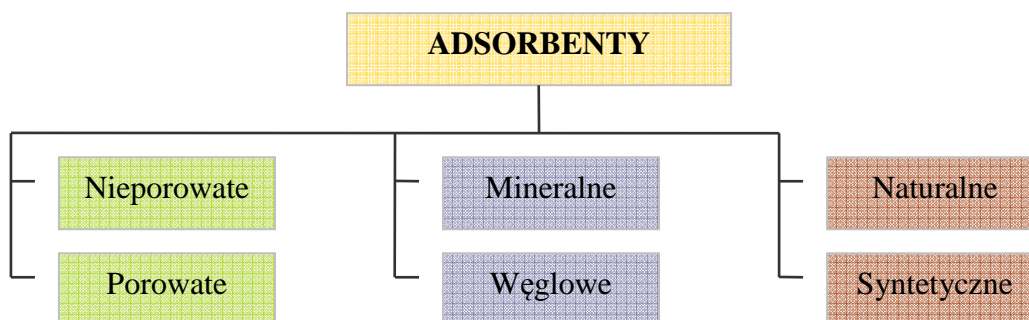
- **mikropory** o  $\emptyset < 2$  nm, które zapełniane są objętościowo w stosunkowo niskich ciśnieniach,
- **mezopory** o  $2 < \emptyset < 50$  nm, na powierzchni których tworzy się warstwa polimolekularna, by następnie zostały one zapełnione zgodnie z modelem kondensacji kapilarnej,
- **makropory** o  $\emptyset > 50$  nm, w których tworzy się warstwa polimolekularna; z uwagi na ich stosunkowo mały udział w dotychczas badanych adsorbentach traktuje się je jako pory transportujące adsorbat do wnętrza mniejszy porów [58, 65 - 67].

Z kolei charakterystykę struktury porowatej adsorbentów stanowi tekstura porów, w oparciu o którą można analogicznie wyodrębnić trzy typy adsorbentów:

- **mikroporowate** o promieniach efektywnych mniejszych niż  $1,5 \cdot 10^{-9}$  m ( $15\text{\AA}$ ) i objętości właściwej porów około  $0,5 \text{ cm}^3/\text{g}$ . Zalicza się tu adsorbenty o silnie rozbudowanej powierzchni właściwej rzędu  $1200 \text{ m}^2/\text{g}$ , jak zeolity, niektóre szkła porowate i węgle aktywne;
- **mezoporowate** in. o porach przejściowych, których promienie efektywne wynoszą od  $1,5 \cdot 10^{-9}$  do  $2 \cdot 10^{-7}$  m. Z uwagi na wielkość porów najczęściej rozpatruje się adsorpcję mono- i polimolekularną. W mezoporach może również zachodzić kondensacja kapilarna. Zalicza się tu adsorbenty o powierzchni właściwej od 10 do  $400 \text{ m}^2/\text{g}$ , jak żele krzemionkowe, czy aluminożele;
- **makroporowate** adsorbenty cechują natomiast duże promienie efektywne powyżej  $2 \cdot 10^{-7}$  m. Z kolei ich powierzchnia właściwa jest mało rozwinięta i leży najczęściej w przedziale  $0,5$  do  $2 \text{ m}^2/\text{g}$ . Adsorpcja w makroporach jest stosunkowo znikoma, dlatego uważa się, że służą one głównie do transportu adsorbentu do wnętrza oraz do mniejszych porów adsorbentu [64, 66].

## 7. Podział adsorbentów

W zależności od postawionych kryteriów istnieje wiele podziałów adsorbentów. Poniżej przedstawiono jedną z ich głównych klasyfikacji:



**Rysunek 13. Ogólny podział adsorbentów**

Źródło: Opracowanie własne na podstawie Nejmark I.J., *Syntetyczne adsorbenty mineralne*, Wyd. WNT, Warszawa 1988

Podstawowym i najczęściej spotykanym podziałem adsorbentów jest podział ze względu na strukturę ich powierzchni. Nieporowate adsorbenty swoją nazwę zawdzięczają stosunkowo



niewielkiej powierzchni właściwej (0,1 – 10 m<sup>2</sup>/g). Najczęściej powierzchnia ta wynosi około 1 m<sup>2</sup>/g. Otrzymuje się je poprzez:

- mielenie szklistych lub krystalicznych ciał stałych,
- wytrącanie z roztworów drobnokrystalicznych soli (BaSO<sub>4</sub>),
- niepełne spalanie substancji organicznych lub krzemoorganicznych (sadze),
- obróbkę sadzy w temperaturze 3000°C (sadze grafitowe).

**Porowate** adsorbenty z kolei posiadają bardzo dobrze rozwiniętą powierzchnię właściwą rzędu kilkuset do tysiąca m<sup>2</sup>/g. Wśród tych adsorbentów na szczególną uwagę zasługują:

- węgle aktywne (ang. AC),
- żele krzemionkowe,
- aktywowany tlenek glinu Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>,
- sita molekularne (porowate kryształy), jak np. zeolity,
- uporządkowane mezoporowate żele krzemionkowe.

Materiały porowate odznaczają się bardzo dobrymi właściwościami adsorpcyjnymi, które wynikają z ich szczególnych właściwości:

- powierzchniowych
  - budowy warstwy powierzchniowej,
  - obecności heteroatomów,
  - obecności grup funkcyjnych,
  - nieregularności powierzchniowej,
- struktury porowatej
  - budowy geometrycznej porów,
  - wielkości porów,
  - funkcji rozkładu objętości porów.

Te cechy materiałów porowatych determinują ich wykorzystanie do rozdzielania mieszanin ciekłych i gazowych, usuwania zanieczyszczeń z powietrza i wody, nawet występujących w śladowych ilościach. Do najpopularniejszych materiałów tego typu należą węgle aktywne i żele krzemionkowe [61, 62, 68].

### 7.1. Węgle aktywne

Adsorpcję na węglu aktywnym w procesach oczyszczania wody stosuje się od lat trzydziestych XX wieku. Układy technologiczne konstruowane są tak, aby adsorpcję poprzedzały procesy koagulacji, sedymentacji, filtracji i chlorowania, ozonowania, czy

hydrolizy [69]. Wielu bowiem procesom jednostkowym towarzyszy zjawisko adsorpcji, na przykład:

- w procesie koagulacji dolomitem lub węglanem magnezowym,
- w procesie usuwania związków żelaza i manganu z wód podziemnych,
- w procesie filtracji na złożu piaskowym ( $^{236}\text{Ra}$ ),
- w procesach biosorpcji [70, 71].

Przykładowo proces głębokiej koagulacji ścieków z obniżeniem barwy do około  $5 \text{ gPt/m}^3$  (norma  $5 - 20 \text{ gPt/m}^3$ ) zmniejsza znacznie stężenie metali ciężkich, ogólnego węgla organicznego (OWO), wielopierścieniowych węglowodorów aromatycznych (WWA) i pozwala usunąć jednocześnie wiele związków organicznych. Głęboka koagulacja powinna zatem poprzedzać stosowanie adsorpcji w układach oczyszczania wody/ścieków, ponieważ w ten sposób wydłuża się czas pracy reaktorów z węglem aktywnym. Proces ten może także przyczyniać się do zmniejszenia dawek stosowanego pylistego węgla aktywnego. Za zastosowaniem głębokiej koagulacji przemawiają także względy ekonomiczne. Jest ona bowiem tańsza w porównaniu ze zwiększaniem ilości węgla aktywnego [70].

Efektywne oczyszczanie wody oraz usuwanie substancji organicznych ze ścieków można osiągnąć dzięki zastosowaniu adsorpcji na węglu aktywnym. Proces ten jest jednym z końcowych etapów uzdatniania wody i ma za zadanie usunięcie z niej takich substancji, jak: niewielkie cząsteczki organiczne, substancje powierzchniowo czynne, czy jony nieorganiczne. Węgłe aktywne są skuteczne w usuwaniu związków organicznych, nawet jeśli zanieczyszczenia te występują w ilościach śladowych. Węgiel adsorbuje także metale (arsen, antymon, chrom, kobalt), związki nieorganiczne, a nawet wirusy odporne na chlorowanie. W procesach oczyszczania wody węgiel pylisty najczęściej łączy się z procesem koagulacji, natomiast granulowanym wypełnia się filtry pospieszne. Stwierdzono, że im mniejsze uziarnienie adsorbentu, tym szybciej zachodzi adsorpcja. W przypadku złoż adsorpcyjnych niewielkie uziarnienie wpływa na obniżenie wysokości złoża i skrócenie czasu przepływu wody, przy jednoczesnym zwiększeniu zatykania się złoża i zużyciu wody podczas płukania. Koszty oczyszczania wody przy zastosowaniu węgla aktywnych zależą m.in. od ich wytrzymałości mechanicznej oraz gęstości nasypowej. Im mniejsze straty węgla, tym większa krotność ich regeneracji i tym samym mniejsze koszty adsorpcji. Zatem wytrzymałość mechaniczna rzędu od 2 do 5% masy węgla i gęstość nasypowa powyżej  $350 \text{ g/dm}^3$  to cechy

charakteryzujące dobre węgle aktywne, których stosowanie w oczyszczaniu wody jest opłacalne [72, 73].

#### 7.1.1. Otrzymywanie węgla aktywnych

Węgiel aktywny (ang. activated carbon - AC) otrzymuje się głównie w procesie karbonizacji i aktywacji (chemicznej lub fizycznej) surowców roślinnych, jak kości, węgiel kamienny i brunatny, łupiny orzechów, ziarna kawy, pestki owoców, rośliny wodne, melasa, torf, koks, trociny, drewno. Aktywacja ma za zadanie zwiększenie powierzchni właściwej węgla aktywnego poprzez utworzenie lub odblokowanie porów produktu karbonizacji [62 - 65]. Aktywację zwykle prowadzi się ditlenkiem węgla lub parą wodną w temperaturze 700 do 1100°C, albo przez dodatek odpowiednich substancji aktywujących (tzw. aktywacja chemiczna). W Polsce węgiel aktywny produkowany jest przez firmę Gryfskand Sp. z o.o. w Hajnówce (WG-12, AKAPA-22, CWZ-22, CWZ-30, WD-extra, WG-12, DTØ, DTX, AG-5, węgiel N, A, Carbosorbit, Carbopol Z-O-4) oraz w Zakładzie Carbon w Raciborzu [63, 64].

#### 7.1.2. Modyfikowanie węgla aktywnych

Badania wykazały, że węgle aktywne stosowane w tych samych ilościach i o takich samych powierzchniach właściwych mogą posiadać różne właściwości adsorpcyjne. Wynika to z ich różnej budowy chemicznej powierzchni, a także z odmiennego rozkładu rozmiarów porów, bowiem w celu poprawienia właściwości adsorpcyjnych węgla aktywnych można zmieniać warunki karbonizacji i aktywacji. Ponadto turbostratyczna, nieuporządkowana struktura krystaliczna węgla aktywnych, a także duża powierzchnia właściwa sprzyjają ich powierzchniowemu utlenianiu w fazie gazowej i ciekłej. Utlenianie (modyfikacja) powierzchni węgla aktywnego powoduje wzrost stężenia chemisorbowalnego tlenu, a co za tym idzie wzrost polarności i hydrofilowości powierzchni. Z badań fizykochemicznych powierzchni węgla aktywnych wynika, że znajdują się na niej grupy funkcyjne (karboksylowe, fenolowe, hydrochinonowe, chinonowe, aldehydowe, laktozowe, eterowe, estrowe, bezwodników kwasów karboksylowych oraz cyklicznych nadtlenków), które są odpowiedzialne za jonowymienne właściwości węgla aktywnych [63, 73, 74]. Ich obecność można zidentyfikować za pomocą desorpcji termicznej węgla aktywnych, której wyniki zawiera tabela 10 [57].

**Tabela 10. Desorpcja termiczna węgla aktywnych**

Temp.	Wydzielany związek	Rozkład grupy
< 200°C	H <sub>2</sub> O sorbowana fizycznie i chemicznie	-----
200 – 600°C	para wodna	karboksylowe fenolowe
350 – 750°C	CO <sub>2</sub>	karboksylowe laktonowe
500 - 950°C	CO	chinonowe fenolowe

Źródło: Opracowanie własne na podstawie Bansal R.C., Goyal M., *Adsorpcja na węglu aktywnym*, WNT, Warszawa 2009

### 7.1.3. Mechanizm adsorpcji jonów metali na węglach aktywnych

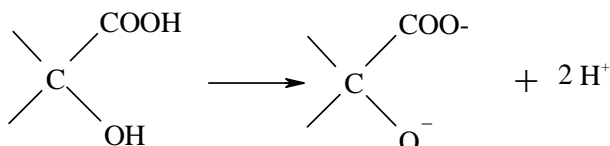
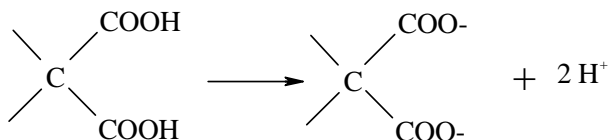
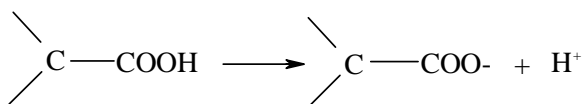
Węgłe aktywne posiadają na swojej powierzchni grupy funkcyjne (tabela 11) węgiel-tlen, węgiel-azot, węgiel-halogen i węgiel-siarka, które zdolne są do wymiany jonowej (kationów metali).

**Tabela 11. Grupy funkcyjne zidentyfikowane na powierzchni węgla aktywnych**

Rodzaj	Kwasowe	Zasadowe	Obojętne
Grupa	karboksylowe laktonowe	pironowe chromenowe	chinonowe

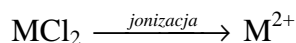
Źródło: Opracowanie własne na podstawie Bansal R.C., Goyal M., *Adsorpcja na węglu aktywnym*, WNT, Warszawa 2009

Szczególnie istotna jest tu obecność grup węgiel-tlen. Te kwasowe grupy powierzchniowe są polarne i zwiększają właściwości jonowymienne węgla aktywnych. Adsorpcja kationów nie jest uzależniona jedynie od powierzchni właściwej sorbentu, ale również od obecności na niej grup powierzchniowych. Grupy kwasowe w wodzie ulegają jonizacji, tworząc jony H<sup>+</sup>, które przechodzą do fazy ciekłej:



Prowadzi to do powstawania na powierzchni sorbentu miejsc ujemnych, które mogą adsorbować kationy metali. Te miejsca naładowane ujemnie generują konkurencję między dodatnio naładowanymi jonami  $\text{H}^+$  i kationami metalu o dostęp do powierzchni sorbentu.

Grupy kwasowe są polarne i nadają powierzchni węgla charakter hydrofilowy. W roztworze sól metalu ulega jonizacji i hydrolizie, w wyniku czego tworzą się wolne i kompleksowe kationowe i anionowe formy metalu. O przewadze jednej formy nad inną decyduje stężenie metalu w roztworze i pH.



Jednak przy wyższym stężeniu soli i odpowiednim pH mogą tworzyć się w roztworze nieznaczne ilości jonów polimolekularnych  $\text{M}_2(\text{OH})_3^+$  i  $\text{M}_4(\text{OH})_4^{4+}$ . Szczególnie przydatne w usuwaniu śladowych ilości metali ciężkich ze ścieków oraz oczyszczaniu wody pitnej są utlenione węgle aktywne. Wpływa na nią także ilość i obecność kwasowych grup powierzchniowych [57, 65].

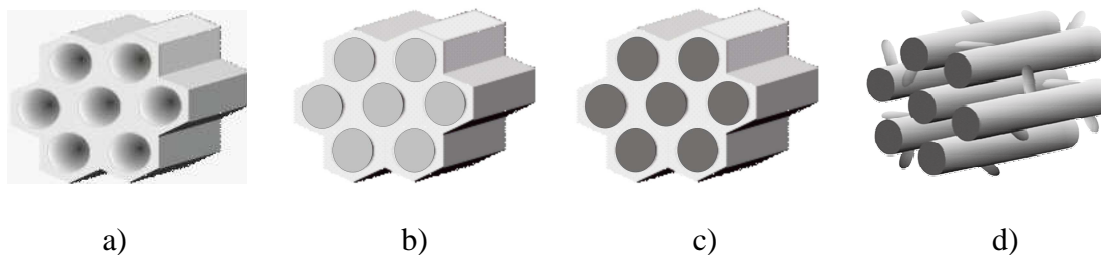
#### 7.1.4. Mezoporowate struktury węglowe

Na początku lat 80. ubiegłego wieku Knox i współpracownicy zaproponowali metodę syntezy mezoporowatych struktur węglowych za pomocą odwzorowania, wykorzystując sferyczne cząstki żelu jako matryce [75]. Metoda ta składa się z czterech etapów przedstawionych na rysunku 14:

- syntezy żelu krzemionkowego o określonej strukturze porowatej (matrycy),
- impregnacji otrzymanej matrycy krzemionkowej prekursorem mono- lub polimerowym,

- usieciowania i karbonizacji prekursorów organicznych,
- rozpuszczenia matrycy krzemionkowej.

W wyniku tego procesu otrzymuje się materiał węglowy, który jest odwrotną repliką materiału krzemionkowego o strukturze trójwymiarowej. Prekursor węgla wypełniający pory matrycy krzemionkowej poddany karbonizacji tworzy strukturę węglową. Pory z kolei powstają na skutek rozpuszczenia ścianek matrycy krzemionkowej.



**Rysunek 14. Schemat syntezы mezoporowatych węgla metodą tzw. twardego odwzorowania: a) matryca krzemionkowa, b) kompozyt krzemionki i prekursora węglowego, c) kompozyt krzemionkowo-węglowy, d) odwrotna mezoporowata replika węglowa**

Źródło: Opracowanie własne na podstawie Choma J., Jaroniec M., Zawisłak A., Jedynek K., *Adsorpcyjne właściwości nanoporowatych materiałów węglowych otrzymanych z wykorzystaniem matryc krzemionkowych i polimerowych*, *Ochrona Środowiska*, vol. 31 nr 3/2009, s. 17 – 24

Od końca lat 90. ubiegłego wieku wzrasta zainteresowanie syntezą uporządkowanych nanoporowatych materiałów węglowych. Stało się to m.in. za sprawą Ryoo i wsp., którzy opisali wówczas otrzymywanie uporządkowanego węgla CMK-1 z wykorzystaniem uporządkowanego glinokrzemianu MCM-48 jako stałej matrycy [75].

#### 7.1.5. Zastosowanie węgla aktywnych

Z wielu zastosowań węgla aktywnych należy wymienić:

- usuwanie siarkowodoru z gazu ziemnego,
- usuwanie ditlenku siarki z gazów,
- usuwanie tlenków azotu z gazów,
- rozdzielanie gazów,
- odzyskiwanie par węglowodorów w urządzeniach do napełniania zbiorników,
- odzyskiwanie chlorofluorowęglowodorów,
- klimatyzatory,

- usuwanie par rtęci z powietrza,
- adsorpcja toksycznych składników dymu tytoniowego w filtrach papierosów,
- do magazynowania wodoru i gazu ziemnego,
- poprawa zapachu i smaku cieczy,
- zatężanie lub odzyskiwanie substancji rozpuszczonych w roztworach,
- uzdatnianie wody pitnej i do celów gospodarczych,
- oczyszczanie roztworów cukrów,
- klarowanie soków owocowych [62, 64, 76].

Z uwagi na specyficzność adsorpcji różnych jonów na węglach aktywnych (AC), jest ona często metodą konkurencyjną w stosunku do innych technik oczyszczania wody i ścieków z substancji toksycznych [74]. Mikrozanieczyszczenia wody usuwa się przede wszystkim na węglu aktywnym. Węgłe te mogą bowiem adsorbować na swojej powierzchni pestycydy, detergenty, fenole i ich pochodne, metale ciężkie i inne. Na skuteczność usuwania substancji organicznych z wody wpływa m.in. ilość i jakość zanieczyszczeń, a także właściwości fizykochemiczne węgla aktywnego. Za właściwości sorpcyjne węgla aktywnych odpowiada przede wszystkim budowa chemiczna ich powierzchni. Dlatego najczęściej filtry z AC umieszcza się na końcu cyklu oczyszczania. Obecnie efektywność oczyszczania roztworów wodnych z mikrozanieczyszczeń zwiększa się poprzez odpowiednio większe dawki pylistego węgla aktywnego w układzie oczyszczania i wydłużanie czasu adsorpcji. Złoża węglowe trzeba jednak dość często wymieniać i poddawać regeneracji [63].

Złoża sorpcyjne z węglem aktywnym mogą zawierać węgiel pylisty lub ziarnisty. Ten ostatni jest używany w znacznie mniejszych ilościach z uwagi na nakładanie się dwóch procesów: sorpcji na węglu aktywnym oraz bioregeneracji złoża, która jest udziałem rozwoju na węglu mikroorganizmów, dla których stanowi on pożywkę. Taka bioregeneracji złoża nie zachodzi na pylistym węglu aktywnym, co znacznie skraca czas międzyregeneracyjny takiego węgla [60].

#### 7.1.6. Regeneracja węgla aktywnych

Po zajęciu powierzchni węgla aktywnego przez adsorbat należy poddać go regeneracji, aby ponownie mógł adsorbować. Stosuje się kilka sposobów regeneracji węgla aktywnych:

- parą wodną,
- związkami chemicznymi,

- strumieniem gorących gazów,
- prądem elektrycznym,
- bioregeneracja,
- ekstrakcja,
- utlenianie na mokro [62, 63, 70].

Złoże węgla aktywnego ma ograniczoną żywotność, ponieważ na skutek cyklicznej adsorpcji i desorpcji część ziaren adsorbentu pęka, zmniejsza się też powierzchnia aktywna z uwagi na gromadzenie się zanieczyszczeń na węglu [62]. Najlepszym rozwiązaniem dla wydłużenia żywotności węgla aktywnych jest wysoki stopień oczyszczenia wód/ścieków przed procesem adsorpcji. Dlatego najczęściej stosuje się go w tzw. odnowie wody [70].

#### 7.1.7. Zalety i wady węgla aktywnych

Stosowane w przemyśle adsorbenty węglowe i krzemionkowe charakteryzują się bardzo dużą powierzchnią właściwą, są stabilne chemicznie i termicznie, ich struktura porowata jest dobrze rozwinięta, a ponadto ich właściwości powierzchniowe można modyfikować [58]. Stosowanie pylistych węgla aktywnych do oczyszczania cieczy umożliwia szybką adsorpcję, ale stosowanie ich w złożach może stwarzać problemy. Mogą one powodować spadek ciśnienia w wyniku dużych oporów przepływu. Również regeneracja pylistych węgla jest problematyczna [57]. Przykładowo węgle aktywne, np. Carbopol Z-4 charakteryzują się bardzo słabymi właściwościami mechanicznymi, co w konsekwencji uniemożliwia proces ich regeneracji [69]. Z kolei granulowane węgle aktywne są twarde i odporne na ścieranie, mają także gęstość adekwatną do oporów złoża. Są jednak drogie w porównaniu z węglami pylistymi. Ich zaletą jest możliwość regeneracji parą wodną w temperaturze 200 – 800°C [57]. Zestawienie zalet i wad utlenionych węgla aktywnych zawiera tabela 12.



**Tabela 12. Utlenione węgle aktywne – zalety i wady**

Zalety	Wady
wysoka selektywność	stosunkowo mała pojemność jonowymienna
zdolność do wymiany kationów w niskim pH	ograniczenia dyfuzyjne szybkości wymiany jonowej
odporność na wysokie temperatury	
odporność na promieniowanie jonizujące	

Źródło: Opracowanie własne na podstawie Jankowska H., Nefie S., *Adsorpcyjne i jonowymienne właściwości węgla aktywnych o utlenionej powierzchni*, Ochrona Środowiska, vol. 9 nr 2-3/1987, s. 43 – 48

Podsumowując, komercyjnie stosowane węgle aktywne do usuwania jonów metali z wody i ścieków są z reguły bardzo kosztowne i niekiedy trudne do regeneracji. Dlatego nieustannie poszukuje się nowych, efektywnych i tanich adsorbentów [63]. Co więcej, do sposobów zagospodarowywania zużytych węgla aktywnych, o wyczerpanej zdolności adsorpcyjnej, należą:

- deponowanie na składowiskach,
- spalanie,
- regeneracja i zwracanie do ponownego użycia [77].

## 7.2. Krzemiany – glinokrzemiany

### 7.2.1. Krzemiany

Krzemiany tworzą struktury powstałe na skutek łączenia się czworościanów krzemotlenowych. W zależności od sposobu wiązania się grup  $[\text{SiO}_4]$  wyróżnia się:

- **ortokrzemiany**, w których czworościany nie mają wspólnych naroży z innymi czworościanami o wzorze  $[\text{SiO}_4]^{4-}$ ; należą tu minerały grupy oliwinu, w których jony magnezu i żelaza mogą się wzajemnie zastępować na skutek wymiany izomorficznej  $(\text{Mg, Fe})_2\text{SiO}_4$ ;
- **pirokrzemiany** zbudowane z dwóch tetraedrycznych jednostek połączonych atomem tlenu  $[\text{Si}_2\text{O}_7]^{6-}$ ;
- **krzemiany pierścieniowe** tworzące struktury cykliczne z układów tetraedrów  $[\text{Si}_3\text{O}_9]^{6-}$  i  $[\text{Si}_6\text{O}_{18}]^{12-}$ ;

- **krzemiany łańcuchowe** o liniowych łańcuchach (pirokseny)  $[\text{SiO}_3]_n^{2n-}$  lub o podwójnych łańcuchach (amfibole)  $[\text{Si}_4\text{O}_{11}]_n^{6-}$ ;
- **krzemiany warstwowe** o dwuwymiarowych strukturach  $[\text{Si}_2\text{O}_5]_n^{2n-}$ , w których poszczególne warstwy utrzymywane są dzięki przyciąganiu elektrostatycznemu jonów metali pomiędzy warstwami;
- **krzemiany o trójwymiarowej strukturze** posiadające szkieletowy układ tetraedrów (np. krystobalit) [63].

### 7.2.2. Glinokrzemiany

Glinokrzemiany otrzymuje się na skutek wymiany jonów  $\text{Si}^{4+}$  na  $\text{Al}^{3+}$  w krzemianach. Wymaga to jednak zubożenia ładunku elektrycznego o jon metalu jednowartościowego [63]. Glinokrzemiany powstają w wyniku jednoczesnego strącania tlenków glinu i krzemu z roztworów soli lub na skutek nasączenia żelu jednego składnika roztworem drugiego składnika, a także podczas mieszania żelu kwasu krzemowego i wodorotlenku glinu. Należą do adsorbentów hydrofilowych [66].

Przedstawicielami glinokrzemianów są skalenie, ultramaryny i zeolity. Te ostatnie zostaną opisane osobno. Skalenie (szpaty polne) mają luźną strukturę i ulegają wietrzeniu pod wpływem czynników atmosferycznych (proces glebotwórczy). Należą do nich ortoklaz  $\text{K}(\text{AlSi}_3\text{O}_8)$  i albit  $\text{Na}(\text{AlSi}_3\text{O}_8)$ .

Ultramaryny mają za to szkieletową strukturę trójwymiarową zawierającą siarkę. Posiadają liczne kanały i wolne przestrzenie podobnie do zeolitów, ale w odróżnieniu od nich nie posiadają cząsteczek wody. Zalicza się tu ultramarynę  $\text{Na}_8(\text{Al}_6\text{Si}_6\text{O}_{24})\text{S}_2$  i nozean  $\text{Na}_8(\text{Al}_6\text{Si}_6\text{O}_{24})\text{SO}_4$ .

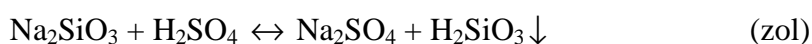
Syntetyczne glinokrzemiany uzyskuje się w reakcji żelu krzemionkowego z wodorotlenkiem glinu przy odpowiednim pH i temperaturze prowadzeni procesu. Pozwala to na otrzymywanie glinokrzemianów o różnych właściwościach chemicznych ich powierzchni.

Adsorpcję kationów metali, takich jak cynk(II) ze ścieków można prowadzić na amorficznych i krystalicznych glinokrzemianach (Blazer, Zeolex 23). Proces ten zachodzi głównie na drodze wymiany jonowej. Do usuwania cyku można także stosować naturalne glinokrzemiany (Ca-bentonit). Glinokrzemiany wykorzystywane są również do adsorpcji rtęci, jonów chromu(VI), fenolu, aniliny, nitroetanu i niektórych pestycydów [63].

### 7.3. Żele krzemionkowe

Żele krzemionkowe o ogólnym wzorze  $\text{SiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$  powstają w procesie kondensacji kwasów krzemowych. Podstawowymi elementami ich budowy są tetraedry  $[\text{SiO}_4]^{4-}$ , które mogą łączyć się ze sobą tworząc skomplikowane struktury przestrzenne.

Otrzymuje się je poprzez działanie kwasem siarkowym na krzemian sodowy. Powstałą mieszaninę poddaje się koagulacji, w wyniku której powstaje hydrożel. Tworzą się wówczas coraz większe cząsteczki, a nawet struktury trójwymiarowe, których rozpuszczalność w wodzie w miarę kondensacji maleje. Powstałe w ten sposób układy koloidowe (zole) mogą koagulować tworząc hydrożel o ogólnym wzorze  $x\text{SiO}_2 \cdot y\text{H}_2\text{O}$ .



Koagulat myje się i suszy. Podczas suszenia hydrożelu uzyskuje się kserożel (in. silikażel) o silnie rozwiniętej powierzchni i dobrych właściwościach adsorpcyjnych. Następnie po wysuszeniu rozdrabnia się, aby otrzymać żel w postaci zmielonej lub granulowanej. Jest on bardzo porowaty, a średnica porów wynosi średnio  $4 \cdot 10^{-7}$  cm. W zależności od sposobu i warunków prowadzenia procesu otrzymywania silikażelu, można uzyskać żele o różnych właściwościach (szeroko- lub wąskoporowate) [62 - 65].

Na skalę przemysłową produkowane są w postaci kawałków lub granulowanej i wykorzystywane są do osuszania gazów i cieczy organicznych. Można je także stosować do adsorpcji jonów metali (chromu na krzemionce amorficznej) lub dioksanu (na krzemionce Cab-O-Sil M5, Ludox AS-40) [63, 64, 66]. Natomiast regeneracja żeli krzemionkowych polega na traktowaniu ich gorącym powietrzem o temperaturze powyżej  $150^\circ\text{C}$  [64].

W tabeli 13 przedstawiono porównanie węgla aktywnego i żelu krzemionkowego.

**Tabela 13. Porównanie żelu krzemionkowego i węgla aktywnego**

Żel krzemionkowy	Węgiel aktywny
wytrzymały mechanicznie	mała wytrzymałość mechaniczna
mała wrażliwość na wzrost temperatury	duża wrażliwość na wzrost temperatury
hydrofilowy	hydrofobowy
chemicznie obojętny	nie jest chemicznie obojętny

Źródło: Opracowanie własne na podstawie Nejmark I.J., Syntetyczne adsorbenty mineralne, Wyd. WNT, Warszawa 1988

W porównaniu z węglem aktywnym żel krzemionkowy posiada wiele zalet, co sprawia, że jego zastosowanie może objąć również miejsca, w których obecnie wykorzystuje się węgiel aktywny. Można go bowiem regenerować już, w temperaturze 383 – 473 K (110 – 200°C). Dodatkowo warunki procesu polikondensacji krzemionki można dobierać tak, aby uzyskać określoną charakterystykę strukturalną żelu krzemionkowego [69].

#### 7.4. Zeolity – sita molekularne

Sita molekularne in. porowate kryształy to termin, którym najczęściej określa się zeolity. Są one glinokrzemianami metali alkalicznych i metali dwuwartościowych o strukturze krystalicznej. Podstawową jednostką strukturalną zeolitów jest tetraedr  $\text{SiO}_4$  i  $\text{AlO}_4$ . Tetraedry łączą się ze sobą wspólnymi jonami tlenu, tworząc poliedry. Określona liczba połączonych ze sobą poliedrów tworzy rozmaite struktury trójwymiarowe, jak sześciiany, piramidy heksagonalne lub kuboektaedry [62 - 64, 78].

Syntetyczne zeolity to uwodnione glinokrzemiany metali o wzorze sumarycznym  $\text{Me}_{2/n}\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot x\text{SiO}_2 \cdot y\text{H}_2\text{O}$ , gdzie M oznacza metal o wartościowości n [63, 65, 78]. Specyficzne struktury budowy kryształów uzależnione od stosunku  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ , jakie mogą tworzyć zeolity, stanowią podstawę ich podziału na typy:

- **grupy sodalitu**, w których kuboektaedry połączone ze sobą ścianami kwadratowymi tworzą kuliste pory;
  - syntetyczne zeolity typu A;
  - zeolity typu fojazytu, których tetragonalnie ułożone jednostki sodalitowe połączone są heksagonalnymi ścianami przez sześć mostków tlenowy (np. typu X: 13X lub NaX; typu Y, typu 10X);
- **mordenit** o ciągu eliptycznych, równoległych do siebie kanałów utworzonych z połączonych ze sobą cztero- i pięciocłonowych łańcuchów, jak  $\text{Na}_8(\text{AlO}_2)_8(\text{SiO}_2)_{40} \cdot 24 \text{H}_2\text{O}$ ;
- **grupa chabazytu** o warstwowo ułożonych sześciocłonowych pierścieniach glinokrzemianowych (erionit, melinit, lewinit, offeryt i syntetyczne zeolity typu T oraz L). Powstałe w ten sposób komory mają kształt odkształconych elipsoid [63 - 66].

Zeolit typu A posiada prostą sieć przestrzenną, z kolei zeolit typu X posiada sieć przestrzenną podobną do diamentu. Oznaczenia zeolitów 4A, 5A, 10X, czy 13X mówią o typie zeolitu (A lub X) oraz o przybliżonej średnicy otworów wprowadzających do wnętrza struktury zeolitu (np.  $4 \cdot 10^{-8}\text{cm}$ ,  $5 \cdot 10^{-8}\text{cm}$ ) [62]. Przykładami syntetycznych zeolitów są:

- Na-X,
- Na-P,
- Na-P1  $(\text{Na}_6\text{Al}_6\text{Si}_{10}\text{O}_{32} \cdot 12 \text{H}_2\text{O})$ ,
- hydroksysodalit  $(\text{Na}_{1,08}\text{Al}_2\text{Si}_{1,68}\text{O}_{7,44} \cdot 1,8 \text{H}_2\text{O})$ ,
- Linde F  $(\text{KAlSiO}_4 \cdot 1,5 \text{H}_2\text{O})$ ,
- A  $(\text{NaAlSi}_{1,1}\text{O}_{4,2} \cdot 2,25 \text{H}_2\text{O})$ ,
- X  $(\text{NaAlSi}_{1,23}\text{O}_{4,46} \cdot 3,0725 \text{H}_2\text{O})$ ,
- Y  $(\text{NaAlSi}_{2,43}\text{O}_{6,86} \cdot 4,46 \text{H}_2\text{O})$ .

Właściwości sorpcyjne zeolitów zależą od wymiarów wolnych przestrzeni pomiędzy połączonymi poliedrami. Te przestrzenie z uwagi na różną wielkość stanowią dla adsorbowanych cząsteczek swego rodzaju sito, ponieważ zmieszczą się w nich tylko cząsteczki o odpowiednich rozmiarach. Stąd zeolity często nazywa się sitami molekularnymi [63]. Adsorpcja na zeolitach zależy zatem głównie od średnicy otworów wejściowych do sit (do struktury zeolitu) i krytycznej średnicy adsorbującej się cząstki [64].

Proces usuwania jonów metali z roztworów wodnych na zeolitach ma charakter sorpcyjno-jonowymienny. Tetraedry tworzą w nich centra jonowymiennie. Dominującym zatem procesem jest wymiana jonowa, a pojemność jonowymienna zeolitów jest funkcją zawartości kationów jonowymiennych i stosunku krzemu do glinu. Nie wszystkie kationy jonowymiennie są tak samo dostępne, z uwagi na budowę zeolitów (umiejszczenie kationów i rozmiar kanałów sorpcyjnych). Usuwanie jonów metali na zeolitach jest uwarunkowane pH roztworu, które wpływa na formę występowania metalu w roztworze oraz na strukturę samego zeolitu, z uwagi na dysocjację jego grup funkcyjnych [63, 78].

Zastosowanie syntetycznych zeolitów w usuwaniu zanieczyszczeń ze środowiska na drodze adsorpcji jest ograniczone z uwagi na wysoki koszt produkcji. Najczęściej stosuje się tańsze i łatwiej dostępne zeolity naturalne.

Zeolity znalazły zastosowanie w dezaktywacji adsorpcyjnej ścieków promieniotwórczych zawierających  $^{137}\text{Cs}$  i  $^{90}\text{Sr}$ . W oczyszczaniu ścieków z chloroformu, czterochloru węgla stosuje się zeolity naturalne w filtrach. Zastępuje się w ten sposób drogi i mało efektywny piasek kwarcowy. Również w oczyszczaniu roztworów i ścieków z jonów metali ciężkich wykorzystuje się zeolity (klinoptilolit, zeolit typu X) [63]. Ponadto zeolity znalazły zastosowanie m.in. do:

- bardzo dokładnego osuszania gazów i cieczy,
- osuszania gazu ziemnego podczas wydobycia,
- odsiarczania gazu ziemnego,
- rozdzielania mieszanin węglowodorów.

Ich wadą jest trudna desorpcja, która zachodzi najczęściej w wysokich temperaturach [62, 66].

#### 7.5. Naturalne minerały ilaste

Jednym ze źródeł bogatych złóż naturalnych adsorbentów w Polsce są minerały ilaste, ziemie okrzemkowe i surowce kaolinowe. Wśród nich znajdują się m.in.: montmorylonit, wermikulit, pałygorskit, czy kaolinit. Centra aktywne minerałów ilastych to głównie grupy –OH i kationy wymienne. Ich cena jest często znacznie niższa od syntetycznych adsorbentów, a ich właściwości adsorpcyjne dają realne możliwości wykorzystania w procesach oczyszczania wody i ścieków [65, 67, 71, 78].

Minerały ilaste są dobrymi sorbentami biocydów, substancji powierzchniowo czynnych (SPC), WWA, bakterii i wirusów. Natomiast zaadsorbowane na nich substancje organiczne zwiększają oddziaływanie minerałów w stosunku do metali ciężkich. SPC również wpływają na adsorpcję metali na minerałach ilastych. Sprawność sorpcji obniżają kationowe SPC, z kolei anionowe ją zwiększają [71].

Takie adsorbenty często poddawane są modyfikacjom chemicznym (kwasowej, zasadowej) i fizycznym (obróbka termiczna). Pozwala to na zwiększenie ich zdolności adsorpcyjnych. Dzięki nim można oczyszczać roztwory wodne z chlorowcopochodnych metanu (THM) i etanu oraz jednopierścieniowych węglowodorów aromatycznych (benzen, toluen, ksylen) [78].

#### 7.6. Aktywny tlenek glinu

Aluminozele są porowatą, bezpostaciową formą tlenku glinu o wzorze sumarycznym  $Al_2O_3 \cdot nH_2O$ . Powstają podczas odpowiedniej obróbki wodorotlenku glinu  $Al(OH)_3$ , której celem jest zwiększenie porowatości, powierzchni właściwej i zdolności adsorbowania. Aktywowany tlenek glinu tworzy około 27 postaci krystalograficznych. Do najbardziej znanych jego form zalicza się gamma ( $\gamma$ ), eta ( $\eta$ ), chi ( $\chi$ ), hetta ( $\theta$ ), delta ( $\sigma$ ), kappa ( $\kappa$ ). Podobnie jak żel krzemionkowy znalazły zastosowanie do osuszania powietrza, a także do adsorpcji m.in. amoniaku, tlenku węgla, pirydyny, jonów metali (arsenu(III) i (V)), chlorofenoli, kwasu salicylowego. Niemniej jednak, zarówno właściwości adsorpcyjne silikażelu, jak i aluminożelu maleją z czasem, co oczywiście jest zjawiskiem niekorzystnym [62 - 65].

### 7.7. Żywice jonowymienne

Wytwarzanie żywic jonowymiennych (jonitów) rozwijane było w ostatnich dekadach z uwagi na ich szerokie zastosowanie w oczyszczaniu ścieków. Posiadają one na swej powierzchni różne grupy funkcyjne i dlatego wyróżnia się wśród nich kationity (grupy kwasowe  $-\text{SO}_3\text{H}$ ,  $-\text{COOH}$ ,  $-\text{OH}$ ), anionity (grupy zasadowe  $-\text{N}^+(\text{CH}_3)_3$ ,  $\equiv\text{N}$ ,  $=\text{NH}$ ,  $-\text{NH}_2$ ) oraz amfolyty, które zachowują się jak kationity lub anionity w zależności od pH środowiska. O zdolności wymiennej jonitu decyduje ilość jego grup funkcyjnych.

Jonity otrzymuje się zwykle na drodze polikondensacji, a następnie żelatynowania. Nowoczesne jonity produkowane są z polimerów syntetycznych jak sulfonowany kopolimer styren-diwinylbenzen. Przykładowo wymiennicze jonowe typu Dowex są trwałe, nierozpuszczalne i zdolne do jednorodnego mieszania się (kompatybilne). Szkielet struktury polimerowej takiej żywicy jonowymiennej zbudowany jest ze styrenu usieciowanego diwinylbenzenem funkcjonalizowanym grupami funkcyjnymi kwasu sulfonowego, które tworzą miejsca wymiany jonowej.

Stosuje się je do usuwania chromu ze ścieków galwanizerskich oraz rtęci ze ścieków w ogóle. Jak również w układach oczyszczania wód dla kotłów wysokopięnych, gdzie zamiast węgla aktywnych, sorbentem są właśnie żywice syntetyczne. Mają one chronić anionity przed blokowaniem przez związki organiczne. Wykorzystuje się je również jako wstępne złoża sorpcyjne przed złożami węglowymi. Takie złoża z syntetycznym sorbentem – scavenger – mają wydłużać żywotność węgla aktywnych poprzez sorpcję łatwo sorbowalnych związków i tym samym odciążenie złożów węglowych. Takie układy scavenger – węgiel aktywny są szczególnie przydatne przy oczyszczaniu wód o podwyższonym poziomie zanieczyszczeń. Pozwalają bowiem na obniżenie stężenia OWO o około 75%. Ponadto żywice syntetyczne są łatwiejsze w regeneracji od węgla aktywnych, a to może przełożyć się na obniżenie kosztów i zwiększenie sprawności oczyszczania [63, 70, 80].

## Rozdział IV. Alternatywne źródła adsorbentów

Klasyczne metody usuwania jonów metali ciężkich ze ścieków obejmują m.in. strącanie chemiczne, koagulację, techniki membranowe, elektrolizę, wymianę jonową i adsorpcję. W tabeli 14 podano zestawienie zalet i wad powyższych metod [37 - 39, 47, 56, 81 - 89].

**Tabela 14. Zalety i wady klasycznych metod usuwania metali ciężkich ze ścieków**

Metoda	Zalety	Wady
Strącanie chemiczne	prostota jednoczesne usuwanie różnych jonów metali niskie nakłady inwestycyjne	duże ilości osadów zawierających metale koszty usuwania osadów wysokie koszty konserwacji
Wymiana jonowa	selektywność ograniczona tolerancja pH wysoka regeneracja	wysokie koszty inwestycyjne i konserwacji
Koagulacja – flokulacja	zdolność inaktywacji bakterii dobre właściwości sedymentacji i odwadniania osadów	zużycie odczynników zwiększona ilość powstających osadów
Flotacja	selektywność krótkie czasy retencji usuwanie drobnych cząstek	wysokie koszty inwestycyjne, operacyjne i konserwacji
Filtracja membranowa	powstawanie niewielkich ilości odpadów stałych niskie zużycie odczynników wymaga niewielkiej powierzchni może być selektywna	wysokie koszty inwestycyjne, operacyjne i konserwacji blokowanie membrany ograniczone szybkości przepływu
Adsorpcja	duża różnorodność usuwanych zanieczyszczeń duża pojemność adsorpcyjna szybka kinetyka może być selektywna	rezultaty uzależnione od rodzaju adsorbentu modyfikacje chemiczne dla poprawy pojemności adsorpcyjnej

Źródło: Opracowanie własne



Spośród wymienionych metod najbardziej popularna i efektywna w usuwaniu metali ciężkich ze ścieków jest adsorpcja [39]. Adsorpcja jest stosunkowo elastyczna jeśli chodzi o projektowanie i prowadzenie procesów technologicznych. Ponadto często jest procesem odwracalnym, co daje możliwość obniżenia kosztów poprzez regenerację adsorbentu. Najczęściej stosowanym adsorbentem jest węgiel aktywny, który znalazł zastosowanie w usuwaniu związków organicznych oraz metali ciężkich. Jednak pomimo swojego powszechnego użycia nadal pozostaje drogim materiałem, którego cena jest proporcjonalna do jakości [47]. Syntetyczne żywice jonowymiennie i żywice chelatujące odznaczają się wysoką wytrzymałością mechaniczną i chemiczną. Jednak właśnie z uwagi na te właściwości ich zagospodarowanie po zużyciu jest stosunkowo trudne, co sprawia, że nie są one przyjazne dla środowiska [82]. Większość tego typu żywic produkowana jest na drodze przeróbki ropy naftowej (nieodnawialnego źródła energii), a po zużyciu składowane są na wysypiskach śmieci lub spalane. Procesy te często skutkują wtórnym skażeniem środowiska, szczególnie gleby i powietrza. Co więcej, tego typu syntetyczne polimery nie ulegają biodegradacji i nie są odnawialne [82, 84, 90].

Wraz ze wzrostem świadomości o ekologicznych skutkach wprowadzania metali toksycznych do środowiska, a także w wyniku rosnącej wartości niektórych metali oraz zapotrzebowania na nie, prowadzone są badania dotyczące akumulacji metali w celu ich odzyskania i usuwania z roztworów. Konwencjonalne metody przetwarzania roztworów mogą jednak okazać się nieskuteczne lub bardzo kosztochłonne zwłaszcza w przypadku roztworów o niskich stężeniach metali (1 – 100 mg/l). Właśnie dlatego alternatywne metody usuwania i/lub odzyskiwania metali z roztworów są niezbędne. Można w tym celu wykorzystać właściwości maskowania (sekwestracji) jonów metali określonych surowców naturalnych pochodzenia biologicznego (biosorbentów). Biosorpcji zazwyczaj towarzyszy mechanizm relatywnie szybkiej sekwestracji metali związany z powierzchnią martwych komórek. Nowe biosorbenty mogą być wysoce selektywne, efektywne i tanie, co czyni je konkurencyjnymi w stosunku do komercyjnych żywic jonowymiennych, czy węgla aktywnych [56, 89]. Biosorpcja, czyli sorpcja na surowcach pochodzenia biologicznego jest nową, wyłaniającą się i przyjazną środowisku techniką oczyszczania roztworów (w tym ścieków) z metali ciężkich [84, 91, 92]. Stanowi ona alternatywną technologię usuwania metali ciężkich z roztworów rozcieńczonych przez określone rodzaje nieaktywnej biologicznie lub martwej biomasy, opartą na ich właściwościach, polegających na akumulowaniu substancji niebezpiecznych za pomocą różnych mechanizmów (adsorpcji fizycznej, tworzenia kompleksów, wymiany jonowej i powierzchniowej mikroprecypitacji oraz zatrzymywania jonów w kapilarach

międzywłóknowych i wewnątrz włóknowych, a także przestrzeniach w usieciowaniu ligniny i polisacharydów) [89, 93]. Biosorpcja składa się z kombinacji mechanizmów: transportu aktywnego i pasywnego. Pierwszy etap to najczęściej adsorpcja pasywna, która stanowi wstępną, gwałtowną i nieodwracalną akumulację. Po nim następuje drugi etap, aktywnej sorpcji, który stanowi wolniejsza wewnątrzkomórkowa bioakumulacja, często nieodwracalna i związana z aktywnością metaboliczną komórek [94].

Ciągły wzrost ilości i różnorodności substancji niebezpiecznych w ściekach powoduje, że konwencjonalne adsorbenty okazują się coraz mniej efektywne. W konsekwencji prowadzi to do poszukiwania nowych sorbentów, od których wymaga się, aby były bardziej skuteczne, a zarazem tanie. Stąd spore zainteresowanie naukowców odpadami m.in. z rolnictwa, które składają się z białek, polisacharydów i ligniny, które to substancje zasocjowane są z grupami funkcyjnymi biorącymi udział w adsorpcji jonów metali. Odpady te w związku z tym posiadają duże ilości powierzchniowych grup funkcyjnych, co czyni je potencjalnymi substytutami drogich adsorbentów syntetycznych [87]. Zasadniczo przyjmuje się, że sorbent jest tani jeśli wymaga niewielkiego lub żadnego przetworzenia, występuje obficie w naturze lub jest produktem ubocznym, czy też odpadem z innej gałęzi przemysłu [38, 39, 88]. Te wymagania spełniają m.in. odpady roślinne, ponieważ są niedrogie z uwagi na niewielką lub zerową wartość ekonomiczną [39]. Zatem tanie, efektywne, łatwo dostępne surowce mogą być stosowane do usuwania metali ciężkich z roztworów w miejsce węgli aktywnych lub żywic jonowymiennych [38, 85, 95].

## **8. Właściwości sorpcyjne naturalnych polimerów**

Z powodu kończących się źródeł petrochemicznych od przynajmniej dwudziestu lat wzrasta zainteresowanie polimerami ze źródeł odnawialnych. Przyczynia się do tego także fakt, że są one przyjazne dla środowiska. Z uwagi jednak na ich biodegradowalność konieczna jest kontrola środowiska, w którym się je stosuje, aby zapobiec ich przedwczesnej degradacji. Polimery te można podzielić na trzy grupy:

- **naturalne** (np. skrobia, proteiny, celuloza, chityna),
- syntetyczne z naturalnych monomerów (np. poli(kwas mlekowy)),
- otrzymane w wyniku fermentacji mikrobiologicznej (np. poli(hydroksykwas masłowy)) [96].

## 8.1. Celuloza

Celuloza jest jednym z najpowszechniej występujących polimerów na świecie. Szacuje się, że w wyniku fotosyntezy rocznie powstaje około  $10^{11}$  –  $10^{12}$  ton celulozy, w ścianach komórkowych roślin drzewnych, występującej w relatywnie czystej formie, a częściej w połączeniu z ligniną i innymi polisacharydami, tzw. hemicelulozami. Zbudowana jest z reszt  $\beta$ -D-glukopiranozy połączonych wiązaniami  $\beta$ -1,4-glikozydowymi. Jest polimerem łańcuchowym o dużej liczbie grup hydroksylowych, a kształt łańcucha przypomina wstążkę i jest stosunkowo elastyczny. Sąsiadujące ze sobą łańcuchy są wzajemnie połączone poprzez mostki wodorowe. Reaktywność chemiczna celulozy wynika z występowania grup  $-OH$  o charakterze donorowym (trzy grupy w każdej jednostce glukozy), stąd też celuloza może wchodzić w reakcje z grupami karboksylowymi i aminowymi związków organicznych. Niemodyfikowana celuloza posiada małą pojemność adsorpcyjną w stosunku do jonów metali ciężkich oraz różną stabilność fizyczną. Aczkolwiek jest stabilna chemicznie i odznacza się dobrą wytrzymałością mechaniczną dzięki obecności domen krystalicznych [39, 47, 86, 97, 98].

Acemioğlu i wsp. [99] badali adsorpcję miedzi na proszku celulozowym. Stan równowagi ustalał się już po 10 minutach, a pojemność adsorpcyjna wyliczona z równania Langmuira wynosiła nieco ponad 7 mg Cu/g. Dane eksperymentalne były dobrze opisywane zarówno przez równanie izotermi adsorpcji Langmuira, jak i Freundlicha, a kinetykę procesu najlepiej opisywało równanie kinetyczne pierwszego rzędu. Z kolei Li i wsp. [100] badali adsorpcję kadmu na celulozie ze skórki pomarańczowej modyfikowanej kwasem cytrynowym, której pojemność adsorpcyjna wynosiła 101,2 mg Cd/g, a stopień desorpcji kwasem solnym 94%. Natomiast Lu i wsp. [88] wykorzystali w swoich badaniach nad adsorpcją miedzi celulozę z wyłoków pomarańczowych, którą następnie poddali modyfikacjom chemicznym. Na drodze zmydlania wodorotlenkiem sodu, amonu, a także estryfikacji kwasem cytrynowym, szczawiowym i fosforowym otrzymali 14 różnych adsorbentów. Adsorpcja Cu(II) na tych sorbentach była pH-zależna, a równowaga procesu ustalała się bardzo szybko w przedziale 10 – 60 minut. Dane eksperymentalne były dobrze opisane zarówno izotermą adsorpcji Langmuira, jak i Freundlicha. Najlepszym adsorbentem okazała się celuloza modyfikowana wodorotlenkiem sodu i kwasem cytrynowym w temperaturze 80°C. Jej maksymalna pojemność adsorpcyjna wynosiła 1,22 mmol Cu/g, a optymalne pH 4,5 – 5,5. Z kolei modyfikacja samym kwasem cytrynowym przyniosła najgorsze rezultaty. Traktując bowiem celulozę bezwodnikiem kwasu cytrynowego

wbudowywane są w jej łańcuch grupy karboksylowe, co zwiększa sorpcję jonów metali dwuwartościowych (Cu(II) 24 mg/g, Pb(II) 83 mg/g). Inną metodą modyfikacji jest halogenacja lub utlenianie. Można również stosować kopolimeryzację szczepioną, która umożliwia wbudowywanie monomerów do łańcucha głównego celulozy [47].

## 8.2. Chitozan

Po raz pierwszy chitynę wyizolowano w 1851 r. (Bracounot), spotkać też można monografie na jej temat z lat 70. i 90. ubiegłego wieku. Chityna jest drugim po celulozie polimerem naturalnym występującym w przyrodzie, a jej pochodną jest m.in. chitozan.

Chitozan otrzymywany jest w wyniku chemicznej lub enzymatycznej heterogenicznej deacetylacji chityny w stężonych roztworach alkalicznych. Źródłem chityny są najczęściej pancerze zwierząt morskich (krabów, krewetek, kryli) [38, 96, 101, 102]. Około 40 tys. ton rocznie chityny jest dostępne w wyniku połowu skorupiaków. Jednak dużo większe znaczenie ma jej deacetylowana pochodna – chitozan. Można go otrzymać na drodze chemicznej z chityny, ale występuje też naturalnie w ścianach komórkowych niektórych grzybów. Chitozan jest bardzo dobrym adsorbentem metali ciężkich. Może on chelatować pięć do sześciu razy większe ilości metali niż chityna dzięki wolnym grupom aminowym odsłoniętym w wyniku deacetylacji. Pojemność adsorpcyjna chitozanu jest większa niż poliaminostyrenu, który wchodzi w skład komercyjnych żywic jonowymiennych. Istotny wpływ na takie zdolności adsorpcyjne chitozanu ma krystaliczność, powinowactwo do wody, stopień deacetylacji i ilość grup aminowych. Najbardziej efektywny w usuwaniu metali ciężkich z roztworów jest chitozan z około 50% deacetylowanych polisacharydów, jednak w tym stanie jest on rozpuszczalny w wodzie, co utrudnia jego praktyczne zastosowanie. Można tę wadę zniwelować poddając go różnym modyfikacjom: podstawieniu, sieciowaniu, kopolimeryzacji, depolimeryzacji chemicznej, fizycznej lub enzymatycznej. Chitozan tworzy różne struktury morfologiczne jak filmy, włókna, hydrożele, membrany, nanocząstki, granule [38].

Chitozan znalazł zastosowanie m.in. w oczyszczaniu ścieków jako flokulant do poprawy klarowności i czystości wody, do usuwania jonów metali ciężkich, do redukcji odorów.

Chitozan z metalami ciężkimi tworzy kompleksy, a jego powinowactwo wzrasta wg następującego szeregu:  $\text{Cu}^{2+} \gg \text{Hg}^{2+} > \text{Zn}^{2+} > \text{Cd}^{2+} > \text{Ni}^{2+} > \text{Co}^{2+}$  [96].

Zhou i wsp. [102] badali adsorpcję ołowiu, kadmu i miedzi na granulacie celulozowo-chitozanowych. Otrzymali go na drodze koagulacji roztworu celulozy i chityny w roztworze

wodorotlenku sodu i tiomocznika. Pojemność adsorpcji wynosiła odpowiednio 68,4 mg Pb/g, 38,2 mg Cd/g oraz 19,1 mg Cu/g. Odzysk jonów metali za pomocą kwasu solnego dochodził do 98%. Dane eksperymentalne były dobrze opisywane przez izotermę Langmuira, co sugerowało adsorpcję jednowarstwową. Ponadto obserwowano wzrost adsorpcji ze wzrostem pH w zakresie 1 do 5, z optimum pomiędzy pH 4 a pH 5. Autorzy sugerowali, że głównym mechanizmem adsorpcji jest kompleksowanie, a nie wymiana jonowa [102]. Natomiast Zhang i wsp. [101] wykazali, że adsorpcję można również prowadzić na granulatach poli(tereftalanu etylenu) (PET) pokrytych chitozanem. Pozwala to na obniżenie kosztów i użycie mniejszych ilości chitozanu w procesie adsorpcji.

Inne podejście zaproponował Wan Ngah i wsp. [91]. Badali oni bowiem adsorpcję miedzi na granulacie chitozanowym, który poddano sieciowaniu: aldehydem glutarowym (GLA), epichlorohydryną (ECH) lub eterem diglicydylowym glikolu etylenowego. Zaobserwowali oni wzrost adsorpcji ze wzrostem pH roztworu. Mogło to wynikać z tego, że przy niskim pH grupy aminowe granulatów chitozanowych ulegały protonacji, co wzbudzało odpychanie elektrostatyczne dodatnio naładowanych jonów miedzi. Zachodziła zatem konkurencja o miejsca aktywne na powierzchni granulek obniżająca adsorpcję. W miarę wzrostu pH roztworu w fazie wodnej jony  $\text{OH}^-$  wiązały się z jonami  $\text{Cu}^{2+}$ , prowadząc tym samym do wytrącania się wodorotlenków miedzi. Jednocześnie miedź nadal adsorbowała się na chitozanie. Za optymalne pH autorzy wybrali 6,0, ponieważ eliminowało to tworzenie się wodorotlenków miedzi. Otrzymane wyniki najlepiej opisywane były równaniem izotermi adsorpcji Langmuira, z którego wyznaczono maksymalną pojemność adsorpcyjną badanych sorbentów: chitozan 80,71 mg/g, chitozan-GLA 59,67 mg/g, chitozan-ECH 62,47 mg/g oraz chitozan-EGDE 45,62 mg/g. Pomimo większej pojemności adsorpcyjnej chitozanu, usieciowany chitozan wykazywał mniejszy procent pęcznienia i był stabilny w niskim pH [91]. Również Inoue i wsp. [103] badali adsorpcję metali ciężkich na żelach chitozanu, z tym że usieciowanego kwasem etylenodiaminotetraoctowym (EDTA) i kwasem dietylenotriaminopentaoctowym (DTPA) oraz poli(alliloaminie) modyfikowanej EDTA oraz DTPA. Autorzy zaobserwowali, że adsorpcja na usieciowanym EDTA i DTPA chitozanie zachodziła przy pH 0 – 2, podczas gdy na niemodyfikowanym chitozanie dopiero przy pH 4 – 6. Co więcej, selektywność usuwania jonów metali dwu- i trzywartościowych z roztworu była podobna do stałych trwałości kompleksów tych metali z EDTA i DTPA ( $\text{Cu} > \text{Ni} \gg \text{Fe}, \text{Zn}, \text{Cd}, \text{Co} \gg \text{Mn}$  oraz  $\text{Fe}, \text{In}, \text{Ga}, \text{Mo} \gg \text{V} \gg \text{Al}$ ). Wskazuje to, że właściwości chelatowania jonów metali przez EDTA i DTPA nie uległy zmianie pomimo ich immobilizacji na matrycy polimerowej chitozanu. Z kolei adsorpcja tych samych jonów

metali na poli(alliloaminie) modyfikowanej EDTA oraz DTPA nie była selektywna w stosunku do miedzi, niklu, cynku i kobaltu. Otrzymane wykresy zależności adsorpcji od pH asymptotycznie dążyły do stałej wartości, ale krzywe dla poszczególnych jonów metali nachodziły na siebie. Zatem EDTA i DTPA immobilizowane na poli(alliloaminie) nie są zdolne do efektywnego tworzenia stabilnych związków kompleksowych z jonami metali. Przykładowo dla niklu adsorpcja z roztworów o pH 2 była dobrze opisywana równaniem izotermy adsorpcji Langmuira, co pozwoliło na wyznaczenie maksymalnej pojemności adsorpcyjnej badanych sorbentów. Wartości te przedstawiały się następująco: 2,1 i 2,0 mol/kg dla chitozanu usieciowanego EDTA i DTPA oraz 2,0 i 1,4 mol/kg dla poli(alliloaminy) modyfikowanej EDTA i DTPA [103].

Warto wspomnieć, że chitozan występuje również w ścianach komórkowych grzybów. Vimala i Das [94] badali adsorpcję kadmu i ołowiu na wysuszonych i zmielonych bocznikach, pieczarkach i gęśnicach. Zaobserwowali wzrost adsorpcji zarówno ze wzrostem pH, jak i czasu wytrząsania oraz dawki adsorbentu, a także stężenia jonów metalu w roztworze. Wykazali, że adsorpcja zachodziła zgodnie z modelem izotermy Langmuira, a pojemność adsorpcyjna ( $q_{max}$ ) Cd(II) wynosiła 34,96 mg/g, 29,67 mg/g i 24,09 mg/g odpowiednio dla bocznika, pieczarki i gęśnicy. Natomiast dla Pb(II)  $q_{max}$  było równe 27,10 mg/g, 33,78 mg/g oraz 23,42 mg/g odpowiednio dla bocznika, pieczarki i gęśnicy.

### 8.3. Lignina

Lignina jest naturalnym polimerem, który występuje w ścianach komórkowych roślin lądowych i jest substancją wiążącą włókniste składniki roślin. Jest kolejnym po celulozie najobficiej występującym biopolimerem roślinnym. Ponadto jest głównym niecelulozowym składnikiem drewna. Najczęściej rośliny zawierają od 10 do 33% ligniny w zależności od gatunku. Odpowiada ona za sztywność ściany komórkowej i odgrywa istotną rolę w transporcie wody, substancji odżywczych i metabolitów. Na drodze roztwarzania surowców drzewnych roczna produkcja światowa ligniny wynosi około  $50 \times 10^4$  ton. Ponadto, około 90 – 95% reaktywnego biopolimeru ligniny jest rozkładane do oligomerów, które zwiększają skażenie środowiska [85, 95, 104, 105].

Lignina jest naturalnym, amorficznym, wielofunkcyjnym, polifenolowym, wysoce usieciowanym polimerem o trójwymiarowej strukturze, składającym się z jednostek fenylopropanowych połączonych wiązaniami węgiel-węgiel i węgiel-eter. Jej cząsteczka nie posiada jednak stereoregularnej budowy, a powtarzające się jednostki w łańcuchu polimeru są

heterogeniczne. Ponadto w drewnie lignina (hydrofobowa) tworzy przenikające się sieci z celulozą (hydrofilowa). Spośród grup funkcyjnych ligniny zidentyfikowano grupy fenolowe, hydroksylowe, karboksylowe, alkoholu benzyłowego, metoksyłowe i aldehydowe, które czynią ją potencjalnym surowcem do produkcji adsorbentów metali ciężkich [38, 85, 95, 104, 105].

Lignina pozyskiwana z biomasy roślinnej jako produkt uboczny lub odpad może być modyfikowana chemicznie w celu zwiększenia ilości grup karboksylowych, aminowych i hydroksylowych, które z kolei mogą tworzyć związki kompleksowe z jonami metali. Garcia i Hatton [104] badali właściwości kompleksowania jonów metali przez pochodne ligniny otrzymane na drodze ekstrakcji ligniny ketonem metylowo etylowym. Otrzymane związki posiadały miejsca aktywne podobne do tych, występujących w kwasie nitrosalicylowym i stanowiły mieszaninę heterogenicznych związków polifenolowych. Autorzy zaobserwowali selektywność tworzenia się kompleksów zgodnie z szeregiem  $\text{Cu}^{2+} > \text{Pb}^{2+} > \text{Mg}^{2+}$ , która wynikała z różnej elektroujemności i wielkości promieni jonowych badanych metali. Tworzenie kompleksu zachodziło na sąsiadujących ze sobą grupach  $-\text{OH}$  i  $-\text{COOH}$  pierścienia aromatycznego, co sugeruje, że wielkość jonu odgrywała istotną rolę. W przypadku jonów o podobnym promieniu jonowym elektroujemność metalu będzie decydować o powstaniu kompleksu. Natomiast w przypadku ołowiu wielkość jego jonu może utrudniać chelatowanie [104]. Do podobnych wniosków doszli Parajuli i wsp. [105], którzy w wyniku procesu separacji fazowej proszku drzewnego (z cedru) otrzymali usieciowany lignokatechol (żel) zdolny do adsorpcji jonów metali ciężkich. Został on następnie usieciowany poliformaldehydem (POM), aby nie ulegał rozpuszczeniu w środowisku wodnym. Autorzy przeprowadzili badania adsorpcji glinu(III), kadmu(II), kobaltu(II), żelaza(III), lantanu(III), niklu(II), ołowiu(II) i cynku(II) na lignokatecholu. Wyniki badań wykazały, że adsorpcja była pH-zależna, a ponieważ w roztworach kwaśnych jony badanych metali występowały w formie kationów, jako dominujący wskazano mechanizm wymiany jonowej. Miał on miejsce prawdopodobnie na grupach hydroksylowych fenoli jedno- i wielowodorotlenowych zarówno tych naturalnie występujących w ligninie, jak i tych wprowadzonych podczas jej modyfikacji chemicznej. Badane dwu- i trzywartościowe jony metali były adsorbowane na lignokatecholu w postaci stabilnych pięcioczłonowych kompleksów chelatowych. Parajuli i wsp. [105] uszeregowali jony metali zgodnie z selektywnością ich adsorpcji:  $\text{Pb(II)} \sim \text{La(III)} > \text{Fe(III)} > \text{Al(III)} > \text{Ni(II)} \sim \text{Zn(II)} \sim \text{Cd(II)} \sim \text{Co(II)}$ . Proces wiązania jonów metali na powierzchni adsorbentu był dobrze opisany za pomocą równania izotermi Langmuira. Dla niskich stężeń metalu stopień usuwania jonów

z roztworu wzrastał ze wzrostem stężenia, a następnie osiągał plateau. Na tej podstawie wyznaczono maksymalną pojemność adsorpcji ( $q_{\max}$ ) lignikatecholu, która wynosiła 1,35 mola Fe/kg s.m., 1,15 mola Cd/kg s.m., 0,74 mola La/kg s.m. oraz 0,74 mola Co/kg s.m [105].

Poza wykorzystywaniem ligniny z surowców roślinnych niektórzy badacze stosują do adsorpcji ligninę z ługu czarnego (odpad z przemysłu papierniczego), jak na przykład Pérez i wsp. [95], którzy badali adsorpcję niklu i vanadu. Wykazali oni, że badany przez nich sorbent posiadał kwasowe grupy tlenowe (laktozowe i fenolowe) w ilości około 0,06769 mmol/g ligniny. Adsorpcja była lepiej opisywana równaniem izotermy Langmuira niż Freundlicha, choć jej powierzchnia była raczej heterogeniczna. Maksymalne pojemności adsorpcyjne wyznaczone doświadczalnie wynosiły 0,09 mmol Ni/g oraz 0,078 mmol V/g i były większe niż teoretyczna pojemność adsorpcyjna ligniny. Wynikało to najprawdopodobniej z tego, że kiedy wartości adsorpcji przekroczyły ilość dostępnych miejsc aktywnych, na powierzchni adsorbentu zachodził proces wytrącania adsorbentu równoległe z tworzeniem się chelatów [95]. Również Guo i wsp. [85] badali adsorpcję jonów metali, tzn. ołowiu, miedzi, kadmu, cynku i niklu na ligninie z ługu czarnego. Proces zachodził bardzo szybko, a równowaga ustała się już po około 20 minutach. Maksymalne pojemności adsorpcyjne dla badanych jonów metali wynosiły odpowiednio 0,432 mmol Pb/g, 0,360 mmol Cu/g, 0,226 mmol Cd/g, 0,172 mmol Zn/g i 0,102 mmol Ni/g. Adsorpcja była pH-zależna i zwiększała się ze wzrostem pH roztworów, osiągając największy stopień usuwania jonów metali przy pH powyżej 4 (81% dla ołowiu, 65% dla miedzi, poniżej 27% dla kadmu, cynku i niklu). W przypadku roztworów o pH powyżej 6 z roztworu usuwane było 85% badanych jonów metali. W roztworach kwaśnych metale występowały jako wolne jony, jednak ze wzrostem pH ich ilość malała, co umożliwiało tworzenie jednokleszczowych kompleksów z grupami karboksylowymi ligniny. Dalszy wzrost pH prowadził do adsorpcji metali na grupach fenolowych oraz przekształcania się kompleksów jednokleszczowych w dwukleszczowe. Guo i wsp. [85] zaobserwowali także, że na powierzchni ligniny było dwukrotnie więcej aktywnych grup fenolowych niż karboksylowych, co potwierdziły widma FT-IR. Właśnie grupy fenolowe wykazywały większe powinowactwo do jonów metali: Pb(II) > Cu(II) > Cd(II) > Zn(II) > Ni(II). Natomiast powinowactwo grup karboksylowych przedstawiało się nieco inaczej: Pb(II) > Cu(II) > Zn(II) > Cd(II) ~ Ni(II).

Otrzymane przez przytoczonych autorów wyniki są różne, ponieważ pojemność adsorpcyjna ligniny jest dość zróżnicowana i wpływa na nią rodzaj ligniny. Co więcej, mechanizm sorpcji na ligninie nie został do końca poznany. Niektóre badania wskazują na



wymianę jonową, adsorpcję powierzchniową, kompleksowanie lub kilka z tych procesów jednocześnie. Trudno jednak wprost porównywać ze sobą dane literaturowe, które są wynikiem prowadzenia procesu adsorpcji w różnych warunkach i na różnych adsorbentach, tzn. pozyskiwanych z odmiennych materiałów i metod przygotowania.

#### 8.4. Inne polisacharydy

Alginiany należą do naturalnych polisacharydów otrzymywanych z alg morskich. Ich cząsteczka zbudowana jest z łańcuchów kwasu D-mannuronowego i L-guluronowego połączonych wiązaniem 1,4-glikozydowym. Karboksylowe grupy funkcyjne alginianów biorą udział w wymianie jonowej i nazywane są miejscami aktywnymi. Dostępność tych miejsc dla jonów metali uzależniona jest od pH i rośnie ze wzrostem pH [106]. Alginiany mają jednak także tendencję do rozpadania się i pęcznienia, co uniemożliwia ich zastosowanie w procesach ciągłych, jako wypełnienia kolumn [38]. Są one również do pewnego stopnia rozpuszczalne w wodzie przy pH obojętnym i zasadowym. Dlatego mogą być one sieciowane epichlorohydryną lub modyfikowane na drodze aminowania w celu zmniejszenia rozpuszczalności w wodzie [82].

Przykładowo proces sieciowania alginianu formaldehydem, co prawda obniża nieznacznie pojemność adsorpcyjną wodorostu *Ascophyllum nodosum*, ale również jego pęcznienie [38]. Natomiast Kwiatkowska-Marks i wsp. [106] otrzymali granulaty alginianowe na drodze sieciowania zawiesiny alginianu sodu w alkoholu etylowym chlorkiem wapnia. Zauważyli, że adsorpcja była pH-zależna i wzrastała ze wzrostem pH. Ponadto dane eksperymentalne dobrze opisywała izoterma adsorpcji Langmuira, a maksymalna pojemność adsorpcyjna granulatu zaobserwowana przez autorów dla miedzi wynosiła około 180 mg/g przy pH 5. Z kolei według Klimiuk i wsp. [107] pojemność adsorpcyjna granulatu alginianowego była podobna do pojemności granulatu alginianowego z 0,5% dodatkiem polialkoholu winylowego (PVA) i wynosiła odpowiednio 176 i 178 mg Cd/g. Zwiększenie ilości PVA w granulacie do 5% spowodowało obniżenie pojemności adsorpcyjnej, ale umożliwiło desorpcję około 88% zaadsorbowanych jonów kadmu kwasem azotowym.

Interesujące porównanie adsorpcji jonów metali na żelach kwasu poligalakturonowego (pektowego) i alginowego oraz ich amidach opisał Dhakal i wsp. [82]. Zaobserwowali oni, że ołów był selektywnie i silniej wiązany na powierzchni adsorbentów w niskich pH niż cynk i miedź. Dla wszystkich badanych żeli selektywność adsorpcji była następująca: Pb(II) > Cu(II) > Zn(II). Otrzymane wyniki sugerowały, że Pb(II) był najlepiej adsorbowany na żelu

kwasu pektowego. Ponadto wszystkie cztery żele prawie całkowicie usuwały ołów z roztworu przy pH niższym niż 4. Adsorpcja zachodziła zgodnie z założeniami Langmuira i rosła ze wzrostem stężenia jonów metalu w roztworze, aż do osiągnięcia plateau. Z równania izotermi Langmuira wyznaczono ponadto maksymalną pojemność adsorpcyjną żelu kwasu pektowego (1,6 mmol/g), amidu kwasu pektowego (0,80 mmol/g), żelu kwasu alginowego (1,2 mmol/g) oraz amidu kwasu alginowego (1,0 mmol/g). Najgorszym adsorbentem ołowiu okazał się amid kwasu pektowego. Adsorpcja Pb(II) była również pH-zależna, a ponieważ pH roztworów po adsorpcji było niższe od pH wyjściowego, autorzy wysunęli przypuszczenie, że proces oparty był na mechanizmie wymiany jonowej (metal – grupy karboksylowe). Nie wykluczali jednak mechanizmu chelatowania, ponieważ atom tlenu w pierścieniu piranozowym kwasowych polisacharydów oraz sąsiadująca z nim grupa karboksylowa mogą tworzyć pięciocząłowe kompleksy z jonami metali [82].

Innym naturalnym polisacharydem będącym potencjalnym źródłem adsorbentów jonów metali ciężkich jest skrobia. Kweon i wsp. [90] poddali skrobię kukurydzianą utlenianiu podchlorynem sodu oraz sukcyńlowaniu bezwodnikiem kwasu bursztynowego. Otrzymane w ten sposób adsorbenty posłużyły do badań nad sorpcją jonów miedzi, cynku, ołowiu i kadmu. Pojemność adsorpcyjna sukcyńlowanej skrobi w stosunku do Pb(II) oraz utlenionej skrobi dla Cu(II) i Zn(II) były zbliżone do pojemności adsorpcyjnych żywic syntetycznych. Proces adsorpcji na obu skrobiach zachodził bardzo szybko, a równowaga ustalała się po około 10 minutach, jednak w przypadku utlenionej skrobi z czasem prowadzenia procesu adsorpcja malała. Było to spowodowane rozpuszczaniem się i pęcznieniem adsorbentu. Wraz ze wzrostem stężenia badanych jonów metali w roztworze adsorpcja początkowo rosła gwałtownie, a następnie osiągała plateau, była także pH-zależna. Na podstawie izotermi adsorpcji Langmuira wyznaczono maksymalną pojemność adsorpcyjną badanych skrobi, które wynosiły odpowiednio:

- 0,135 mol Cu/g, 0,105 mol Zn/g, 0,139 mol Pb/g i 0,079 mol Cd/g dla niemodyfikowanej skrobi ( $Pb^{2+} > Cu^{2+} > Zn^{2+} > Cd^{2+}$ ),
- 0,516 mol Cu/g, 0,206 mol Zn/g, 0,534 mol Pb/g i 0,110 mol Cd/g dla sukcyńlowanej skrobi ( $Pb^{2+} > Cu^{2+} > Zn^{2+} > Cd^{2+}$ ),
- 1,245 mol Cu/g, 0,570 mol Zn/g, 0,233 mol Pb/g i 0,130 mol Cd/g dla utlenionej skrobi ( $Cu^{2+} > Zn^{2+} > Pb^{2+} > Cd^{2+}$ ) [90].

## 9. Odpady z rolnictwa i przemysłu spożywczego jako źródło adsorbentów

Produkcja rolna i przemysł spożywczy generują spore ilości odpadów, na przykład w postaci wyłoków, pestek, łusek i łupin przetwarzanych roślin, a nawet całe owoce i warzywa, które zostały odrzucone w procesie sortowania. Te surowce roślinne składają się głównie z celulozy (stabilnej chemicznie i nierozpuszczalnej w wodzie), hemiceluloz, substancji pektynowych, pigmentów chlorofilowych i związków o małej masie cząsteczkowej (limonen) oraz tłuszczów. Są one bogate w grupy funkcyjne np.: karboksylowe, hydroksylowe, zdolne do tworzenia kompleksów z jonami metali. Najczęściej jednak wykorzystywane są jako dodatki do pasz, nawozy naturalne, czasem jako materiał opałowy, ale najczęściej składowane są na wysypiskach odpadów. W ten sposób marnuje się cenne źródło substancji mających zdolność wiązania metali [83, 87, 88, 93, 108 - 111].

### 9.1. Wyłoki owocowe

Przetwórstwo owocowe generuje odpady (głównie wyłoki) w ilościach rzędu 20 – 25% przerabianego surowca. Daje to około 300 tys. ton materiału rocznie, który bogaty jest w celulozę, hemicelulozy, pektynę i ligninę. Te polimery pochodzenia biologicznego wykazują właściwości sorpcyjne w stosunku do cholesterolu, kwasów żółciowych i tłuszczów oraz metali ciężkich. Jednak ich właściwości fizykochemiczne zależą od źródła pochodzenia, dlatego np. lignina i celuloza z różnych gatunków roślin posiadają różną zdolność wiązania metali ciężkich [108, 109]. Pektyna jest anionowym polisacharydem roślinnych ścian komórkowych, który składa się z jednostek kwasu D-galakturonowego połączonych wiązaniem  $\alpha$  - (1,4) glikozydowym. Na skalę przemysłową pektynę otrzymuje się na drodze ekstrakcji miazgi buraków cukrowych, wyłoków jabłkowych i skórek owoców cytrusowych. Przykładowo koszt suszonych skórek owoców cytrusowych wynosi około 300 – 600 USD/t, podczas gdy cena syntetycznych jonitów to 30 – 50 tys. USD/t [112].

Odpadowe włókno roślinne (błonnik) badali Borycka i wsp. [108], jako preparaty błonnikowe z porzeczek oraz kompozycje błonnika porzeczkowe z jabłkowym do adsorpcji kadmu, ołowiu, wapnia i magnezu. Błonnik składa się bowiem z celulozy, hemiceluloz, pektyny i ligniny zdolnych do wiązania lub kompleksowania jonów metali. Badane sorbenty dobrze wiązały kadm i ołów przy pH 6, natomiast przy pH 2 jedynie ołów był adsorbowany. Warto również nadmienić, że Król i Nawirska [109] badały adsorpcję jonów cynku, miedzi, kadmu i ołowiu przez wyłoki z jabłek, wiśni, czarnych porzeczek oraz ich mieszanki. Autorki zaobserwowały, że wyłoki w różnym stopniu adsorbowały badane metale. Cynk

najlepiej wiązany był przez mieszankę wyłoków z jabłek i wiśni (1:1), następnie przez wyłoki wiśniowe, jabłkowe i jabłkowo-porzeczkowe. Badania Dębowskiego i wsp. [59] nad węglem aktywnym WD-ekstra również sugerowały niewielkie adsorbowanie się cynku w stosunku do innych metali. Z kolei kadm i miedź najefektywniej wiązały wyłoki z wiśni, z jabłek oraz ich mieszanka. Natomiast ołów najlepiej adsorbowały wyłoki z wiśni i jabłek. Z badań Boryckiej i wsp. [108] wynikało, że ołów był najlepiej sorbowanym metalem na wyłokach jabłkowo-porzeczkowych w pH 2 i 6. Według Król i wsp. [109] najlepszym adsorbentem badanych jonów metali okazały się wyłoki wiśniowe, jabłkowe i ich mieszanka. Natomiast najgorszym wyłoki z porzeczek. Także Schiewer i Patil [112] badali adsorpcję kadmu na bogatych w pektynę odpadach przemysłu spożywczego (skórkach cytryn, pomarańczy, grejpfrutów, jabłek, jądrach jabłek i ich rdzeniach oraz skórkach winogron). Najlepszym adsorbentem okazały się skórki winogron, a zaraz po nich skórki pomarańczy i cytryn. Proces adsorpcji na badanych materiałach był stosunkowo szybki, ponieważ równowaga ustała się już po około 30 – 90 minutach, w zależności od rozmiaru cząstek adsorbentu (im mniejsze, tym szybciej). Okazało się jednak, że odpady z jabłek oraz skórki winogron zaczynały się rozpadać po około 2 godzinach w roztworach kwaśnych. Dlatego do dalszych badań autorzy wykorzystali jedynie odpady z cytrusów. Najlepsze dopasowanie danych eksperymentalnych wykazywało równanie kinetyczne reakcji pseudo-drugiego rzędu. W związku z tym, najprawdopodobniej jon  $Cd^{2+}$  wiązał się z dwoma jednowartościowymi miejscami aktywnymi pektyny (stechiometria 1:2). Dodatkowo adsorpcja była pH-zależna, czyli najprawdopodobniej przy niskich wartościach pH zachodziła konkurencja protonów o miejsca aktywne [112].

Szacuje się, że około 80% zbiorów winogron przetwarzanych jest w wino, a tej ilości odpady stanowią około 20%. Światowa produkcja wina generuje rocznie 5 – 9 mln ton wyłoków, które bogate są w substancje polifenolowe. Chand i wsp. [87] badali adsorpcję chromu na wyłokach z winogron usieciowanych kwasem siarkowym. Traktowanie wyłoków  $H_2SO_4$  pozwoliło połączyć rozpuszczalne w wodzie małocząsteczkowe substancje w mniej rozpuszczalne i o większej masie cząsteczkowej, zmniejszając tym samym ilości ługowanych substancji do roztworu oraz zwiększając wytrzymałość mechaniczną otrzymanego adsorbentu w formie żelu. Jego powierzchnia właściwa wynosiła  $5,34 \text{ m}^2/\text{g}$ , a średnia średnica porów 63,8 nm (makropory). Adsorpcja Cr(III) rosła ze wzrostem pH, z kolei dla Cr(VI) rosła do pH 4, a następnie malała. Wynika to z faktu, że Cr(VI) do pH 5 występuje w roztworze głównie w formie oksyanionu, który najprawdopodobniej adsorbowany jest na drodze reakcji estryfikacji z grupami funkcyjnymi katecholu. Sugeruje to, że obecne w roztworze jony  $H^+$

ułatwiają adsorpcję, podczas gdy wysokie stężenia jonów  $\text{OH}^-$  przy wyższym pH ograniczają adsorpcję lub ją wręcz uniemożliwiają. W przypadku jonów metali występujących w roztworze głównie w formie kationu  $\text{Cr}^{3+}$  adsorbują się na drodze wymiany jonowej i w tym przypadku adsorpcja jest pH-zależna. Z kolei spadek adsorpcji chromu z czasem wytrąsania można wytłumaczyć jego częściową redukcją do  $\text{Cr(III)}$ , który nie jest adsorbowany w kwaśnym pH. Adsorpcja chromu na żelu z wyłoków winogron przebiegała zgodnie z izotermą Langmuira, z której wyznaczono maksymalną pojemność adsorpcyjną (1,91 mmol/g) [87, 111].

Odpady owocowe mogą być z powodzeniem stosowane do adsorpcji metali w postaci surowej, ale dają się łatwo modyfikować, przez co ich właściwości adsorpcyjne ulegają zmianie. Ghimire i wsp. [110] zastosowali fosforylację i sieciowanie epichlorohydryną do wyłoków pomarańczowych (POW), aby zwiększyć ich pojemność adsorpcyjną w stosunku do żelaza(III). Dla porównania autorzy poddali fosforylacji także proszek celulozowy (PC). Powierzchnia właściwa otrzymanych adsorbentów wynosiła 1,72 i 1,75  $\text{m}^2/\text{g}$  (PC i POW). Badając wpływ pH na adsorpcję  $\text{Fe(III)}$ , autorzy zauważyli brak istotnego wpływu pH na ilość zaadsorbowanych jonów na obydwu sorbentach. Najprawdopodobniej wynikało to z tworzenia się w roztworze wodorotlenków żelaza, które następnie adsorbują się na powierzchni PC i POW w postaci kompleksów wodorotlenowych. Dane eksperymentalne były dobrze opisywane równaniem izotermi Langmuira, a maksymalna pojemność adsorpcji  $\text{Fe(III)}$  na PC i POW wyznaczono odpowiednio na 0,96 i 1,21 mmol/g. Stopień usuwania arseninu przez badane adsorbenty wynosił ponad 80%, jednak POW usuwał  $\text{H}_2\text{AsO}_3^-$  w szerszym zakresie pH od 6 do 9. Z kolei adsorpcja arseninu ( $\text{H}_2\text{AsO}_3^-$ ) mogła zachodzić poprzez odczepienie anionów hydroksylowych lub cząsteczek wody ze sfery koordynacyjnej  $\text{Fe}^{3+}$  (mechanizm wymiany ligandu). Proces ten jednak dla arsenu zachodzi wyłącznie w obecności żelaza w środowisku kwaśnym ( $\text{pH} < 5$ ). Stopień usuwania arsenianu ( $\text{H}_2\text{AsO}_4^-$ ) wynosił prawie 99% dla POW i około 80% dla PC. Maksymalna pojemność adsorpcyjna POW dla arseninu i arsenianu była podobna i wynosiła 0,91 mmol/g [110, 111].

Z kolei Dhakal i wsp. [83] otrzymali adsorbent z wyłoków pomarańczowych na drodze zmydlenia estrów metyloowych pektyny nasyconym roztworem wodorotlenku wapnia ( $\text{Ca}^{2+}$  - SOW). Traktując ten adsorbent 0,1 M kwasem chlorowodorowym wapń(II) w grupach karboksylowych zastąpiono jonami  $\text{H}^+$  ( $\text{H}^+$  - SOW). W przypadku obu sorbentów ilość usuniętych jonów badanych metali rosła ze wzrostem pH roztworu. Jednocześnie autorzy zaobserwowali spadek pH równowagowego w stosunku do pH wyjściowego roztworów, co

wskazywało na mechanizm wymiany jonowej. Badanej jony metali uszeregowano wg malejącej selektywności adsorpcji:

- **Ca<sup>2+</sup> - SOW:** Pb(II) > Fe(III) > Cu(II) > Cd(II) > Zn(II) > Mn(II),
- **H<sup>+</sup> - SOW:** Pb(II) > Fe(III) > Cu(II) > Zn(II) > Cd(II) > Mn(II) > Ca(II).

Ponadto w swojej pracy autorzy wskazali kilka możliwych sposobów zagospodarowania zużytego żeluz, jak np.: desorpcja jonów metali silnym kwasem, spalanie żeluz i wykorzystanie powstałych popiołów lotnych przez huty metali nieżelaznych, a także rozkład matrycy polimerowej żeluz za pomocą wody w stanie nadkrytycznym lub mikroorganizmów i odparowanie stężonych roztworów jonów metali i wykorzystanie ich przez huty metali nieżelaznych [83].

## 9.2. Pozostałe odpady roślinne

W krajach basenu Morza Śródziemnego zlokalizowana jest spora część produkcji oliwy z oliwek. Podczas tłoczenia oliwy powstaje około 50% fazy wodnej, 30% fazy olejowej oraz wytluki stanowiące około 20%. Pagnanelli i wsp. [93, 113] badali adsorpcję miedzi, ołowiu i kadmu na wytlukach z oliwek, które po wysuszeniu i zmieleniu podzielone zostały na dwie frakcje A i B, różniące się wielkością cząstek. Frakcja A składała się z celulozy, tłuszczu (z oleju reszkowego) i substancji polifenolowych. Natomiast frakcja B o większym uziarnieniu składała się z celulozy i ligniny. Autorzy zaobserwowali wzrost adsorpcji Cu(II), Cd(II) i Pb(II) ze wzrostem pH 3 – 5. Z kolei obserwowana zmienność pojemności adsorpcyjnej w różnym pH przeczyła założeniom izotermy adsorpcji Langmuira o homogeniczności powierzchni adsorbentu i stałej ilości miejsc aktywnych. Pojemność ta przy pH 5 wynosiła odpowiednio 0,062 mmol Cd/g, 0,067 mmol Cu/g oraz 0,076 mmol Pb/g [93].

Na uwagę zasługuje też fakt, że Nasernejad i wsp. [84] wykorzystali wytluki z marchwi do adsorpcji chromu, miedzi i cynku. Zawierają one bowiem celulozę i ligninę, które posiadają grupy karboksylowe i fenolowe zdolne do wiązania jonów metali. Wyniki badań wykazały, że ponad 75% jonów Cu(II), Cr(III) i Zn(II) zostało usunięte z roztworu w ciągu zaledwie 10 minut, a równowaga procesu ustalała się po około 70 minutach. Ponadto adsorpcja była pH-zależna z optimum między pH 4 a 5. Pojemność adsorpcyjna wytluków wyznaczona z izotermy Langmuira wyniosła 45,09 mg Cr/g, 32,74 mg Cu/g oraz 29,61 mg Zn/g.

Produkcji kawy towarzyszy powstawanie znacznych ilości odpadów takich, jak łuski składające się z zewnętrznej skórki, miąższu i pergaminu. Uzyskanie 1 tony kawy generuje prawie taką samą ilość odpadu w procesie suszenia. W Ameryce Południowej łuski najczęściej wykorzystuje się jako opał, jednak towarzyszą temu procesowi także niekorzystne zjawiska związane z niską temperaturą topnienia powstającego popiołu oraz dużą ilością lotnych związków organicznych obecnych w łuskach. Oliveira i wsp. [114] badali adsorpcję miedzi, kadmu, cynku i chromu na łuskach kawy. W ciągu pierwszych 6 godzin adsorpcji z roztworu usuniętych zostało 80 – 90% badanych jonów metali. Jednak efektywność sorpcji malała wraz ze wzrostem stężenia metali w roztworze. Prawdopodobnie na skutek wysycenia adsorbentu, który posiada skończoną ilość grup funkcyjnych zdolnych do wiązania jonów metali. Adsorpcja była najlepiej opisywana równaniem kinetycznym pseudo-drugiego rzędu, co przemawiało za adsorpcją chemiczną, jako czynnikiem ograniczającym szybkość procesu. Ponadto dane eksperymentalne wykazywały lepsze dopasowanie do izotermy adsorpcji Langmuira z pojemnością adsorpcyjną wyznaczoną na 7,496 mg Cu/g, 6,854 mg Cd/g, 5,565 mg Zn/g i 6,961 mg Cr/g. Co więcej adsorpcja na łuskach kawy była pH-zależna. W badanym zakresie pH 4 – 7 obserwowano początkowy wzrost adsorpcji miedzi, a po przekroczeniu wartości pH, w której jony tego metalu tworzą nierozpuszczalne wodorotlenki, obserwowano spadek adsorpcji. Natomiast w przypadku kadmu i cynku wzrost pH powodował wzrost ilości zaadsorbowanych jonów [114].

#### 9.2.1. Odpadowe łuski roślinne

Ryż uprawiany jest w 75 krajach świata i stanowi podstawę wyżywienia ponad połowy ludności. Produkcja ryżu generuje około 80 mln ton łusek ryżu rocznie, a ponad 97% z nich pochodzi z krajów rozwijających się. Łuski te składają się głównie z celulozy (ok. 32%), hemiceluloz (ok. 21%), ligniny (ok. 21%) i popiołu (ok. 15%). Są nierozpuszczalne w wodzie, wykazują dobrą stabilność chemiczną, są wytrzymałe mechanicznie i posiadają ziarnistą strukturę zbliżoną do struktury alg zielonych [38, 39, 115]. El-Shafey [115] traktował łuski ryżu kwasem siarkowym na gorąco, a uzyskany w ten sposób karbonizat wykorzystał jako adsorbent cynku i rtęci. Dzięki temu w otrzymanym produkcie zwiększyła się ilość grup funkcyjnych (-OH i -COOH) odpowiedzialnych za wiązanie jonów metali. Powierzchnia właściwa tak otrzymanego materiału węglowego wynosiła 66 m<sup>2</sup>/g. Wraz ze wzrostem pH w zakresie 1,5 – 6,0 zauważalny był wzrost ilości adsorbowanych jonów Zn(II) i Hg(II). Optymalne pH dla badanych jonów wynosiło 6, natomiast równowaga

ustalała się po około 2 godzinach dla cynku i 120 godzinach dla rtęci. Dane eksperymentalne były dobrze opisywane równaniem kinetycznym pseudo-drugiego rzędu, stąd wniosek, że szybkość adsorpcji była ograniczona szybkością chemisorpcji. Otrzymane przez autora izoterm adsorpcji były dobrze dopasowane do izoterm adsorpcji Langmuira, a pojemność monowarstwy wynosiła ponad 16 mg Zn/g oraz 303 mg Hg/g [115].

Z kolei Marshall i wsp. [116] badali wpływ ekstrakcji wodorotlenkiem sodu i traktowania kwasem cytrynowym łusek soi na jej właściwości adsorpcyjne miedzi. Dane eksperymentalne najlepiej opisywane były przez izotermę adsorpcji Langmuira, a pojemność adsorpcji wynosiła 0,321 mmol Cu/g dla łusek niemodyfikowanych, 0,389 mmol Cu/g dla łusek po ekstrakcji NaOH oraz 2,44 mmol Cu/g dla łusek ekstrahowanych NaOH i modyfikowanych 1,2 M kwasem cytrynowym. Działanie zasady spowodowało wymycie tanin z łusek, z kolei działanie kwasem wprowadziło do szkieletu celulozowego dodatkowe grupy funkcyjne, stąd wzrost pojemności adsorpcyjnej.

Natomiast Meena i wsp. [117] badali właściwości sorpcyjne łusek gorczycy, ponieważ składają się one z ligniny i celulozy, a także posiadają karboksylowe, fenolowe zdolne do tworzenia kompleksów z jonami metali. Powierzchnia właściwa łusek była niewielka i wynosiła około 0,27 m<sup>2</sup>/g, zatem zdolności wiązania metali zależały głównie od grup funkcyjnych, a nie od powierzchni i porowatości sorbentu. W przedziale stężeń 1 do 5 mg/dm<sup>3</sup> kadmu i ołowiu autorzy zaobserwowali spadek adsorpcji ze wzrostem stężenia. Wpływ pH na adsorpcję badanych jonów metali był niejednoznaczny. W przypadku Pb(II) widoczny był początkowy wzrost adsorpcji z maksimum przy pH 6 i spadkiem z dalszym wzrostem pH. Jednak w przypadku Cd(II) optimum znajdowało się około pH 4, a powyżej tej wartości adsorpcja malała. Wyniki badań były dobrze opisywane zarówno przez izotermę adsorpcji Langmuira, jak i Freundlicha, a pojemność adsorpcyjna łusek gorczycy wynosiła 30,48 mg Pb/g i 42,85 mg Cd/g.

## **10. Włókna roślinne jako źródło adsorbentów**

Włókna roślinne składają się przede wszystkim z celulozy, ligniny i hemiceluloz oraz pektyny i substancji ekstrahujących (np. tłuszczów, wosków). Włókna lignocelulozowe ogólnie są higroskopijne i wykazują powinowactwo do wody. Dzięki temu woda może swobodnie przenikać do niekryształicznych części celulozy oraz do hemiceluloz i ligniny. Tak więc, poprzez adsorpcję i absorpcję roztwory wodne wchodzi w kontakt z bardzo dużą powierzchnią różnych składników roślinnej ściany komórkowej [89].



Hamissa i wsp. [118] badali włókna agawy amerykańskiej jako potencjalne źródło biosorbentów do usuwania jonów kadmu i ołowiu z roztworów. Autorzy zaobserwowali gwałtowny wzrost sorpcji w zakresie pH 1 – 3, podczas gdy maksimum leżało przy pH 5. Podobne rezultaty były również wyraźnie podczas badania wpływu stężenia początkowego jonów. Dla Cd(II) w zakresie stężeń od 20 do 160 mg/dm<sup>3</sup> oraz dla Pb(II) w przedziale 20 do 300 mg/dm<sup>3</sup> adsorpcja była gwałtowna w ciągu pierwszych 15 minut usuwając z roztworów około 80% badanych jonów. Następnie proces zwalniał, a równowaga ustalała się po około 30 minutach. Ze wzrostem wyjściowego stężenia zwiększała się także ilość zaadsorbowanych jonów na włóknach agawy z 3,5 do 12 mg Cd/g oraz z 4 do 37 mg Pb/g. Dane eksperymentalne były najlepiej opisywane równaniem izotermy adsorpcji Langmuira, z maksymalną pojemnością adsorpcyjną 12,5 mg/g i 40 mg/g dla kadmu i ołowiu odpowiednio, a także równaniem kinetycznym pseudo-drugiego rzędu.

Z kolei Pejic i wsp. [89] badając wpływ pH na adsorpcję miedzi, ołowiu i cynku na krótkich włóknach konopnych zaobserwowali gwałtowny wzrost ilości zaadsorbowanych jonów w przedziale pH 2 – 5,5. Wynikało to z protonowania grup funkcyjnych (centrów aktywnych) w roztworach kwaśnych i gromadzenie się na ich powierzchni ładunku dodatniego, przez co występowała silna konkurencja o te centra między jonami metalu a jonami wodoru. Ze wzrostem pH grupy funkcyjne ulegają deprotonacji, a to zmienia ładunek powierzchni na ujemny i ułatwia dodatnio naładowanym jonom metali adsorpcję. Optymalne pH dla badanych jonów na włóknach konopnych mieściło się w przedziale pH 4 do 5,5. Z kolei powyżej pH 6,5 autorzy obserwowali wytrącanie się wodorotlenków metali. Badając wpływ czasu na adsorpcję Pejic i wsp. zauważyli gwałtowny spadek stężenia jonów Cu(II), Pb(II) i Zn(II) w ciągu pierwszych 5 minut, kiedy to około 80% jonów zostało usunięte z roztworu przez włókna konopne. Również ze wzrostem początkowego stężenia metalu w roztworze zauważalny był wzrost adsorpcji. Co więcej, usunięcie ligniny poprzez działanie chloranem sodu (NaClO<sub>2</sub>) o wiele bardziej wpłynęło na zwiększenie pojemności adsorpcyjnej włókien niż modyfikacja wodorotlenkiem sodu. Wynikało to ze zwiększenia szorstkości powierzchni adsorbentu i utworzenie nowych szczelin kapilarnych między częściowo rozdzielonymi włóknami, na skutek usunięcia ligniny z warstwy środkowej. Ponadto resztkowa lignina uległa utlenieniu przez chloran sodu, co spowodowało rozszczepienie pierścieni benzenowych i utworzenie grup karboksylowych. Niemniej jednak Pejic i wsp. nie potrafili wykazać bezpośredniego wpływu między zawartością ligniny i hemiceluloz a pojemnością adsorpcyjną włókien konopnych. Adsorpcja z roztworów trójskładnikowych (miedź, cynk, ołów), była niższa niż z roztworów jednoskładnikowych,

a szereg powinowactwa do włókien przedstawiał się następująco:  $Pb^{2+} > Cd^{2+} > Zn^{2+}$ . Również w przypadku roztworu potrójnego najefektywniejszym adsorbentem okazały się włókna modyfikowane  $NaClO_2$  [89].

Jedną z ważniejszych upraw w zachodniej Afryce są palmy, z których wytwarza się olej palmowy. Głównym odpadem tej produkcji jest włókno i łupiny rdzeni palmowych. Ho i Ofojama [119] wykorzystali zmielone włókna rdzeni palmowych jako adsorbent jonów ołowiu. Uzyskane przez nich wyniki były bardzo dobrze opisywane izotermą sorpcji Langmuira. Ponadto ilość zaadsorbowanych jonów  $Pb(II)$  rosła ze wzrostem temperatury układu osiągając pojemność adsorpcyjną 40,2 do 49,9 mg/g przy temperaturach rzędu 36 do 65°C. Co więcej, dane eksperymentalne dla różnych temperatur dawały liniową zależność dla równania kinetycznego pseudo-drugiego rzędu.

Natomiast Pehlivan i wsp. [120] badali adsorpcję miedzi i ołowiu na słomie jęczmiennej. Wpływ pH roztworu na procent sorpcji był dość istotny. Wzrost ilości usuniętych z roztworu jonów obserwowano w zakresie pH 2 – 5 z optimum (maksymalną sorpcją) między pH 5 a 6,4. Na wzrost sorpcji w roztworach kwaśnych miała wpływ protonacja karboksylowych grup funkcyjnych, bowiem ich stałe dysocjacji ( $pK_a$ ) mieszczą się w przedziale pH 3,8 do 5,0. Zatem ze wzrostem pH grupy te będą w większym stopniu deprotonowane, a ich ładunek z dodatniego ulegać będzie zmianie na ujemny, umożliwiając tym samym adsorpcję dodatnio naładowanych jonów metali. Większość jonów miedzi i ołowiu adsorbowana była stosunkowo szybko, bo już w przeciągu pierwszych 15 – 50 minut ( $Cu(II)$ ) i 10 – 50 minut ( $Pb(II)$ ) prowadzenia procesu. Wyszycenie centrów aktywnych słomy następowało po około 90 i 60 minutach odpowiednio w przypadku miedzi i ołowiu. Początkowa szybkość adsorpcji wynikała z dostępności wolnych miejsc aktywnych, których liczba w miarę wiązania jonów metali malała. Sorpcja  $Cu(II)$  i  $Pb(II)$  na słomie jęczmiennej była równie dobrze opisywana izotermą adsorpcji Freundlicha, co Langmuira, a pojemności adsorpcyjne wynosiły odpowiednio 4,64 mg/g oraz 23,20 mg/g dla miedzi i ołowiu. Autorzy zauważyli również, że przy większych dawkach słomy ilość pozostałych w roztworze jonów metali w stanie równowagi była mniejsza. Było to związane ze zwiększeniem dostępnej powierzchni adsorbentu oraz ilością miejsc aktywnych. Pehlivan i wsp. przeprowadzili również badania desorpcji ołowiu i miedzi 0,1 M HCl, której sprawność wynosiła 20 – 25% [120].

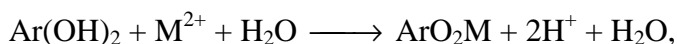
## 11. Odpady drzewne w adsorpcji ciało stałe-ciecz

### 11.1. Trociny

Trociny są odpadem generowanym podczas mechanicznej obróbki drewna i mogą być wykorzystywane jako tanie sorbenty metali ciężkich z uwagi na zawartość substancji lignocelulozowych. W dużej mierze trociny składają się bowiem z celulozy i ligniny, tanin oraz substancji fenolowych które ze względu na obecność grup hydroksylowych, karboksylowych i fenolowych mogą wiązać jony metali. Sorpcja jonów metali na trocinach może mieć charakter fizyczny, jak i chemiczny. Wynika on z obecności fragmentów lipofilowych adsorbujących substancje lipofilowe i obojętne oraz fragmentów hydrofilowych, na których może zachodzić wymiana jonowa. Ponadto trociny są powszechnie dostępne i mają dobrą stabilność mechaniczną [39, 121, 122]. Yu i wsp. [121] badali adsorpcję ołowiu i miedzi na trocinach klonowych. Stopień usuwania badanych jonów metali był tym większy, im niżej było stężenie początkowe metalu w roztworze. Najwyższą efektywność adsorpcji uzyskano dla Pb(II) w przedziale stężeń 1 – 10 mg/dm<sup>3</sup> (80 – 99%). Z kolei dla Cu(II) było to 60 – 90% przy stężeniach początkowych rzędu 1 – 5 mg/dm<sup>3</sup>. Wpływ pH na adsorpcję obydwu rozpatrywanych metali był znaczący, ponieważ ilość zaadsorbowanych jonów rosła ze wzrostem pH. Optymalny odczyn dla ołowiu to 5, a dla miedzi 7, przy czym sorpcja Pb(II) zachodziła już przy pH 2. Zwiększenie ilości użytych trocin również powodowało wzrost efektywności usuwania jonów miedzi i ołowiu z roztworu, ponieważ zwiększała się ilość dostępnych miejsc aktywnych. Autorzy wykazali, że ołów posiada większe powinowactwo do trocin klonowych niż miedź, dzięki czemu jest adsorbowany w większym stopniu. Co więcej, adsorpcja badanych jonów prawdopodobnie zachodziła zgodnie z mechanizmem wymiany jonowej. Z kolei dane eksperymentalne wykazywały dobre dopasowanie do izoterm adsorpcji Langmuira i Freundlicha, a pojemność adsorpcyjna trocin wynosiła odpowiednio 1,79 mg Cu/g oraz 3,19 mg Pb/g [121]. Podczas, gdy Šćiban i wsp. [122] badali zdolności trocin topolowych do usuwania kadmu, miedzi i cynku ze ścieków galwanizerskich oraz roztworów modelowych. Powierzchnia właściwa tych trocin wynosiła 1,05 m<sup>2</sup>/g, a objętość porów 0,009 cm<sup>3</sup>/g. Autorzy wykazali, że efektywność adsorpcji rosła z ilością użytego adsorbentu. Jony miedzi były sorbowane przy użyciu około 4 g/dm<sup>3</sup> trocin, podczas gdy jony kadmu i cynku dopiero przy 20 g/dm<sup>3</sup>. Taka zależność wskazywała na różne powinowactwo jonów metali do substancji lignocelulozowych zawartych w trocinach. Przebieg otrzymanych przez Šćiban i wsp. [122] izoterm adsorpcji Cu(II), Cd(II) i Zn(II) ze ścieków galwanizerskich sugerował

adsorpcję wielowarstwową, którą najlepiej opisywał model sorpcji BET. W przypadku sorpcji miedzi ze ścieków proces był wielowarstwowy, natomiast w przypadku roztworu modelowego adsorpcja była monowarstwowa. Model BET najdokładniej odzwierciedlał wyniki otrzymane dla cynku, z kolei model Freundlicha była najbardziej zbliżony do danych dotyczących sorpcji kadmu. Zatem adsorpcja badanych jonów ze ścieków była wielowarstwowa, a między poszczególnymi jonami zachodziła konkurencja. Najefektywniej usuwane ze ścieków galwanizerskich przez trociny topolowe były jony Cu(II), a selektywności sorpcji miała następujący przebieg Cu(II) > Zn(II) > Cd(II) [122].

Z kolei Argun i wsp. [123] poddali modyfikacji kwasem chlorowodorowym trociny dębowe, dzięki czemu zwiększył się w nich udział ligniny, a zmniejszył celulozy, hemiceluloz i substancji ekstrahujących. Adsorpcja miedzi, niklu i chromu na modyfikowanych trocinach zachodziła początkowo dość szybko, a następnie proces nieco zwalniał osiągając efektywność rzędu 56, 72 i 78% w ciągu około dwóch godzin, odpowiednio dla Cu(II), Cr(VI) i Ni(II). Natomiast równowaga adsorpcji w przypadku miedzi ustalała się po 4 godzinach (62%), a dla niklu i chromu dopiero po 8 godzinach (81 i 88%). Równie istotne dla procesu wiązania jonów metali przez trociny dębowe było pH roztworu. Najwyższy stopień usuwania miedzi (93%) autorzy zaobserwowali przy pH 4, jednak dla niklu (82%) było to pH 8, a dla chromu (84%) pH 3. Przypuszczalnie sorpcja jonów dwuwartościowych na trocinach związana była z wymianą jonową zgodnie z zaproponowanym przez Argun i wsp. równaniem:



gdzie Ar to grupa funkcyjna karboksylowa lub fenolowa, M to jon metalu. Niemniej jednak, nie był to dominujący proces, ponieważ wyznaczone energie aktywacji sugerowały, że proces zachodzi głównie w oparciu o siły fizyczne. Natomiast w związku z malejącym stopniem usuwania jonów miedzi, chromu i niklu z roztworu wraz ze wzrostem ich wyjściowego stężenia, autorzy wysunęli hipotezę, że na powierzchni trocin istnieje określona liczba centrów aktywnych, które w miarę zwiększania stężenie jonów metalu w roztworze zostają wysyczone. Co więcej, dane eksperymentalne najlepiej opisywane były izotermą Langmuira, która zakłada tworzenie się monowarstwy na homogenicznej powierzchni adsorbentu. Pojemność adsorpcyjna modyfikowanych trocin dębowych wyznaczona została na 3,22 mg Cu/g, 3,29 mg Ni/g oraz 1,70 mg Cr/g. Z kolei kinetyka odpowiadała równaniu kinetycznemu pseudo-drugiego rzędu [123].

## 11.2. Kora

Odpadem przemysłu drzewnego jest m.in. kora, której efektywność sorpcji związana jest z wysoką zawartością garbników (tanin). Właśnie grupom polihydroksylowym i polifenolowym tanin przypisuje się właściwości adsorpcyjne. Proces sorpcji zachodzi głównie w wyniku wymiany jonowej, ponieważ jony metalu zastępują przyległe grupy –OH fenoli tworząc chelaty [38].

### 11.2.1. Budowa i skład chemiczny

Korę tworzą tkanki pierwotne i wtórne na zewnątrz od miazgi widoczne w przekroju poprzecznym drewna. Kora składa się z kilku warstw:

- wewnętrzną, czyli łyka (floem),
- zewnętrzną, czyli perydermy, która dzieli się na:
  - korek (fellem),
  - miazgę korkotwórczą (fellogen),
  - felloderbę [124].

Z kolei martwica korkowa to ciemna, zewnętrzna część kory, a jej najbardziej spękana część to korowina. Stąd często korę określa się mianem korowiny. Łyko spełnia funkcję przewodzącą, natomiast kora pełni rolę ochronną przed czynnikami zewnętrznymi i szkodnikami. Komórki korka powstają na skutek podziału komórek tkanki korkotwórczej (fellogenu), które wraz ze wzrostem i starzeniem się rośliny obumierają. Dodatkowo w łyku występują włókna łykowe, które są długie i grubościennie, a które pełnią funkcję wzmacniającą; zbudowane są one z celulozy i ligniny [125, 126].

W skład kory wchodzi następujące substancje:

- lignina (ok. 49%),
- celuloza (16 – 20%),
- pentozany (8,5 – 17,5%),
- suberyna (2 – 40%),
- substancje ekstrakcyjne (20 – 35%),
- substancje mineralne (0,5 – 4,0%) [125].

Z kolei wśród substancji ekstrakcyjnych kory (tabela 15) wyróżnia się:

- wyższe alkohole,
- kwasy żywiczne,
- tłuszcze i woski,
- węglowodory,
- terpeny,
- steroidy,
- alkaloidy i inne substancje azotowe,
- proteiny,
- barwniki (katechiny, flawanony),
- garbniki,
- flobafeny (garbniki o wysokim stopniu polimeryzacji),
- glikozydy,
- węglowodany (część) [125].

**Tabela 15. Składniki ekstrakcyjne kory stanowiące 20 – 50% jej masy**

Substancje rozpuszczalne w wodzie	Substancje rozpuszczalne w rozpuszczalnikach organicznych	Składniki nierozpuszczalne
garbniki barwniki flawonoidy glikozydy cukry proste	kwasy żywiczne i tłuszczowe terpeny tłuszcz woski sterole	lignina i flobafeny suberyna celuloza i hemicelulozy substancje mineralne
15 – 35%	2 – 35%	55 – 80%

Źródło: Opracowanie własne na podstawie Surmiński J., *Kora. Budowa anatomiczna, skład chemiczny, możliwości wykorzystania*, Wyd. AR, Poznań 1995

**Lignina** kory posiada odmienny udział grup o charakterze fenolowym niż ta zawarta w drewnie [124, 125], a elementami jej budowy są 3-4 dihydrofenyl, p-hydroksyfenol i rodniki syringilowe. Ponadto jest ona silnie połączona z polifenolami oraz produktami ich rozpadu (np. katechiny). **Hemicelulozy** zawarte w korze to przede wszystkim heksozany (glikomannany) i pentozany (arabany). Z kolei substancje pektynowe wraz „(...) ze starzeniem się tkanki drzewnej ulegają lignifikacji (...)”. Związki **fenolowe** kory to głównie

glikozydy, estry, bądź fenolokwasy fenoli wielowodorotlenowych i fenylopropanu. Charakter kwasów fenolowych kory przypomina raczej kwasy huminowe. Z kolei **garbniki** w korze można podzielić na: hydrolizujące, częściowo hydrolizujące i skondensowane. Inną grupą związków są **barwniki**, które w przypadku kory są głównie flawanoidami występującymi w postaci glikozydowej, a będącymi pochodnymi katechiny. Mogą zatem polimeryzować tworząc garbniki skondensowane lub flobafeny [125].

#### 11.2.2. Kora jako adsorbent

Seki i wsp. [81] badali korę 15 drzew iglastych, jako potencjalnych adsorbentów metali ciężkich z roztworów. Do swoich doświadczeń wykorzystali korę cisu japońskiego, jodły japońskiej, świerku ajańskiego, sachalińskiego, pospolitego, modrzewia japońskiego i dahurskiego, sosny gęstokwiatowej, Thunberga i wejmutki, sońnicy japońskiej, szydlicy japońskiej, żywotnikowca japońskiego, cyprysika tępołuskowatego oraz groszkowego. Wyniki badań wykazały, że kora każdego z drzew w innym stopniu adsorbuje kadm, miedź i cynk. Najlepiej metale te wiązane były przez korę świerku pospolitego i cisu japońskiego, najgorzej przez korę jodły japońskiej, a rezultaty te porównywalne były z danymi dla komercyjnego granulowanego i pylistego węgla aktywnego. W przypadku adsorpcji jonów kadmu na korze świerku ajańskiego adsorpcja była pH-zależna, a maksimum sorpcji przypadło na zakres pH 4 do 7. Sorpcja zachodziła gwałtownie w ciągu pierwszej godziny, a równowaga ustalała się po około 8 godzinach. Ponadto ze wzrostem początkowego stężenia jonów Cd(II) w roztworze zaadsorbowana ich ilość rosła. Z kolei pojemność adsorpcyjna kory wynosiła 4 mg/g, a dane były dobrze dopasowane do izotermi Freundlicha.

Z badań Martin-Dupont i wsp. [127] wynika, że kora daglezi zielonej posiada największą pojemność adsorpcji chromu, miedzi, niklu, cynku i ołowiu w stanie surowym. Z kolei przemywanie kory wodą lub traktowanie jej kwasem siarkowym, bądź roztworem kwasu siarkowego i aldehydu mrówkowego negatywnie wpływało na ilość adsorbowanych jonów metali. Z przeprowadzonych badań wynikało także, że sorpcja następuje już w ciągu kilku pierwszych minut prowadzenia procesu, co wzmocnienie jest lekko kwaśnym odczynem roztworu. Co więcej, izotermie adsorpcji pozwoliły na uszeregowanie badanych metali zgodnie z malejącą pojemnością sorpcyjną kory ( $\text{Cr}^{3+} > \text{Cu}^{2+} > \text{Pb}^{2+} > \text{Ni}^{2+} > \text{Zn}^{2+}$ ). Jednak w początkowym etapie adsorpcji (przy niskich stężeniach jonów) powinowactwo do kory jest nieco inne:  $\text{Pb}^{2+} > \text{Cr}^{3+} > \text{Ni}^{2+} > \text{Zn}^{2+} > \text{Cu}^{2+}$ , potwierdzają to również wartości stałej izotermi Langmuira.

W badaniach Al-Asheh i Duvnjaka [128] sorpcja kadmu była gwałtowna w pierwszym etapie ze względu na oddziaływania fizyczne między jonami a powierzchnią kory sosnowej. Następnie proces nieco zwalniał, a wówczas przypuszczalnie miała miejsce dyfuzja jonów kadmu do wnętrza porów adsorbentu. Aczkolwiek wiązanie jonów z korą miało miejsce na skutek tworzenia kompleksów z grupami funkcyjnymi obecnymi na powierzchni sorbentu. Ich ujemny ładunek przyciągał bowiem dodatnio naładowane jony Cd(II). Autorzy poza korą sosnową badali również zdolności do wiązania jonów metali przez szyszki oraz igły sosnowe. Ich badania pokazały, że pojemność sorpcyjna tych materiałów w stosunku do kadmu wynosiła odpowiednio 9,2 mg/g, 7,5 mg/g oraz 7,1 mg/g. W przypadku stosowania mniejszych ilości kory sosnowej, przy jednoczesnym zwiększaniu stężenia Cd(II) Al-Asheh i wsp. [128] odnotowali wzrost ilości adsorbowanych jonów na jednostkę masy użytego sorbentu. Z kolei zmiana odczynu w przedziale pH 4 – 5,5 skutkowała wzrostem adsorpcji. Podobnie, jak zwiększenie rozdrobnienia adsorbentu [128].

Teles de Vasconcelos i wsp. [129] modyfikowali korę sosnową kwasem octowym, ortofosforowym, siarkowym oraz azotowym, a następnie porównywali adsorpcję ołowiu na otrzymanych materiałach z surową korą sosnową. W przypadku modyfikacji kwasem siarkowym pojemność adsorpcyjna zmniejszała się z wydłużaniem czasu kontaktu kory z kwasem i zwiększaniem stężenia kwasu. Jedynie w przypadku kwasu octowego odnotowano wyraźny spadek pojemności adsorpcyjnej ze wzrostem stężenia kwasu. Modyfikacja H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> oraz H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> pozytywnie wpłynęła na zdolności wiązania jonów Pb<sup>2+</sup> przez korę. Przemawia za tym przyrost pojemności adsorpcyjnej o około 120 i 180% w stosunku do materiału surowego. Działając 50% (v/v) kwasem siarkowym na korę wzrost pojemności sorpcyjnej wynosił około 400% przy jednoczesnej degradacji sorbentu. Najlepsze efekty uzyskano traktując korę 30% (v/v) roztworem H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> przez dwie godziny. Najmniejszy wzrost pojemności adsorpcyjnej wykazywała kora modyfikowana kwasem octowym. Z kolei w przypadku działania HNO<sub>3</sub> czas modyfikacji nie miał istotnego znaczenia. Znaczący przyrost ilości usuwanych jonów Pb(II) obserwowano przy zmianie stężenia kwasu azotowego z 14 do 28% (v/v), a wydzielające się w tym czasie gazy sugerowały utlenianie substancji zawartych w korze. Powierzchnia właściwa niemodyfikowanej kory wynosiła 0,317 m<sup>2</sup>/g, a po traktowaniu HNO<sub>3</sub> 0,389 m<sup>2</sup>/g. Temu wzrostowi powierzchni towarzyszyło nieznaczne zwiększenie mezoporowatości sorbentu [129]. Kolejny etap modyfikacji kory sosnowej obejmował przeprowadzenie kwasowych grup na powierzchni adsorbentu w sole, które łatwiej reagowałyby z jonami ołowiu. Teles de Vasconcelos [130] wykorzystał w tym celu gazowy amoniak oraz roztwór chlorku i wodorotlenku sodu. Badania dotyczące



aktywacji miejsc aktywnych  $\text{NH}_4$  wskazywały, że modyfikacja nie wpływa w istotny sposób na powierzchnię właściwą, jednak zauważalnie zwężyła niektóre pory, a inne odblokowała na skutek przepływu amoniaku przez korę. Pomimo kilkukrotnego zwiększenia pojemności adsorpcyjnej i efektywności usuwania  $\text{Pb(II)}$  powyżej 90%, nie wszystkie kwasowe centra aktywne zostały przekształcone w sole amoniakalne. Ponadto część amoniaku pozostała w korze powodując wzrost pH równowagowego roztworów po adsorpcji. Z kolei modyfikacja kory roztworami  $\text{NaCl}$  i  $\text{NaOH}$  skutkowała dużo mniejszą poprawą pojemności adsorpcyjnej. Najlepsze rezultaty otrzymano działając na korę 1M  $\text{NaCl}$  i 6,2 mmol/dm<sup>3</sup>  $\text{NaOH}$ , wówczas stopień usuwania ołowiu z roztworu w stosunku do surowej kory zwiększył się o około 198% [130]. Podczas, gdy Khokhotva i Waara [131] wykazali, że kora sosnowa modyfikowana mocznikiem adsorbuje metale z roztworów wieloskładnikowych, a właściwości sorpcyjne maleją zgodnie z szeregiem  $\text{Pb} \sim \text{Zn} > \text{Ni} > \text{Cu}$ . Z kolei kora niemodyfikowana adsorbowała jony metali w mniejszym stopniu, a ich powinowactwo malało ( $\text{Pb} > \text{Zn} > \text{Cu} > \text{Ni}$ ).

Jang i wsp. [132] badali adsorpcję miedzi, cynku i ołowiu na komercyjnych ściółkach z kory cyprysowej (C), kory drzew liściastych (H) i kory sosnowej (P). Ilość jonów badanych metali w roztworze gwałtownie spadała w krótkim czasie, prawdopodobnie na skutek sorpcji na powierzchni ściółki i w jej porach. Autorzy zaobserwowali także, że równowaga procesu ustalała się stosunkowo szybko, gdyż około 90% jonów badanych metali usuwane było z roztworu w ciągu pierwszych 30 minut. Z kolei 80% miedzi, cynku i ołowiu adsorbowało się w zaledwie 10 minut. Kora drzew liściastych (H) adsorbowała metale w następującej kolejności  $\text{Pb(II)} > \text{Cu(II)} > \text{Zn(II)}$ . Autorzy przypisywali to różnicom w promieniu jonowym i elektroujemności badanych jonów. Co więcej, wraz ze wzrostem ilości adsorbentu pojemność adsorpcyjna ściółki (H) malała, przy rosnącej procentowej efektywności usuwania metalu z roztworu. Dane eksperymentalne wykazywały największą zgodność z izotermą adsorpcji Langmuira, która pozwoliła na wyznaczenie maksymalnej pojemności adsorpcyjnej kory drzew liściastych: 0,324 mmol Cu/g, 0,306 mmol Pb/g oraz 0,185 mmol Zn/g [132].

Badania Ziółkowskiej i wsp. [133] potwierdzają zatem, że adsorpcja zależy od rodzaju adsorbentu, bowiem kora różnych drzew liściastych w różnym stopniu adsorbowała barwniki kationowe. Rozbieżności w wynikach dla kory wierzby, orzecha włoskiego, klonu i brzozy wynikały m.in. z ich składu chemicznego, ponieważ wykazują one niejednakowy udział celulozy, hemiceluloz i ligniny. Wykazano bowiem, że to głównie lignina odpowiada za adsorpcję substancji na materiałach pochodzenia roślinnego. Ponadto wyniki Ziółkowskiej i wsp. [133] wskazywały na brak korelacji między pojemnością adsorpcyjną kory a jej powierzchnią właściwą. Zatem ta ostatnia nie determinuje procesu adsorpcji substancji na

korze, ponieważ badane przez autorów sorbenty o mniejszych powierzchniach właściwych wykazywały większą pojemność sorpcyjną niż kora o większej powierzchni. Wynika z tego, że o wiązaniu substancji decyduje ilość centrów aktywnych (grup funkcyjnych) na powierzchni adsorbentu, a nie jego powierzchnia właściwa. Ponadto badania BET prowadzone na suchych próbkach mogą dawać zaniżone wyniki, gdyż kora jako substancja roślinna, zawierająca celulozę ma tendencję do pęcznienia w roztworach. W związku z tym powierzchnia kory w roztworze będzie większa i pewne miejsca będą bardziej dostępne dla adsorbujących się na niej substancji [133]. Z kolei Dubey i Gupta [134] w swoich badaniach zauważyli gwałtowny wzrost adsorpcji w początkowym etapie procesu, która w miarę upływu czasu stopniowo malała, osiągając równowagę po około dwóch godzinach. Pomimo większej ilości zaadsorbowanych jonów rtęci na korze akacji towarzyszącej zwiększeniu stężenia jonów w roztworze, efektywność procesu zmalała z około 92 do 55% przy pH 5. Dane eksperymentalne wykazywały silną korelację z izotermą sorpcji Freundlicha, a wartość stałej  $n$  pozwalała na wysunięcie przypuszczenia o heterogeniczności powierzchni kory i rozkładzie wykładniczym centrów aktywnych. Dodatkowo wartość energii swobodnej procesu odpowiadała chemisorpcji opartej na wymianie jonowej. Sorpcja jonów rtęci na korze akacji była także pH-zależna z ostrym przyrostem ilości zaadsorbowanej rtęci powyżej pH 3,8. Możliwe zatem, że powyżej tego odczynu grupy funkcyjne kory ulegały dysocjacji, a powierzchnia adsorbentu miała ładunek ujemny sprzyjający przyciąganiu dodatnio naładowanych jonów Hg(II) [134].

## 12. Wierzba plecionkarska *Salix americana*

Wierzba plecionkarska (koszykarska) należy do gromady roślin okrytozalążkowych, klasy dwuliściennych i rodziny wierzbowatych (*Salicaceae*). Wśród wierzbowatych wyróżnia się dwa rodzaje *Populus* (topola) i *Salix L.* (wierzba) [135]. Do wierzb zalicza się drzewa, krzewy (wiklina) i krzewinki, których na świecie zidentyfikowano około 450 gatunków. Występują one głównie w rejonie klimatu chłodnego i umiarkowanego półkuli północnej. Chociaż najczęściej występuje w strefie klimatu umiarkowanego i polarnego (arktycznego), to jednak stanowią także roślinność stref podzwrotnikowych i tropikalnych. Gatunki rodzaju *Salix* można podzielić na dwie grupy w zależności od występowania, tzn. takie, które rosną na terenach nadbrzeżnych (np. wzdłuż rzek) oraz podmokłych (glebach nasyconych wodą). Spotykane są one na glebach zarówno suchych i ubogich w substancje pokarmowe, jak i bardzo wilgotnych i żyznych [135 - 139].

Jedną z właściwości wierzb jest tolerancja na skażenie gleb, na których rosną. Są one również odporne na wysokie stężenia niektórych metali w glebie (Cd, Cu, Zn, Pb, Ni, Fe) i mogą akumulować je w swoich tkankach. Jednak ten mechanizm chemiczny nie został do końca poznany, niektóre badania wskazują, że biorą w nim udział syntetyzowane przez wierzby fitochelatyny. Metale ciężkie i inne substancje zanieczyszczające są kompleksowane przez substancje zawarte w systemie korzeniowym wierzb. W ten sposób są one immobilizowane i wyłączone z obiegu w środowisku [136].

Długie, giętkie pędy wierzb (wikliny) wykorzystuje się m.in. w koszykarstwie i na faszynę. Amerykanka należy do wierzb podrodzaju *Vetrix* i jest jedną z ważniejszych wierzb koszykarskich [135]. Najbardziej popularnymi gatunkami wierzby plecionkarskiej są niewątpliwie amerykańka (*Salix americana*), konopiana (*S. viminalis*), wierzba migdałowa (*S. amygdalina*) oraz purpurowa (*S. purpurea*). Związane jest to z tworzeniem prostych i giętkich oraz nierozgałęzionych prętów, a także z szybkim wzrostem [137, 140].

Wiklina *Salix eriocephala* Michx. 'Americana' (amerykanka) przysparza botanikom pewne problemy. Po raz pierwszy *Salix eriocephala* została opisana w 1803 roku przez Francois A. Michaux. Nazwa ta przypisywana była grupie taksonomicznej występującej w dolinach dolnej Missouri i Mississippi w Stanach Zjednoczonych. Na przestrzeni lat badacze błędnie określali lektotyp (okaz) *S. eriocephala* mianem *S. missouriensis* lub *S. rigida* var. *vestita*. Według Argusa [141] opisy dostępnych w zbiorach muzealnych fragmentów wikliny Michaux są niewystarczające do rozróżnienia dwóch grup taksonomicznych *S. eriocephala* i *S. Brigida* na poziomie gatunkowym. Jednak pokrój drzewa *S. eriocephala* i jej występowanie wyłącznie na terenach równin zalewowych rzeki Missouri i Mississippi oraz ich dopływów może być podstawą do wyodrębnienia jej jako odmiany lub podgatunku. Niemniej jednak w piśmiennictwie dotyczącym *S. eriocephala* często stosuje się następujące nazewnictwo do określenia tej samej rośliny: *S. eriocephala* Michx. lub *Salix cordata* Muhl., bądź *Salix Brigida* Muhl., albo *Salix angustata* Pursh [141]. Zatem wierzba amerykańka (*Salix americana*) to forma nie określona botanicznie, a przynajmniej nie wszyscy badacze są w tej kwestii zgodni. Szczukowski uważa, że prawdopodobnie jest to *Salix cordata* var. *americana* Hort. lub *Salix americana* Hoedt; *americana* po łacinie oznacza pochodząca z Ameryki. Jest to roślina introdukowana w Europie [137]. Pomimo tych sporów dotyczących klasyfikacji taksonomicznej w wielu książkach i opracowaniach, a także w praktyce gospodarczej roślina ta znana jest jako wierzba plecionkarska *Salix americana* i to określenie jest wykorzystywane w niniejszej pracy.

## 12.1. Charakterystyka wikliny *Salix americana*

Wierzba amerykańska występuje najczęściej na terenach wilgotnych, a nawet zalewowych, ponieważ znosi duże uwilgotnienie oraz gleby przepuszczalne i żyzne. Plantacje amerykańki wymagają gleb I, III lub IV klasy bonitacyjnej, gliniasto-piaszczystych, torfowych, próchnicznych, dość wilgotnych. W pierwszym roku uprawy wymaga dość starannej pielęgnacji (pielienia, oprysków, często i nawożenia), które z wiekiem wikliny nie są już tak konieczne [137, 140].

Wykorzystywane w plecionkarstwie jednoroczne pędy wikliny po wycięciu nazywane są prętami, a dwu do czteroletnie kijami. *S. americana* jest jedną z najlepszych wiklin plecionkarskich, daje bowiem cienkie i długie pręty (100 – 280 cm), które są elastyczne i giętkie, dzięki czemu stosunkowo rzadko łamią się w czasie wyplatania. Ponadto bardzo łatwo się ją koruje, a jej drewno jest białe i twarde oraz ma mały rdzeń. Kora amerykańki zmienia kolor, to znaczy podczas wegetacji jest zielona, a podczas zbioru (zimą) jest wiśniowa. Choć wiklina ta plonuje niżej i krócej od konopiani (*S. viminalis*), to jednak jest podstawowym surowcem w plecionkarstwie, a jej uprawy zajmują około 75% areалу plantacji wikliny [137]. Według Głównego Urzędu Statystycznego uprawy wierzby plecionkarskiej zajmowały **5686 ha w 2009 roku** [142].

Zbiory przypadają na drugą połowę listopada i trwają do końca marca, czyli po okresie wegetacji, kiedy z rośliny opadną liście. Średnio z jednego hektara można uzyskać ponad 10 ton wikliny rocznie. Po pierwszej wegetacji pędy wycinane są ręcznie sekatorem, są bowiem dość cienkie. W kolejnych latach, kiedy wiklina dostatecznie się ukorzeni można ją wycinać nożem wikliniarskim lub mechanicznie (duże plantacje). Zebrane pędy sortuje się wg ich długości i wiąże się w wiązki, a następnie przechowuje w miejscach przewiewnych (wiaty), aby mogła stopniowo wysychać, aż do uzyskania wikliny powietrznie suchej. Następnie wiklinę **uszlachetnia się**, czyli pozbawia kory, co zwiększa trwałość materiału oraz gotowych wyrobów, a także poprawia ich estetykę. Korowanie w strefie klimatycznej, w której znajduje się Polska odbywa się od połowy maja i trwa około 7 tygodni. Przygotowanie wikliny do usunięcia z niej kory polega na wcześniejszym wstawieniu prętów do moczarek (zbiorników z wodą), co powoduje uaktywnienie się miazgi twórczej, która z kolei stymuluje wzrost liści i korzeni. Dopiero wówczas wiklina nadaje się do korowania. Moczarkowanie rozpoczyna się na wiosnę po ustąpieniu mrozów, aby tworzące się zawiązki liści i korzeni nie przemarzły. Tak przygotowane pręty i kije można **korować** ręcznie kleszczami lub mechanicznie za

pomocą korowarki. Podczas uszlachetniania z wikliny usuwane jest **20 do 25%** jej masy w postaci kory [137].

## 12.2. Kora wierzby *Salix americana*

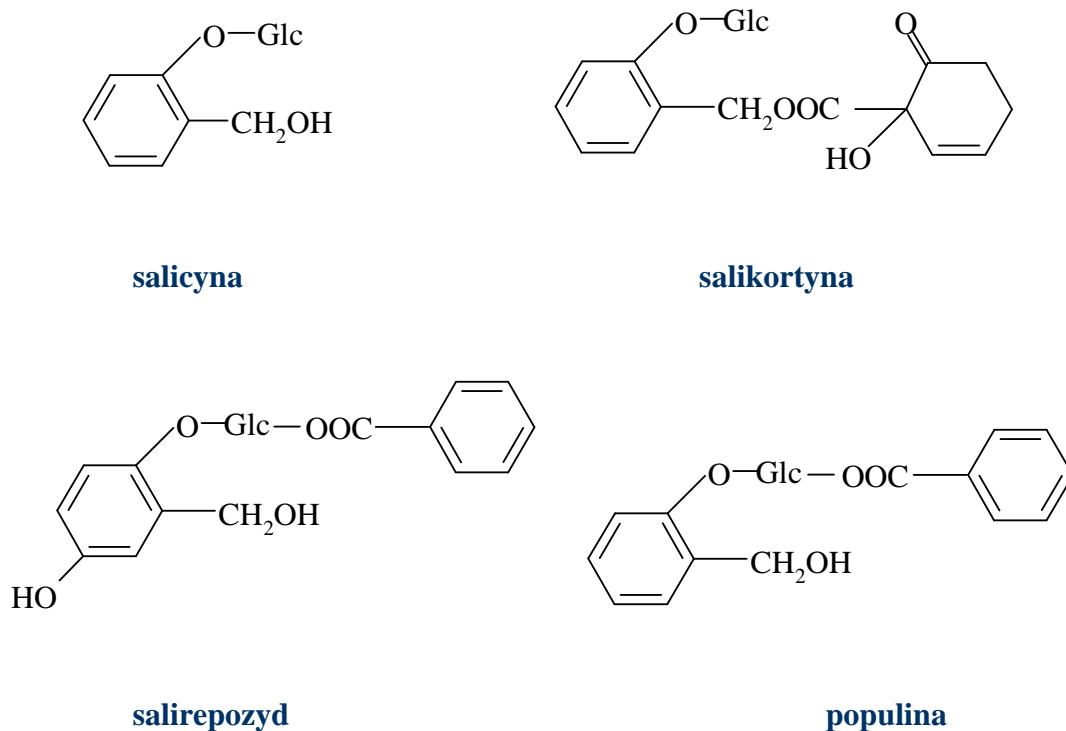
U rodzaju *Salix* roczne przyrosty korka nie zaznaczają się i nie są dostrzegalne, a jego komórki są wypełnione powietrzem oraz suberyną i woskiem ułożonymi warstwowo. Z uwagi na obecność wosków kora jest nieprzepuszczalna dla wody, choć suberyna jest dla niej częściowo przepuszczalna. Nowe pokłady perydermy, czyli zewnętrznej warstwy korka, przyczyniają się do tworzenia martwicy korkowej. Jednak w tkance mogą również zachodzić inne procesy anatomiczne i chemiczne, powodujące skleryfikację komórek (u wierzb komórki są w niskim stopniu skleryfikowane), albo wypełnianie się komórek kryształami szczawianu wapnia lub innymi solami (substancjami typu wydalniczego). W łyku znajdują się włókna łykowe, które w wierzbach nazywane są włóknami właściwymi [124].

Według Farmakopei Europejskiej kora wierzby to cała lub rozdrobniona kora młodych gałęzi lub wysuszone fragmenty rocznych gałęzi różnych gatunków rodzaju *Salix*.

Badania nad składem chemicznym kory wierzb trwają od połowy XVIII wieku. Pozwoliły one na wyodrębnienie wielu substancji, jak pochodne fenolowe, pochodne alkoholu salicylowego, flawonoidy, taniny i inne [144]. Kora wierzby plecionkarskiej stanowi materiał o bardzo złożonej budowie chemicznej, w której skład wchodzi m.in. substancje fenolowe, taniny, cukry i wyższe kwasy tłuszczowe. Ze związków fenolowych stosunkowo mało jest w korze salicyny, z kolei triandryna występuje w większych stężeniach [145]. Poza salicyną, której w korze jest 0,5 – 5,2% (w przeliczeniu na kwas salicylowy), znajdują się w niej także garbniki (7 – 15%) oraz włókno (32 – 57%) [137, 139, 146]. W skład kory wierzbowej wchodzi m.in. do 10% glikozydów fenolowych, takich jak salicyna, salikortyna, triandryna i salirepozyd, które mogą być stosowane do produkcji naturalnej aspiryny z uwagi na działanie przeciwzapalne, przeciwgorączkowe, przeciwbólowe. Sproszkowana kora wikliny stosowana jest w ziołarstwie i jako składnik wielu leków [139, 146, 147].

Warto zwrócić uwagę na fakt, że poza wierzbą (*Salix sp.*) salicynę (1-O-β-D-glukopiranozyd alkoholu salicylowego) zawierają tylko niektóre gatunki topoli, kaliny, krzyżownice oraz strączyńiec (in. senes). Kora *S. americana* zawiera około 4% salicyny. Pochodna ta w korze wierzb występuje obok innych **pochodnych salicylowych**, mianowicie salikortyny, acetylosalikortyny, populiny, fragiliny, 2'-cynamoilosalicyny i tremulacyny, ale również prostych fenoli pochodnych alkoholu p-kumarowego (triandryna, wimalina, alkohol

gentyzynowy), waniliny, aldehydu syringowego, czy ketonu metylofenolowego. Niemniej jednak skład ilościowy i jakościowy pochodnych salicylowych w korze różnych gatunków wierzby jest inny [144]. Na rys. 15 przedstawiono przykładowe pochodne fenolowe występujące w korze wikliny.

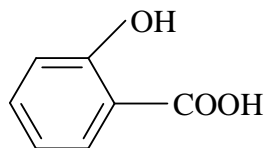


(Glc – glukoza)

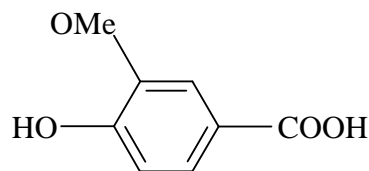
### Rysunek 15. Glikozydy pochodne kwasu salicylowego kory *Salix americana*

Źródło: Opracowanie własne na podstawie Włodarczyk M., *Fitochemia – struktury substancji pochodzenia naturalnego. Skrypt do nauki farmakognozji dla studentów farmacji*, Wyd. Akademii Medycznej, Wrocław 2007

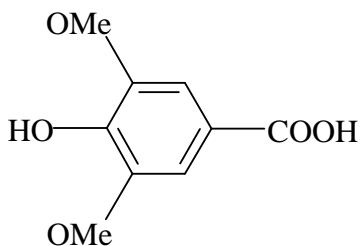
Inną grupą związków zidentyfikowanych w *Salix sp.* są **flawonoidy**, m.in. izokwercetyna, nyryngenina, eriodyktiol, naringenina 7-O- i 5-O-glukozydy, amentoflawon [143, 144, 147], jak również różne flawonole, flawony, flawanony, chalkony i dimery flawonowe. Najślabiej poznane zaś są **fenolokwasy**, spośród których najczęściej wymienia się kwas salicylowy, wanilinowy, syringowy, ferulowy, kawowy, p-kumarowy oraz p-hydroksybenzoesowy (rys. 16) [144].



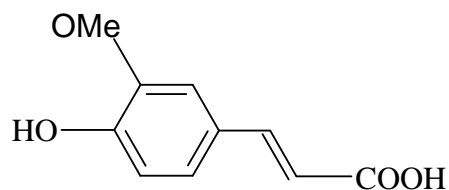
**kwas salicylowy**



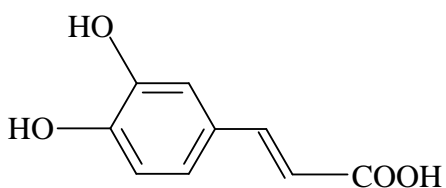
**kwas wanilinowy**



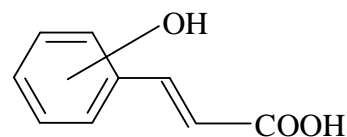
**kwas syringowy**



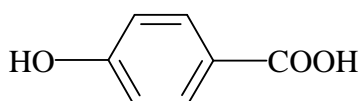
**kwas ferulowy**



**kwas kawowy**



**kwasy kumarowe (trans)**



**kwas p-hydroksybenzoesowy**

(Me – grupa metylowa [-CH<sub>3</sub>])

### Rysunek 16. Fenolokwasy występujące w korze wierzbowej

Źródło: Opracowanie własne na podstawie Włodarczyk M., *Fitochemia – struktury substancji pochodzenia naturalnego. Skrypt do nauki farmakognozji dla studentów farmacji*, Wyd. Akademii Medycznej, Wrocław 2007

W korze wierzb jest także **katechina** i jej polimery oraz **taniny** (procyjanidyny, prodelfinidyny), których maksymalne stężenia w korze występują jesienią [143, 147].

Z polimerów katechiny na uwagę zasługują:

- „(...) trioctan katechino-(4a(r)8)-katechino-(4a(r)8)-katechiny,
- epikatechino-(4β(r)8)-epikatechino-(4β(r)8)-katechiny,
- katechino-(4a(r)8)-katechino-(4a(r)6)-katechiny,
- katechino-(4a(r)8)-katechino-(4a(r)6)-epikatechiny i jej izomer,
- katechino-(4a(r)8)-katechino-(4a(r)6)-epikatechiny (...)”, ponieważ w świecie roślin

ich obecność po raz pierwszy stwierdzono właśnie w rodzaju *Salix* sp [144]. Garbniki (in. taniny) w korze można podzielić na hydrolizujące, częściowo hydrolizujące i skondensowane. Garbniki hydrolizujące zawierają liczne grupy fenolowe (OH) o charakterze kwasowym, które na skutek hydrolizy rozpadają się na glikozę i kwas galusowy. Występują one zwłaszcza w młodych pętkach wierzbowych. Natomiast garbniki skondensowane występujące w korze wierzbowej, powstają z kwercetyny, katechiny, antocyjanidyny oraz flawonoli i chalkonów. Zawartość rozpuszczalnych w wodzie garbników skondensowanych w korze *Salix* sp. wynosi średnio 8 – 13% (o współczynniku czystości 50) [124, 125].

Poza wymienionymi substancjami w wierzbach obecne są także związki terpenowe, sterole, olejki eteryczne i kwasy organiczne [144]. Ponadto kora młodych pędów wierzb posiada warstwę ochronną utworzoną przez woski roślinne (tabela 16), które składają się z kwasów organicznych, hydroksykwasów i ich estrów, a także pewnych ilości wolnych kwasów, węglowodorów parafinowych, laktonów oraz substancji żywicznych [125].



Tabela 16. Skład wosków zawartych w korze wikliny

Grupa substancji	Związek chemiczny	Wzór
Kwasy organiczne	palmitynowy	$C_{15}H_{31}COOH$
	karnaubowy	$C_{23}H_{47}COOH$
	cerotowy	$C_{25}H_{61}COOH$
	montanowy	$C_{28}H_{57}COOH$
	mirycynowy	$C_{29}H_{59}COOH$
	melisowy	$C_{30}H_{61}COOH$
	tapsiowy	$C_{14}H_{28}(COOH)_2$
Hydroksykwasy	sabinowy	$C_{11}H_{22}(OH)COOH$
	hydroksypalmitynowy	$C_{15}H_{30}(OH)COOH$
Estry	cerylowy	$C_{27}H_{33}OH$
	mirycylowy	$C_{30}H_{61}OH$
	melisowy	$C_{31}H_{63}OH$
Alkohole	fitol	$C_{20}H_{39}OH$
	glutanol	$C_{14}H_{27}OH$
	gutanol	$C_{14}H_{24}(OH)_2$
Wolne kwasy	kapronowy	$CH_3(CH_2)_4COOH$
	azuleinowy	$HOOC(CH_2)_7COOH$
	adypinowy	$HOOC(C_2H_4)COOH$

Źródło: Opracowanie własne na podstawie Surmiński J., *Kora. Budowa anatomiczna, skład chemiczny, możliwości wykorzystania*, Wyd. AR, Poznań 1995

## CEL PRACY I HIPOTEZY BADAWCZE

Celem pracy było scharakteryzowanie surowej kory wikliny *Salix americana* oraz zbadanie jej pod kątem możliwości wykorzystania jako adsorbentu jonów wybranych metali ciężkich (miedzi(II), cynku(II), ołowiu(II), kadmu(II)) z roztworów wodnych.

Cele szczegółowe niezbędne do osiągnięcia celu głównego obejmowały:

- Charakterystykę kory wierzby plecionkarskiej, w tym zbadanie tekstury, morfologii i struktury ugrupowań powierzchniowych.
- Zbadanie dynamiki i kinetyki procesu adsorpcji wybranych jonów metali ciężkich na korze.

## HIPOTEZY BADAWCZE

Kora wierzby plecionkarskiej *Salix americana* umożliwia efektywne usuwanie jonów metali ciężkich z roztworów wodnych w procesie adsorpcji. Może zatem stanowić alternatywne źródło adsorbentów metali z roztworów rozcieńczonych.

Hipotezy szczegółowe pozwalające na zweryfikowanie hipotezy głównej:

- Substancje chemiczne zawarte w korze wierzby plecionkarskiej *Salix americana* zdolne są do adsorpcji jonów metali ciężkich.
- Budowa morfologiczna kory (i drewna) sugeruje, że tekstura kory będzie miała znacznie mniejszy wpływ na właściwości adsorpcyjne tego materiału niż grupy funkcyjne obecne na jego powierzchni.
- Przepuszczalnie z uwagi na skład chemiczny i rozmieszczenie substancji w korze adsorpcja wybranych jonów metali ciężkich będzie selektywna.

## ZAKRES BADAŃ

Badania niezbędne do zweryfikowania postawionych hipotez i osiągnięcia celu pracy zakładały:

- Określenie tekstury adsorbentu - kory poprzez wyznaczenie niskotemperaturowych izoterm adsorpcji azotu metodą Brunauera-Emmetta-Tellera (BET).
- Scharakteryzowanie struktury ugrupowań powierzchniowych kory na podstawie widm w podczerwieni wykonanych spektroskopem z transformatą Fouriera metodą osłabionego całkowitego odbicia (FT-IR z przystawką ATR).
- Zbadanie morfologii kory wierzby plecionkarskiej *Salix americana* na podstawie zdjęć frakcji o wielkości drobin poniżej 0,212 mm wykonanych skaningowym mikroskopem elektronowym (SEM).
- Wykonanie analiz stabilności termicznej kory przy wykorzystaniu analizy termogravimetrycznej (TGA) oraz różnicowej kalorymetrii skaningowej (DSC).
- Przeprowadzenie badań adsorpcji jonów miedzi(II), cynku(II), ołowiu(II) i kadmu(II) na korze wierzby plecionkarskiej metodą okresową z jednoskładnikowych roztworów modelowych. Następnie na tej podstawie określenie dynamiki i kinetyki adsorpcji dla poszczególnych jonów badanych metali ciężkich.
- Wykonanie analiz adsorpcji jonów Cu(II), Zn(II), Pb(II) i Cd(II) metodą okresową z jednoskładnikowych roztworów modelowych przy różnym pH roztworu i określenie adsorpcji badanych jonów metali.
- Zbadanie wpływu stężenia jonu metalu w roztworze modelowym na adsorpcję na korze wierzby plecionkarskiej i określenie pojemności adsorpcyjnej kory w stosunku do badanych jonów metali.

## CZĘŚĆ DOŚWIADCZALNA

### Rozdział V. Metodyka badań

#### 13. Odczynniki i materiały

- roztwór wzorcowy miedzi do spektroskopii absorpcji atomowej 1,00 g Cu ( $\text{CuCl}_2$ ) do sporządzania 1 dm<sup>3</sup> roztworu (ampułka) firmy Fluka Analytical (Steinheim, Niemcy),
- roztwór wzorcowy cynku do spektroskopii absorpcji atomowej 1,00 g Zn ( $\text{ZnCl}_2$ ) do sporządzania 1 dm<sup>3</sup> roztworu (ampułka) firmy Fluka Analytical (Steinheim, Niemcy),
- roztwór wzorcowy kadmu do spektroskopii absorpcji atomowej 1,00 g Cd ( $\text{CdCl}_2$ ) do sporządzania 1 dm<sup>3</sup> roztworu (ampułka) firmy Fluka Analytical (Steinheim, Niemcy),
- roztwór wzorcowy ołowiu do spektroskopii absorpcji atomowej 1,00 g Pb ( $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ ) do sporządzania 1 dm<sup>3</sup> roztworu (ampułka) firmy Fluka Analytical (Steinheim, Niemcy),
- odważka analityczna wodorotlenku sodu (NaOH) o stężeniu 0,1 mol/dm<sup>3</sup> firmy CHEMPUR (Piekary Śląskie, Polska),
- odważka analityczna kwasu chlorowodorowego (HCl) o stężeniu 0,1 mol/dm<sup>3</sup> firmy CHEMPUR (Piekary Śląskie, Polska),
- kwas chlorowodorowy (HCl) 37% cz.d.a. firmy POCH S.A. (Gliwice, Polska),
- roztwór elektrodowy KCl 3,0 mol/l wysycony AgCl do uzupełniania elektrod zespolonych firmy HYDROMET (Gliwice, Polska),
- roztwór buforowy o pH 4,00 ± 0,02 do kalibracji elektrod zespolonych firmy HYDROMET (Gliwice, Polska),
- roztwór buforowy o pH 7,00 ± 0,02 do kalibracji elektrod zespolonych firmy HYDROMET (Gliwice, Polska),
- bibuła filtracyjna do analiza jakościowych miękka typu 3w firmy Munktell & Filtrak (Bärenstein, Niemcy),
- folia uszczelniająca Parafilm M firmy Brand GmbH + Co KG (Wertheim, Niemcy),
- kora wierzby plecionkarskiej *Salix americana* z plantacji w powiecie nowotomyskim.

#### 14. Aparatura pomiarowa i sprzęt pomocniczy

- sorpcyjny instrument Autosorb iQ2 (Quantachrom Instruments, Boynton Beach, USA),
- objętościowy analizator adsorpcyjny ASAP-2010 (Micromeritics, Norcross, USA),
- spektroskop FT-IR z przystawką ATR Spectrum 100 (Perkin-Elmer, Waltham, USA),
- skaningowy mikroskop elektronowy Evo 40 (Carl Zeiss AG, Jena, Niemcy)
- atomowy spektrometr absorpcyjny z atomizacją w płomieniu acetylenowo-powietrznym (F-AAS) SpectrAA 800 (Varian, Palo Alto, USA),
- analizator termogravimetryczny TGA-50 (Shimadzu, Kyoto, Japonia),
- różnicowy kalorymetr skaningowy DSC-50 (Shimadzu, Kyoto, Japonia),
- suszarka laboratoryjna (Binder GmbH, Tuttlingen, Niemcy),
- wytrząsarka typ 358S (Elan, Lubawa, Polska),
- wirówka laboratoryjna Universal 32R (Andreas Hettich GmbH & Co. KG, Tuttlingen, Niemcy),
- pH-metr HI 221 (Hanna Instruments, Woonsocket, USA),
- elektroda zespolona ERH-13-6 (Hydrometr, Gliwice, Polska),
- blender HR 1372 (Philips, Eindhoven, Holandia),
- waga laboratoryjna BP310S z dokładnością pomiarów do 0,001 g (Sartorius AG, Göttingen, Niemcy),
- pipety automatyczne jednokanałowe o zmiennej objętości Labmate Soft (HTL, Warszawa, Polska),
- sito laboratoryjne z siatki nierdzewnej o średnicy oczek 212  $\mu\text{m}$ ,
- moździerz,
- szkło laboratoryjne: ekzykator, kolby miarowe, kolby stożkowe, zlewki, szalki Petriego, kolby ssawkowe, itp.,
- butelki kwadratowe z HDPE o pojemności 50 i 100  $\text{cm}^3$  z nakrętkami z PP (KAUTEX TEXTRON GmbH & Co. KG., Bonn, Niemcy),
- okrągłe pojemniki z HDPE z oryginalnie zapieczętowanym zamknięciem o pojemności 1000  $\text{cm}^3$ ;
  - pakiet Microsoft Office 2003,
  - Origin v7.0220,
  - Medusa (<http://www.kemi.kth.se/medusa/>),
  - MDL ISIS<sup>TM</sup>/Draw 2.5,

- Spekwin32 v1.71.5,
- Statistica 9.0.

## 15. Metody badawcze

### 15.1. Przygotowanie kory wierzby *Salix americana* do analiz

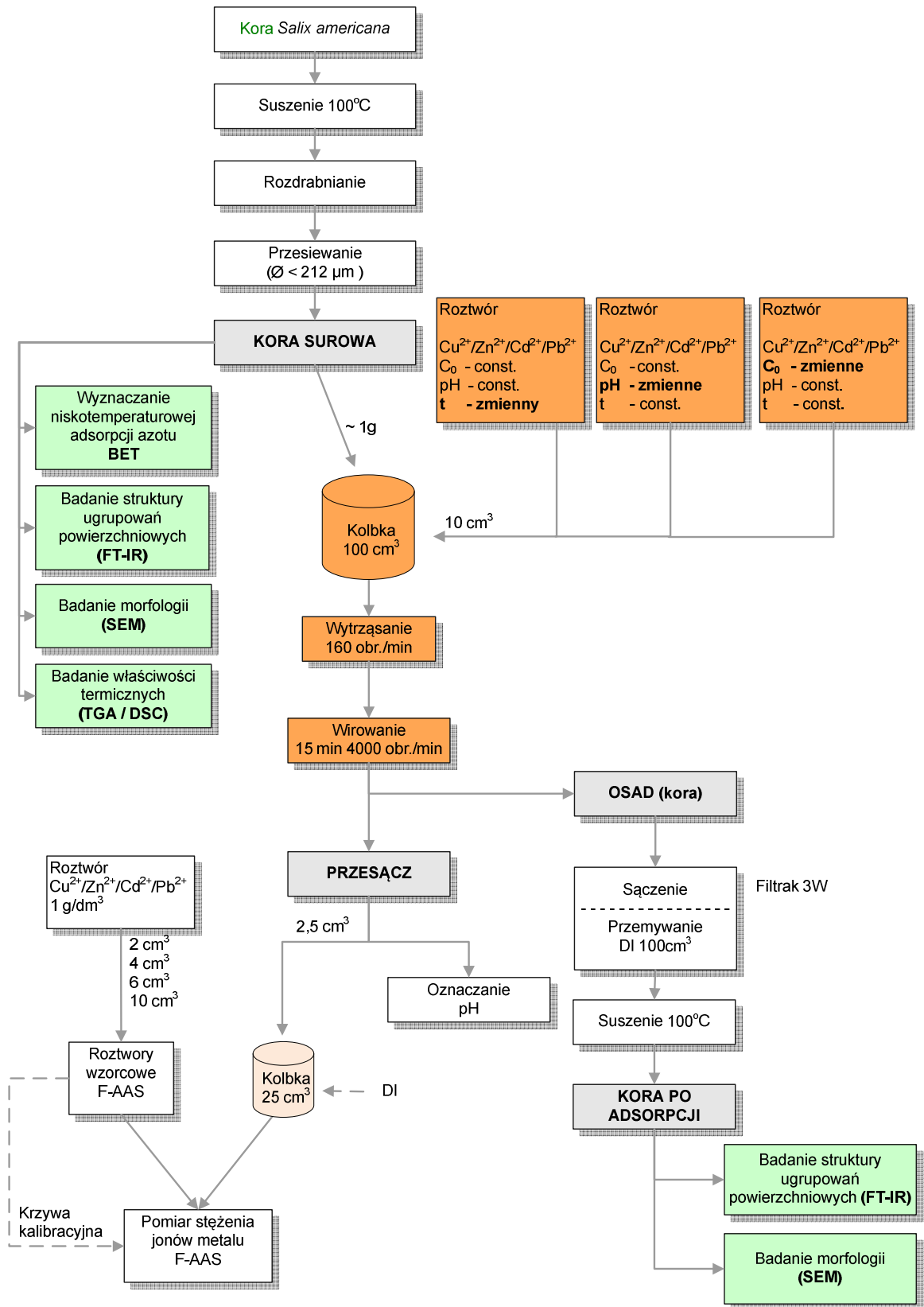
Splątana masa powietrznie suchych włókien kory po okorowaniu wikliny przechowywana była w laboratorium w suchym i przewiewnym miejscu bez dostępu światła. Następnie porcje włókien suszono w suszarce laboratoryjnej w temperaturze  $100^{\circ}\text{C} \pm 2$  do stałej masy (około 2 godziny). Wilgotność materiału wynosiła wówczas około 9%. Kora była studzona w ekzykatorze i porcjami rozdrabniania w blenderze. Po tej operacji korę przesiewano ręcznie przez sito o średnicy oczek 0,212 mm. Frakcję, która przeszła przez sito umieszczano w pojemnikach z polietylenu i wykorzystywano do analiz. Natomiast pozostałą frakcję rozdrabniano w młynku i ponownie przesiewano. Cząstki mniejsze niż 0,212 mm dołączano do kory po pierwszym przesianiu. Zawartość pojemnika mieszano w celu otrzymania jednorodnej próbki.

Próbki kory do analiz zleczonych do wykonania w jednostkach Uniwersytetu im. A. Mickiewicza w Poznaniu przechowywane były w torebkach strunowych z polietylenu lub w naczynkach wagowych [92].

#### 15.1.1. Przygotowanie próbek kory po adsorpcji do badań FT-IR oraz SEM

Próbki kory po adsorpcji przenoszono ilościowo z próbek wirówkowych na sączki z bibuły filtracyjnej Filtrak 3w i przemywano porcjami wody dejonizowanej (ok.  $100\text{ cm}^3$ ), a następnie suszono do stałej masy w temperaturze  $100^{\circ}\text{C} \pm 2$ . Po wysuszeniu przechowywano próbki kory wraz z sączkami w ekzykatorze.

Na rysunku 17 przedstawiono schemat postępowania w toku przeprowadzonych badań. Kolorem zielonym zaznaczono badania dotyczące charakterystyki kory surowej oraz próbek po adsorpcji, a kolorem pomarańczowym zaznaczono badania adsorpcji jonów metali na korze. Natomiast na białym zaznaczone zostały procesy dodatkowe.



Rysunek 17. Schemat zakresu przeprowadzonych badań

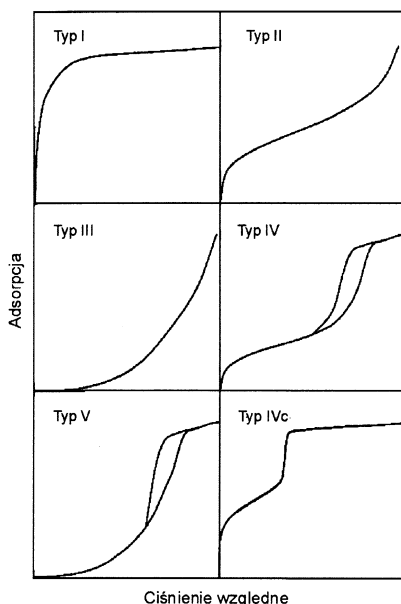
Źródło: Opracowanie własne

## 15.2. Charakterystyka kory jako adsorbentu

### 15.2.1. Wyznaczanie niskotemperaturowych izoterm adsorpcji metodą Brunauera-Emmetta-Tellera (BET)

Szeroko stosowaną metodą charakterystyki tekstury adsorbentów, czyli ich powierzchni właściwej, rozmiaru porów i funkcji rozkładu objętości porów, jest niskotemperaturowa  $-195^{\circ}\text{C}$  (77 K) adsorpcja azotu [64, 67, 68, 76]. Służy do tego m.in. sorpcyjny instrument Autosorb iQ2 (Quantachrom Instruments, Boynton Beach, Fl, USA).

Do wyznaczania izoterm sorpcji w warunkach statycznych poza azotem stosuje się także: argon, krypton, ditlenek węgla oraz pary węglowodorów alifatycznych o niskich temperaturach wrzenia [76]. Poniżej rysunek 18 przedstawiający klasyfikację izoterm adsorpcji z fazy gazowej. Podstawowe typy eksperymentalnych izoterm wg IUPAC to I-V.



**Rysunek 18. Klasyfikacja izoterm adsorpcji z fazy gazowej**

Źródło: Choma J., Jaroniec M., *Podstawowe metody adsorpcyjne stosowane do oceny powierzchniowych i strukturalnych właściwości węgla aktywnych*, Ochrona Środowiska, vol. 27 nr 3/2005, s. 3 – 8

Następnie na podstawie wyznaczonych niskotemperaturowych izoterm adsorpcji, korzystając z metody BET, określa się powierzchnię właściwą badanego adsorbentu [67]. Równanie izoterm adsorpcji Brunauera, Emmetta i Tellera (BET) jest bardzo pożytecznym narzędziem służącym do wyjaśniania danych adsorpcji na nieporowatych i mikroporowatych sorbentach [57]. Metoda BET oparta jest na teorii adsorpcji wielowarstwowej. Polega ona na określeniu adsorpcji gazu, która odpowiada pełnemu pokryciu powierzchni 1 g adsorbentu warstwą monomolekularną  $a_m$  [66].



Analizy tekstury kory zostały wykonane w Środowiskowym Laboratorium Unikalnej Aparatury Chemicznej (Wydział Chemii UAM, Poznań).

Powierzchnię właściwą ( $S_{\text{BET}}$ ) kory o cząstkach mniejszych niż 0,212 mm przygotowaną zgodnie z opisem w punkcie 15.1. badano za pomocą sorpcyjnego instrumentu Autosorb iQ2 (Quantachrom Instruments, Boynton Beach, FL, USA) oraz objętościowego analizatora adsorpcyjnego ASAP-2010 (Micromeritics, Norcross, Georgia, USA). Na podstawie danych adsorpcji azotu w temperaturze 77 K (-195°C) w przedziale ciśnień względnych od 0,1 do 0,3 oraz 0,06 do 0,2 (odpowiednio Autosorb iQ2 i ASAP-2010) wyznaczono izotermy adsorpcji. Próbkę kory przed pomiarami odgazowano w temp. 100°C przez 2 godz., w próżni ( $10^{-4}$  mm Hg). Badanie tekstury powierzchni kory wierzby plecionkarskiej zostało wykonane w dwóch powtórzeniach na aparacie Autosorb iQ2. Z kolei za pomocą ASAP-2010 zbadano pojedynczą próbkę. Powierzchnię  $S_{\text{BET}}$  wyznaczono z zależności [58, 64, 66, 67]:

$$S_{\text{BET}} = a_m \omega N_A$$

gdzie:

$a_m$  – pojemność monowarstwy,

$\omega$  – powierzchnia zajmowana przez pojedynczą cząsteczkę azotu w monowarstwie (dla azotu 0,162 nm<sup>2</sup>),

$N_A$  – liczba Avogadra.

Natomiast pojemność monowarstwy  $a_m$  wyznaczono z równania BET [58]:

$$\frac{p/p_o}{a(1-p/p_o)} = \frac{1}{a_m C} + \frac{C-1}{a_m C} p/p_o$$

gdzie:

$a$  – adsorpcja dla danego ciśnienia względnego  $p/p_o$ ,

$C$  – stała zależna od różnicy między ciepłem adsorpcji dla pierwszej warstwy a ciepłem kondensacji.

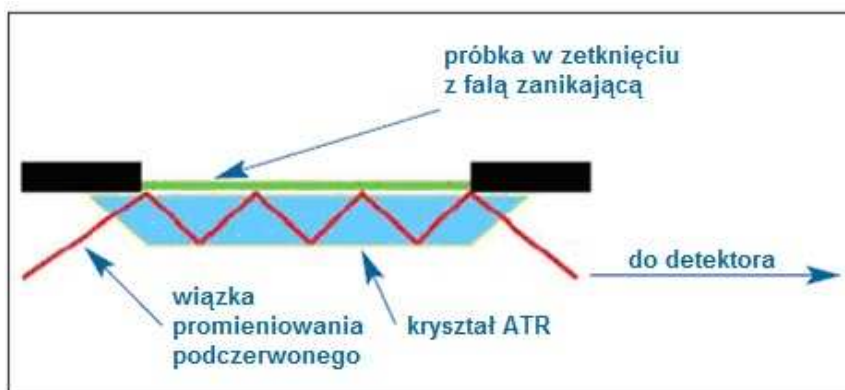
Funkcje rozkładu objętości porów wyznaczono na podstawie gałęzi adsorpcyjnych izoterm adsorpcji azotu za pomocą metody Barretta-Joynera-Halendy (BJH). Metoda ta oparta jest na równaniu Thomsona (Kelvina) dotyczącym kondensacji kapilarnej. Zjawisko to

zachodzi w mezoporach kształtem przypominających obustronnie otwarte kapilary. Metoda BJH zakłada, że w zakresie ciśnień względnych ( $P/P_0$  powyżej 0,4) ze wzrostem ciśnienia zwiększa się grubość warstwy adsorbentu na ściankach porów. Zatem badając przebieg izoterm w zakresie  $0,42 < P/P_0 < 0,98$  można otrzymać objętość mezoporów i rozkład porów według ich rozmiarów [148].

#### 15.2.2. Badanie struktury ugrupowań powierzchniowych kory

Badanie struktury powierzchniowych grup kory wierzby plecionkarskiej *S. americana* wykonano w podczerwieni spektroskopem z transformatą Fouriera metodą osłabionego całkowitego odbicia (FT-IR, ang. *Fourier Transform Infrared spectroscopy* z przystawką odbiciową ATR, ang. *Attenuated Total Reflectance*) Spectrum 100 (Perkin-Elmer, Waltham, USA).

Metoda ATR polega na przechodzeniu wiązki podczerwonej przez kryształ (rys. 19). Wiązka promieniowania pada pod odpowiednim kątem na kryształ o wysokim współczynniku załamania światła (w tym przypadku diament). W wyniku tego powstaje osłabione całkowite odbicie, które tworzy zanikającą falę rozciągającą się poza powierzchnię kryształu i w głąb badanej próbki ( $0,5 - 5 \mu\text{m}$ ), umieszczonej na jego powierzchni. W rejonach widma promieniowania podczerwonego, w których próbka będzie pochłaniała energię, zanikająca fala będzie osłabiana lub zmieniana. Osłabiona energia z każdej zanikającej fali przechodzi z powrotem do wiązki promieniowania IR, a następnie wychodzi z drugiej strony kryształu i przekazywana jest do detektora. Następnie system komputerowy generuje widmo badanej próbki na podstawie różnicy współczynnika załamania światła próbki i powierzchni odbijającej, czyli diamentu (www.perkinelmer.com, Technical note, FT-IR Spectroscopy) [57].



**Rysunek 19. Schemat systemu wielokrotnego odbicia ATR**

Źródło: Opracowanie własne na podstawie *Technical note, FT-IR Spectroscopy* (www.perkinelmer.com)

W spektroskopii w podczerwieni z transformacją Fouriera (FT-IR) w miejsce siatki dyfrakcyjnej lub szczelin w tego typu urządzeniach stosuje się interferometr. Dzięki temu osiąga się 100 – 200 razy większą energię niż w przypadku systemu dyspersyjnego poprzez detektor, co pozwala na otrzymanie informacji spektralnej dla wszystkich częstotliwości w tym samym czasie. Podczas pomiaru otrzymuje się dużą liczbę interferogramów, które są odpowiednio sumowane przez system komputerowy sprzęgnięty z urządzeniem pomiarowym. Daje to w rezultacie znacznie lepsze widmo i umożliwia pomiary powierzchniowych grup funkcyjnych występujących w stosunkowo małych stężeniach [57].

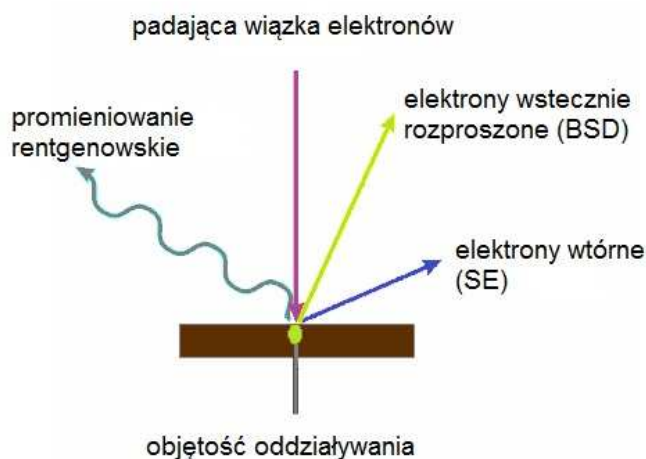
Próbki kory do badań FT-IR przygotowano w podobny sposób. Surową korę przygotowano jak do badań adsorpcji (patrz punkt 15.1.), a próbki kory po adsorpcji zgodnie z opisem w punkcie 15.1.1.

Kryształ przystawki ATR przemywano wacikiem nasączonym metanolem ( $\text{CH}_3\text{OH}$ ), następnie skanowano tło i umieszczano porcję kory na kryształach. Po czym dociskano korę z określoną siłą do kryształu. Zakres długości fali promieniowania wynosił  $4000 - 380 \text{ cm}^{-1}$  i obejmował podstawową podczerwień. Każde widmo wykreślano z rozdzielczością  $4 \text{ cm}^{-1}$  w 4 powtórzeniach.

### 15.2.3. Badanie morfologii kory

Badania morfologii powierzchni kory *S. americana* przed i po adsorpcji jonów  $\text{Cu(II)}$ ,  $\text{Cd(II)}$ ,  $\text{Zn(II)}$  i  $\text{Pb(II)}$  zostały wykonane na zlecenie w Wydziałowej Pracowni Mikroskopii Elektronowej i Konfokalnej (Wydział Biologii UAM, Poznań) za pomocą skaningowego mikroskopu elektronowego (SEM ang. *scanning electron microscope*) EVO40 (Carl Zeiss). Jest to urządzenie do badania topografii powierzchni ciał stałych. Mikroskop wyposażony jest w detektor elektronów wtórnych SE (ang. *secondary electron*), detektor elektronów wstecznie rozproszonych BSD-XVP® (ang. *backscattered electron detector, eXtended Variable Pressure*). Teoretyczna rozdzielczość uzyskiwanego obrazu wynosi 3 nm dla detektora SE, ok. 4,5 nm dla detektora BSD-XVP. Z kolei maksymalne powiększenie wynosi 1000000x. Z kolei napięcie przyspieszające jest rzędu 0,2 do 30 kV. Obrazy analizowanej powierzchni rejestrowane są w postaci zdjęć cyfrowych (format TIFF, o rozdzielczości 1024x768 pixeli, jedno zdjęcie zajmuje ok. 0,7 MB pamięci). Komora pomiarowa wymiarów 310 mm ( $\varnothing$ ) x 220 mm (h), mieszcząca zmotoryzowany stolik o zakresie ruchów w osiach x, y, z: 80x80x35 mm, regulowanym pochyleniem od 0 do 90 stopni oraz płynną rotacją 360 stopni.

Pomiar polegał na skanowaniu powierzchni próbek wysokoenergetyczną wiązką elektronów (0,2 do 30 kV) „linia po linii” po całej powierzchni próbek. Takie przemiatanie wiązką elektronów powoduje emisję elektronów wtórnych i rozproszenie wsteczne elektronów wiązki pierwotnej (rys. 20). Na skutek czego powstają sygnały, które następnie podlegają wzmocnieniu i trafiają na ekran lampy oscylacyjnej. Lampa ta odwzorowuje topografię powierzchni próbki [148].



**Rysunek 20. Schemat przemiatania próbki wysokoenergetyczną wiązką elektronów w mikroskopii skaningowej**

Źródło: Opracowanie własne na podstawie wykładu Kępczyński M. *Techniki mikroskopowe – mikroskopia optyczna i fluorescencyjna, skaningowy mikroskop elektronowy i mikroskop sił atomowych*, Wydział Chemii UJ

Próbki kory przed i po adsorpcji przygotowane według opisu w punkcie 15.1. oraz 15.1.1. przechowywano w polietylenowych torebkach strunowych. Przed umieszczeniem próbek w komorze pomiarowej mikroskopu próbki przyklejono do stolików pomiarowych (SEM Pin Stubs) i następnie napyłono na nie warstwę złota w napyłarce do nanoszenia cienkich warstw metalowych lub węglowych typu sputter coating. Wykonano obrazy mikroskopowe dla wybranych próbek kory stosując powiększenia: 500, 5000, 10000 i 20000x.

#### 15.2.4. Badanie właściwości termicznych kory

Metody termoanalityczne obejmują szereg metod analitycznych, w których określoną właściwość układu mierzy się jako funkcję zmian temperatury. Metody te można podzielić na takie, które są związane ze zmianą:

- masy,

- temperatury,
- entalpii [149].

Metody analizy termicznej zgodnie z nomenklaturą przyjętą przez Międzynarodową Konfederację Analizy Termicznej i Kalorymetrii (ICTAC, ang. *International Confederation for Thermal Analysis and Calorimetry*) to między innymi:

- termogravimetria (TG, ang. *thermogravimetry*) – polegająca na pomiarze zmiany masy próbki podczas jej ogrzewania lub chłodzenia w funkcji czasu i temperatury;
- różnicowa kalorymetria skaningowa (DSC, ang. *differential scanning calorimetry*) – polegająca na pomiarze energii potrzebnej do skompensowania różnicy temperatur pomiędzy próbką a substancją odniesienia w funkcji czasu lub temperatury. Pomiar może być wykonany w sposób dynamiczny z prognozowaną zmianą temperatury, ale i w sposób izotermiczny, który oparty jest na pomiarze ilości ciepła pochłanianego lub wydzielanego w związku z zachodzącą przemianą fazową w funkcji czasu [148 - 152].

Analiza termiczna jest więc jedną z najbardziej przydatnych technik pozwalających na określenie termicznej stabilności materiału, ilościowej zawartości grup funkcyjnych na jego powierzchni, a także ilości fizycznie zaadsorbowanej wody [153].

Analizę termogravimetryczną (TGA) kory surowej (wielkość cząstek poniżej 212  $\mu\text{m}$ ) wykonano za pomocą analizatora termogravimetrycznego TGA-50 (Shimadzu, Kyoto, Japonia). Próbkę kory o masie około 4 mg przygotowaną zgodnie z opisem w punkcie 15.1. umieszczono w aluminiowym tyglu, który następnie umieszczono w piecu, w którym próbkę ogrzewano w atmosferze powietrza od temperatury pokojowej do 600°C, z przyrostem temp. 10°C/min [177]. Dołączone do urządzenia oprogramowanie rejestrowało termogram (wykres) na podstawie ubytku masy próbki ze wzrostem temperatury w czasie.

Analizę DSC przeprowadzono na próbce kory surowej, jak w badaniu TGA. Korę o masie 4,5 mg umieszczono w aluminiowym tyglu, w drugim tyglu znajdował się tlenek glinu ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) jako substancja wzorcowa. Oba tygle umieszczono w piecu różnicowego kalorymetru skaningowego DSC-50 (Shimadzu, Kyoto, Japonia) i ogrzewano w atmosferze powietrza od temperatury pokojowej do 600°C, z przyrostem temp. 10°C/min [154, 155, 170]. Dołączone do urządzenia oprogramowanie rejestrowało termogram (wykres) na podstawie zmiany efektu cieplnego ze wzrostem temperatury w czasie.

### 15.3. Badanie adsorpcji jonów metali ciężkich na korze

Do wszystkich wykonanych badań adsorpcji kora została przygotowana zgodnie z opisem w punkcie 15.1. Natomiast sposób postępowania z adsorbentem po adsorpcji i przygotowanie go do badań FT-IR oraz SEM przedstawiono w punkcie 15.1.1.

Z kolei szkło laboratoryjne do badań przed pierwszym użyciem zostało umyte detergentem pod bieżącą wodą. Po czym wypłukano je dwukrotnie wodą dejonizowaną i umieszczono w roztworze kwasu chlorowodorowego 1:4 na kilkanaście godzin. Następnie wypłukano je pod bieżącą wodą i dwukrotnie wodą dejonizowaną. Kolejnym etapem było suszenie szkła w suszarce laboratoryjnej w  $100^{\circ}\text{C} \pm 2$ . Szkło po wysuszeniu studzono w eksykatorze. Ze szkłem po badaniu adsorpcji postępowano podobnie, jednak czas na jaki umieszczano je w roztworze HCl 1:4 wynosił od dwóch do kilkunastu godzin.

Z roztworów wzorcowych poszczególnych metali (miedzi, cynku, ołowiu, kadmu) do spektroskopii absorpcji atomowej sporządzono cztery **roztwory podstawowe** o stężeniu  $1 \text{ g/dm}^3$  przenosząc ilościowo zawartość ampułek do kolb miarowych o pojemności  $1 \text{ dm}^3$  i uzupełniając wodą dejonizowaną do kreski.

Z roztworów podstawowych poszczególnych metali pobrano porcje do sporządzenia **roztworów wzorcowych** o stężeniach **2, 4, 6 i  $10 \text{ mg/dm}^3$** , które wykorzystano do sporządzenia krzywej wzorcowej do pomiarów stężenia jonów metali metodą absorpcji atomowej (AAS). Roztwory wzorcowe przygotowywano przed każdym pomiarem AAS, chyba, że pomiary wykonywane były przez dwa dni z rzędu. Wówczas stosowano te same roztwory wzorcowe.

We wszystkich doświadczeniach użyta była wyłącznie woda dejonizowana (DI).

#### 15.3.1. Badanie dynamiki procesu

##### *Przygotowanie roztworów:*

z roztworu podstawowego miedzi o stężeniu  $1,000 \text{ g/dm}^3$  pobrano pipetą automatyczną określoną ilość roztworu i przeniesiono do kolby miarowej o pojemności  $100 \text{ cm}^3$ . Następnie dodano do kolby porcję wody dejonizowanej (DI) i dodając kroplami roztwory  $0,1 \text{ mol/dm}^3$  HCl oraz  $0,1 \text{ mol/dm}^3$  NaOH ustalono pH roztworu na około 4. Następnie roztworów w kolbie uzupełniono DI do kreski i zbadano ostateczne pH **roztworu wyjściowego Cu(II)** o stężeniu  $20 \text{ mg/dm}^3$  lub  $0,5 \text{ mM}$ .

Analogicznie przygotowano **roztwory wyjściowe Zn(II), Cd(II) oraz Pb(II)** o stężeniu  $20 \text{ mg/dm}^3$  lub  $0,5 \text{ mM}$ .

Roztwór **próby ślepej** miał pH około 4 ustalone poprzez dodanie do porcji wody dejonizowanej roztworów  $0,1 \text{ mol/dm}^3$  HCl oraz  $0,1 \text{ mol/dm}^3$  NaOH. Całość przechowywano w zamkniętej kolbie stożkowej.

*Badanie procesu adsorpcji:*

w kolbkach stożkowych o pojemności  $100 \text{ cm}^3$  odważono na wadze laboratoryjnej porcję około 1 g z dokładnością  $\pm 0,001$  kory, po czym zadano je  $10 \text{ cm}^3$  roztworu wyjściowego **Cu(II)**, a następnie zabezpieczono przed parowaniem za pomocą Parafilm M [102]. Kolbki z korą i roztworem wyjściowym umieszczano w uchwytach wytrząsarki i wytrząsano przez 120 minut z prędkością 160 obr./min. Po 15, 30, 60, 90 i 120 minutach lub 60, 120, 180, 240 i 300 minutach zdejmowano kolejne kolbki z wytrząsarki. Zawartość kolbek przenoszono do probówek wirówkowych i zabezpieczono je przed parowaniem za pomocą Parafilm M, po czym wirowano przez 15 minut przy prędkości obrotowej 4000 obr./min. Z roztworu nad korą pobierano pipetą porcję  $2,5 \text{ cm}^3$  do kolbek miarowych o pojemności  $25 \text{ cm}^3$  i uzupełniano do kreski DI. Badano pH pozostałego roztworu, a z korą po adsorpcji postępowano zgodnie z opisem w punkcie 15.1.1.

Równoległe wykonywano badanie na **próbach ślepych**, gdzie odważkę około 1 g z dokładnością  $\pm 0,001$  kory, po czym zadano je  $10 \text{ cm}^3$  DI. Sposób postępowania był identyczny jak powyżej.

Stężenie jonów miedzi w roztworze wyjściowym oraz w roztworach po adsorpcji badano za pomocą spektrometru absorpcji atomowej z atomizacją w płomieniu acetylenowo – powietrznym (F-AAS). Po włączeniu aparatu wprowadzając osobno roztwory wzorcowe aparat wykreślał krzywą wzorcową, z której następnie wyliczał stężenia metalu w badanych próbkach (roztworze wyjściowym, próbach ślepych i próbach badanych). Badania stężenia Cu(II) wykonywano przy długości fali 324,8 nm emitowanej z lampy z katodą wnątkową [156]. Z kolei badania Cd(II) przy 228,8 nm, Zn(II) przy 213,9 nm, a Pb(II) przy 217,0 nm.

W analogiczny sposób postępowano badając adsorpcję kadmu(II), ołowiu(II) i cynku(II).

### 15.3.2. Określenie wpływu pH roztworu na adsorpcję

*Przygotowanie roztworów:*

z roztworu podstawowego miedzi o stężeniu  $1,000 \text{ g/dm}^3$  pobrano  $2 \text{ cm}^3$  pipetą automatyczną i przeniesiono do kolby miarowej o pojemności  $100 \text{ cm}^3$ . Następnie dodawano

do kolby porcję wody dejonizowanej (DI) i dodając kroplami roztwory  $0,1 \text{ mol/dm}^3$  HCl oraz  $0,1 \text{ mol/dm}^3$  NaOH ustalono pH roztworu na około 2. Następnie roztworów w kolbie uzupełniono DI do kreski i zbadano ostateczne pH **roztworu wyjściowego Cu(II)** o stężeniu  $20 \text{ mg/dm}^3$ . W ten sam sposób przygotowano roztwory miedzi(II) o stężeniu  $20 \text{ mg/dm}^3$  i pH 2 do 7. Nie badano adsorpcji miedzi przy pH powyżej 7, ponieważ w tym zakresie następuje wytrącanie się wodorotlenku miedzi.

Analogicznie przygotowano **roztwory wyjściowe Zn(II), Cd(II) oraz Pb(II)** o stężeniu  $20 \text{ mg/dm}^3$  i pH 2 – 9 dodając odpowiednią ilość roztworu  $0,1 \text{ mol/dm}^3$  HCl oraz  $0,1 \text{ mol/dm}^3$  NaOH.

Roztwór **próby ślepej** stanowiła woda dejonizowana.

#### *Badanie procesu adsorpcji:*

w kolbkach stożkowych o pojemności  $100 \text{ cm}^3$  odważono na wadze laboratoryjnej porcję około 1 g z dokładnością  $\pm 0,001$  kory, po czym zadano je  $10 \text{ cm}^3$  roztworów wyjściowych **Cu(II) o pH 2 do 7**, a następnie zabezpieczono przed parowaniem za pomocą Parafilm M [102]. Kolbki z korą i roztworem wyjściowym umieszczano w uchwytych wytrząsarki i wytrząsano przez 120 minut z prędkością 160 obr./min. Po czym zdejmowano kolbki z wytrząsarki, a ich zawartość przenoszono do probówek wirówkowych i zamykano je Parafilm M, a następnie wirowano przez 15 minut przy prędkości obrotowej 4000 obr./min. Z roztworu nad korą pobierano pipetą porcję  $2,5 \text{ cm}^3$  do kolbek miarowych o pojemności  $25 \text{ cm}^3$  i uzupełniano do kreski DI. Badano pH pozostałego roztworu, a z korą po adsorpcji postępowano zgodnie z opisem w punkcie 15.1.1.

Równolegle wykonywano badanie na **próbach ślepych**, gdzie odważkę około 1 g z dokładnością  $\pm 0,001$  kory, po czym zadano je  $10 \text{ cm}^3$  DI. Sposób postępowania był identyczny jak powyżej.

Stężenie jonów miedzi w roztworach wyjściowych o pH 2 do 7 oraz w roztworach po adsorpcji badano za pomocą spektrometru absorpcji atomowej z atomizacją w płomieniu acetylenowo – powietrznym (F-AAS). W analogiczny sposób postępowano badając adsorpcję kadmu(II), ołowiu(II) i cynku(II) [156].



### 15.3.3. Wpływ stężenia jonów metalu w roztworze na adsorpcję

#### *Przygotowanie roztworów:*

z roztworu podstawowego miedzi o stężeniu  $1,000 \text{ g/dm}^3$  pobrano określoną ilość roztworu pipetą automatyczną i przeniesiono do kolby miarowej o pojemności  $100 \text{ cm}^3$ . Następnie dodawano do kolby porcję wody dejonizowanej (DI) i dodając kroplami roztwory  $0,1 \text{ mol/dm}^3$  HCl oraz  $0,1 \text{ mol/dm}^3$  NaOH ustalono pH roztworu na około 4. Następnie roztworów w kolbie uzupełniono DI do kreski i zbadano ostateczne pH **roztworu wyjściowego Cu(II)** o stężeniu między  $20$  a  $80 \text{ mg/dm}^3$ . Nie badano adsorpcji miedzi przy wyższych stężeniach, ponieważ badano adsorpcję w roztworach rozcieńczonych.

Analogicznie przygotowano **roztwory wyjściowe Zn(II), Cd(II) oraz Pb(II)** o stężeniu między  $5$  a  $100 \text{ mg/dm}^3$  i pH około 4.

Roztwór **próby ślepej** stanowiła woda dejonizowana.

#### *Badanie procesu adsorpcji:*

w kolbkach stożkowych o pojemności  $100 \text{ cm}^3$  odważono na wadze laboratoryjnej porcję około  $1 \text{ g}$  z dokładnością  $\pm 0,001$  kory, po czym zadano je  $10 \text{ cm}^3$  roztworów wyjściowych **Cu(II) o stężeniu  $20$  do  $80 \text{ mg/dm}^3$** , a następnie zabezpieczono przed parowaniem za pomocą Parafilm M [102]. Kolbki z korą i roztworem wyjściowym umieszczano w uchwytach wytrząsarki i wytrząsano przez  $120$  minut z prędkością  $160$  obr./min. Po czym zdejmowano kolbki z wytrząsarki, a ich zawartość przenoszono do probówek wirówkowych i zabezpieczono je przed parowaniem za pomocą Parafilm M, a następnie wirowano przez  $15$  minut przy prędkości obrotowej  $4000$  obr./min. Z roztworu nad korą pobierano pipetą porcje  $2,5 \text{ cm}^3$  do kolbek miarowych o pojemności  $25 \text{ cm}^3$  i uzupełniano do kreski DI. Badano pH pozostałego roztworu, a z korą po adsorpcji postępowano zgodnie z opisem w punkcie 15.1.1.

Równolegle wykonywano badanie na **próbach ślepych**, gdzie odważkę około  $1 \text{ g}$  z dokładnością  $\pm 0,001$  kory, po czym zadano je  $10 \text{ cm}^3$  DI. Sposób postępowania był identyczny jak powyżej.

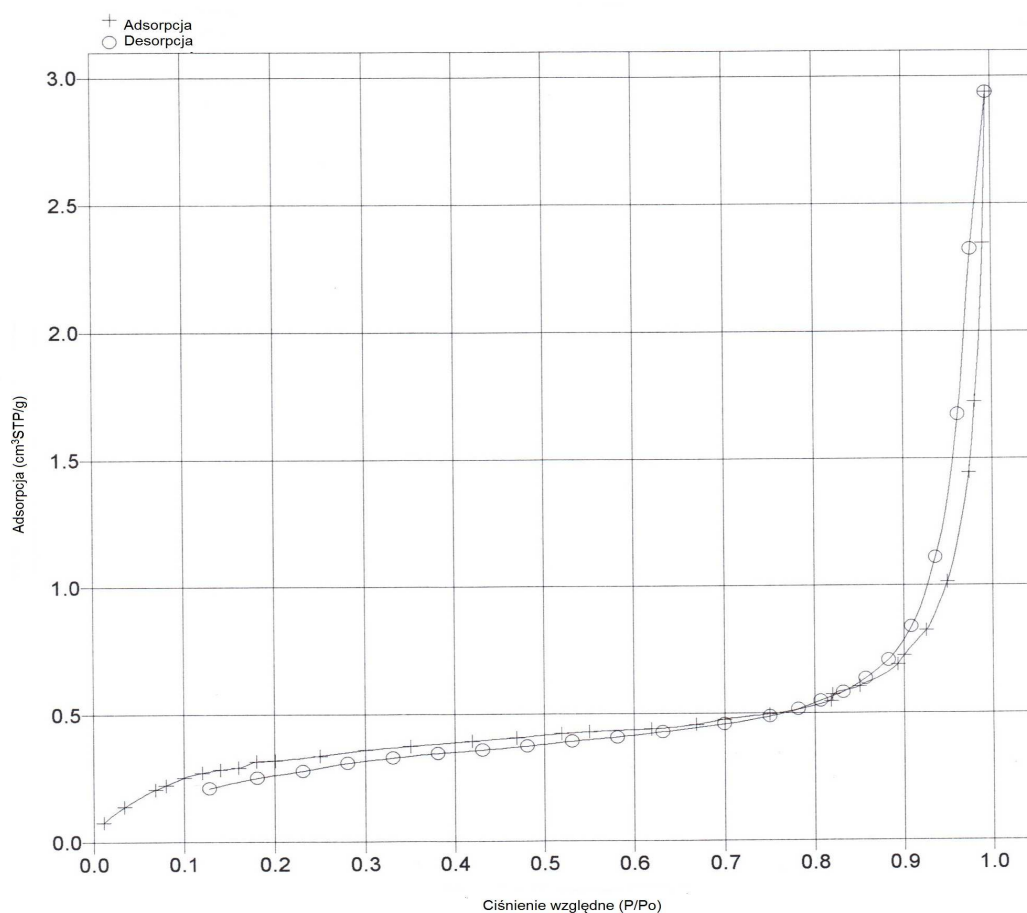
Stężenie jonów miedzi w roztworach wyjściowych o stężeniu  $20$  do  $80 \text{ mg/dm}^3$  oraz w roztworach po adsorpcji badano za pomocą spektrometru absorpcji atomowej z atomizacją w płomieniu acetylenowo – powietrznym (F-AAS). W analogiczny sposób postępowano badając adsorpcję kadmu(II), ołowiu(II) i cynku(II) [156].

## Rozdział VI. Wyniki badań i dyskusja

### 16. Charakterystyka kory jako adsorbentu

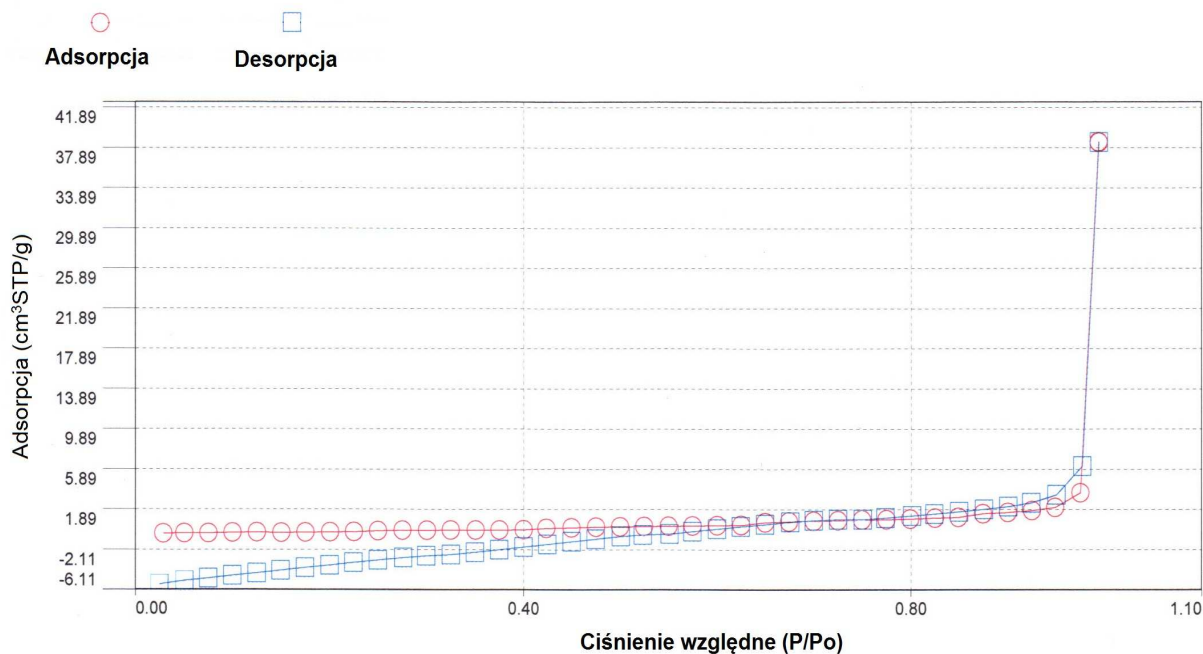
#### 16.1. Badanie tekstury kory wierzby plecionkarskiej *Salix americana*

Metoda charakterystyki tekstury adsorbentów została opisana w punkcie 15.2.1. Na rysunkach 21 - 23 przedstawiono niskotemperaturowe izotermy adsorpcji azotu wykonane dla kory *S. americana*. Ich kształt jest charakterystyczny dla izoterm z fazy gazowej typu III. Izotermy tego typu są wypukłe w kierunku do osi ciśnienia, a ich kształt wskazuje na tzw. współpracującą adsorpcję. Innymi słowy, wcześniej zaadsorbowane cząsteczki dążą do zwiększenia adsorpcji innych cząsteczek. To oznacza, że większe znaczenie ma tutaj oddziaływanie adsorbat-adsorbat niż adsorbat-adsorbent. Tego typu izotermy otrzymuje się głównie w przypadku nieporowatych lub mikroporowatych adsorbentów [57, 148].



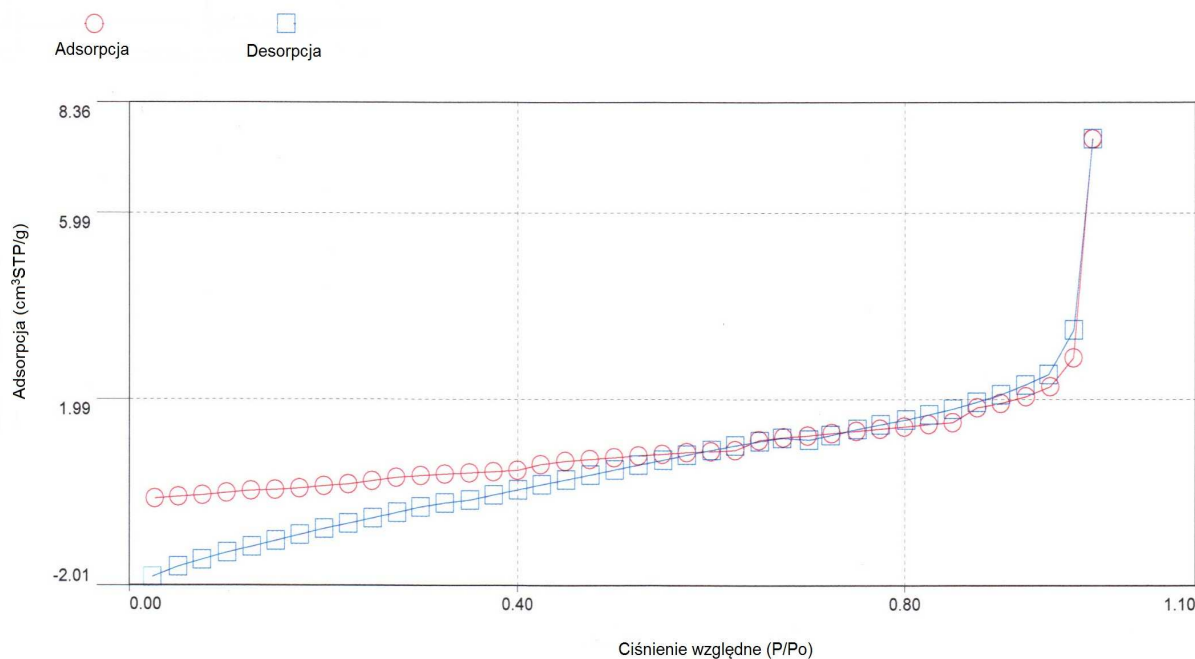
**Rysunek 21. Niskotemperaturowa izoterma adsorpcji azotu wykonana za pomocą objętościowego analizatora adsorpcyjnego ASAP-2010 dla kory (A)**

Źródło: Opracowanie własne



**Rysunek 22. Niskotemperaturowa izoterma adsorpcji azotu wykonana za pomocą sorpcyjnego instrumentu Autosorb iQ2 dla kory (B)**

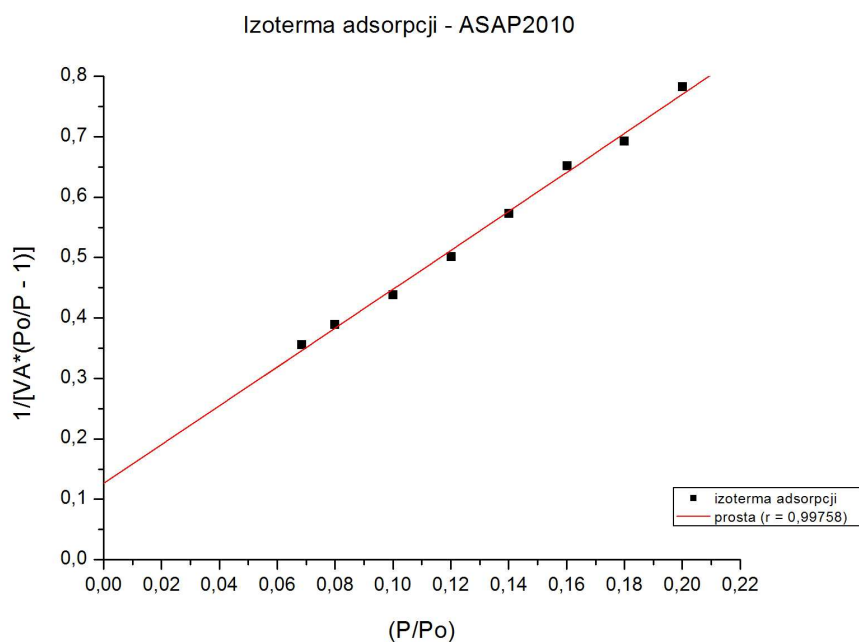
Źródło: Opracowanie własne



**Rysunek 23. Niskotemperaturowa izoterma adsorpcji azotu wykonana za pomocą sorpcyjnego instrumentu Autosorb iQ2 dla kory (C)**

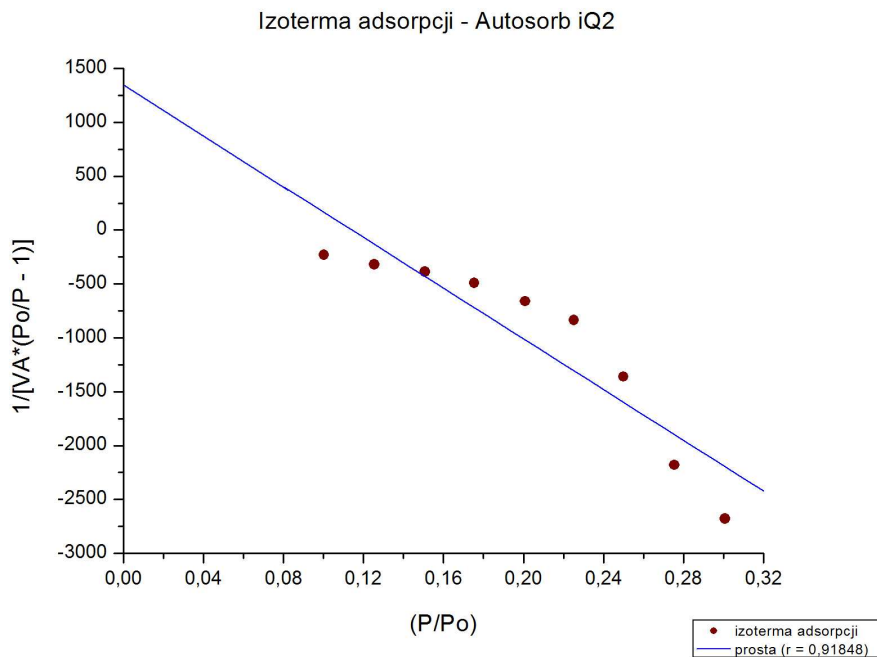
Źródło: Opracowanie własne

Pojemność monowarstwy  $a_m$  (in. VA) w metodzie BET wyznacza się z określonego przedziału ciśnień względnych ( $P/P_0$ ), w którym równanie izotermi azotu ma charakter liniowy. Zakres ten obejmuje ciśnienia względne rzędu od 0,05 do 0,3, ponieważ wtedy tworzy się warstwa monomolekularna. Dla niższych ciśnień równanie BET przewiduje zbyt małą sorpcję, natomiast dla wyższych odwrotnie [148]. Na rysunkach 24 - 26 przedstawiono wykresy izoterm adsorpcji BET dla zakresu ciśnień względnych od 0,1 do 0,3 oraz 0,06 do 0,2 (odpowiednio Autosorb iQ2 i ASAP-2010).



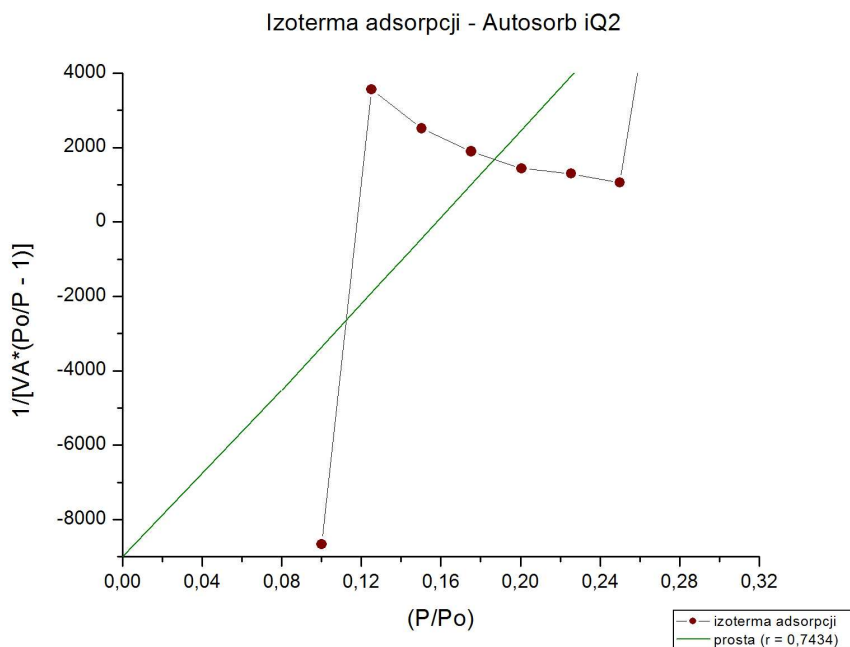
**Rysunek 24. Liniowa postać izotermi adsorpcji BET dla próbki kory (A) w zakresie ciśnień względnych 0,06 do 0,2**

Źródło: Opracowanie własne



**Rysunek 25. Liniowa postać izotermy adsorpcji BET dla próbki kory (B) w zakresie ciśnień względnych 0,1 do 0,3**

Źródło: Opracowanie własne



**Rysunek 26. Liniowa postać izotermy adsorpcji BET dla próbki kory (C) w zakresie ciśnień względnych 0,1 do 0,3**

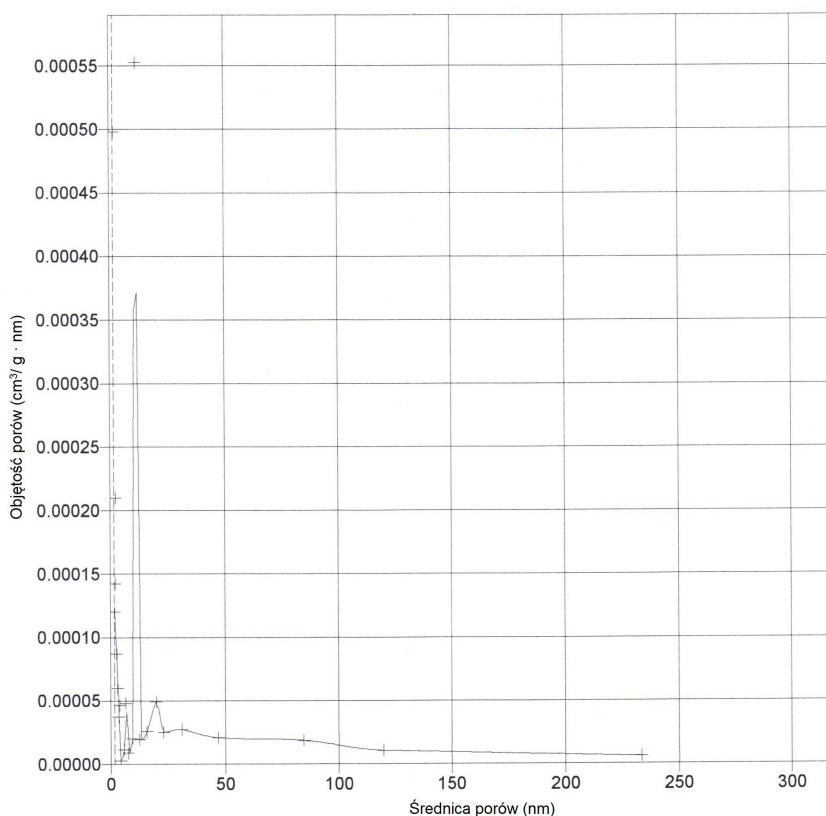
Źródło: Opracowanie własne

Wyraźnie widać, że dla tej samej partii kory otrzymano zupełnie różne izotermy BET. Nawet niskotemperaturowe izotermy adsorpcji azotu, pomimo podobnego przebiegu, różniły się znacząco ilością zaadsorbowanego azotu. Jest to szczególnie widoczne w przypadku izoterm otrzymanych przy zastosowaniu sorpcyjnego instrumentu Autosorb iQ2, na którym badana kora analizowana była w dwóch powtórzeniach (próbki **B** i **C**) przy zastosowaniu tych samych warunków prowadzenia adsorpcji azotu. Tak skrajne wyniki i potwierdzające to wykresy poddają w wątpliwość prawdziwość otrzymanych powierzchni, wielkości i rozkładu objętości porów. W przypadku próbki (**B**) powierzchnia właściwa kory  $S_{BET}$  wynosiła  $0,000 \text{ m}^2/\text{g}$ , z kolei dla próbki (**C**) już  $0,231 \text{ m}^2/\text{g}$ .

Niemniej jednak, należy zwrócić uwagę na fakt, że niemal prostoliniową zależność otrzymano dla tej samej próbki kory (**A**), jak w próbkach (**B** i **C**), tutaj analizowanej za pomocą objętościowego analizatora adsorpcyjnego ASAP-2010. Dodatkowo współczynnik korelacji Pearsona ( $r$ ) dla wykreślonej prostej wynosił  $0,99758$ , wskazując na korelację dodatnią. Z tego też względu przyjęto za najbardziej prawdopodobne wyniki analizy pełnej izotermy otrzymane aparatem ASAP-2010.

Wyznaczona z izotermy adsorpcji BET powierzchnia właściwa kory (**A**) wynosiła  $1,301 \text{ m}^2/\text{g}$  [157]. Z kolei Choma i wsp. [67] dla porowatych adsorbentów mineralnych Dunino uzyskali powierzchnie  $S_{BET}$  rzędu  $0,41$  i  $9,1$  oraz  $27,6 \text{ m}^2/\text{g}$ . Ponadto autorzy wskazywali, że przy tak małych powierzchniach adsorbenty te można uznać za makroporowate (praktycznie nieporowate). Z kolei Guo i wsp. [85] badał adsorpcję na ligninie, które powierzchnia właściwa wynosiła  $21,7 \text{ m}^2/\text{g}$ . Z kolei badana przez Teles de Vasconcelos i wsp. [129] kora sosnowa charakteryzowała się powierzchnią  $0,317 \text{ m}^2/\text{g}$ . Zbliżoną powierzchnię właściwą do badanej kory wikliny miały trociny topolowe ( $1,05 \text{ m}^2/\text{g}$ ) opisane przez Šćiban i wsp. [122, 157]. Chociaż badana kora *S. americana* odznaczała się niewielką powierzchnią właściwą, nieporównywalnie mniejszą od węgla aktywnych, czy zeolitów, to jednak istotny wpływ na adsorpcję jonów metali mają także powierzchniowe grupy funkcyjne. Również w przypadku adsorpcji jonów metali na węglach aktywnych decydujące znaczenie ma chemiczny charakter powierzchni węgla, w mniejszym stopniu wpływa na nią powierzchnia właściwa i rozkład objętości porów. Badane przez Lach i wsp. [158] węgle aktywne WG-12, ROW 08 oraz F-300 posiadały dużo większe powierzchnie właściwe niż badana kora (odpowiednio  $1005$ ,  $805$  i  $800 \text{ m}^2/\text{g}$ ).

Funkcję rozkładu objętości porów kory wyznaczone metodą Barretta, Joynera i Halendy (BJH) opisanej w punkcie 15.2.1. przedstawiono na rysunku 27. Należy zwrócić uwagę, że funkcja ta charakteryzowała się ostrym pikiem o stosunkowo małej dyspersji w rejonie wielkości mezoporów (2,0 do 50 nm). Z kolei piki dla porów o wielkościach mniejszych i większych o tego piku, ale w tym samym zakresie wielkości porów, miały większe dyspersje. Całkowita objętość porów badanej kory wyznaczona za pomocą metody BJH wynosiła 0,0044 cm<sup>3</sup>/g, natomiast średnia średnica porów 20,67 nm (206,7 Å). Wartości te są niewielkie w porównaniu z całkowitą objętością porów węgla aktywnego Carbon-J rzędu 1,13 m<sup>3</sup>/g [68]. Co potwierdza, że kora nie posiada rozbudowanej struktury porowatej, jak właśnie węgle aktywne, czy żele krzemionkowe.



**Rysunek 27. Funkcja rozkładu objętości porów dla kory (A) wyznaczona metodą BJH**

Źródło: Opracowanie własne

Warto jednak nadmienić, że Guo i wsp. [85] w swoich badaniach stwierdzili, iż powierzchnia właściwa ligniny była mniejsza niż przewidywano prawdopodobnie dlatego, że metoda BET nie wykrywa ilościowo wewnętrznej powierzchni w przypadku niektórych sorbentów. Tym samym, niższe wyniki powierzchni nie zawsze są prawdziwe. Z kolei Bansal

i Goyal [57] sugerowali, że wykorzystanie niskotemperaturowej 77 K (-196°C) adsorpcji azotu do charakterystyki powierzchni sorbentu o ultramikroporach może dawać fałszywe wyniki. Będą one zaniżone w stosunku do na przykład sorpcji azotu w temperaturze 195 K (-78°C) lub sorpcji CO<sub>2</sub> w temperaturze 273 K. Różnice te mogą wynosić nawet kilka rzędów wielkości, a ich przyczyną jest utrudniona dostępność azotu do wnętrza tych porów w niskiej temperaturze 77 K, związana z aktywowaną dyfuzją.

Autorka wykazała, że wyniki analiz izotermy adsorpcji azotu były bardzo różne i niejednorodne dla tej samej kory wikliny. Przypuszczalnie metoda niskotemperaturowej adsorpcji azotu (ciało stałe – gaz) może dawać odmienne wyniki w stosunku do badań eksperymentalnych w układzie ciało stałe - roztwór [57, 85]. Ponadto przy tak małej powierzchni właściwej kory *S. americana* nasuwa się przypuszczenie, że główną rolę w procesie adsorpcji jonów metali odgrywać będą powierzchniowe grupy funkcyjne.

## 16.2. Określenie struktury ugrupowań powierzchniowych kory

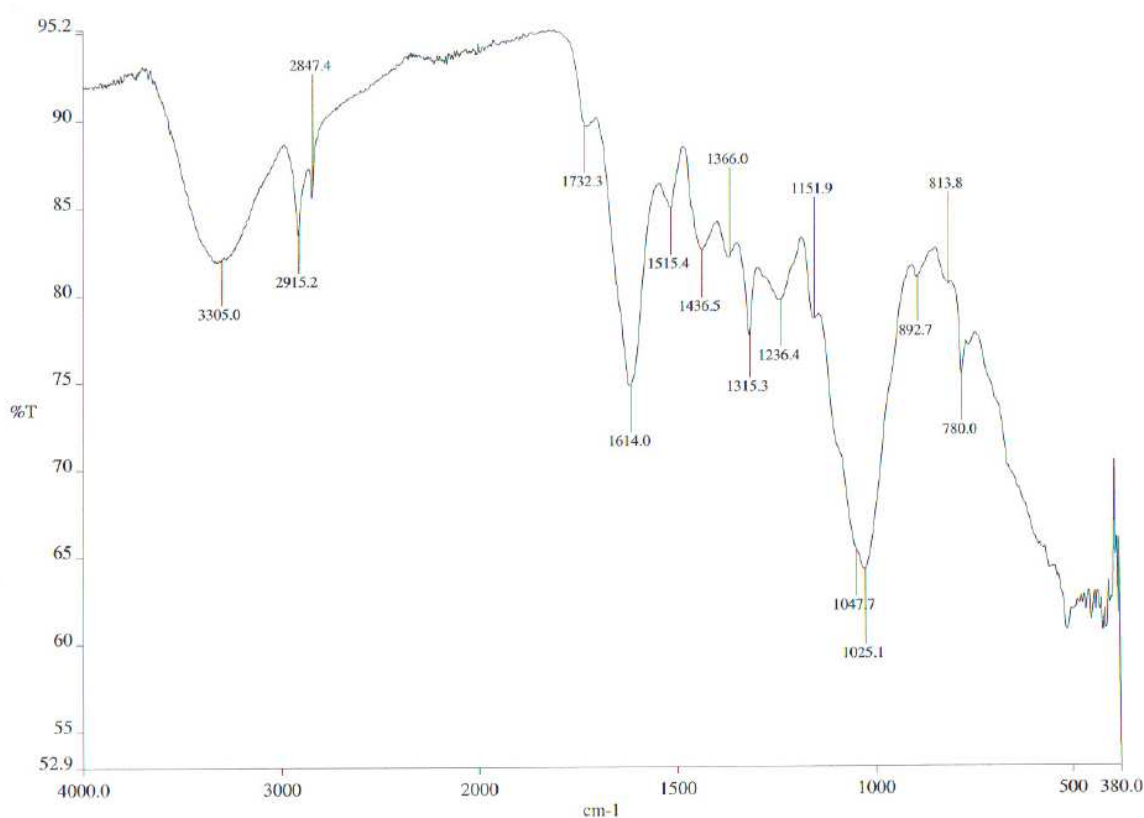
W przypadku adsorpcji z roztworów istotną rolę odgrywa nie tylko struktura porowata adsorbentu, ale również obecność na jego powierzchni grup funkcyjnych pełniących rolę centrów aktywnych [133]. Często to właśnie te powierzchniowe grupy odpowiadają w największym stopniu za właściwości adsorpcyjne sorbentów. W literaturze opisanych jest wiele przykładów przemawiających za ogromnym znaczeniem różnych ugrupowań na powierzchni adsorbentu, które biorą udział w procesie adsorpcji. Są to zarówno grupy funkcyjne naturalnie występujące na powierzchni sorbentu, a także celowo wprowadzone na drodze modyfikacji chemicznej [38, 47, 57, 63, 65, 70, 73, 74, 80, 82, 85, 88– 91, 95, 100, 102– 106, 110, 116, 120, 123, 128, 129, 131].

Istnieje wiele metod pozwalających na poznanie powierzchni adsorbentów. Jedną z nich, należącą do metod nieniszczących, jest spektroskopia w podczerwieni (IR, ang. *infrared* - podczerwień). Umożliwia ona określenie struktury ugrupowań powierzchniowych lub centrów aktywnych, a nawet pozwala na badanie procesu adsorpcji [148]. Sposób przygotowania próbek (patrz 15.1. i 15.1.1.) oraz wykonania analizy w podczerwieni został opisany w punkcie 15.2.2.

Widmo surowej kory wikliny *S. americana* przedstawione na rysunku 28 posiada przebieg charakterystyczny dla węglowodanów [159]. Wyraźne, szerokie pasmo w zakresie **3600 – 2800 cm<sup>-1</sup>** związane jest z drganiami rozciągającymi alifatycznych grup CH oraz grup OH alkoholi, fenoli i kwasów karboksylowych, a także wewnątrzcząsteczkowych wiązań



wodorowych celulozy  $O_6^I-H...O_3^II$  [85, 87, 88, 95, 118, 159 - 167]. Natomiast wąskie pasmo o nieco mniejszej intensywności przy około  $2915\text{ cm}^{-1}$  towarzyszy symetrycznym drganiom rozciągającym grupy  $CH_2$  celulozy drzewnej, które potwierdza obecność konformeru T grupy  $CH_2OH$  węglowodorów [85, 88, 118, 160, 161, 164, 165, 167]. Z kolei sąsiadujące z nim pasmo przy około  $2847\text{ cm}^{-1}$  odpowiada drganiom rozciągającym alkenów oraz grup CH alkili łańcuchowych [165, 168]. Kolejne wyraźne pasmo w widmie kory *S. americana* widoczne jest dopiero przy około  $1732\text{ cm}^{-1}$  i związane jest ono z drganiami rozciągającymi sprzężonych grup karbonylowych ( $C=O$ ) w ligninach. Ponadto przypisuje się je również drganiom skoniugowanych grup karbonylowych aldehydów, estrów, kwasów karboksylowych oraz nieskoniugowanych ketonów [85, 88, 90, 93, 95, 103, 118, 162, 165, 167 - 169]. Grupy te to przypuszczalnie grupy acetylowe i uronowe w hemicelulozach, bądź połączenia estrowe grup karboksylowych kwasu ferulowego i *p*-kumarowego w ligninach i/ lub hemicelulozach [164]. Kolejne dominujące pasmo w widmie kory występuje przy  $1614\text{ cm}^{-1}$ . Jest ono wynikiem drgań zginających HOH wody adsorpcyjnej w strukturach ksyłanowych ksylooligosacharydów [161, 163, 164, 170, 171].



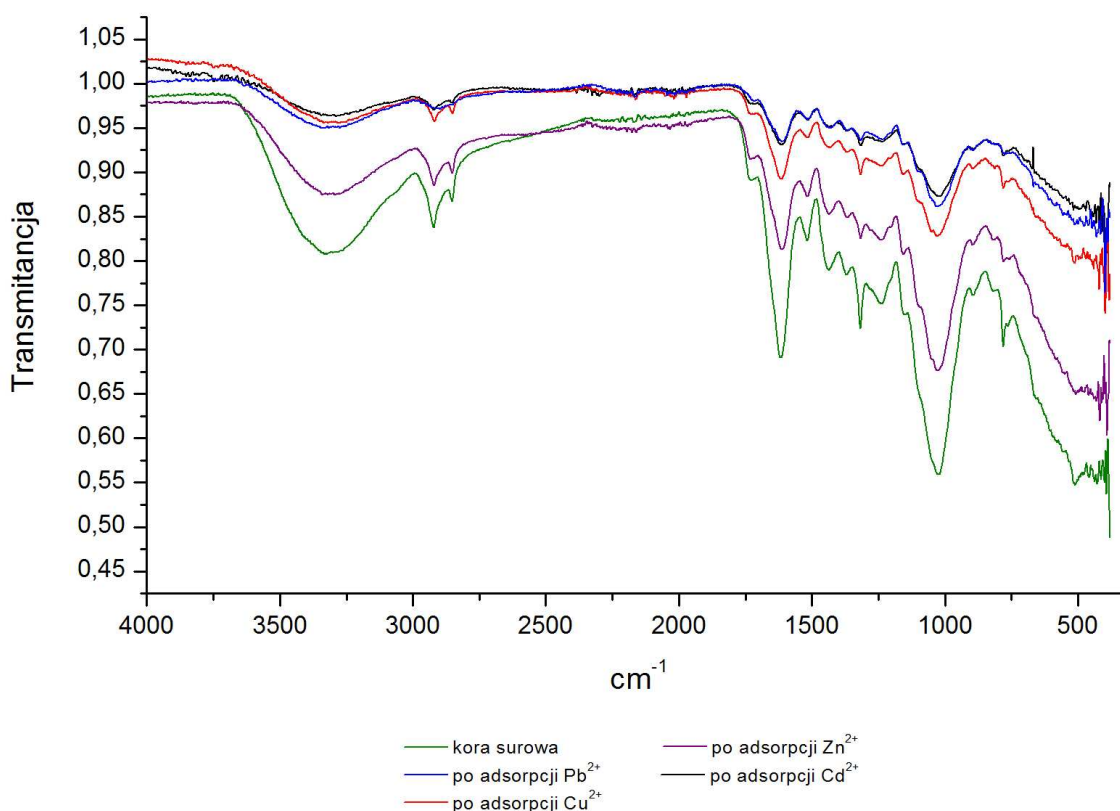
Rysunek 28. Widmo w podczerwieni kory *Salix americana*

Źródło: Opracowanie własne

Sąsiadujące z nim pasmo o znacznie mniejszej intensywności przy około  $1515\text{ cm}^{-1}$  związane jest z drganiami rozciągającymi C=O oraz C=C pierścienia aromatycznego (tzw. drgania szkieletowe) [85, 93, 162, 164, 165, 168]. Z kolei intensywność tego pasma wskazuje na niewielkie ilości zasocjowanej ligniny z hemicelulozami [170]. Warto zwrócić uwagę na dwa pasma przy  $1436,5\text{ cm}^{-1}$  oraz  $892,7\text{ cm}^{-1}$ , które wskazują na różne struktury celulozy. Pierwsze odpowiada strukturom krystalicznym (drgania zginające w płaszczyźnie grup HCH i OCH), a drugie amorficznym. Ponieważ intensywność pasma pierwszego jest większa, zatem wskazuje to na większą zawartość struktur krystalicznych w celulozie. Ponadto pasmo przy  $892,7\text{ cm}^{-1}$  odpowiada  $\beta$  anomerowym jednostkom D – mannopiranozy w hemicelulozach [159, 163, 164, 170]. Co więcej pasmo przy  $1436,5\text{ cm}^{-1}$  jest także wynikiem drgań grup  $\text{CH}_2\text{OH}$  i może świadczyć o obecności rotamerów tej grupy [85, 171] oraz o nakładających się na siebie symetrycznych i asymetrycznych drgań rozciągających grup  $\text{COO}^-$  [118]. Natomiast pasma w zakresie  $1400 - 1100\text{ cm}^{-1}$  pochodzą od drgań rozciągających C-O-C eterów [88, 95, 118, 161, 162, 165, 168, 170], a także drgań grup C-O estrów i karboksylanów [88, 118, 162]. Dodatkowo występujące w tym rejonie pasmo przy  $1151,9\text{ cm}^{-1}$  odpowiada drganiom grup C-O-C w anomerowych rejonach hemiceluloz [170]. Największą intensywność ma za to pasmo przy  $1025,1\text{ cm}^{-1}$ , które związane jest z drganiami zginającymi w płaszczyźnie grup CH aromatycznych jednostek syringilowych i gwajacylowych ligniny. W tym rejonie występują również pasma typowe dla ksylanów [167, 170], drgania rozciągające C-O eterów [88, 161, 162, 164, 168].

Zatem z analizy widma kory wierzby *S. americana* wynika, że składa się ona z celulozy, hemiceluloz i ligniny, a także wielu innych substancji o charakterze alifatycznym i aromatycznym. Jej struktura stanowi więc złożoną mieszaninę substancji, w której dominują grupy hydroksylowe (OH), karboksylowe i karbonylowe. Z uwagi na tak złożoną budowę chemiczną przypuszczalnie pasma niektórych substancji nachodzą na siebie utrudniający tym samym szczegółową analizę otrzymanego widma. Co więcej promieniowanie podczerwone wnika w próbkę na głębokość  $0,5 - 5\text{ }\mu\text{m}$  umożliwiając poznanie powierzchniowych grup kory. Natomiast grupy znajdujące się w większej odległości od kryształu w przystawce ATR spektrofotometru będą niedostępne. Dodatkowy problem w szczegółowej analizie składu badanej kory stanowi ilościowe zróżnicowanie poszczególnych związków. Im mniej w próbce pewnych związków, tym uzyskiwane pasma mają mniejszą intensywność lub nie są widoczne w ogóle. Poza tym mogą także zostać zdominowane przez inne substancje, występujące w korze w większych ilościach.

Z uwagi na fakt, że grupy funkcyjne obecne na powierzchni kory mogą brać udział w procesie adsorpcji jonów metali ciężkich porównaniu poddano widma próbek kory po adsorpcji miedzi(II), cynku(II), kadmu(II) i ołowiu(II). Widma te przedstawiono na rysunku 29 jako zależność transmitancji od liczby falowej, aby lepiej zobrazować zmiany intensywności poszczególnych pasm. Z kolei rysunek 30 przedstawia widma kory przed i po adsorpcji, które są ułożone równolegle względem siebie i względem osi liczby falowej. Wykres nie posiada skali na osi transmitancji, ponieważ widma zostały rozsunięte względem siebie. Sposób przygotowania próbek oraz wykonania analizy w podczerwieni został opisany w punkcie 15.2.2.



**Rysunek 29. Widma w podczerwieni kory *Salix americana* przed adsorpcją i po adsorpcji jonów kadmu(II), miedzi(II), ołowiu(II) i cynku(II)**

Źródło: Opracowanie własne

Wyraźnie widać, że widma kory po adsorpcji jonów badanych metali ciężkich charakteryzują się mniejszą intensywnością. W najmniejszym stopniu zmienia się intensywność pasm w widmie kory po adsorpcji jonów Zn(II). Natomiast najbardziej intensywność pasm w widmie kory po adsorpcji jonów Cd(II) oraz Pb(II). Ponadto

charakterystyczne pasma występujące w korze surowej (przed adsorpcją) nie uległy przesunięciu po procesie adsorpcji badanych jonów metali.

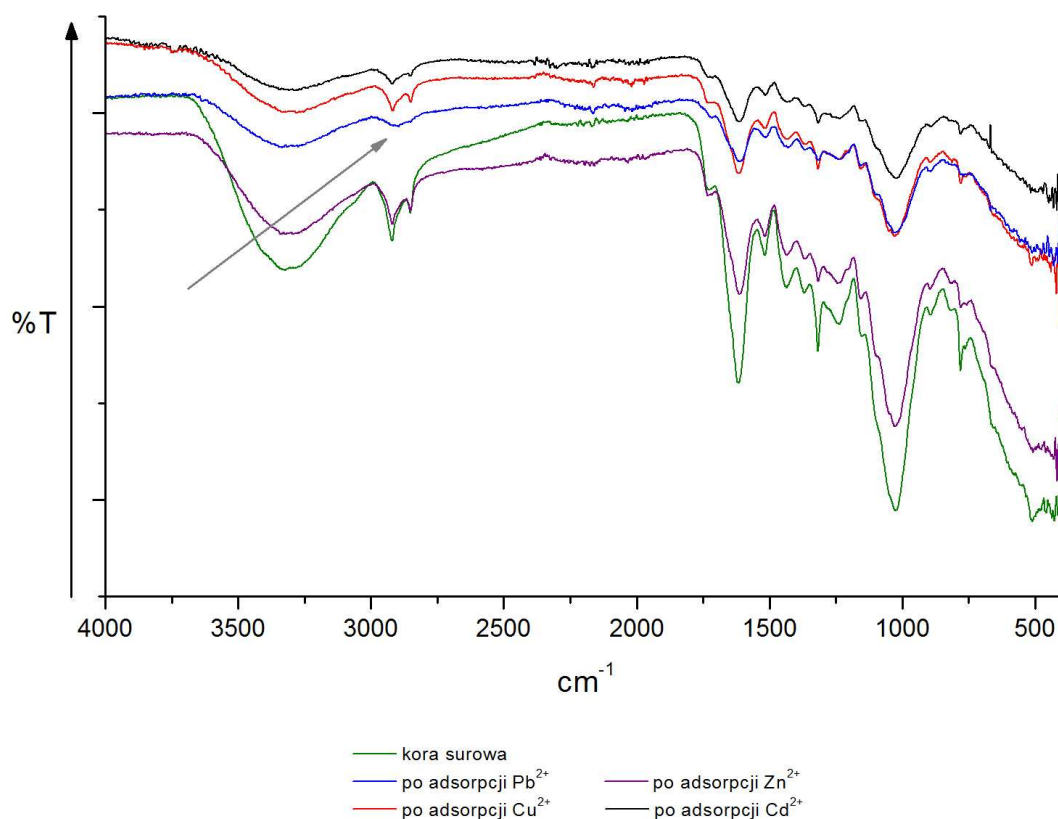
W przypadku widma kory po adsorpcji cynku(II) największa zmiana intensywności pasm w stosunku do widma kory surowej zaobserwowana została przy  $3305\text{ cm}^{-1}$  oraz przy  $1614\text{ cm}^{-1}$ ,  $1315,3\text{ cm}^{-1}$  i  $1025,1\text{ cm}^{-1}$ . Sugerowało to interakcje Zn(II) ze składnikami polisacharydowymi kory [118] zawierającymi m.in. grupy fenolowe, które prawdopodobnie wzięły udział w adsorpcji [87]. Takie osłabienie intensywności pasm może sugerować powstanie wiązań koordynacyjnych między wolną parą elektronów  $\text{Zn}^{2+}$  i atomem tlenu grupy karbonylowej [172]. Ponadto położenie widma kory po adsorpcji cynku(II) bliżej widma kory surowej w porównaniu z pozostałymi widmami kory po adsorpcji może świadczyć o niewielkiej ilości zaadsorbowanych jonów Zn(II).

O wiele mniejszą intensywnością odznaczają się natomiast pasma w widmach kory po adsorpcji jonów  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Cd}^{2+}$  oraz  $\text{Pb}^{2+}$ . Widma kory po adsorpcji kadmu(II) i ołowiu(II) praktycznie się pokrywają, choć widmo kory po adsorpcji miedzi(II) pokrywa się z poprzednimi jedynie w zakresie  $4000 - 1732,3\text{ cm}^{-1}$ . To ostatnie widmo w przedziale  $1732,3$  do  $380\text{ cm}^{-1}$  miało pasma o nieco większej intensywności. Zatem oddziaływania z grupami charakterystycznymi tego rejonu w przypadku miedzi były słabsze niż dla kadmu i ołowiu. Zaobserwowano znaczne spłaszczenie pasm w widmie kory po adsorpcji  $\text{Cu}^{2+}$  przy  $3305\text{ cm}^{-1}$  oraz  $2915,2\text{ cm}^{-1}$  i  $2847,4\text{ cm}^{-1}$ , które wskazywało na utworzenie kompleksów chelatowych miedzi z grupami karbonyłowymi i hydroksylowymi [87, 172] polisacharydowych składników kory. Ponadto zmniejszenie intensywności pasma przy  $1732,3\text{ cm}^{-1}$  mogło wynikać z oddziaływania miedzi z karboksylanami, a także pasma przy  $1236,4\text{ cm}^{-1}$  sugerował udział grup karboksylowych w procesie adsorpcji  $\text{Cu}^{2+}$  (koordynowanie) [118]. Największą intensywność w widmie kory po adsorpcji miedzi miały pasma przy  $1614$  i  $1025,1\text{ cm}^{-1}$ , potwierdzając tym samym interakcję jonów Cu(II) z ksylanami oraz jednostkami syringilowymi i gwajacylowymi ligniny, a ponadto z cząsteczkami zaadsorbowanej wody w ksylanach. Zatem przypuszczalnie podczas adsorpcji powstały kompleksy chelatywne miedzi [167, 172].

W przypadku widma kory po adsorpcji jonów  $\text{Cd}^{2+}$  obserwowano znaczne spłaszczenie pasm przy  $3305\text{ cm}^{-1}$  oraz  $2915,2\text{ cm}^{-1}$  i  $2847,4\text{ cm}^{-1}$ . Przypuszczalnie w czasie sorpcji zostały utworzone kompleksy chelatywne kadmu z grupami karbonyłowymi i hydroksylowymi [87, 172] lignocelulozowych składników kory. Dodatkowo zmniejszenie intensywności pasma przy  $1732,3\text{ cm}^{-1}$  mogło wynikać z interakcji kadmu z karboksylanami.

Ponadto zanik pasma przy  $1236,4\text{ cm}^{-1}$  potwierdził udział grup karboksylowych w procesie adsorpcji  $\text{Cd}^{2+}$  (koordynowanie) [118].

Natomiast w przypadku widma kory po adsorpcji ołowiu(II) poza zmniejszeniem intensywności pasm w widmie w stosunku do widma surowej kory, świadczącym o silnym oddziaływaniu jonów  $\text{Pb}^{2+}$  z grupami charakterystycznymi dla widma kory, zaobserwowano zanik pasm przy  $2915,2$  i  $2847,4\text{ cm}^{-1}$ . Spowodowany był on przypuszczalnie udziałem grup CH alkili łańcuchowych oraz  $\text{CH}_2$  celulozy w procesie adsorpcji [85, 88, 118, 160, 161, 165, 167, 168], któremu towarzyszyło powstanie pięciocząonowych kompleksów miedzi [82].



**Rysunek 30. Widma w podczerwieni kory *Salix americana* przed i po adsorpcji rozsunięte względem siebie równoległe do osi odciętych**

Źródło: Opracowanie własne

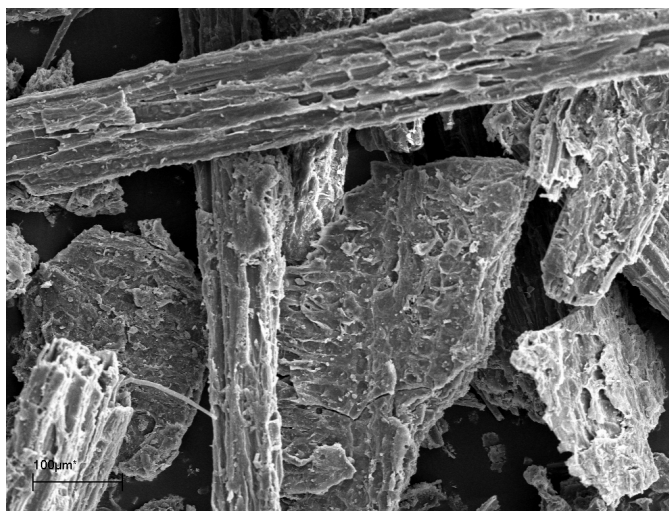
Intensywność pasm w poszczególnych widmach kory wskazywała na zróżnicowany stopień interakcji badanych jonów metali z poszczególnymi grupami powierzchniowymi kory. Na zachodzące bowiem interakcje między centrami aktywnymi a jonami badanych metali ciężkich wpływ miało różne powinowactwo tych jonów do poszczególnych grup funkcyjnych kory oraz różna dostępność tych grup dla badanych jonów z uwagi na różną

wielkość ich promieni atomowych. Widoczne jest to również na widmach pozostałych próbek kory po adsorpcji, które zamieszczono w załącznikach 1 do 5.

### 16.3. Badanie morfologii kory

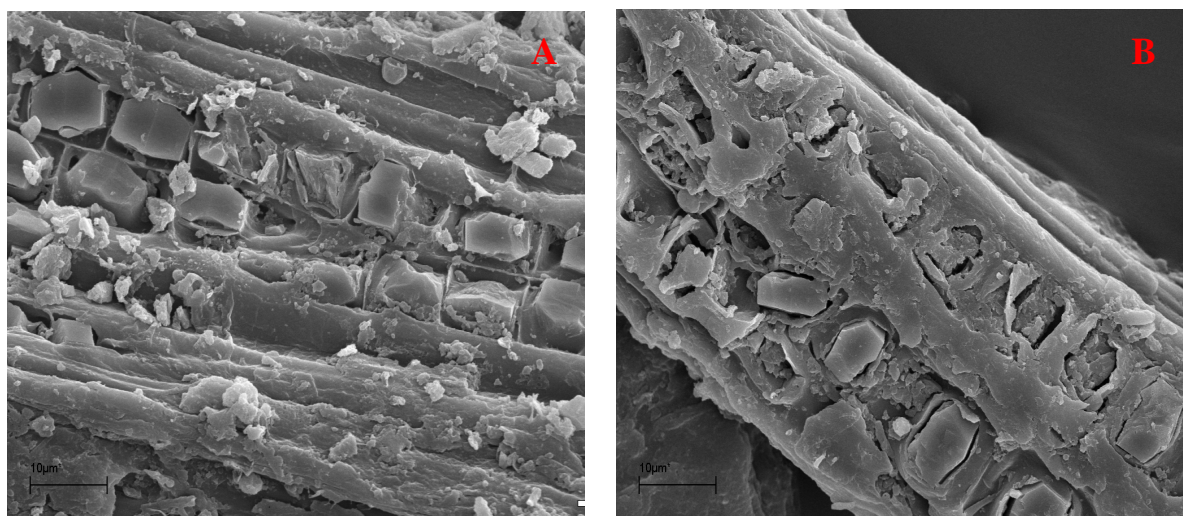
Badanie morfologii kory przed i po adsorpcji jonów metali wykonano skaningowym mikroskopem elektronowym EVO40 (Carl Zeiss), którego opis oraz sposób wykonania analiz przedstawiono w punkcie 15.2.3.

Na rysunkach 31 i 32 przedstawiono obrazy SEM kory w powiększeniu 500x oraz 5000x.



**Rysunek 31. Kora *S. americana* powiększenie 500x**

Źródło: Opracowanie własne



**Rysunek 32. Kora *S. americana* powiększenie 5000x (zdjęcia A i B)**

Źródło: Opracowanie własne

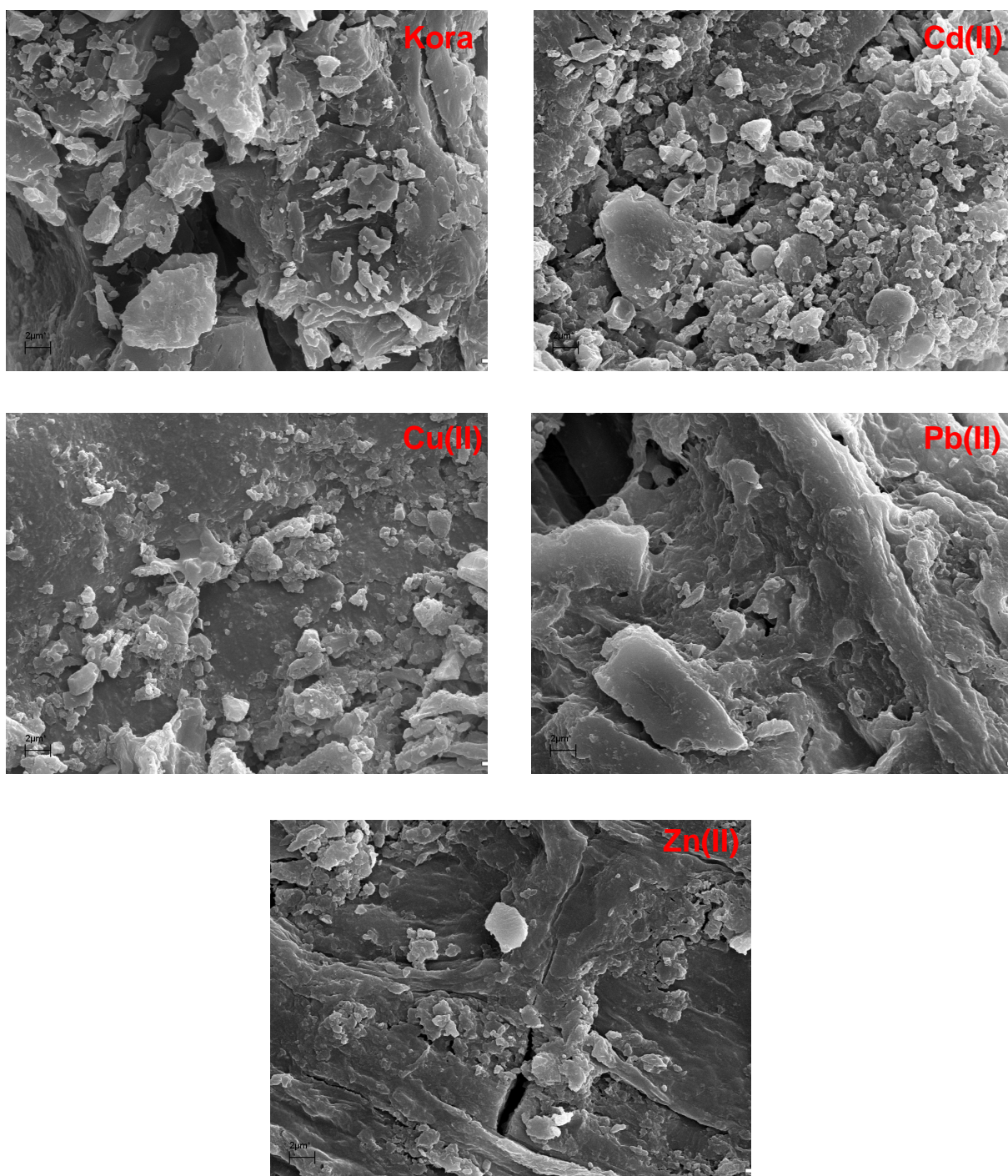


Zdjęcia przedstawiają korę wikliny przed adsorpcją. Na zdjęciu 31 wyraźnie widać, że fragmenty kory są różnej wielkości i odznaczają się znaczną chropowatością powierzchni. Z uwagi na strukturę komórkową oraz włóknistą kory są to prawdopodobnie postrzępione fragmenty ścian komórkowych i włókien, które powstały na skutek rozdrabniania materiału w blenderze i moździerzu. Przypuszczalnie widoczne długie nieco prążkowane fragmenty dostrzegalne w większych fragmentach kory to ksylem, zaś pozostałe o bardziej nieregularnych kształtach to fragmenty kory o większej zawartości ligniny, które są trudniejsze do rozdrobnienia [173]. Warto także zwrócić uwagę, że struktura cząstek otrzymanych po zmieleniu kory i przesianiu jej przez sito o średnicy oczek 212  $\mu\text{m}$  mimo wszystko jest niejednorodna pod względem fizycznym. Potwierdzają to bowiem zdjęcia SEM (rys. 30 oraz Załącznik 7 do 10). Podobne wnioski wyciągnął również Bridgeman i wsp. [173] opisując zdjęcia SEM próbek traw (mozgi trzcinowatej i prosa różgowego) zmielonych w młynie kulowym.

Z kolei widoczne na rysunku 32 **A** i **B** kryształki w komórkach epidermalnych kory o kształcie graniastosłupów to przypuszczalnie szczawian wapnia  $(\text{COO})_2\text{Ca}$ , będący substancją typu wydalniczego. U wierzb bowiem peryderma tworzy się powyżej epidermy, co łatwo można stwierdzić na skutek obecności graniastosłupowych kryształków [124, 174 - 176].

Porównanie zdjęć kory przed i po adsorpcji zamieszczono na rysunku 33. Na pierwszy rzut oka zdjęcia kory po adsorpcji niczym nie różnią się od obrazu kory surowej. Jednak po dłuższej analizie widać, że powierzchnia kory po adsorpcji stała się bardziej gładka w porównaniu z korą surową, co wskazuje na obecność zaadsorbowanych jonów na powierzchni adsorbentu. Wskazuje to zatem na mechanizm wymiany jonowej dwufunkcyjnych jonów metali ciężkich, a co za tym idzie trwałe związanie jonów metali z powierzchnią adsorbentu [114]. Niemniej jednak Jang i wsp. [132] na zdjęciach wykonanych skaningowym mikroskopem elektronowym ściółki zawierającej korę drzew liściastych (H) zaobserwowali, że powierzchnia próbki była pokryta kryształkami ołowiu, co sugerowało, że większość usuniętych z roztworu jonów wytrąciła się na powierzchni adsorbentu. Również El-Shafey [115] zauważył obecność kryształków (tu  $\text{Hg}_2\text{Cl}_2$ ) na powierzchni łusek ryżu. Natomiast powierzchnia po działaniu roztworu zawierającego  $\text{Zn}(\text{II})$  nie uległa zmianie. To sugerowało, że nie zaszły w tym przypadku reakcje redoks między cynkiem i sorbentem. Z kolei w pracy Ng i wsp. [177] powierzchnia chitozanu po adsorpcji zdawała się być pokryta nierównomiernie białawymi grudkami zawierającymi miedź. Obecność na powierzchni adsorbentu dużej ilości miedzi była zgodna z danymi eksperymentalnymi (izotermy adsorpcji). Sorpcja miedzi na chitozanie prowadziła do

powstawania na jego powierzchni syfkiego kruszywa (miedzi). To zjawisko można odnieść od efektu Eiden-Jewella, który może prezentować nowy model sorpcji metali ciężkich [178].



**Rysunek 33. Obrazy SEM kory przed i po adsorpcji kadmu, miedzi, ołowiu i cynku przy powiększeniu 10000x**

Źródło: Opracowanie własne



Zatem na podstawie zdjęć SEM kory przed i po adsorpcji oraz wyników badań adsorpcji opisanych w dalszej części pracy, a także biorąc pod uwagę dane literaturowe, należy przypuszczać, że badane metale zostały zaadsorbowane na powierzchni kory *S. americana*, a prawdopodobny mechanizm sorpcji związany był z wymianą jonową.

Chociaż poza wyraźnym wygładzeniem powierzchni kory po adsorpcji badanych jonów metali nie zaobserwowano wytrąconych kryształów metali, to jednak obserwacje Oliveiry i wsp. [114] oraz Hamissy i wsp. [118] każą przypuszczać, że zjawisko to jest wynikiem adsorpcji. Pomimo, iż Hamissa i wsp. nie zaobserwowali znacznych różnic w obrazach SEM włókien agawy po adsorpcji kadmu(II) i ołowiu(II), to jednak wskazywali na wysoki stopień usuwania jonów metali z roztworu. Ich zdaniem sorpcja kadmu była przypuszczalnie związana z wymianą jonową atomu wodoru w niezjonizowanych grupach karboksylowych. Te założenia potwierdzone zostały obrazami SEM oraz zdjęciami wykonanymi mikroskopem metalograficznym. Widoczne bowiem były barwne plamy na powierzchni włókien o różnej intensywności, co sugerowało niejednorodne rozmieszczenie jonów kadmu i ołowiu na heterogenicznej powierzchni adsorbentu [118].

#### 16.4. Badanie właściwości termicznych kory

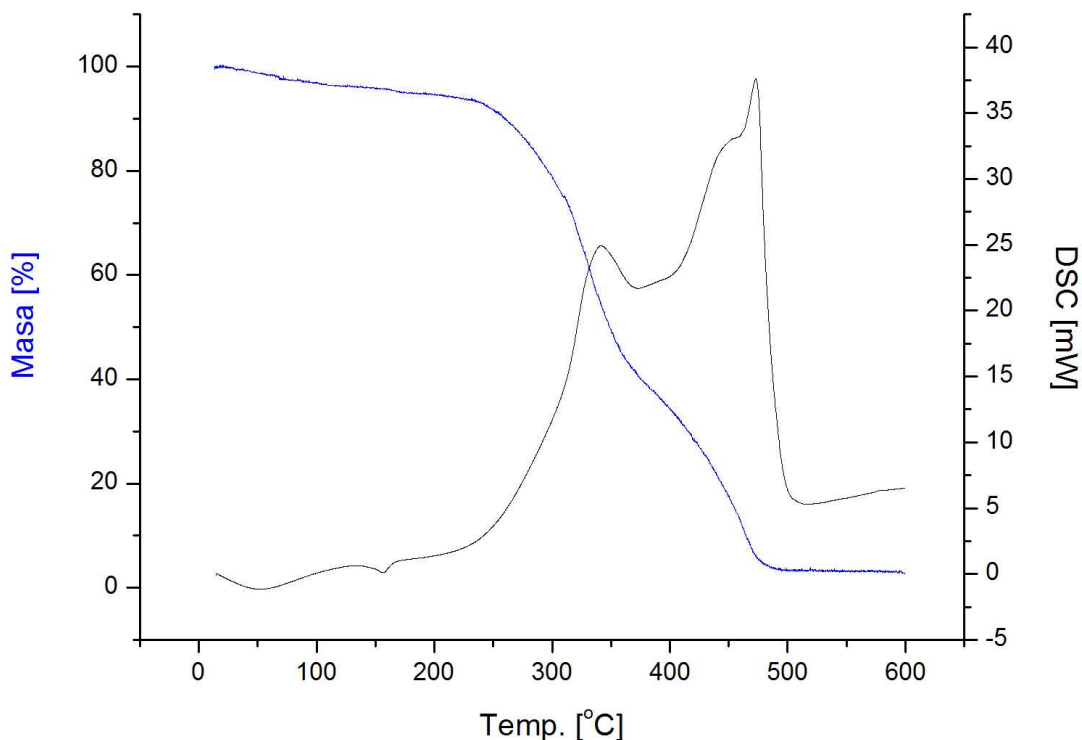
Analiza termiczna stosowana jest m.in. do badania drewna i zawartych w nim substancji. Drewno bowiem stanowi główne źródło biomasy, która składa się z celulozy, hemiceluloz i ligniny oraz substancji ekstrakcyjnych, które ulegają rozkładowi w różnych temperaturach [154, 179, 180].

Celuloza jest polimerem o znacznej krystaliczności, co czyni ją stabilną termicznie. Z kolei hemicelulozy i lignina są raczej amorficzne i zaczynają się rozkładać przed celulozą. Hemicelulozy są najmniej stabilnymi termicznie składnikami drewna, z uwagi na obecność grup acetylowych. Natomiast lignina ulega częściowej degradacji w szerokim zakresie temperatur, ale już w stosunkowo niskich temperaturach [180].

Zasadniczo przyjmuje się, że piroliza biomasy zachodzi głównie w zakresie od 200 do 400°C. Na tym etapie tworzy się zwęglona pozostałość, a znaczna część masy ulega odparowaniu. Następnie przy temperaturach przekraczających 400°C zwęglona pozostałość biomasy przechodzi dalsze przemiany chemiczne i fizyczne [181].

Wykonane analizy termiczne obejmowały termogravimetrię (TGA) oraz różnicową kalorymetrię skaningową (DSC), które opisano w punkcie 15.2.4. TGA wykonano w celu poznania stabilności termicznej kory oraz potwierdzenia obecności głównych składników

drzewnych, a także poznania procesu rozkładu termicznego i jego produktów. Zarejestrowane termogramy TGA i DSC przedstawiono na rysunku 34.



**Rysunek 34. Termogramy TGA (—) i DSC (—) kory *Salix americana***

Źródło: Opracowanie własne

Początkowy ubytek masy obserwowany na krzywej TGA odpowiadał desorpcji cząstek wody z próbki [58, 153]. Widać także, że proces rozkładu kory zachodził dwuetapowo. W pierwszym etapie do około 260°C ubytek masy wynosił około 10%. Drugi etap charakteryzował się dość gwałtownym spadkiem masy próbki w przedziale temperatur powyżej 260°C do około 415°C, przy której ubytek masy wynosił 70%. Zwęglona pozostałość po wygrzewaniu kory do temperatury 600°C wynosiła około 3% masy próbki. Podobny przebieg krzywych TGA zaobserwowali Shebani i wsp. [180] oraz Xiao i wsp. [170]. Wyraźnie widać także, że do temperatury około 260°C na krzywej DSC przepływ ciepła (mW) jest bliski zera, a dopiero po przekroczeniu tej temperatury wzrasta powyżej zera. Zatem można przyjąć, że w zakresie temperatur od temp. pokojowej do około 260°C zachodzą w korze przemiany endotermiczne [181]. Natomiast dwa wyraźne piki przy około 350°C oraz 470°C sugerują przemiany egzotermiczne w korze [166]. Idąc za Tsujiyamą i wsp. [154] można przyjąć, że są one wynikiem spalania węglowodanów i ligniny.

Prawdopodobnie są to amorficzne polisacharydy oraz mieszanina ligniny i polisacharydów (np. ligniny i hemiceluloz). Niewykluczone, że również spalaniu w tym rejonie temperatur ulega również celuloza. Można zatem przyjąć, że między 250 a 350°C rozkładowi uległy hemicelulozy oraz celuloza (pik przy 350°C). Natomiast lignina rozkładała się od około 250 do 600°C [165, 167, 170, 182 - 184].

Należy podkreślić, że kora *Salix americana* była dość stabilna termicznie do temperatury około 200°C (ubytek masy ok. 5%). Przy czym słoma pszenicy i łuski soi badane przez Alemdara i wsp. [164] były stabilne do około 215°C. Natomiast Ng i wsp. [177] obserwowali 5% ubytek masy chitozanu już przy 80°C. Kora wierzby plecionkarskiej swoją stabilność termiczną zawdzięcza zawartości celulozy, hemiceluloz oraz ligniny. Hemiceluloza składająca się z ksylozy, mannozy, glukozy, galaktozy i innych cukrów posiada strukturę amorficzną, nieuporządkowaną i z licznymi rozgałęzieniami, które można łatwo usunąć z łańcucha głównego, a co za tym idzie ulega ona degradacji w niskich temperaturach. Z kolei celuloza jest długim polimerem nie posiadającym bocznych rozgałęzień. Jej struktura jest uporządkowana i mocna, przez co trudniej ulega degradacji. Natomiast lignina zawiera wiele pierścieni aromatycznych z licznymi rozgałęzieniami, co prowadzi do jej rozkładu w szerokim zakresie temperatur, bowiem mniejsza energia potrzebna jest do oderwania łańcuchów bocznych niż do rozerwania pierścienia, czy depolimeryzacji [167].

## 17. Badanie adsorpcji jonów wybranych metali ciężkich na korze *Salix americana*

Adsorpcję we wszystkich badanych układach adsorbent-adsorbat wyznaczano z równania [82, 83, 87, 97, 98, 109, 118, 122, 123, 131, 133, 157, 185]:

$$A\% = \frac{C_0 - C_t}{C_0} \times 100$$

gdzie:

A% - stopień usuwania jonów metalu z roztworu,

C<sub>0</sub> – stężenie początkowe metalu [mg/dm<sup>3</sup>],

C<sub>t</sub> – stężenie metalu w roztworze po czasie t [mg/dm<sup>3</sup>].

Natomiast ilość zaadsorbowanych jonów metalu wyznaczano z następującej zależności [82, 97, 98, 186]:

$$q = (C_0 - C_t) \cdot \frac{V}{m}$$

gdzie:

$q$  - ilość zaadsorbowanych jonów metalu [mg/g],

$C_0$  - stężenie początkowe metalu [mg/dm<sup>3</sup>],

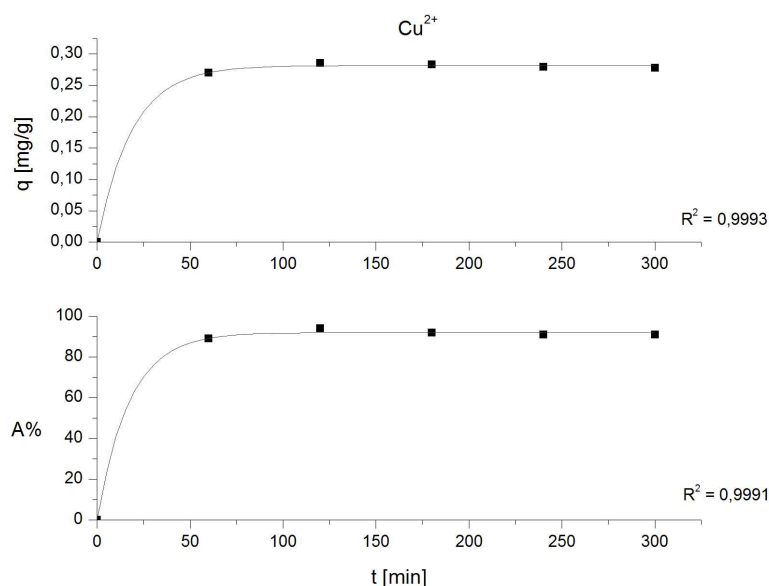
$C_t$  - stężenie metalu w roztworze po czasie  $t$  [mg/dm<sup>3</sup>],

$V$  - objętość roztworu [dm<sup>3</sup>],

$m$  - masa adsorbentu [g].

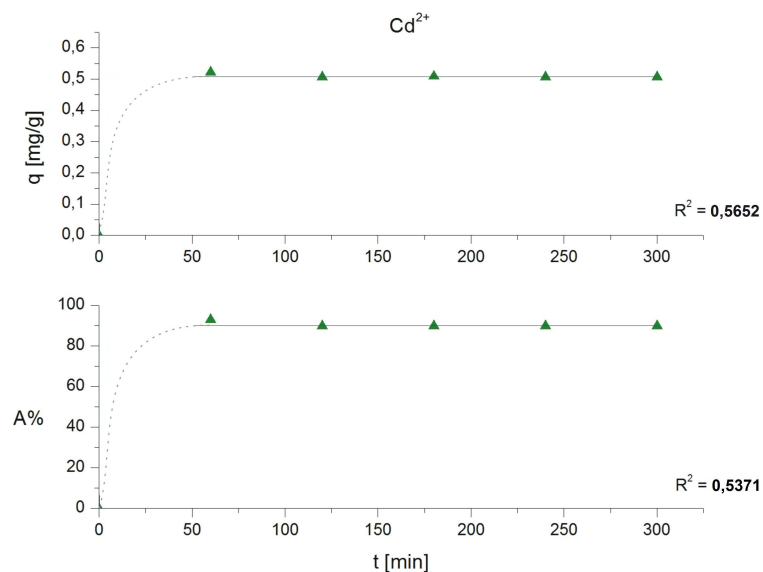
### 17.1. Dynamika i kinetyka procesu adsorpcji

Pierwszym etapem badania adsorpcji było poznanie wpływu czasu prowadzenia procesu na ilość i stopień usuwania badanych metali z roztworu (opis w punkcie 15.3.1.). Doświadczenia prowadzono do ustalenia się równowagi dynamicznej między adsorbentem a jonami metalu pozostałymi w roztworze. Na rysunkach 35 do 38 przedstawiono wykresy zależności adsorpcji oraz ilości zaadsorbowanych jonów metalu od czasu.



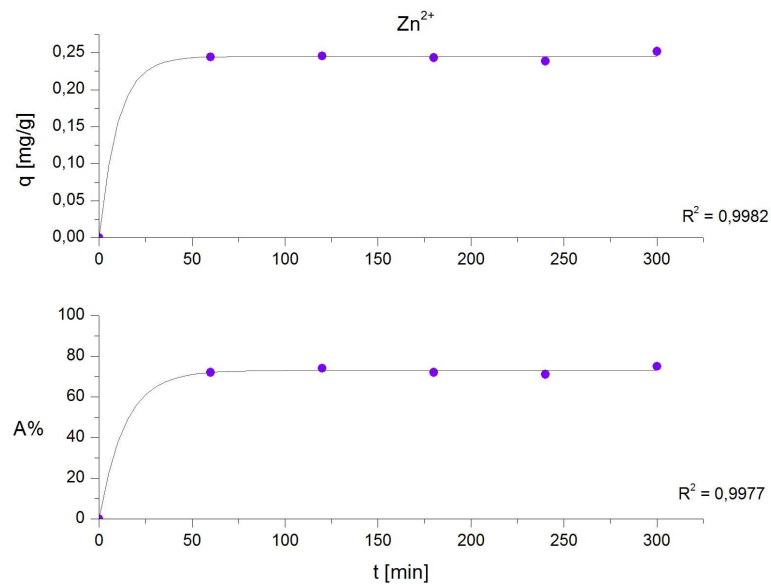
**Rysunek 35. Izotermy sorpcji Cu(II) dla  $C_0 = 0,5$  mM,  $pH \approx 4$**

Źródło: Opracowanie własne



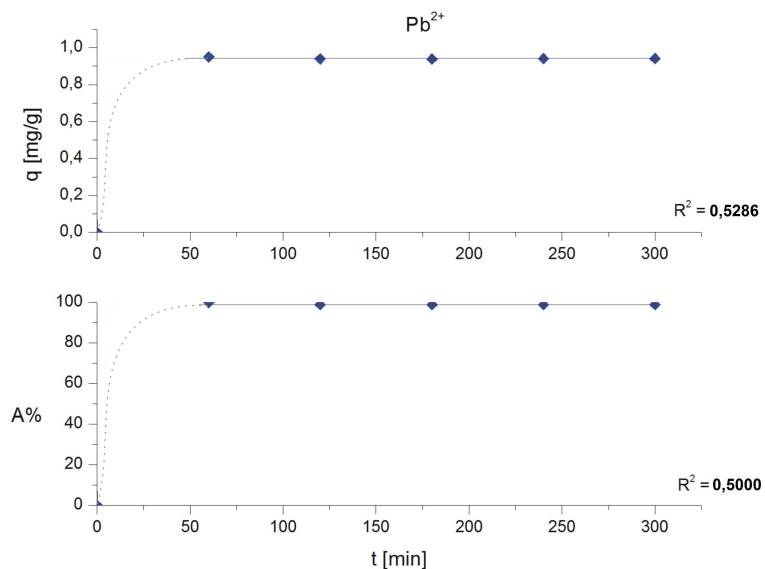
Rysunek 36. Izotermy sorpcji Cd(II) dla  $C_0 = 0,5$  mM,  $pH \approx 4$

Źródło: Opracowanie własne



Rysunek 37. Izotermy sorpcji Zn(II) dla  $C_0 = 0,5$  mM,  $pH \approx 4$

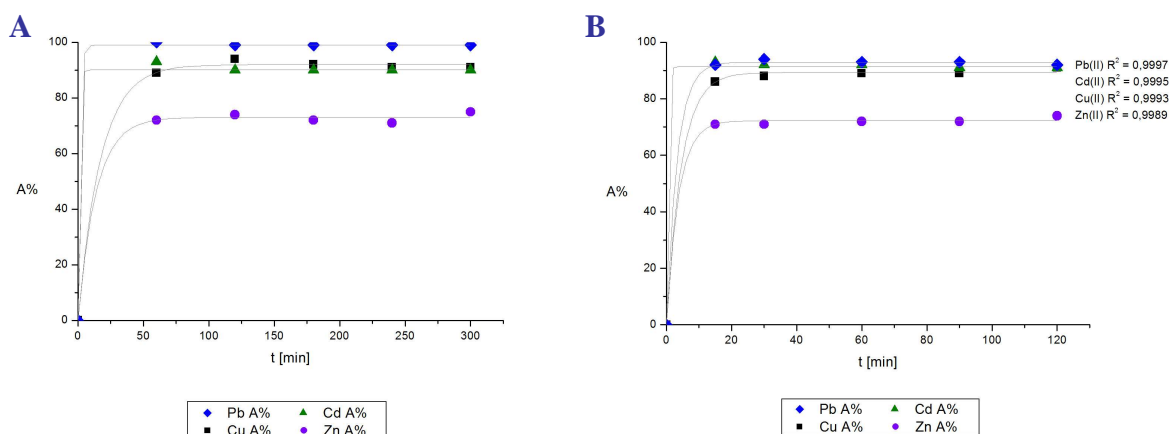
Źródło: Opracowanie własne



**Rysunek 38. Izotermy sorpcji Pb(II) dla  $C_0 = 0,5$  mM,  $pH \approx 4$**

Źródło: Opracowanie własne

Zauważyć można, że dla wszystkich badanych metali równowaga ustalała się już w ciągu pierwszych 60 minut wytrząsania, a stopień usuwania metali wynosił ponad 70%. Dodatkowo na rysunku 39 przedstawiono zestawienie izoterm sorpcji badanych metali od czasu, które wskazuje, że plateau występowało zaledwie po 15 minutach prowadzenia procesu.



**Rysunek 39. Izotermy sorpcji Cu(II), Cd(II), Zn(II) i Pb(II)**

**A - dla  $C_0 = 0,5$  mM,  $pH \approx 4$  oraz B – dla dla  $C_0 = 20$  mg/dm<sup>3</sup>,  $pH \approx 4$**

Źródło: Opracowanie własne

Ponadto wyraźnie widać, że naj słabiej na korze adsorbował się cynk, a najlepiej ołów. Z kolei kadm i miedź usuwane były z roztworu na podobnym poziomie około 90%. Podobny przebieg miały izotermy sorpcji kadmu u Schiewer i Patil [112] na wytlókach owocowych i warzywnych, ale także u Tomczak i Szczerkowskiej [186] badających sorpcję miedzi, niklu i cynku na chitozanie. Również w pracach Biegańskiej [97, 98] adsorpcja Cu(II), Zn(II), Cd(II) oraz Pb(II) na proszku celulozowym zachodziła stosunkowo szybko. Także inni autorzy [85, 99, 107, 105, 118, 187] wskazywali na stosunkowo szybką adsorpcję, w której w ciągu pierwszych kilku do kilkunastu minut występowała gwałtowna sorpcja jonów metali. Jang i wsp. [132] zaobserwowali, że równowaga procesu ustalała się stosunkowo szybko, gdyż około 90% jonów badanych metali usuwane było z roztworu w ciągu pierwszych 30 minut. Z kolei 80% miedzi, cynku i ołowiu adsorbowało się w zaledwie 10 minut.

Szybkość adsorpcji badanych jonów metali na korze można opisać zatem dwuetapowo. W pierwszym etapie bardzo szybkim (poniżej 15 minut) występowała gwałtowna sorpcja jonów metali związana z powierzchniowym ładunkiem kory, który przyciągał dodatkowo naładowane jony (nieodwracalna adsorpcja chemiczna). Natomiast powyżej 15 minut prowadzenia procesu uzyskane wyniki były praktycznie liniowe. Z uwagi na fakt, że w pierwszym etapie adsorpcja była stosunkowo szybka, duża ilość jonów metali była usuwana z roztworu. Pozostające jony były sorbowane wolniej przypuszczalnie z powodu wysycenia centrów aktywnych i dyfuzji jonów do matrycy polimerowej kory.

Warto także nadmienić, że stopień usuwania jonów metali z roztworów oraz ilość zaadsorbowanych jonów były różne dla każdego z metali. Można zatem wysunąć przypuszczenie, że szereg sorpcji metali na korze przedstawiał się następująco: Pb(II) > Cd(II) ~ Cu(II) > Zn(II). Podobnie Jang i wsp. [132] uszeregowali adsorpcję metali na korze drzew liściastych.

Otrzymane wyniki adsorpcji posłużyły do zbadania kinetyki adsorpcji metali na korze. W tym celu zastosowano równania kinetyki zerowego, pierwszego i drugiego rzędu oraz pseudo-pierwszego rzędu i pseudo-drugiego rzędu.

Kinetyka adsorpcji zależy od wzajemnych oddziaływań adsorbat-adsorbent i stanu w jakim znajduje się układ. Szybkość sorpcji substancji rozpuszczonej determinuje wymagany rozkład czasu przebywania do zakończenia adsorpcji i może być wyliczony z analizy kinetyki.

W 1898 roku Lagergren przedstawił równanie kinetyczne pierwszego rzędu dla adsorpcji kwasu szczawiowego i malonowego na węglu aktywnym. Było to prawdopodobnie pierwsze równanie opisujące adsorpcję w układzie ciec-ciało stałe oparte o pojemność ciała stałego. Dla odróżnienia równania kinetycznego opartego o stężenie roztworu i pojemność adsorpcyjną adsorbentu równanie Lagergrena zaczęto nazywać równaniem pseudo-pierwszego rzędu [193, 194]:

$$\frac{dq_t}{dt} = k \cdot (q_e - q_t)$$

gdzie:

$q_t$  – ilość zaadsorbowanych jonów metalu po czasie  $t$  [mg/g],

$q_e$  – ilość zaadsorbowanych jonów metalu w stanie równowagi [mg/g],

$k$  – stała szybkości reakcji [1/min].

Zakładając, że  $t \in (0, t)$  oraz  $q_t \in (0, q_e)$  po scałkowaniu otrzymamy postać równania:

$$\ln\left(\frac{q_e}{q_e - q_t}\right) = kt$$

można ją zatem zapisać jako:

$$q_t = q_e (1 - e^{-kt})$$

zatem liniowa postać powyższego równania wygląda następująco:

$$\log(q_e - q_t) = \log(q_e) - \frac{kt}{2,303}$$

Sporządzając wykres  $\ln q_t = f(t)$  na podstawie danych eksperymentalnych i otrzymując linię prostą o wysokim współczynniku korelacji można uznać, że reakcja jest pseudo-pierwszego rzędu.

Natomiast w 1995 roku zaproponował równanie kinetyczne pseudo-drugiego rzędu łączące zależność stałej szybkości reakcji od ilości zaadsorbowanych jonów na powierzchni adsorbentu, a nie od stężenia substancji adsorbującej się [192]. Model ten zakłada, że



szybkość zajmowania dostępnych miejsc aktywnych przez adsorbat jest proporcjonalna do kwadratu liczby miejsc nie zajętych oraz, że liczba zajętych miejsc aktywnych jest proporcjonalna do części zaadsorbowanych jonów metali [92].

Przedstawione przez Ho równanie ma postać [192, 194]:

$$\frac{dq_t}{dt} = k \cdot (q_e - q_t)^2$$

gdzie:

$q_t$  – ilość zaadsorbowanych jonów metalu po czasie  $t$  [mg/g],

$q_e$  – ilość zaadsorbowanych jonów metalu w stanie równowagi [mg/g],

$k$  – stała szybkości reakcji [1/min].

Równanie to po scałkowaniu wygląda następująco:

$$\int \frac{dq_t}{(q_{eq} - q_t)^2} = \int k \cdot dt$$

Zakładając, że  $t \in (0, t)$  oraz  $q_t \in (0, q_t)$  otrzymamy postać równania:

$$q_t = \frac{q_e^2 kt}{1 + q_e kt}$$

można to równanie zapisać także jako:

$$q_t = \frac{t}{\frac{1}{kq_e^2} + \frac{t}{q_e}}$$

zatem liniowa postać powyższego równania wygląda następująco:

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{kq_e^2} + \frac{1}{q_e} t$$

Sporządzony wykres  $t/q_t = f(t)$  na podstawie danych eksperymentalnych powinien dać linię prostą o nachyleniu  $= 1/q_e$  i punktem przecięcia z osią współrzędnych w  $1/(kq_e^2)$ .

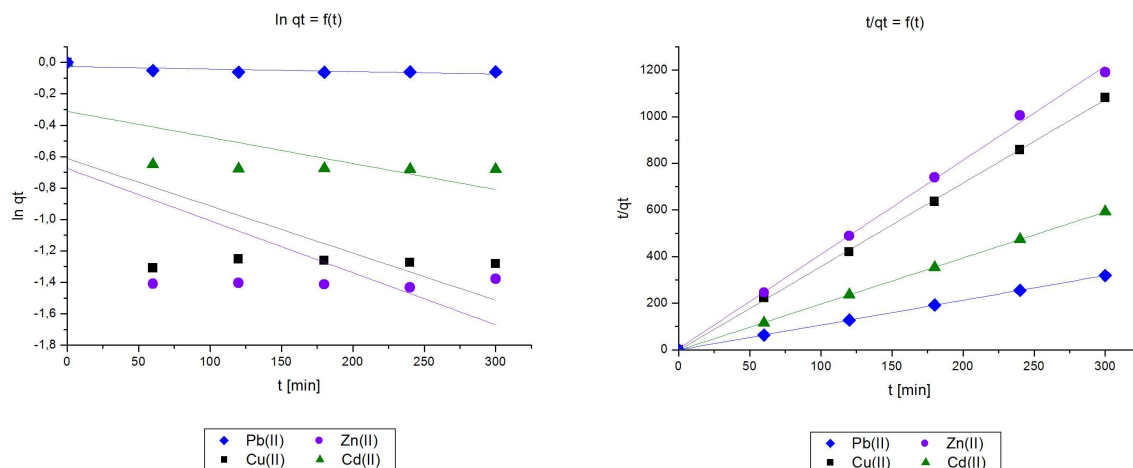
Rząd reakcji oraz stałe szybkości wyznaczono metodą graficzną ze zlinearyzowanych postaci równań kinetycznych [92, 99, 101, 112, 114, 115, 117 - 119, 123, 132, 134, 157, 185, 188 - 194] przedstawionych w tabeli 17. Metoda ta polega na sporządzeniu odpowiednich wykresów przedstawiających stężenie lub ilość zaadsorbowanych jonów metalu w funkcji czasu. Jeżeli otrzymany wykres jest linią prostą wówczas reakcja jest danego rzędu, a z nachylenia prostej można wyznaczyć stałą szybkości reakcji  $k$  [189].

**Tabela 17. Zestawienie zlinearyzowanych postaci równań kinetycznych**

	<b>Równanie</b>	<b>Zlinearyzowana postać równania</b>	<b>Interpretacja geometryczna</b>
Zerowego rzędu	$-\frac{dC_t}{dt} = k$	$C_t = C_0 - kt$	$C_t = f(t)$
Pierwszego rzędu	$-\frac{dC_t}{dt} = kC_t$	$\ln C_t = \ln C_0 - kt$	$\ln C_t = f(t)$
Drugiego rzędu	$-\frac{dC_t}{dt} = kC_t^2$	$\frac{1}{C_t} = \frac{1}{C_0} + kt$	$\frac{1}{C_t} = f(t)$
Pseudo-pierwszego rzędu ( <i>Lagergren</i> )	$\frac{dq_t}{dt} = k \cdot (q_e - q_t)$	$\log(q_e - q_t) = \log(q_e) - \frac{kt}{2,303}$	$\ln q_t = f(t)$
Pseudo-drugiego rzędu ( <i>Ho i Mckay</i> )	$\frac{dq_t}{dt} = k \cdot (q_e - q_t)^2$	$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{kq_e^2} + \frac{1}{q_e}t$	$t/q_t = f(t)$

Źródło: Opracowanie własne

Na rysunku 40 przedstawiono wykresy otrzymane dla zlinearyzowanych postaci równań pseudo-pierwszego i pseudo-drugiego rzędu, ponieważ dla kinetyki rzędu zerowego, pierwszego i drugiego nie otrzymano linii prostych.



	Zlinearyzowana forma równania pseudo-pierwszego rzędu	$R^2$	Zlinearyzowana forma równania pseudo-drugiego rzędu	$R^2$
Pb(II)	$y = -0,0260 - 0,0002x$	$0,5176$	$y = -0,1252 + 1,0637x$	$0,9999$
Cu(II)	$y = -0,6125 - 0,0030x$	$0,4187$	$y = -1,5482 + 3,5840x$	$0,9996$
Zn(II)	$y = -0,6785 - 0,0033x$	$0,4203$	$y = 5,6000 + 4,0398x$	$0,9983$
Cd(II)	$y = -0,3112 - 0,0017x$	$0,4607$	$y = -1,6193 + 1,9781x$	$0,9999$

**Rysunek 40. Dane eksperymentalne  $\ln q_t = f(t)$  oraz  $t/q_t = f(t)$  oraz równania wyznaczonych prostych regresji**

Źródło: Opracowanie własne

Dane eksperymentalne najlepiej opisywane były równaniem kinetycznym pseudo-drugiego rzędu, ponieważ wyznaczone równania regresji liniowej charakteryzowały się o wiele większym kwadratem współczynnika korelacji niż te otrzymane dla równania pseudo-pierwszego rzędu [157]. Zatem za Oliveirą i wsp. [114] można przyjąć, że wysokie współczynniki korelacji ( $R > 0,999$ ) dla równania kinetycznego pseudo-drugiego rzędu (Ho i Mckay) sugerowały chemisorpcję. Dlatego szybkość adsorpcji uzależniona była od sił walencyjnych (uwspólnienie elektronów) lub kowalencyjnych (wymiana elektronów). Natomiast niskie współczynniki korelacji ( $R < 0,719$ ) dla równania kinetycznego Lagergrena wskazywały, że sorpcja jonów zachodziła wyłącznie w stosunku 1:1 (centrum aktywne/jon metalu). W tabeli 18 przedstawiono stałe szybkości  $k$  równania Ho i Mckay oraz ilość jonów metali usuniętych w stanie równowagi.

**Tabela 18. Zestawienie stałych szybkości k równania Ho i Mckay oraz ilości jonów metali usuniętych w stanie równowagi**

<b>Metal</b>	<b>k [g/mg · min]</b>	<b>q<sub>e</sub> [mg/g]</b>
<b>Pb(II)</b>	-9,0394	0,94
<b>Cu(II)</b>	-8,2387	0,28
<b>Zn(II)</b>	2,8571	0,25
<b>Cd(II)</b>	-2,3743	0,51

Źródło: Opracowanie własne

Hansen i wsp. [92] dla adsorpcji miedzi najszybszą adsorpcję zaobserwował na trocinach sosnowych ( $k = 0,210$ ), a najmniejszą na pestkach oliwek ( $k = 0,079$ ). Z kolei Lu i wsp. [88] badający modyfikowane skórki pomarańczowe wyznaczyli stałe szybkości równania pseudo-drugiego rzędu w zakresie  $0,1427$  a  $2,412$   $g/mg \cdot min$ , przy ilości zaadsorbowanej miedzi  $q_e$  między  $0,29$  i  $0,65$   $mg/g$ . Także sorpcja Cu(II), Ni(II) i Zn(II) na chitozanie była dobrze opisywana równaniem kinetycznym Ho i Mckay [186]. Co więcej, również Odoemelam i wsp. [195] uzyskali ujemne wartości stałej szybkości reakcji pseudo-drugiego rzędu dla Pb(II), Cd(II) i Cu(II) na łuskach kakaowca.

Biorąc pod uwagę otrzymane z równania kinetycznego pseudo-drugiego rzędu dane można uszeregować szybkość adsorpcji na korze:  $Zn^{2+} > Cd^{2+} > Cu^{2+} > Pb^{2+}$ . Arslanoglu i wsp. [190] wykazali, że według stałych szybkości k równania Ho i Mckay najszybciej sorbowały jony  $Cd^{2+} > Cu^{2+} > Pb^{2+} > Zn^{2+}$ .

Z kolei opisana przez Allinora [191] adsorpcja Pb(II) i Cu(II) na popiołach lotnych była najlepiej opisywana przez równanie kinetyczne pierwszego rzędu, a stałe szybkości wynosiły odpowiednio:  $0,0177$   $s^{-1}$  dla Pb(II) oraz  $0,0211$   $s^{-1}$  dla Cu(II).

Kinetyka adsorpcji z roztworów wodnych obejmuje kilka etapów:

- transfer jonów metali z objętości roztworu do granicy faz,
- transport jonów z granicy faz do powierzchni adsorbentu (*dyfuzja zewnętrzna*),
- transport jonów z powierzchni do miejsc aktywnych wewnątrz adsorbentu (*dyfuzja wewnętrzna*),
- adsorpcja jonów metali na centrach aktywnych adsorbentu.

Z uwagi na otrzymane stałe szybkości reakcji pseudo-drugiego rzędu wyznaczono szybkość dyfuzji zewnętrznej dla badanych jonów metali z zależności liniowej [107, 123]:

$$\frac{C_t}{C_0} = f(t)$$

gdzie:

$C_0$  – stężenie początkowe metalu [ $\text{mg}/\text{dm}^3$ ],

$C_t$  – stężenie metalu w roztworze po czasie  $t$  [ $\text{mg}/\text{dm}^3$ ],

$t$  – czas wytrąsania [min].

W przypadku, gdy otrzymane wykresy dadzą linię prostą, wówczas szybkość dyfuzji zewnętrznej ogranicza szybkość adsorpcji. Jedynie w przypadku Pb(II) wykres był zbliżony do liniowego o kwadracie współczynnika korelacji  $R^2 = 0,8503$ , natomiast dla pozostałych jonów metali  $R^2 < 0,6035$ . Zatem można przypuszczać, że jedynie adsorpcja ołowiu na korze była spowolniona przez szybkość dyfuzji zewnętrznej. Niemniej jednak metal ten był najlepiej sorbowany spośród badanych jonów ( $A\% > 99$ ).

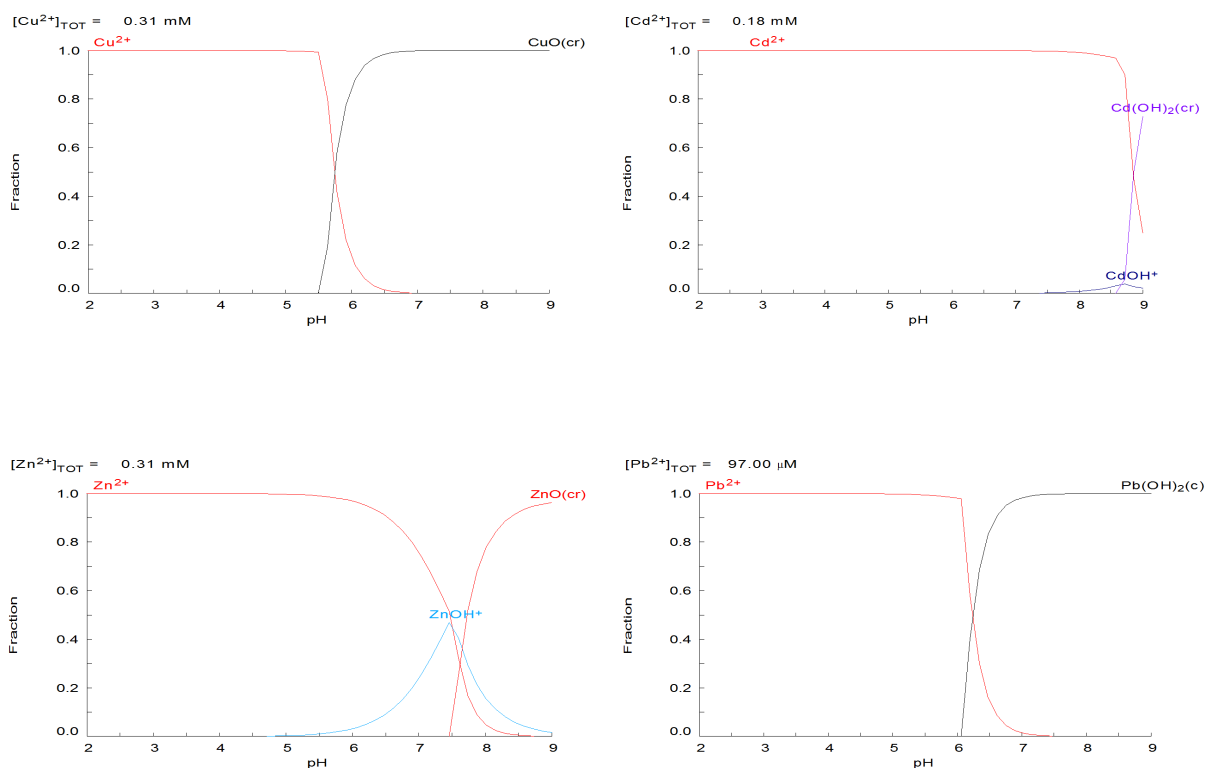
#### 17.2. Wpływ pH roztworu na adsorpcję jonów metali na korze wikliny

Kolejny etap badań adsorpcji miedzi, cynku, ołowiu i kadmu na korze wierzby *S. americana* polegał na określeniu wpływu pH roztworu na proces (opis w punkcie 15.3.2.). Niemniej jednak należy zwrócić uwagę, iż jony metali w roztworach wodnych występują w różnych formach, które w różnym stopniu mogą się adsorbować na powierzchni adsorbentu, bądź też wytrącać się na jego powierzchni. Zatem specjacja (formy) metali jest jednym z istotnych elementów wpływających na proces adsorpcji.

Odczyn roztworu jest również ważny z punktu widzenia usuwania jonów metali, ponieważ przykładowo ścieki przemysłowe charakteryzują się najczęściej odczynem kwaśnym, a komunalne słabo-kwaśnym i obojętnym. Zatem na skuteczność adsorpcji w danym układzie będzie wpływało pH. Każda bowiem jego zmiana dla poprawienia efektywności procesu związana byłaby z wprowadzaniem do oczyszczanych ścieków dodatkowych substancji i zwiększeniem kosztów. Komercyjne stosowane adsorbenty działają w określonych zakresach pH, które są optymalne dla usuwania zanieczyszczeń lub odzyskiwania substancji z roztworów.

Skoro pH roztworu jest tak ważne z punktu widzenia efektywności procesu adsorpcji, należy zatem poznać formy specjacyjne badanych jonów metali i tym samym, możliwości potencjalnego adsorbowania się ich na powierzchni adsorbentu. Poniżej przedstawiono

rysunki krzywych specjacyjnych Cu(II), Cd(II), Zn(II) i Pb(II) dla badanego zakresu pH, dla bardzo rozcieńczonych roztworów wygenerowane przez program Medusa.

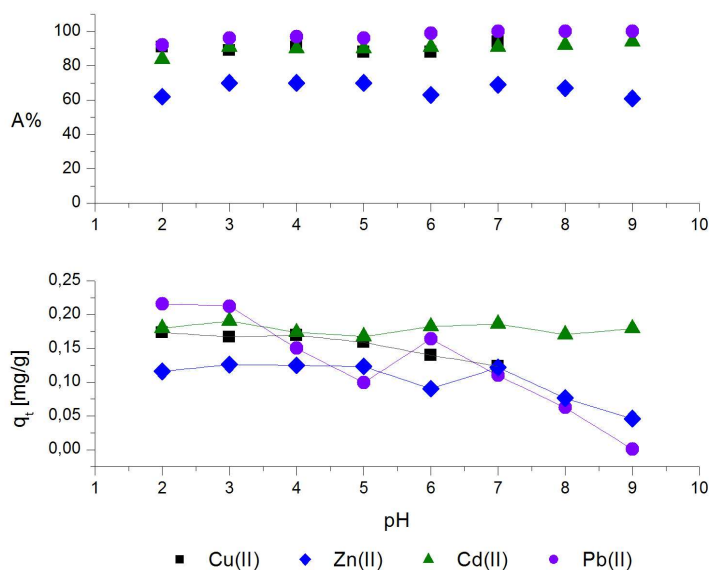


**Rysunek 41. Krzywe specjacyjne  $Cu^{2+}$ ,  $Cd^{2+}$ ,  $Zn^{2+}$  oraz  $Pb^{2+}$  dla  $C_0 = 20 \text{ mg/dm}^3$ , (c) – ciało stałe i (cr) - postać krystaliczna**

Źródło: Opracowanie własne (program Medusa <http://www.kemi.kth.se/medusa/>)

Rozpuszczalność związków metali jest istotną właściwością, która umożliwia metalom wnikanie w strukturę porowatą adsorbentu. Stężenia takich form specjacyjnych metali jak:  $MOH^+$ ,  $M(OH)_2$ ,  $M(OH)_3^-$ ,  $M(OH)_4^{2-}$  przy  $pH < 6$  są zbyt małe by wpływać na proces sorpcji formy dominującej  $M^{2+}$  ( $M = Cu^{2+}$ ,  $Zn^{2+}$ ,  $Pb^{2+}$ ,  $Cd^{2+}$ ) [196]. Potwierdzają to powyższe krzywe specjacyjne badanych jonów metali, których przebieg zgodny jest z danymi literaturowymi [197 - 200].

Wykresy zależności adsorpcji i ilości zaadsorbowanych jonów metalu znajdują się na rysunku 42.



**Rysunek 42. Sorpcja jonów badanych metali ciężkich na korze w zależności od pH roztworu dla  $C_0 = 20 \text{ mg/dm}^3$  i  $t = 120$  minut**

Źródło: Opracowanie własne

Wyraźnie widać, że stopień usuwania jonów Cu(II), Cd(II), Zn(II) i Pb(II) nie zmieniał się w badanym zakresie pH. Wynika z tego, że adsorpcja nie była pH-zależna. W przypadku kadmu i ołowiu zaobserwowano nieznaczny wzrost adsorpcji ze wzrostem pH [157]. Jednak w przypadku miedzi i cynku było odwrotnie [156]. Stopień usuwania metali z roztworu wynosił ponad 90% dla  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Cd}^{2+}$  oraz  $\text{Pb}^{2+}$  (tu nawet do 100%), podczas gdy dla  $\text{Zn}^{2+}$  A% oscylowała w granicach 70%, co wskazywało na silne powinowactwo kory nawet przy niskim pH. Sengupta i wsp. [201] oraz Diniz i wsp. [202] badający adsorpcję miedzi na żywicy chelatującej Dowex M-4195 (in. Dow 3N) wykazali, że proces był niezależny od pH roztworu. Również Ghimire i wsp. [110] badając adsorpcję żelaza na wyłokach pomarańczowych zaobserwowali brak wpływu pH roztworu na adsorpcję.

Z kolei inni autorzy w swoich pracach wskazują na zależność adsorpcji od pH zarówno na biopolimerach, jak i adsorbentach mineralnych lub węglowych [88, 114, 115, 190, 191]. Świdarska-Bróź [40] w swojej pracy wskazywała, że dotychczasowe badania nad sorpcją metali ciężkich na węglu aktywnym wskazują, że pH roztworu ma dużo większe znaczenie na stopień ich usuwania, niż rodzaj, dawka sorbentu, czy czas sorpcji. Przykładowo dla adsorpcji ołowiu na węglu Carbpol Z-4 efektywność procesu zwiększała się ze wzrostem pH. Natomiast w przedziale odczynu 4,0 do 5,0 usuwane było zaledwie 15 do 25 % ołowiu. W przypadku usuwania chromu na węglu aktywnym przy pH między około 3,0 i 8,0 ilość usuniętego metalu była porównywalna; nie była pH-zależna. Podczas, gdy Pehlivan i Altun

[80] wskazywali, że największa adsorpcja na żywicy Dowex 50W zachodziła przy pH 8-9 (ok. 97%) dla Cu, Zn, Ni, Cd i dla Pb (ok. 80%). Sugerowali oni, że metale te będą się słabo adsorbować przy pH < 4. Podobne wyniki otrzymali też dla komercyjnej żywicy Amberlite AR-120. Co więcej Purna Chandra Rao i wsp. [54] badając sorpcję Cd i Zn na zeolicie 4A, 13X i bentonicie opisywali, że była ona zależna od pH, a maksymalny stopień usuwania metali z roztworów wodnych osiągnięto przy pH 6 dla kadmu i pH 6,5 dla cynku.

Wykresy krzywych specjacyjnych dla poszczególnych jonów metali ciężkich wskazują, że różne ich formy dominują w roztworze w określonym zakresie pH. Najmniejszy wpływ odczyn powinien mieć na adsorpcję  $\text{Cd}^{2+}$ , ponieważ ta forma jonowa dominuje w roztworze do wartości pH około 9, przy której następuje gwałtowny wzrost stężenia stałego  $\text{Cd}(\text{OH})_2$ . Potwierdzają to wykresy sorpcji otrzymane dla kadmu i przedstawione na rysunku 42. Zarówno stopień usuwania jonów Cd(II), jak i ilość zaadsorbowanych jonów przy pH 2 do 9 pozostawała na podobnym poziomie [157]. Z kolei  $\text{Zn}^{2+}$  jest dominującą formą w roztworze przy pH < 6. Powyżej tego odczynu w roztworze wzrasta stężenie  $\text{ZnOH}^+$  oraz stałego ZnO. Natomiast rozpatrując adsorpcję  $\text{Cu}^{2+}$  i  $\text{Pb}^{2+}$  należy mieć na uwadze, że te formy specjacyjne metali występują głównie do pH około 6, powyżej którego gwałtownie wzrasta stężenie stałego CuO oraz  $\text{Pb}(\text{OH})_2$  [88, 93, 114]. Dodatkowo w roztworach wyjściowych zarówno miedzi(II), jak i ołowiu(II) o pH > 5 obserwowano pewne zmiany. Roztwory wyjściowe o pH od około 6 wraz ze wzrostem odczynu stawały się coraz bardziej opalizujące, a nawet mętne, ponadto w środowisku obojętnym i zasadowym widoczny był osad na dnie kolb [156].

Stopień w jakim badane jony metali były usuwane z roztworów oscylował w granicach tych samych wartości bez względu na pH roztworu. Chociaż ilość zaadsorbowanych jonów w poszczególnych roztworach o różnym odczynie zdawała się maleć w przypadku  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Zn}^{2+}$  oraz  $\text{Pb}^{2+}$ . Jedyne w przypadku  $\text{Cd}^{2+}$  nie odnotowano spadku pojemności sorpcyjnej kory. Jony Pb(II) oraz Cu(II) były najlepiej adsorbowane w zakresie pH 2 – 5, natomiast jony Zn(II) przy pH 2 – 3. Zatem najlepszy stopień adsorpcji uzyskano w kwaśnych roztworach, których pH odpowiada odczynowi ścieków przemysłowych [92]. Najczęściej w ściekach występują jony miedzi, ołowiu i cynku [89]. Co więcej można na tej podstawie uszeregować badane metale od najlepiej do najslabiej adsorbujących się w badanym zakresie pH:  $\text{Zn}^{2+} > \text{Cd}^{2+} > \text{Cu}^{2+} > \text{Pb}^{2+}$ .

Mając na uwadze niewielką powierzchnię właściwą kory ( $1,301 \text{ m}^2/\text{g}$ ), wskazującą na fakt, że jest to adsorbent nieporowaty, a także obecność różnorodnych grup powierzchniowych zidentyfikowanych na podstawie widm zarejestrowanych w badaniu



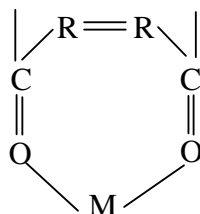
FT-IR z przystawką ATR analizowano proces chemisorpcji. Często jest on związany z mechanizmem wymiany jonowej i tworzeniem związków kompleksowych. Jony metali najczęściej sorbowane są przez następujące grupy funkcyjne:

- karboksylowe (obecne w hemicelulozach, pektynie, ligninie),
- fenolowe (obecne w ligninie i substancjach ekstrahujących),
- hydroksylowe (obecne w celulozie, hemicelulozach, ligninie, pektynie i substancjach ekstrahujących),
- karbonylowe (obecne w ligninie) [89].

Natomiast powinowactwo grup funkcyjnych do jonów metali można uszeregować w następujący sposób:

- karboksylowe: Zn(II) > Cu(II) > Cr(VI) > Cd(II),
- laktonowe: Cr(VI) > Zn(II) > Cd(II) > Cu(II),
- fenolowe: Cr(VI) > Zn(II) > Cu(II) > Cd(II),
- zasadowe: Cu(II) > Cr(VI) > Cd(II) > Zn(II) [114].

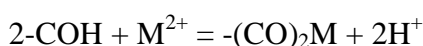
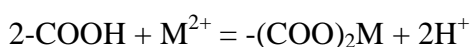
Grupy karboksylowe posiadają dwie wolne pary elektronów (tlenu). W związku z tym do utworzenia chelatu z jodem metalu dwuwartościowego potrzebne są dwie takie grupy.



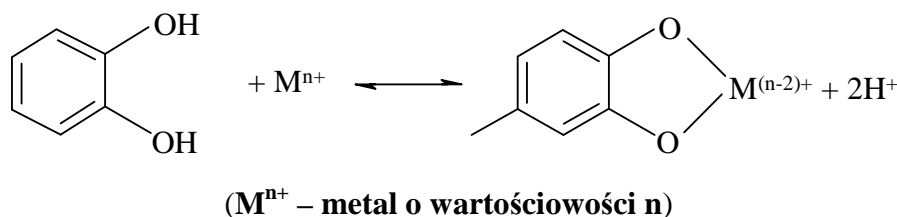
**Rysunek 43. Struktura związku chelatowego jonu metalu dwuwartościowego z grupami karboksylowymi**

Źródło: Opracowanie własne na podstawie O'Connell D.W., Birkinshaw C., O'Dwyer T.F., *Heavy metal adsorbents prepared from the modification of cellulose: a review*, *Bioresource Technology*, nr 99/2008, s. 6709 – 6724

W roztworach kwaśnych i słabo kwaśnych badane metale występują głównie w formie  $M^{2+}$  i mogą reagować z grupami karboksylowymi i hydroksylowymi adsorbentu [115]:



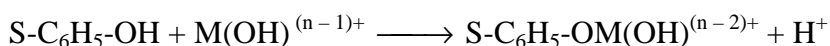
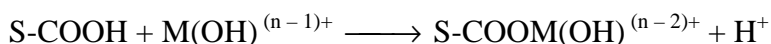
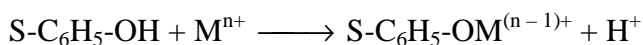
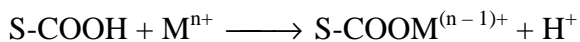
Podczas, gdy reakcja wymiany jonowej schematycznie przebiega w następujący sposób:



**Rysunek 44. Schemat reakcji wymiany jonowej**

Źródło: Opracowanie własne na podstawie Chand R., Narimura K., Kawakita H., Ohto K., Grape waste as a biosorbent for removing Cr(VI) from aqueous solution, *Journal of Hazardous Materials*, nr 163/2009, s. 245 – 250

Zatem mechanizm wymiany jonowej można zapisać w sposób [117]:



gdzie: S – powierzchnia adsorbentu

Proces wymiany jonowej wzrasta z liczbą atomową, wartościowością i stopniem dysocjacji elektrolitycznej wymienianego (sorbowanego) metalu [80].

Dodatkowo jedną z właściwości jonów metali jest ich polaryzowalność. Oparta jest on na ich zdolności do polaryzacji i rośnie z odkształcaniem powłok elektronowych. Zatem większe jony są bardziej polaryzowalne, ponieważ część ich elektronów jest słabiej utrzymywana na orbicie walencyjnej przez jądro atomowe. Dlatego mniejsze jony, których odległość elektronów walencyjnych od jądra jest mniejsza są słabiej polaryzowane. W tabeli 19 podano charakterystyki chemiczne badanych jonów metali. Na podstawie ruchliwości elektronów Pearson przedstawił teorię twardych i miękkich kwasów i zasad (HSAB, ang. *Hard and Soft (Lewis) Acids and Bases*), według której  $\text{Pb}^{2+}$ ,  $\text{Zn}^{2+}$  i  $\text{Cu}^{2+}$  są kationami pośrednimi między twardymi i miękkimi kationami [127]. Według tej teorii twarde zasady chętniej reagują z twardymi kwasami i odwrotnie [24]. Zatem grupy karboksylowe i fenolowe kory to twarde zasady, a chlorki metali to twarde kwasy. Warto nadmienić, że dysocjacja grup karboksylowych zachodzi przy pH 3 do 5 [93].

Tabela 19. Charakterystyka chemiczna badanych metali ciężkich

	Miedź (Cu)	Cynk (Zn)	Kadm (Cd)	Ołów (Pb)
<b>Promień atomowy <math>M^0</math> [Å]</b>	1,278	1,332	1,489	1,750
<b>Promień jonowy <math>M^{2+}</math> [Å]</b>	0,72	0,83	1,03	1,32
<b>Struktura elektronowa</b>	$3d^{10}4s^1$	$3d^{10}4s^2$	$4d^{10}5s^2$	$4f^{14}5d^{10}6s^26p^2$
<b>Elektroujemność (wg Paulinga)</b>	1,90	1,65	1,69	2,33
<b>Stopień utlenienia</b>	(+I), (+II), (+III)	(+II)	(+II)	(+II), (+IV)
<b>Liczba koordynacyjna/ Budowa kompleksów</b>	2/ liniowa 3/ płaska 4/ tetraedryczna; płaska kwadratowa 5/ piramida trygonalna	4/ tetraedryczna 5/ piramida trygonalna 6/ oktaedryczna	4/ tetraedryczna	4/ tetraedryczna

Źródło: Opracowanie własne na podstawie Ciba J., Trojanowska J., Zołotajkin M., *Mała encyklopedia pierwiastków*, Wyd. WNT, Warszawa 1996 oraz Klimiuk E., Łebkowska M., *Biotechnologia w ochronie środowiska*, Wyd. PWN, Warszawa 2003

Promienie jonowe badanych metali zmieniają się następująco  $Cu^{2+} < Zn^{2+} < Cd^{2+} < Pb^{2+}$ , z kolei małe jony o większej gęstości ładunku są silniej wiązane na powierzchni adsorbentu [80]. Niemniej jednak szereg sorpcji badanych metali  $Zn^{2+} > Cd^{2+} > Cu^{2+} > Pb^{2+}$  pokrywa się z ich malejącą elektroujemnością. Ponieważ elektroujemność tlenu (3,44) będącego składnikiem grup karboksylowych, karbonylowych i hydroksylowych, obecnych na powierzchni kory jest większa od elektroujemności badanych jonów metali zatem tlen jako bardziej elektroujemny będzie przyciągał do siebie najsilniej elektrony cynku, a najslabiej ołowiu, aby utworzyć spolaryzowane wiązanie. Każdy z badanych pierwiastków dąży bowiem do osiągnięcia oktetu elektronowego. Przypuszczalnie zatem za adsorpcję miedzi, cynku, ołowiu i kadmu odpowiadała ich elektroujemność. Jang i wsp. [132] w swojej pracy pisali, że kora drzew liściastych adsorbowała metale w następującej kolejności  $Pb(II) > Cu(II) > Zn(II)$ . Autorzy przypisywali to różnicom w promieniu jonowym i elektroujemności badanych jonów.

Niemniej jednak, w pracach dotyczących wpływu pH na adsorpcję autorzy, m.in. Arslanoglu i wsp. [190] oraz Allinor [191] odnotowali wzrost adsorpcji badanych jonów ze wzrostem pH, czyli adsorpcję pH-zależną. Sugerowali także, że w silnie kwaśnych roztworach miejsca aktywne (grupy karboksylowe) są protonowane, co ogranicza adsorpcję dodatnio naładowanych jonów metali [47]. Co więcej również El-Shafey [115] oraz Lu i wsp. [88] twierdzili, że przy niskim pH ( $< 2,5$ ) powierzchniowe grupy funkcyjne adsorbentu są protonowane, a nadmiar jonów  $H^+$  konkuruje z jonami metalu o miejsca aktywne na powierzchni adsorbentu, co ogranicza adsorpcję i powoduje, że niewielka ilość jonów metalu zostaje zaadsorbowana. Jednak ze wzrostem pH stężenie jonów wodorowych w roztworze maleje (grupy funkcyjne są deprotonowane) przy niezmienionym stężeniu jonów metalu, a to zwiększa ilość zaadsorbowanego metalu. Sengupta i wsp. [201] wyjaśniał to zjawisko na podstawie teorii kwasów i zasad Lewisa. Według autorów ze względu na charakter grup funkcyjnych badanych przez nich żywic chelatujących (słabych kwasów i/ lub słabych zasad), żywice te wykazują silne powinowactwo do jonów wodorowych. W wyniku czego selektywna sorpcja jonów metali z silnie kwaśnych roztworów ( $pH < 2$ ) jest bardzo ograniczona z uwagi na konkurencję z jonami  $H^+$ .

Na tej podstawie próbowano wyjaśnić adsorpcję  $Zn(II)$ ,  $Cd(II)$ ,  $Cu(II)$  oraz  $Pb(II)$  na korze, która zachodziła w roztworach kwaśnych i nie była znacząco ograniczona wpływem pH roztworu. Rozważano kilka mechanizmów sorpcji, m.in. wymianę jonową, tworzenie związków kompleksowych, czy chelatowych. W związku z tym należało wziąć pod uwagę pH roztworu po adsorpcji, które przedstawiono w tabeli 20. Ponadto zbadano pH wyciągu wodnego kory o wielkości cząstek poniżej  $212 \mu m$  zgodnie z normą **PN-EN 1413:1999 Tekstyli**a. *Oznaczanie pH ekstraktów wodnych*. W tym celu porcję około 1,000 g kory umieszczono w kolbie stożkowej o pojemności  $100 \text{ cm}^3$  i zadano  $50 \text{ cm}^3$  wody dejonizowanej. Następnie całość wytrząsano w temperaturze pokojowej przez 2 godziny z prędkością obrotową 60 obr./min. Po odstaniu badano pH roztworu, które wynosiło  $4,77 \pm 0,005$ .

Wyraźnie widać, że pH po adsorpcji ( $pH_e$ ) oscyloowało wokół wartości zbliżonej do pH wyciągu wodnego kory. Dodatkowo dla wszystkich badanych jonów  $pH_e$  było wyższe od pH wyjściowego w zakresie wartości 2 – 4, zatem następował tu wzrost stężenia jonów wodorotlenowych. Natomiast ze wzrostem pH wyjściowego powyżej 5  $pH_e$  było niższe od pH wyjściowego. Na tej podstawie można wyciągnąć przypuszczenie, że adsorpcja jonów metali na korze w zależności do pH roztworu związana była z różnymi mechanizmami reakcji.

Prawdopodobnie przy  $\text{pH} > 5$  zachodziła wymiana jonowa, za czym przemawiało obniżenie się  $\text{pH}$  związane ze zwiększeniem stężenia jonów wodorowych w roztworze [115].

Tabela 20. Zestawienie  $\text{pH}$  przed i po adsorpcji

Metal	pH	pH <sub>e</sub>	SD	RSD [%]	Metal	pH	pH <sub>e</sub>	SD	RSD [%]
Cu <sup>2+</sup>	2	3,86	0,01	0,26	Cd <sup>2+</sup>	2	3,78	0,04	1,19
	3	4,31	0,00	0,12		3	4,29	0,00	0,00
	4	4,51	0,01	0,22		4	4,36	0,01	0,11
	5	4,49	0,00	0,11		5	4,38	0,01	0,23
	6	4,47	0,00	0,11		6	4,39	0,00	0,11
	7	4,48	0,01	0,22		7	4,40	0,01	0,11
	8	-	-	-		8	4,50	0,05	1,11
9	-	-	-	9	4,49	0,03	0,78		
Metal	pH	pH <sub>e</sub>	SD	RSD [%]	Metal	pH	pH <sub>e</sub>	SD	RSD [%]
Zn <sup>2+</sup>	2	3,87	0,01	0,26	Pb <sup>2+</sup>	2	3,87	0,01	0,39
	3	4,41	0,00	0,00		3	4,32	0,00	0,00
	4	4,46	0,00	0,00		4	4,39	0,00	0,11
	5	4,50	0,00	0,11		5	4,43	0,04	1,02
	6	4,49	0,00	0,11		6	4,45	0,04	0,90
	7	4,44	0,00	0,00		7	4,48	0,02	0,56
	8	4,44	0,00	0,00		8	4,51	0,01	0,33
9	4,56	0,02	0,44	9	4,48	0,03	0,78		

pH – wyjściowy odczyn roztworu

pH<sub>e</sub> – odczyn roztworu po adsorpcji

SD – odchylenie standardowe

RSD - odchylenie standardowe średnie, współczynnik zmienności

Źródło: Opracowanie własne

Odchylenie standardowe SD obliczono ze wzoru:

$$SD = \sqrt{\frac{\sum (x - \bar{x})^2}{n}}$$

gdzie:

SD – odchylenie standardowe,

x – wartość pomiaru,

$\bar{x}$  - wartość średnia pomiarów,

n – wielkość próbki,

Średnie odchylenie standardowe (in. współczynnik zmienności) wyrażony jest wzorem:

$$RSD = \frac{SD}{\bar{x}} \cdot 100\%$$

gdzie:

RSD - Średnie odchylenie standardowe, współczynnik zmienności,

SD – odchylenie standardowe,

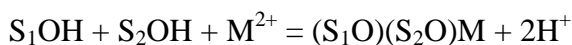
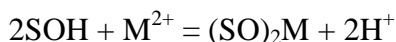
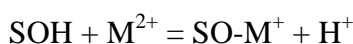
$\bar{x}$  - wartość średnia pomiarów.

Zhou i wsp. [102] badający sorpcję metali na granulках celulozowo-chitynowych również zaobserwowali dwójaką zmianę pH po adsorpcji. W przedziale pH od 1 do 5 wartości  $pH_e$  były nieco wyższe, co można wytłumaczyć konkurencją między jonami metali i jonami  $H_3O^+$  o miejsca aktywne adsorbentu. Niskie wartości pH zwiększają bowiem stężenie jonów  $H_3O^+$  w roztworze. Natomiast powyżej  $pH_0 = 6$  wartości  $pH_e$  były niższe od pH wyjściowego. Najprawdopodobniej wynikało to z interakcji między jonami metali a jonami  $OH^-$ , co wpływało na wytrącanie się wodorotlenków. Ich zdaniem mechanizm kompleksowania jonów metali przez grupy funkcyjne adsorbentu przy zachodził w zakresie pH 1 do 5. Z kolei przy pH między 6 a 7 adsorpcja związana była z hydrolizą grup funkcyjnych oraz następowało mikro-strącanie wodorotlenków metali. Z kolei Ghimire i wsp. [110] badając wpływ pH na adsorpcję Fe(III) zauważyli brak istotnego wpływu pH na ilość zaadsorbowanych jonów na badanych sorbentach. Najprawdopodobniej wynikało to z tworzenia się w roztworze wodorotlenków żelaza, które następnie adsorbowały się na powierzchni modyfikowanego

proszku celulozowego (PC) i modyfikowanych wyłoków pomarańczowych (POW) w postaci kompleksów wodorotlenowych. Twierdzili oni, że żelazo adsorbując się zastępuje protony z jednostek fosforyzowanych celulozy (mechanizm wymiany jonowej). Zaadsorbowany jon żelaza utworzy zatem związek koordynacyjny z jonami hydroksylowymi i obojętnymi cząsteczkami wody. Z kolei adsorpcja badanego przez autorów arseninu ( $\text{H}_2\text{AsO}_3^-$ ) może zachodzić poprzez odczepienie anionów hydroksylowych lub cząsteczek wody ze sfery koordynacyjnej  $\text{Fe}^{3+}$  (mechanizm wymiany ligandu). Proces ten jednak dla arsenu zachodzi wyłącznie w obecności żelaza w środowisku kwaśnym ( $\text{pH} < 5$ ). Stopień usuwania arsenianu ( $\text{H}_2\text{AsO}_4^-$ ) wynosił prawie 99% dla POW i około 80% dla PC.

Mechanizm wymiany jonowej najprawdopodobniej zachodził na korze przy  $\text{pH} 5$  i powyżej tego odczynu. Przemawiają za tym niższe wartości  $\text{pH}_e$  w stosunku do wyjściowego  $\text{pH}$  roztworów. Spadek  $\text{pH}$  po adsorpcji związany był zatem ze zwiększeniem stężenia jonów  $\text{H}^+$  w roztworze oraz deprotonacją grup funkcyjnych obecnych na powierzchni kory (głównie  $-\text{COOH}$  i  $-\text{OH}$ ).

Kora, w której skład wchodzi polimery, jak celuloza, lignina, hemicelulozy posiada na swojej powierzchni wiele grup funkcyjnych, które zawierają atomy jedno- lub wielodonorowe (zasady Lewisa). Mogą one tworzyć wiązania koordynacyjne z jonami metali (kwasami Lewisa). W zależności od ilości atomów donorowych ligandu w polimerze, powtarzające się w nim grupy funkcyjne nazywa się jedno-, dwu- lub wielokleszczowymi [201]. Tego typu związki kompleksowe powstają w oparciu o reakcje [85]:



gdzie:

S – powierzchnia (grupa funkcyjna, centrum aktywne),

M – jon metalu,

$\text{SOM}^+$  - kompleks jednokleszczowy,

$(\text{S}_1\text{O})(\text{S}_2\text{O})\text{M}$  - kompleks dwukleszczowy.

Ligandy w stanie nieskoordynowanym posiadają parę elektronów na orbitalu niewiążącym, a ten może nakrywać się z nie w pełni zapełnionym orbitalem atomu metalu. Powstaje przez to wiązanie  $\sigma$  metal – ligand, w którym ligand pełni rolę donoru  $\sigma$ . W takim ligandzie atom wiążący musi być obojętny i posiadać wolną parę elektronów ( $\text{H}_2\text{O}:$ ) lub być anionem ( $\text{Cl}^-$ ,  $\text{MO}^-$ ) [203]. W tabeli 21 zestawiono przykłady donorów  $\sigma$  obecnych w korze *S. americana*:

**Tabela 21. Zestawienie przykładów ligandów  $\sigma$  donorowych**

Wyłącznie donory $\sigma$	Donory $\sigma$ i donory $\pi$	Donory $\sigma$ i akceptory $\pi$
karboaniony alkilowe	anion tlenkowy	aniony alkinyłowe
karboaniony alkenyłowe	aniony alkoholaniowi	aldehydy
woda	aniony fenolaniowi	ketony
alkohole	pochodne kwasów karboksylowych	pochodne kwasów karboksylowych
fenole		aniony aryłowe
etery		
aniony wodorotlenkowe		
aniony alkoholaniowi		
aniony fenolaniowi		
aniony karboksylanowe		
aldehydy		
ketony		
pochodne kwasów karboksylowych		
anion wodorokowy		

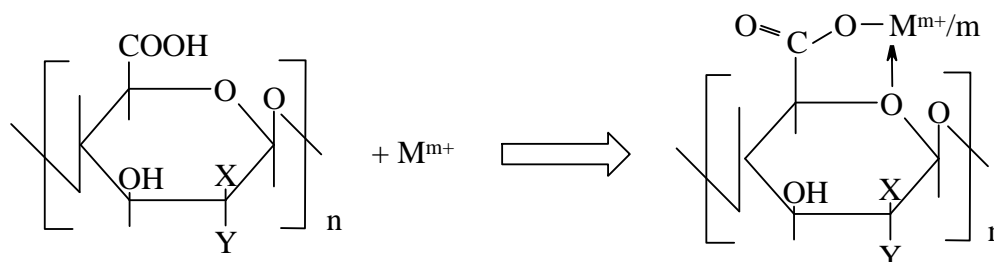
Źródło: Opracowanie własne na podstawie Houghton R.P., *Kompleksy metali w chemii organicznej*, Wyd. PWN, Warszawa 1985

Badania wpływu pH na adsorpcję jonów  $\text{Cu(II)}$ ,  $\text{Cd(II)}$ ,  $\text{Zn(II)}$  oraz  $\text{Pb(II)}$  wykonywane były w roztworach wodnych. Dlatego też należy wspomnieć o roli jaką woda pełni w tworzeniu kompleksów metali. Cząsteczki  $\text{H}_2\text{O}$  mogą bowiem asocjować z jonem metalu, otaczając go i tworząc wokół niego powłoki hydratacyjne. Koordynowanie ligandów



z jonem centralnym zachodzi poprzez wymianę z cząsteczkami wody w powłoce. Stąd odległość ligandu od jonu centralnego zwiększa się niemal stopniowo od pierwszej powłoki (wewnętrznej), przez kolejne, aż do zewnętrznej powłoki hydratacyjnej. Ligandy znajdujące się w powłoce wewnętrznej i te w zewnętrznej powłoce tworzą specyficzne środowisko koordynacji, poprzez utworzenie pola ligandów, w którym ligandy są zasocjowane z jonem centralnym [178].

Rozpatrując tworzenie się związków kompleksowych w badanych roztworach i biorąc pod uwagę udział głównie grup karboksylowych, należy zauważyć, że grupa  $-\text{COO}^-$  jest słabym kwasem Lewisa i posiada jeden atom donorowy tlenu w każdej grupie funkcyjnej. Dlatego też dwuwartościowy jon metalu ( $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Zn}^{2+}$ ,  $\text{Cd}^{2+}$ ,  $\text{Pb}^{2+}$ ) może tworzyć wiązanie z dwoma atomami tlenu sąsiadujących grup karboksylowych. Zatem grupy  $-\text{COO}^-$  zachowują się jak ligandy dwukleszczowe z jonami metali o liczbie koordynacyjnej cztery lub sześć [201]. Z kolei Dhakal i wsp. [82] zaproponował strukturę kompleksu pięciokleszczowego (pięcioczłonowego), która przypuszczalnie mogła tworzyć się również z udziałem substancji chemicznych zawartych w korze:



X, Y – odpowiednio  $-\text{OH}$  lub  $-\text{H}$

#### Rysunek 45. Schemat tworzenia kompleksu pięciokleszczowego

Źródło: Opracowanie własne na podstawie Dhakal R.P., Ghimire K.N., Inoue K., Yano M., Makino K., *Acidic polysaccharide gels for selective adsorption of lead (II) ion*, Separation and Purification Technology, nr 42/2005, s. 219 – 225

Podsumowując adsorpcja badanych jonów metali na korze zachodziła najprawdopodobniej w oparciu o mechanizm wymiany jonowej oraz tworzenia kompleksów. Wymiana jonowa przebiegała przypuszczalnie przy pH wyjściowym od 5 do 9, gdy grupy funkcyjne na powierzchni kory były deprotonowane i jony  $\text{H}^+$  nie konkurowały o miejsca aktywne z jonami  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Zn}^{2+}$ ,  $\text{Cd}^{2+}$  oraz  $\text{Pb}^{2+}$ . Badane metale wykazywały wysokie powinowactwo do kory, które można było uszeregować  $\text{Zn}^{2+} > \text{Cd}^{2+} > \text{Cu}^{2+} > \text{Pb}^{2+}$ . Wzrost pH po adsorpcji w zakresie pH wyjściowego od 2 do 4 związany był ze wzrostem stężenia jonów hydroksylowych w roztworze. W tych roztworach zachodziła również dysocjacja grup

karboksylowych. Dodatkowo adsorpcja w kwaśnych roztworach była równie wysoka, co w roztworach o  $\text{pH} > 5$ . Idąc za Diniz i wsp. [202] można konkludować, że nie da się do końca naukowo wyjaśnić znacznej adsorpcji jonów  $\text{Cu(II)}$ ,  $\text{Cd(II)}$ ,  $\text{Zn(II)}$  i  $\text{Pb(II)}$  w roztworach poniżej  $\text{pH} 5$ , kiedy to w większości prac w tym zakresie sorpcja była  $\text{pH}$ -zależna. Zatem prawdopodobnie część grup funkcyjnych na powierzchni kory była jednak deprotonowane, co pozwalało na usunięcie jonów z roztworu i związanie ich z powierzchnią kory.

### 17.3. Wpływ stężenia metalu na adsorpcję

Badanie wpływu stężenia metali na adsorpcję wykonano zgodnie z opisem zawartym w punkcie 15.3.3. Z uwagi na dość szybkie ustalanie się równowagi w tych badaniach wytrząsanie prowadzono przez 120 minut, gdyż czas ten pozwalał w zupełności na ustalenie się równowagi układów.

Ze względu na skład roztworu, który rzadko jest roztworem dwuskładnikowym, adsorpcja w układach ciało stałe – ciecz jest znacznie bardziej skomplikowana niż adsorpcja z fazy gazowej. W roztworach zachodzą też inne oddziaływania niż w fazie gazowej, ponieważ poza oddziaływaniem adsorbat – adsorbent, mamy tu do czynienia również z oddziaływaniami cząsteczki rozpuszczalnika – roztrów oraz wzajemnymi oddziaływaniami cząsteczek roztworu [63].

W literaturze tematu najczęściej spotyka się dane eksperymentalne dotyczące dwóch izoterm adsorpcji: Langmuira i Freundlicha. Jedną z pierwszych teorii współczesnej adsorpcji była zaproponowana w latach 1916 – 1918 przez Langmuira teoria adsorpcji jednowarstwowej (monomolekularnej). Zakłada ona, że:

- na powierzchni adsorbentu znajduje się określona liczba miejsc aktywnych (proporcjonalna do wielkości powierzchni),
- na każdym miejscu może adsorbować wyłącznie jedna cząsteczka adsorbentu,
- między zaadsorbowanymi cząsteczkami nie zachodzą żadne oddziaływania,
- wiązania adsorbentu z adsorbentem są na tyle silne, że nie pozwalają na przemieszczanie się zaadsorbowanych cząsteczek po powierzchni adsorbentu (adsorpcja zlokalizowana),
- na powierzchni adsorbentu tworzy się w ten sposób warstwa jednocząsteczkowa (monomolekularna) [61, 64, 204].

W konsekwencji maksymalne stężenie warstwy powierzchniowej jest równe ilości miejsc aktywnych na powierzchni adsorbentu ( $q_m$ ). Równanie Langmuira można stosować do

układów, w których proces nie jest komplikowany adsorpcją wielowarstwową (polimolekularną), adsorpcją w mikroporach, czy kondensacją kapilarną [204]. Równanie izotermy Langmuira ma postać [63]:

$$q_e = \frac{q_m K_L C_e}{1 + K_L C_e}$$

gdzie:

$q_e$  – ilość zaadsorbowanych jonów metalu w stanie równowagi [mg/g],

$q_m$  – maksymalna ilość jonów metalu w warstwie monomolekularnej [mg/g],

$K_L$  – stała równania Langmuira związana z powinowactwem adsorbentu do miejsc aktywnych [dm<sup>3</sup>/mg],

$C_e$  – stężenie jonów metalu w roztworze w stanie równowagi [mg/dm<sup>3</sup>].

Równanie to po przekształceniu w formę liniową wygląda następująco:

$$\frac{C_e}{q_e} = \frac{1}{q_m K_L} + \frac{C_e}{q_m}$$

Przekształcając dalej powyższe równanie do równania linii prostej otrzymamy:

$$\frac{1}{q_e} = \frac{1}{q_m} + \frac{1}{q_m K_L} \cdot \frac{1}{C_e}$$

Sporządzony wykres  $1/q_e = f(1/C_e)$  na podstawie danych eksperymentalnych powinien dać linię prostą o nachyleniu  $= 1/q_m$  i punktem przecięcia z osią współrzędnych w  $1/(q_m K_L)$ .

Pod koniec XIX wieku Küster i Schmidt w swoich badaniach zauważyli, że zdolność adsorpcyjną (ilość zaadsorbowanych jonów) można dobrze wyrazić wzorem zaproponowanym przez Boedeckera w 1895 r. Natomiast Freundlich w dalszych badaniach stwierdził przydatność tego równania, które nazwano od Jego nazwiska [198, 204]:

$$q_e = K_F C_e^{1/n}$$

gdzie:

$q_e$  – ilość zaadsorbowanych jonów metalu w stanie równowagi [mg/g],

$K_F$  – stała równania Freundlicha związana z pojemnością adsorpcyjną [mg/g],

$1/n$  – stała równania Freundlicha związana z intensywnością adsorpcji,

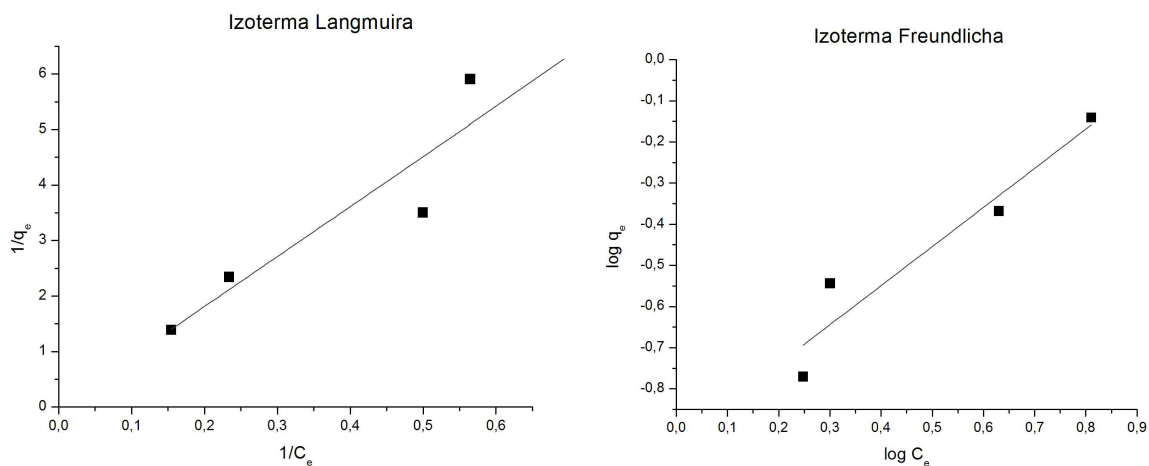
$C_e$  – stężenie jonów metalu roztworze w stanie równowagi [mg/dm<sup>3</sup>].

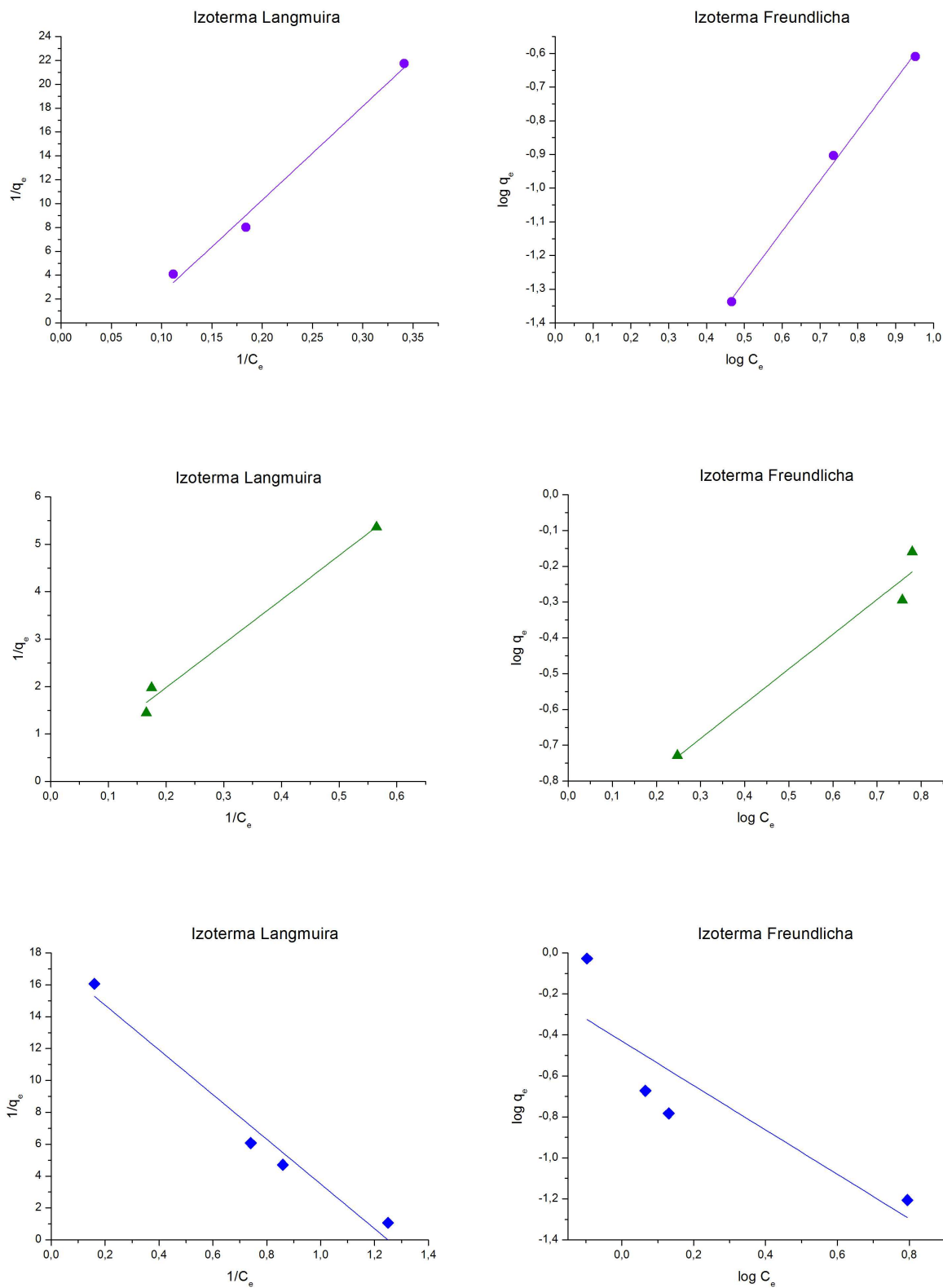
Po zlogarytmowaniu równania otrzymamy jego zlinearyzowaną formę:

$$\log q_e = \log K_F + \frac{1}{n} \log C_e$$

Sporządzony wykres  $\log q_e = f(\log C_e)$  na podstawie danych eksperymentalnych powinien dać linię prostą o nachyleniu =  $1/n$  i punktem przecięcia z osią współrzędnych w  $\log K_F$ .

W tabeli 22 przedstawiono stałe izoterm adsorpcji Langmuira i Freundlicha dla badanych jonów metali wyznaczone metodą graficzną analogicznie jak w przypadku wyznaczania stałych szybkości reakcji (rys. 46).





Rysunek 46. Izotermy adsorpcji Langmuira i Freundlicha dla  $\blacksquare$  Cu(II),  $\bullet$  Zn(II),  $\blacktriangle$  Cd(II) i  $\blacklozenge$  Pb(II)

Źródło: Opracowanie własne

Tabela 22. Stałe izoterm adsorpcji Langmuira i Freundlicha

Metal	Langmuir			Freundlich		
	$q_m$ [mg/g]	$K_L$ [dm <sup>3</sup> /mg]	$R^2$	$n$	$K_F$ [mg/g]	$R^2$
<b>Cu(II)</b>	0,11	840,3679	0,8490	1,05	0,1176	0,9175
<b>Cd(II)</b>	0,11	73,6356	0,9891	1,03	0,1066	0,9641
<b>Zn(II)</b>	0,01	-14,5425	0,9902	0,67	0,0094	0,9976
<b>Pb(II)</b>	-0,07	-0,7999	0,9719	-0,92	0,3713	0,76094

Źródło: Opracowanie własne

Przyjmuje się, że wzrost stężenia metalu w roztworze powoduje zwiększenie się adsorpcji, ponieważ jonów metali jest więcej, co pozwala na pokonanie oporu przenikania masy między fazą wodną i stałą (adsorbentem) większej ilości jonów [94].

Zarówno wykresy izoterm sorpcji, jak i dane dotyczące stałych równań Freundlicha i Langmuira dotyczące ołowiu, świadczą o tym, że adsorpcja Pb(II) na korze nie jest monomolekularna. Co prawda w przypadku izoterm Langmuira kwadrat współczynnika korelacji jest wysoki, jednak wyznaczone stałe tego równania są ujemne. Z kolei krzywa izoterm Freundlich na wykresie 46 ma nachylenie ujemne zamiast dodatniego. Tylko proste o nachyleniu dodatnim spełniają warunek izoterm Freundlicha [74].

Z kolei Zn(II) i Cu(II) były lepiej opisywane równaniem izoterm Freundlicha, biorąc pod uwagę wyższe współczynniki  $R^2$ . Podczas, gdy Cd(II) wykazywało lepsze dopasowanie do izoterm Langmuira i wysokie powinowactwo jonów kadmu do kory (wysoka wartość  $K_L$ ) [88]. Warto również dodać, że wyznaczone wartości maksymalnej ilości jonów metalu w warstwie monomolekularnej są niższe od wartości otrzymanych w badaniach adsorpcji, co może świadczyć o tworzeniu się warstwy polimolekularnej na powierzchni kory. Hansen i wsp. [92] dla adsorpcji Cu(II) na pestkach brzoskwiń i trocinach sosnowych uzyskali dobre dopasowanie wyników do izoterm sorpcji Langmuira i Freundlicha. Wyznaczone przez nich stałe wynosiły odpowiednio dla pestek brzoskwiń i trocin sosnowych:  $K_F = 0,0967$  i  $n = 1,21$  oraz  $K_F = 0,0657$  i  $n = 1,24$ . Podobne spostrzeżenia miały Lach i Ociepa [158] w badaniach dotyczących sorpcji miedzi na węglach aktywnych o powierzchni właściwej między 800 a 1005 m<sup>2</sup>/g. Otrzymane przez nie stałe równania Freundlicha dla węgla WG-12, ROW 08 i F-300 wynosiły odpowiednio:  $K_F = 39,7$  i  $n = 0,4635$ ,  $K_F = 54,7$  i  $n = 0,4909$  oraz  $K_F = 13,9$  i  $n = 0,5197$ . Natomiast stałe izoterm Langmuira były równe:

$q_m = 1428$  i  $K_L = 0,0034$ ,  $q_m = 1666$  i  $K_L = 0,0078$  oraz  $q_m = 111$  i  $K_L = 0,0012$ , odpowiednio dla WG-12, ROW 08 i F-300. Z kolei Hu i wsp. [205] sugerowali, że sorpcja chromu na maghemicie jest dobrze opisywana równaniem Freunlicha, którego stałe były równe:  $K_F = 1,2478$  i  $n = 6,03$ . Natomiast Tomczak i Szczerkowska [186] w badaniach sorpcji jonów metali na chitozanie uzyskały dobrą korelację wyników eksperymentalnych z izotermą Freunlicha, której stałe dla Cu(II) wynosiły  $K_F = 1,787$  i  $n = 1,226$ , a dla Zn(II) były równe:  $K_F = 0,009$  i  $n = 2,014$ . Aczkolwiek Gurgul i wsp. [86] dowodzili, że sorpcja miedzi, ołowiu i kadmu była dobrze opisywana równaniem Langmuira. Z kolei Delijanni i wsp. [198] opisując sorpcję Zn(II) na akagenicie stwierdzili, że jest dane eksperymentalne wykazują dobre dopasowanie do obydwu izoterm. Stałe izoterm Freunlicha mieściły się w zakresie  $K_F$  od 0,199 do 2,682 i  $n$  od 1,6667 do 1,8519. Natomiast stałe izoterm Freundlicha były rzędu  $K_L$  od 0,016 do 0,072, a  $q_m$  od 6,91 do 27,61.

Z wyznaczonych dla Cu(II), Zn(II) i Cd(II) wartości  $q_m$  można wyznaczyć pojemność adsorpcyjną kory w stosunku do badanych jonów. W tym celu należy zastosować wzór na powierzchnię właściwą zajmowaną przez jony metalu w stanie równowagi [133, 196]:

$$S = \frac{q_m NA}{M}$$

gdzie:

S – powierzchnia właściwa [ $m^2/g$ ],

$q_m$  – pojemność adsorpcyjna monowarstwy [ $mg/g$ ],

N – liczba Avogadro  $6,02 \times 10^{23}$ ,

A – powierzchnia przekroju poprzecznego jonu metalu [ $m^2$ ],

M – masa cząsteczkowa metalu.

Na podstawie danych z tabeli 19 i 22 wyznaczono powierzchnie właściwe, jakie badane jony mogły zajmować w stanie równowagi:

- dla  $Cu^+$   $S = 17,0 m^2/g$ ,
- dla  $Zn^+$   $S = 21,9 m^2/g$ ,
- dla  $Cd^+$   $S = 1,80 m^2/g$ ,
- dla Pb otrzymano wartość ujemną.

Z otrzymanych danych wynika, że najslabiej sorbowany był kadm, a najlepiej cynk. Ponadto dane te sugerują, że mimo wszystko w warunkach badania dostępna dla jonów powierzchnia

właściwa była większa niż ta wyznaczona z niskotemperaturowych izoterm azotu (BET). Przepuszczalnie wynika to z większej dostępności do centrów aktywnych adsorbentu w warunkach eksperymentu, gdy znajduje się on w roztworze i pęcznieje pod wpływem wody. Dzięki temu roztwór metalu swobodnie wypełnia przestrzeń w matrycy polimerowej kory (celulozy, ligniny i hemiceluloz), które mogą być niedostępne dla  $N_2$  w warunkach obniżonej temperatury i w fazie gazowej. Warto także zwrócić uwagę, że w badaniach Ho i wsp. [196] w najmniejszym stopniu na paproci drzewiastej adsorbowany był cynk dlatego powierzchnia właściwa jaką mógł zajmować wynosiła  $1,20 \text{ m}^2/\text{g}$ . Natomiast w przypadku miedzi i ołowiu powierzchnie jakie mogły zajmować ich jony w stanie równowagi wynosiły  $1,59 \text{ m}^2/\text{g}$  dla  $\text{Cu(II)}$  oraz  $6,43 \text{ m}^2/\text{g}$  dla  $\text{Pb(II)}$ .



## **Rozdział VII. Podsumowanie wyników badań i wnioski**

Obserwowany w ostatnich latach wzrost zainteresowania problemami środowiska, jego ochrony i oczyszczania dla obecnych i przyszłych pokoleń znajduje swoje odzwierciedlenie w wielu działaniach i zachowaniach człowieka. Rządy państw uchwalają coraz to nowsze prawa i regulują gospodarkę odpadami, emisję zanieczyszczeń, ochronę środowiska. Znajduje to m.in. wyraz w coraz surowszych normach stężeń i ilości substancji odprowadzanych w ściekach, czy w ogóle wprowadzanych do ekosystemów. Także świadomość społeczna związana ze skażeniem środowiska oraz wyczerpywaniem się zasobów (np. nieodnawialnych źródeł energii) rośnie z roku na rok na skutek licznych akcji edukacyjnych i propagandowych. W końcu to działalność człowieka doprowadziła do naruszenia istniejącej równowagi w przyrodzie, która coraz częściej nie jest zdolna do samooczyszczania.

W niniejszej pracy skupiono się na skażeniach środowisk wodnych na skutek przekroczenia dopuszczalnych stężeń metali ciężkich. Są one jednymi z groźniejszych substancji niebezpiecznych, ponieważ w odróżnieniu od polichlorowanych bifenyli (PCB), wielopierścieniowych węglowodorów aromatycznych (WWA), pestycydów, herbicydów, fungicydów i innych substancji nie ulegają one rozkładowi do związków prostych (biodegradacji). Metale ciężkie zmieniają jedynie swoje formy specyjalne na mniej lub bardziej toksyczne, ale nadal pozostają w ekosystemie. Dlatego też obecne w środowisku wodnym są pobierane przez znajdującą się tam faunę i florę, tym samym przedostając się do łańcucha troficznego na końcu, którego znajduje się człowiek. Metale ciężkie, w tym mikro i makroelementy, mają bowiem tendencję do kumulowania się w organach i tkankach prowadząc do licznych chorób, a nawet śmierci.

Uwagę skupiono na czterech najczęściej spotykanych w ściekach metalach: miedzi, cynku, kadmie i ołowiu. Ścieki są zazwyczaj roztworami wodnymi pochodzącymi z zakładów przemysłowych, usługowych oraz gospodarstw domowych i podlegają oczyszczaniu, a następnie odprowadzane są z powrotem do wód powierzchniowych. Zatem stopień w jakim zostają usunięte z nich zanieczyszczenia, w tym metale ciężkie, jest niezwykle istotny. Niedostateczne ich usunięcie może doprowadzić do wtórnego skażenia zbiorników wodnych. Warto również mieć na uwadze fakt, że metale ciężkie do zbiorników wodnych przedostają się nie tylko z nieczyszczonymi lub niedostatecznie oczyszczonymi ściekami, ale również z pyłem z miejsc o wzmożonym natężeniu ruchu drogowego,

z obszarów przemysłowych, z wodami opadowymi, z pól uprawnych wraz z nawozami i środkami ochrony roślin.

Należy także pamiętać, że procesom oczyszczania wód i ścieków towarzyszy powstawanie odpadów, nie są to bowiem procesy bezodpadowe. Powstające na poszczególnych etapach usuwania zanieczyszczeń osady ściekowe wymagają wielu procesów związanych z ich odwadnianiem, stabilizacją i higienizacją. Ponadto bardzo często zawierają wysokie stężenia metali ciężkich i innych zanieczyszczeń, które ograniczają lub uniemożliwiają ich rolnicze i przyrodnicze wykorzystanie, podczas gdy z uwagi na zawartość mikro i makroelementów stanowią one konkurencyjny nawóz w stosunku do gnojowicy. Poza tym są one odpadem trudnym do zagospodarowania, a stosowane coraz powszechniej utylizowanie termiczne osadów ściekowych spotyka się z krytyczną oceną Komisji Europejskiej. Zatem istotne wydaje się być poszukiwanie metod pozwalających na efektywne usuwanie metali ciężkich z wód i ścieków przy jednoczesnym obniżaniu ich stężenia w osadach ściekowych.

W pracy wskazano na metody i techniki oczyszczania ścieków oraz związane z nimi wady i zalety. Opisano również proces adsorpcji jako jedną z korzystniejszych metod usuwania zanieczyszczeń z roztworów wodnych. Przedstawiono także przegląd stosowanych adsorbentów oraz możliwości ich zastosowania. Zwrócono jednak uwagę, że coraz częściej poszukuje się alternatywnych źródeł adsorbentów oraz nowych sorbentów o właściwościach podobnych do tych stosowanych komercyjnie. Wynika to m.in. z ograniczeń oraz kosztów tradycyjnych adsorbentów. Poza tym coraz ostrzejsze przepisy związane z dopuszczalnymi emisjami zanieczyszczeń niekiedy zmuszają do oczyszczania roztworów o niskich stężeniach substancji niebezpiecznych, a w takich przypadkach komercyjne metody często są mało efektywne lub zbyt kapitałochłonne.

Tak jak na rynku energetycznym wzrasta udział odnawialnych źródeł energii i czystych technologii, tak i w procesach oczyszczania roztworów poszukuje się naturalnych substancji, które mogłyby być alternatywą dla tradycyjnie stosowanych. Substancje naturalne posiadają wiele zalet w stosunku do sorbentów komercyjnych, ponieważ są powszechnie dostępne w ogromnych ilościach, często są odpadem generowanym w rolnictwie, przemyśle spożywczym, drzewnym itp., są biodegradowalne, a przede wszystkim pochodzą ze źródeł odnawialnych. Z tego też względu sporo uwagi poświęcono przedstawieniu obecnego stanu wiedzy na temat źródeł i możliwości wykorzystania naturalnych polimerów i substancji odpadowych w oczyszczaniu roztworów wodnych. Na podstawie literatury przedmiotu wytypowano korę wierzby plecionkarskiej *Salix americana*, jako potencjalny adsorbent

metali ciężkich z roztworów. Jest to bowiem materiał odpadowy, który jak dotąd nie znalazł zastosowania. Dodatkowo w kraju istnieje wiele plantacji wikliny, co potwierdzają przytoczone dane GUSu. Kora jest składową drewna i zawiera naturalne biopolimery (celulozę, ligninę, hemicelulozy, garbniki etc.), które zdolne są do wiązania jonów metali ciężkich.

Głównym celem pracy było scharakteryzowanie surowej kory wikliny *Salix americana* oraz zbadanie jej pod kątem możliwości wykorzystania jako adsorbentu jonów wybranych metali ciężkich (Cu(II), Zn(II), Cd(II), Pb(II)) z roztworów wodnych. Wymagało to przeprowadzenia badań dotyczących charakterystyki kory, czyli poznania jej tekstury (powierzchni właściwej, rozmiaru porów, funkcji rozkładu objętości porów), morfologii oraz struktury ugrupowań powierzchniowych. Ponadto niezbędne było zbadanie dynamiki i kinetyki procesu adsorpcji wybranych jonów metali ciężkich na korze.

Część doświadczalna pracy zawiera wyniki analiz, które zostały wykonane dla osiągnięcia postawionego celu. Niskotemperaturowe izotermy sorpcji azotu umożliwiły określenie tekstury kory. Z kolei zdjęcia adsorbentu przed i po adsorpcji wybranych jonów metali pozwoliły na poznanie morfologii oraz potwierdzenie zaadsorbowania się jonów na korze. Natomiast widma w podczerwieni wykorzystano do identyfikacji grup powierzchniowych kory, które mogły brać udział w procesie adsorpcji.

Ponadto przeprowadzone badania sorpcji z jednoskładnikowych roztworów modelowych wykazały, że kora *S. americana* adsorbuje badane jony metali oraz pozwoliły na określenie czasu potrzebnego do osiągnięcia equilibrium oraz kinetyki reakcji. Ponadto, zbadano wpływ pH roztworu oraz stężenia jonów w roztworze na adsorpcję.

W toku przeprowadzonych badań zweryfikowane zostały także postawione hipotezy badawcze, a uzyskane wyniki pozwoliły na sformułowanie następujących wniosków:

1. Kora wierzby plecionkarskiej *Salix americana* adsorbuje badane jony metali ciężkich, a stopień ich usuwania z roztworów przekraczał 70%, co wskazuje na silne powinowactwo adsorbentu do badanych jonów metali. Sam proces zachodził stosunkowo szybko, a równowaga ustalała się już w ciągu pierwszych 15 minut prowadzenia procesu. Otrzymane dane eksperymentalne były najlepiej opisywane przez równanie kinetyczne pseudo-drugiego rzędu.
2. Wyznaczona na podstawie niskotemperaturowych izoterm sorpcji azotu metodą BET powierzchnia właściwa kory wynosiła 1,301 m<sup>2</sup>/g, a całkowita objętość porów wyznaczona za pomocą metody BJH była równa 0,0044 cm<sup>3</sup>/g, natomiast średnia

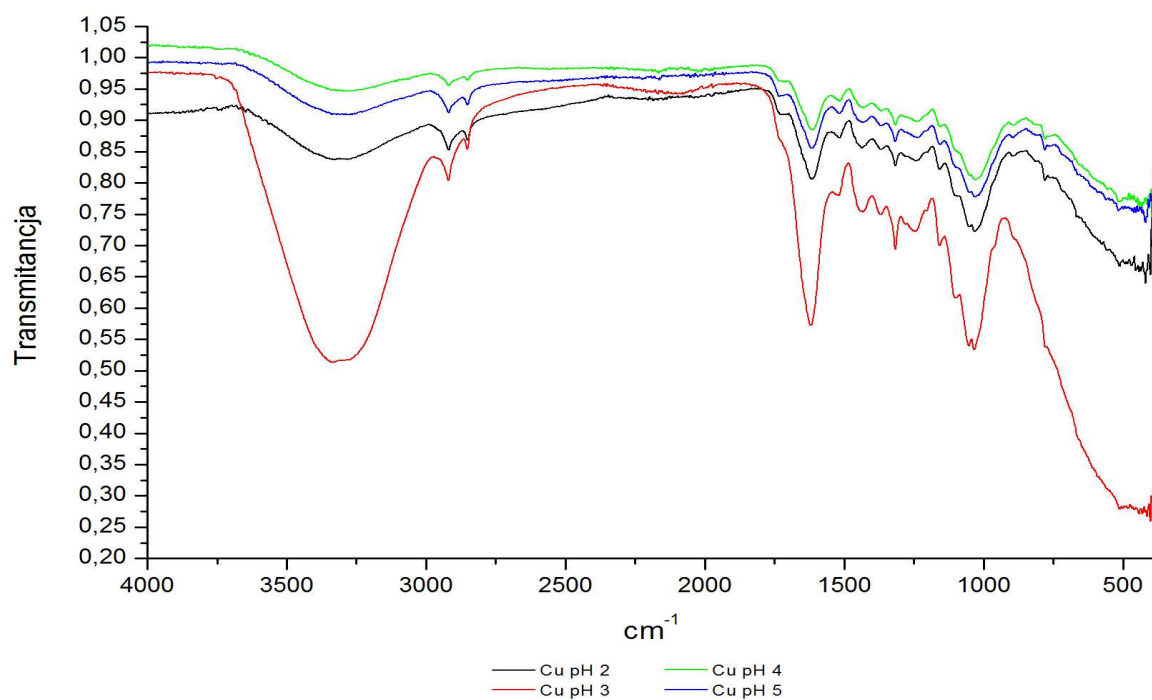
średnica porów 20,67 nm (206,7 Å). Zatem kora wg klasyfikacji IUPAC jest adsorbentem mezoporowatym o stosunkowo niewielkiej powierzchni właściwej. Może to jednak przemawiać za tym, że kora jest sorbentem nieporowatym. Dlatego też wyniki przeprowadzonych badań sugerują, że właściwości sorpcyjne kory wynikały nie z jej struktury porowatej, a raczej z właściwości chemicznych jej powierzchni.

3. Badania ugrupowań powierzchniowych kory spektroskopią w podczerwieni wykazały obecność m.in. grup karbonylowych, karboksylowych, hydroksylowych i estrowych głównie celulozy, hemiceluloz i ligniny, które zdolne są do wiązania jonów metali. Zatem substancje chemiczne zawarte w korze *S. americana* posiadają właściwości sorpcyjne. Potwierdziły to również wyniki badań adsorpcji  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Cd}^{2+}$ ,  $\text{Zn}^{2+}$  i  $\text{Pb}^{2+}$  oraz wykonane widma w podczerwieni kory po adsorpcji, w których wyraźnie widać było zmiany intensywności poszczególnych pasm charakterystycznych dla wspomnianych powyżej grup.
4. Badania tekstury, morfologii, ugrupowań powierzchniowych oraz analiza termiczna wskazywały na chemisorpcję z udziałem grup funkcyjnych kory. Ponadto badania wykonywane były w roztworach wodnych, w których substancje takie jak lignina, celuloza i hemicelulozy mają tendencję do pęcznienia. Z uwagi na to roztwór jonów metalu miał kontakt z dużo większą powierzchnią kory i mógł wnikać w głąb matrycy polimerowej, której struktura w wyniku pęcznienia ulegała rozluźnieniu. Wyjaśniałoby to sorpcję pomimo niewielkiej powierzchni właściwej oraz przemawiałoby za procesem związanym z udziałem grup funkcyjnych w procesie adsorpcji, których dostępna ilość była dużo większa niż w przypadku wysuszonej do stałej masy kory.
5. Za adsorpcją z udziałem powierzchniowych grup funkcyjnych przemawiają także wyniki badań wpływu pH roztworów na adsorpcję, które sugerowały mechanizm wymiany jonowej oraz kompleksowania. W badanym zakresie pH adsorpcja była niezależna od pH i zachodziła już przy pH 2. Natomiast powyżej pH 5 z dalszym wzrostem odczynu obserwowano wytrącanie się nierozpuszczalnych związków metali w roztworach. Proces adsorpcji na korze można wytłumaczyć na podstawie teorii twardych i miękkich kwasów i zasad Pearsona. Z kolei selektywność sorpcji przedstawiała się następująco:  $\text{Zn}^{2+} > \text{Cd}^{2+} > \text{Cu}^{2+} > \text{Pb}^{2+}$ , a adsorpcja badanych jonów zachodziła w oparciu o mechanizm tworzenia kompleksów i chelatowania oraz wymiany jonowej.

6. Wyniki badań wpływu stężenia wyjściowego jonów metalu w roztworach rozcieńczonych były stosunkowo dobrze opisywane zarówno równaniem izoterm adsorpcji Langmuira, jak i Freundlicha, przy czym wyższe kwadraty współczynników korelacji uzyskano dla równania Freundlicha. Trudno jednoznacznie rozstrzygnąć czy adsorpcja na korze wikliny jest procesem jedno-, czy też wielowarstwowym.
7. Wyznaczone na podstawie obydwu równań pojemności adsorpcyjne kory dla jonów Cu(II), Cd(II) oraz Zn(II) były zbliżone. Wielkość procesu sorpcji na korze można było uszeregować:  $Zn^{2+} > Cd^{2+} > Cu^{2+} > Pb^{2+}$ . Natomiast na podstawie stałych równania izoterm sorpcji Langmuira wyznaczono powierzchnie zajmowane przez warstwy monomolekularne badanych jonów metali, które były wielokrotnie większe niż powierzchnia właściwa wyznaczona metodą BET.

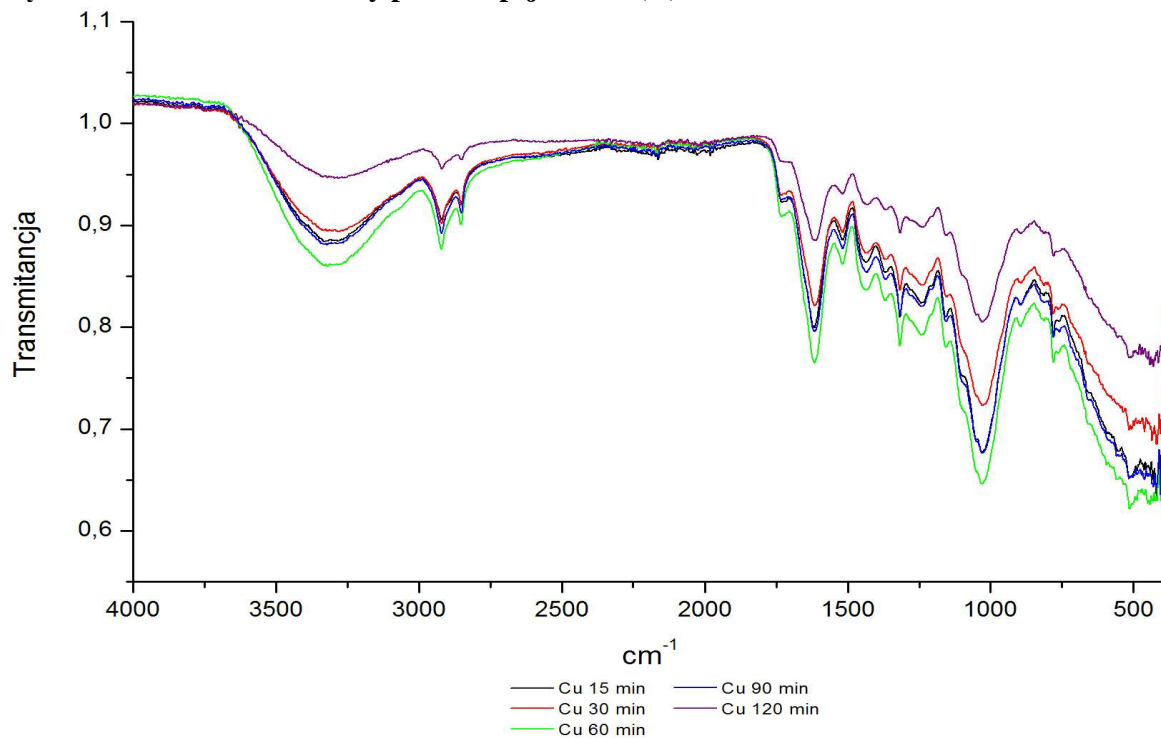
## ZAŁĄCZNIKI

Załącznik 1. Widma FT-IR kory po adsorpcji miedzi(II) w zakresie pH 2 - 5



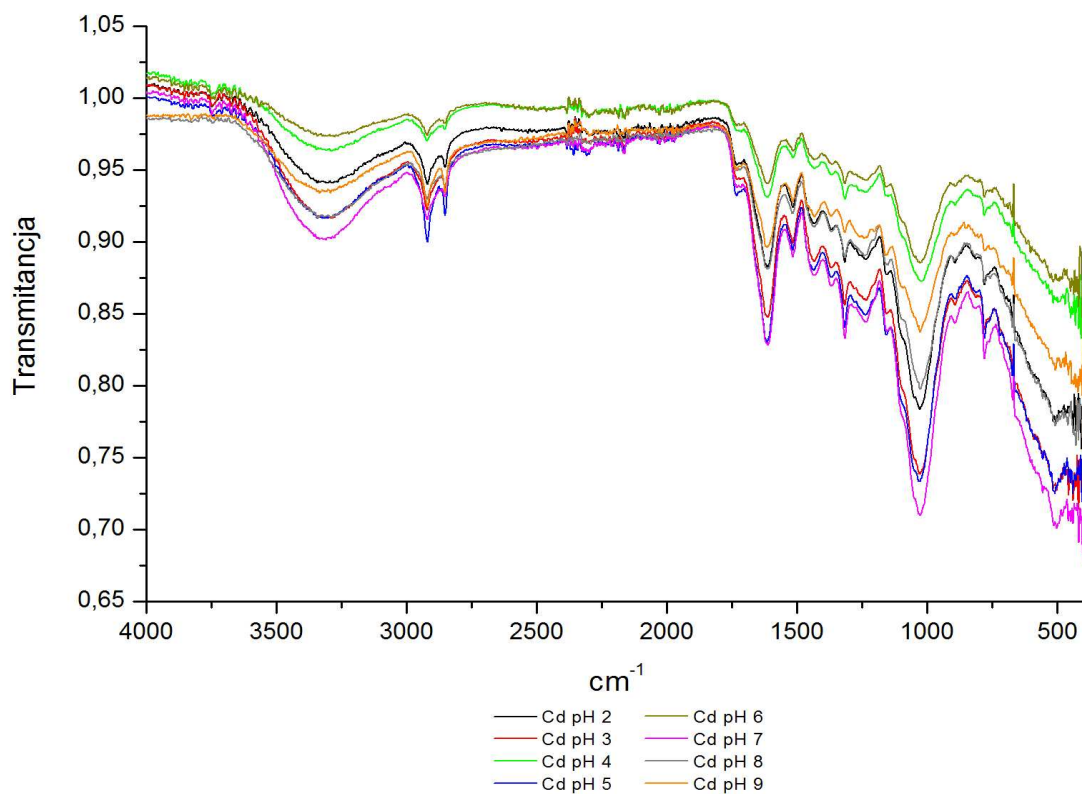
Źródło: Opracowanie własne

Załącznik 2. Widma FT-IR kory po adsorpcji miedzi(II) w czasie 15 – 120 minut



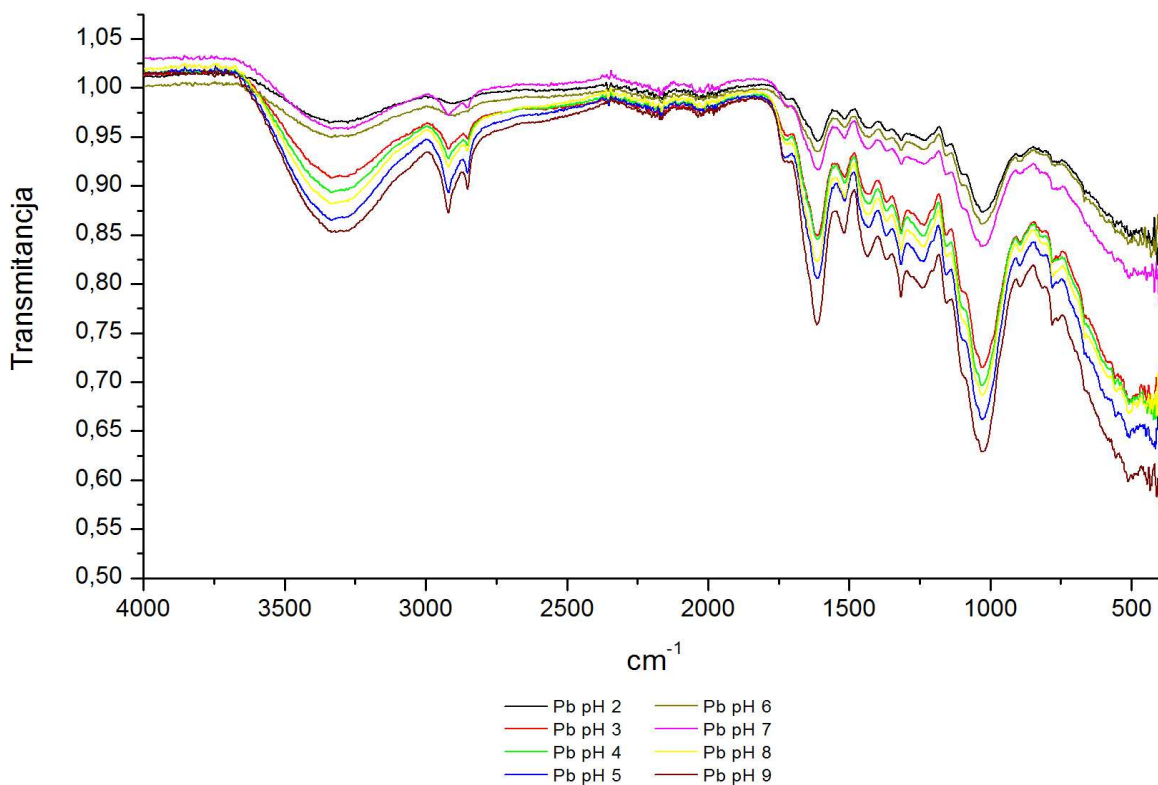
Źródło: Opracowanie własne

**Załącznik 3. Widma FT-IR kory po adsorpcji kadmu(II) w zakresie pH 2 – 9**



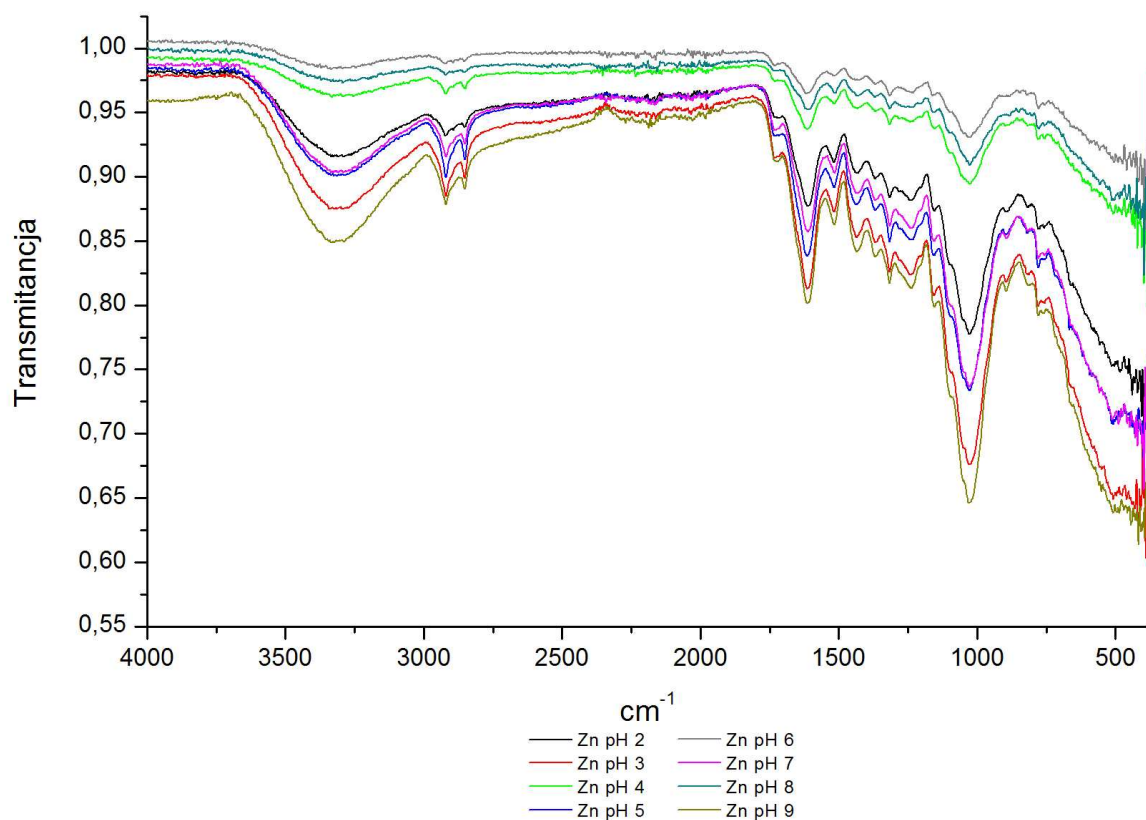
Źródło: Opracowanie własne

**Załącznik 4. Widma FT-IR kory po adsorpcji ołowiu(II) w zakresie pH 2 – 9**



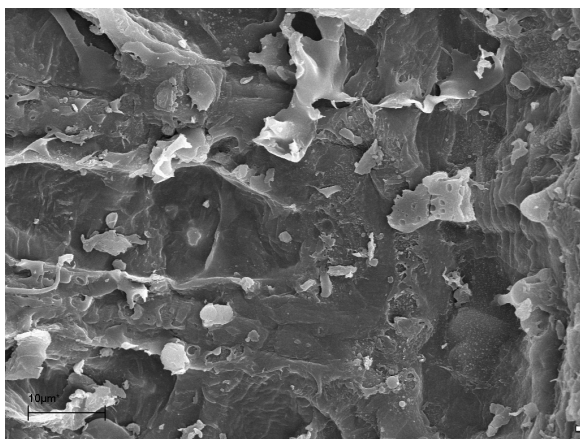
Źródło: Opracowanie własne

**Załącznik 5. Widma FT-IR kory po adsorpcji cynku(II) w zakresie pH 2 – 9**

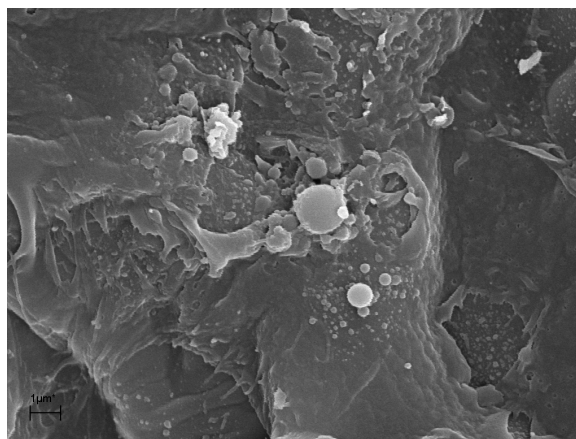


Źródło: Opracowanie własne

**Załącznik 6. Obrazy SEM kory surowej *Salix americana***



5000x

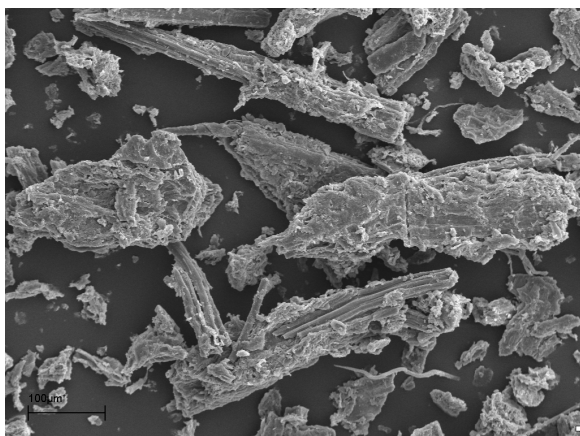


20000x

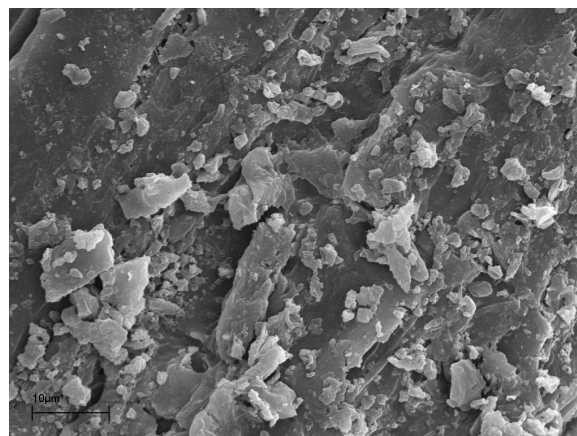
Źródło: Opracowanie własne



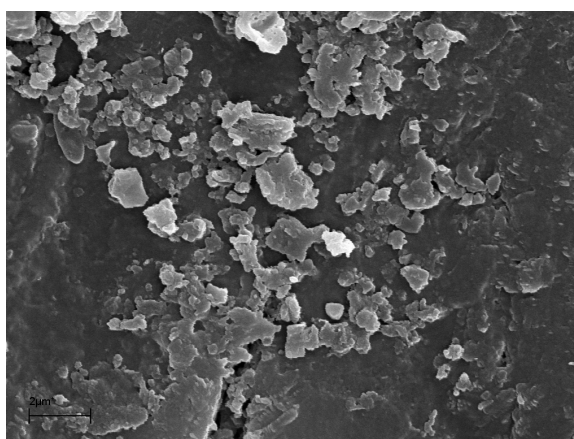
**Załącznik 7. Obrazy SEM kory po adsorpcji Cd(II)**



**500x**



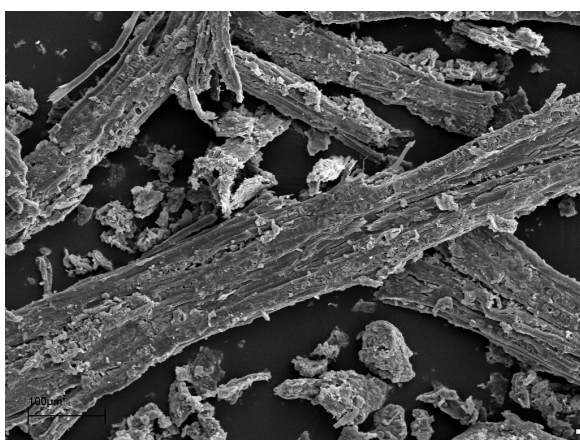
**5000x**



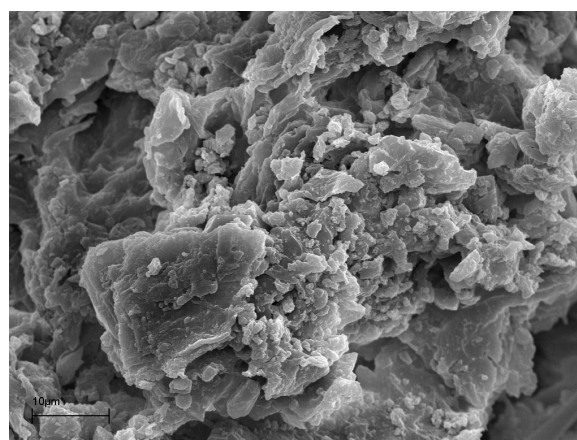
**20000x**

Źródło: Opracowanie własne

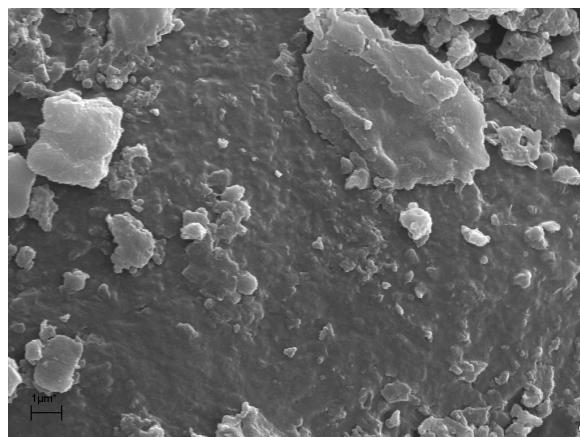
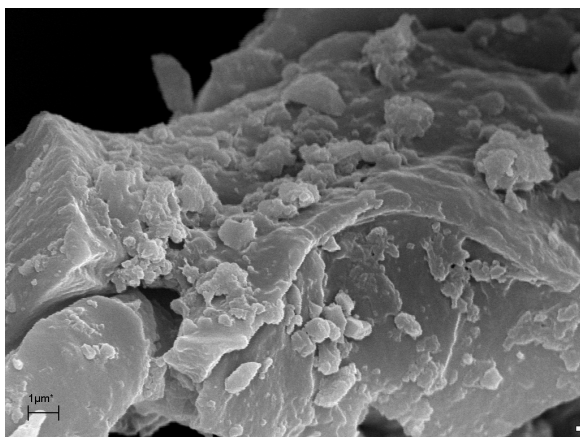
**Załącznik 8. Obrazy SEM kory po adsorpcji Cu(II)**



**500x**



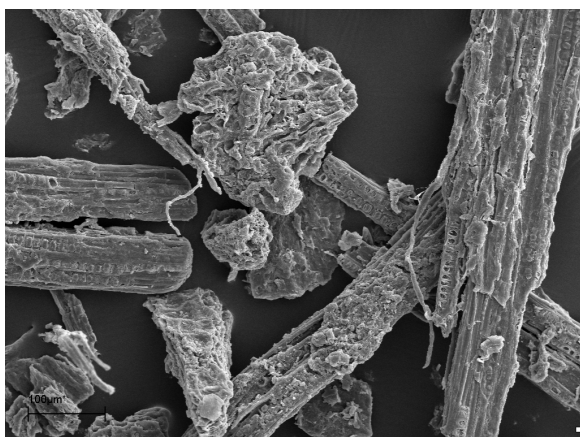
**5000x**



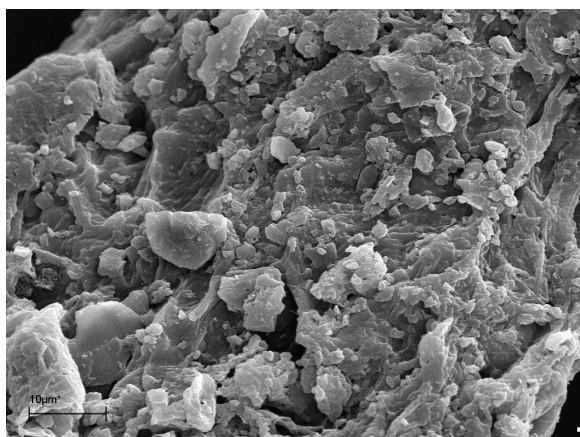
20000x

Źródło: Opracowanie własne

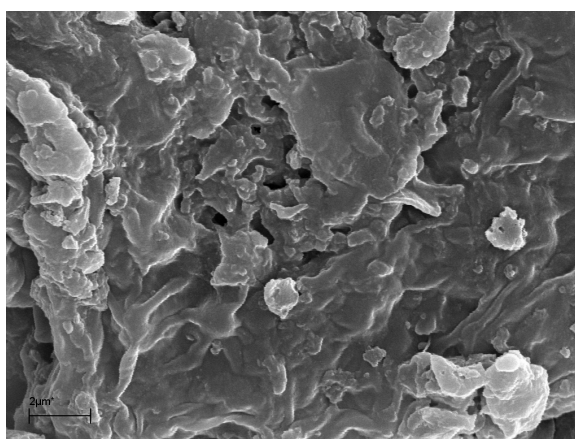
### Załącznik 9. Obrazy SEM kory po adsorpcji Pb(II)



500x



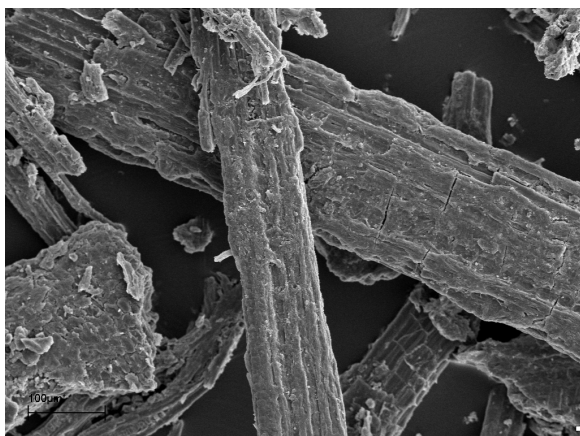
5000x



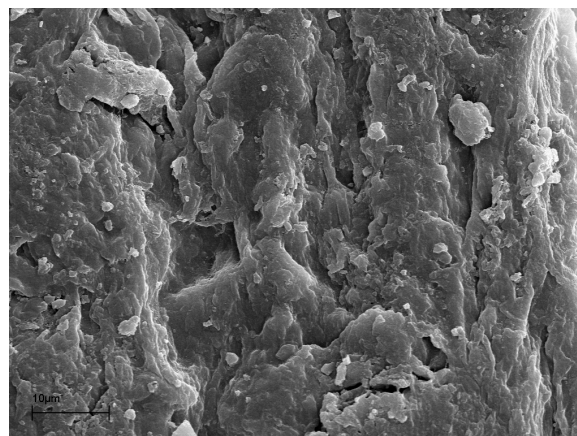
20000x

Źródło: Opracowanie własne

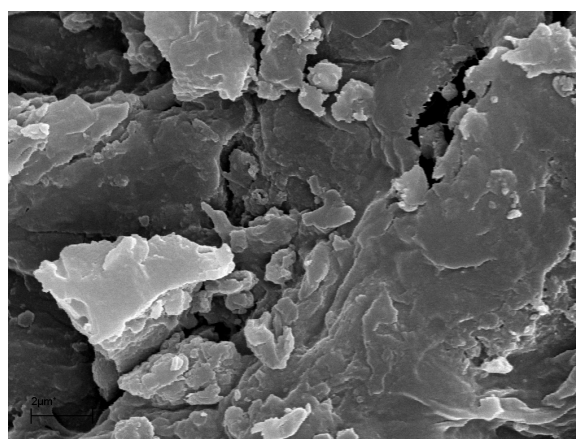
**Załącznik 10. Obrazy SEM kory po adsorpcji Pb(II)**



**500x**



**5000x**



**20000x**

Źródło: Opracowanie własne

## SPIS TABEL

Tabela 1. Równoważne Liczby Mieszkańców (RLM) dla wybranych zakładów przemysłowych	19
Tabela 2. Stężenia substancji organicznych wyrażonych jako BZT <sub>5</sub> i ChZT oraz azotu i fosforu w ściekach komunalnych.	21
Tabela 3. Klasyfikacja układów rozproszonych	22
Tabela 4. Procesy w rozdzielaniu ciekłych układów rozproszonych	23
Tabela 5. Procesy i urządzenia do mechanicznego, biologicznego i fizykochemicznego oczyszczania cieczy	24
Tabela 6. Przeciętna efektywność oczyszczania ścieków dla różnych stopni oczyszczania	29
Tabela 7. Podział metali ze względu na ich współczynnik kumulacji	37
Tabela 8. Biochemiczne skutki wysokich stężeń wybranych metali w roślinach	41
Tabela 9. Względna toksyczność wybranych metali dla ssaków wg Bowena	42
Tabela 10. Desorpcja termiczna węgla aktywnych	56
Tabela 11. Grupy funkcyjne zidentyfikowane na powierzchni węgla aktywnych	56
Tabela 12. Utlenione węgle aktywne – zalety i wady	61
Tabela 13. Porównanie żelu krzemionkowego i węgla aktywnego	63
Tabela 14. Zalety i wady klasycznych metod usuwania metali ciężkich ze ścieków	68
Tabela 15. Składniki ekstrakcyjne kory stanowiące 20 – 50% jej masy	90
Tabela 16. Skład wosków zawartych w korze wikliny	101
Tabela 17. Zestawienie zlinearyzowanych postaci równań kinetycznych	142
Tabela 18. Zestawienie stałych szybkości k równania Ho i Mckay oraz ilości jonów metali usuniętych w stanie równowagi	144
Tabela 19. Charakterystyka chemiczna badanych metali ciężkich	151
Tabela 20. Zestawienie pH przed i po adsorpcji	153
Tabela 21. Zestawienie przykładów ligandów $\sigma$ donorowych	156
Tabela 22. Stałe izoterm adsorpcji Langmuira i Freundlicha	162

## SPIS ILUSTRACJI

Rysunek 1. Liczba ludności korzystającej z oczyszczalni w województwie wielkopolskim -----	12
Rysunek 2. Liczba komunalnych oczyszczalni ścieków w województwie wielkopolskim w latach 2001 – 2009 /wg GUS/-----	13
Rysunek 3. Ścieki przemysłowe i komunalne wymagające oczyszczania odprowadzone do wód lub do ziemi w latach 1970 – 2008 -----	13
Rysunek 4. Schemat blokowy kompleksowej obróbki ścieków przemysłowych-----	25
Rysunek 5. Schemat blokowy oczyszczalni mechaniczno-biologicznej-----	26
Rysunek 6. Schemat oczyszczalni mechaniczno-chemicznej -----	27
Rysunek 7. Ogólny schemat oczyszczalni ścieków -----	30
Rysunek 8. Ilość wytworzonych w Polsce osadów ściekowych w komunalnych oczyszczalniach ścieków w latach 1996 – 2008 -----	31
Rysunek 9. Utylizacja osadów ściekowych z komunalnych oczyszczalni ścieków w Polsce w latach 1996 – 2008 -----	32
Rysunek 10. Właściwości osadów ściekowych-----	34
Rysunek 11. Schemat blokowy przeróbki osadów ściekowych-----	35
Rysunek 12. Schemat oddziaływań międzycząsteczkowych w procesie adsorpcji z roztworu dwuskładnikowego-----	51
Rysunek 13. Ogólny podział adsorbentów -----	52
Rysunek 14. Schemat syntezy mezoporowatych węgli metodą tzw. twardego odwzorowania: a) matryca krzemionkowa, b) kompozyt krzemionki i prekursora węglowego, c) kompozyt krzemionkowo-węglowy, d) odwrotna mezoporowata replika węglowa -----	58
Rysunek 15. Glikozydy pochodne kwasu salicylowego kory <i>Salix americana</i> -----	98
Rysunek 16. Fenolokwasy występujące w korze wierzbowej-----	99
Rysunek 17. Schemat zakresu przeprowadzonych badań-----	107
Rysunek 18. Klasyfikacja izoterm adsorpcji z fazy gazowej-----	108
Rysunek 19. Schemat systemu wielokrotnego dobiecia ATR -----	110
Rysunek 20. Schemat przemiataania próbki wysokoenergetyczną wiązką elektronów w mikroskopii skaningowej -----	112
Rysunek 21. Niskotemperaturowa izoterma adsorpcji azotu wykonana za pomocą objętościowego analizatora adsorpcyjnego ASAP-2010 dla kory (A) -----	118

Rysunek 22. Niskotemperaturowa izoterma adsorpcji azotu wykonana za pomocą sorpcyjnego instrumentu Autosorb iQ2 dla kory (B) -----	119
Rysunek 23. Niskotemperaturowa izoterma adsorpcji azotu wykonana za pomocą sorpcyjnego instrumentu Autosorb iQ2 dla kory (C) -----	119
Rysunek 24. Liniowa postać izotermy adsorpcji BET dla próbki kory (A) w zakresie ciśnień względnych 0,06 do 0,2 -----	120
Rysunek 25. Liniowa postać izotermy adsorpcji BET dla próbki kory (B) w zakresie ciśnień względnych 0,1 do 0,3 -----	121
Rysunek 26. Liniowa postać izotermy adsorpcji BET dla próbki kory (C) w zakresie ciśnień względnych 0,1 do 0,3 -----	121
Rysunek 27. Funkcja rozkładu objętości porów dla kory (A) wyznaczona metodą BJH ---	123
Rysunek 28. Widmo w podczerwieni kory <i>Salix americana</i> -----	125
Rysunek 29. Widma w podczerwieni kory <i>Salix americana</i> przed adsorpcją i po adsorpcji jonów kadmu(II), miedzi(II), ołowiu(II) i cynku(II) -----	127
Rysunek 30. Widma w podczerwieni kory <i>Salix americana</i> przed i po adsorpcji rozsunięte względem siebie równoległe do osi odciętych -----	129
Rysunek 31. Kora <i>S. americana</i> powiększenie 500x -----	130
Rysunek 32. Kora <i>S. americana</i> powiększenie 5000x (zdjęcia A i B) -----	130
Rysunek 33. Obrazy SEM kory przed i po adsorpcji kadmu, miedzi, ołowiu i cynku przy powiększeniu 10000x -----	132
Rysunek 34. Termogramy TGA (—) i DSC (—) kory <i>Salix americana</i> -----	134
Rysunek 35. Izotermy sorpcji Cu(II) dla $C_0 = 0,5$ mM, pH $\approx 4$ -----	136
Rysunek 36. Izotermy sorpcji Cd(II) dla $C_0 = 0,5$ mM, pH $\approx 4$ -----	137
Rysunek 37. Izotermy sorpcji Zn(II) dla $C_0 = 0,5$ mM, pH $\approx 4$ -----	137
Rysunek 38. Izotermy sorpcji Pb(II) dla $C_0 = 0,5$ mM, pH $\approx 4$ -----	138
Rysunek 39. Izotermy sorpcji Cu(II), Cd(II), Zn(II) i Pb(II) -----	138
Rysunek 40. Dane eksperymentalne $\ln q_t = f(t)$ oraz $t/q_t = f(t)$ oraz równania wyznaczonych prostych regresji -----	143
Rysunek 41. Krzywe specjacyjne $Cu^{2+}$ , $Cd^{2+}$ , $Zn^{2+}$ oraz $Pb^{2+}$ dla $C_0 = 20$ mg/dm <sup>3</sup> , -----	146
Rysunek 42. Sorpcja jonów badanych metali ciężkich na korze w zależności od pH roztworu dla $C_0 = 20$ mg/dm <sup>3</sup> i $t = 120$ minut -----	147
Rysunek 43. Struktura związku chelatowego jonu metalu dwuwartościowego z grupami karboksylowymi -----	149
Rysunek 44. Schemat reakcji wymiany jonowej -----	150

Rysunek 45. Schemat tworzenia kompleksu pięciokleszczowego----- 157

Rysunek 46. Izotermy adsorpcji Langmuira i Freundlicha dla ■ Cu(II), ● Zn(II),

▲ Cd(II) i ■ Pb(II) ----- 161

## SPIS ZAŁĄCZNIKÓW

Załącznik 1. Widma FT-IR kory po adsorpcji miedzi(II) w zakresie pH 2 - 5-----	170
Załącznik 2. Widma FT-IR kory po adsorpcji miedzi(II) w czasie 15 – 120 minut-----	170
Załącznik 3. Widma FT-IR kory po adsorpcji kadmu(II) w zakresie pH 2 – 9-----	171
Załącznik 4. Widma FT-IR kory po adsorpcji ołowiu(II) w zakresie pH 2 – 9-----	171
Załącznik 5. Widma FT-IR kory po adsorpcji cynku(II) w zakresie pH 2 – 9-----	172
Załącznik 6. Obrazy SEM kory surowej <i>Salix americana</i> -----	172
Załącznik 7. Obrazy SEM kory po adsorpcji Cd(II)-----	173
Załącznik 8. Obrazy SEM kory po adsorpcji Cu(II)-----	173
Załącznik 9. Obrazy SEM kory po adsorpcji Pb(II)-----	174
Załącznik 10. Obrazy SEM kory po adsorpcji Pb(II)-----	175



## LITERATURA

- 1 *Raport o stanie środowiska w Wielkopolsce w roku 2009*, WIOŚ w Poznaniu, Poznań 2010
- 2 *Ochrona środowiska 2009*, Główny Urząd Statystyczny, Warszawa 2009
- 3 Gawroński R., *Procesy oczyszczania cieczy*, Oficyna Wydawnicza Politechniki Warszawskiej, Warszawa 1999
- 4 Ustawa z dnia 18 lipca 2001 r. *Prawo wodne*, (Dz. U. 2001 nr 115 poz. 1229)
- 5 Ustawa z dnia 7 czerwca 2001 r. *o zbiorowym zaopatrzeniu w wodę i zbiorowym odprowadzaniu ścieków*, (Dz. U. 2001 nr 123, poz. 858)
- 6 Dyrektywa Rady 91/271/EWG z dnia 21 maja 1991 r. *dotycząca oczyszczania ścieków komunalnych*, (Dz. Urz. WE L 135 z 30.05.1991)
- 7 Dyrektywa Rady 75/442/EWG z dnia 15 lipca 1975 r. *w sprawie odpadów*, (Dz. Urz. WE L 194 z 25.07.1975)
- 8 Dyrektywa Rady 91/689/EWG z dnia 12 grudnia 1991 r. *w sprawie odpadów niebezpiecznych*, (Dz. Urz. WE L 226 z 06.09.2000)
- 9 Dyrektywa Rady 1999/31/WE z dnia 26 kwietnia 1999 r. *w sprawie składowania odpadów*, (Dz. Urz. WE L 182, z 16.07.1999)
- 10 Ustawa z dnia 27 kwietnia 2001 r. *o odpadach*, (Dz. U. 2001 nr 62 poz. 628)
- 11 Biegańska M., *Dyrektywa 91/271/EWG a prawo krajowe*, *Wodociągi i Kanalizacja*, 11(81)/2010, s. 42 - 44
- 12 *Krajowy program oczyszczania ścieków komunalnych 2009 – AKPOŚK 2009*, Warszawa luty 2010
- 13 Masłowska-Bandosz M., *Aktualizacja KPOŚK*, *Wodociągi i Kanalizacja*, 4(74)/2010, s.6
- 14 Załącznik XII. Wykaz, o którym mowa w artykule 24 aktu Przystąpienia: Polska, (Dz. Urz. WE L 236, z 23.09.2003)
- 15 Biegańska M., *Oczyszczanie ścieków w przemyśle. Polskie przepisy i dyrektywy unijne*, *Facility Manager*, 5/2010, s. 43 - 49

- 16 Rozporządzenie Ministra Budownictwa z dnia 14 lipca 2006 r. w sprawie sposobu realizacji obowiązków dostawców ścieków przemysłowych oraz warunków wprowadzania ścieków do urządzeń kanalizacyjnych, (Dz. U. 136 poz. 964)
- 17 Rozporządzenie Ministra Środowiska z dnia 27 lipca 2004 r. w sprawie dopuszczalnych mas substancji, które mogą być odprowadzane w ściekach przemysłowych, (Dz. U. nr 180 poz. 1867)
- 18 Rozporządzenie Ministra Środowiska z dnia 10 listopada 2005 r. w sprawie substancji szczególnie szkodliwych dla środowiska wodnego, których wprowadzanie w ściekach przemysłowych do urządzeń kanalizacyjnych wymaga uzyskania pozwolenia wodnoprawnego, (Dz. U. nr 233 poz. 1987 i 1988)
- 19 Rozporządzenie Ministra Środowiska z dnia 15 grudnia 2008 r. zmieniające rozporządzenie w sprawie substancji szczególnie szkodliwych dla środowiska wodnego, których wprowadzanie w ściekach przemysłowych do urządzeń kanalizacyjnych wymaga uzyskania pozwolenia wodnoprawnego, (Dz. U. nr 229 poz. 1538)
- 20 Dyrektywa Rady 76/464/EWG z dnia 4 maja 1976 r. w sprawie zanieczyszczenia spowodowanego przez niektóre substancje niebezpieczne odprowadzane do środowiska wodnego Wspólnoty, (Dz. Urz. WE L 64 z 04.03.2006)
- 21 Dyrektywa Rady 2006/11/WE z dnia 15 lutego 2006 r. w sprawie zanieczyszczenia spowodowanego przez niektóre substancje niebezpieczne odprowadzane do środowiska wodnego Wspólnoty, (Dz. Urz. WE L 129 z 18.05.1976)
- 22 Rozporządzenie Ministra Środowiska z 24 lipca 2006 r. w sprawie warunków, jakie należy spełnić przy wprowadzaniu ścieków do wód lub do ziemi, oraz w sprawie substancji szczególnie szkodliwych dla środowiska wodnego, (Dz. U. nr 137 poz. 984)
- 23 Litwiniuk R., *Ochrona środowiska w przedsiębiorstwach wod-kan*, Wodociągi i Kanalizacja, 7/8(65/66) 2009, s. 34 - 35
- 24 Klimiuk E., Łebkowska M., *Biotechnologia w ochronie środowiska*, Wyd. PWN, Warszawa 2003
- 25 Imhoff K., *Kanalizacja miast i oczyszczanie ścieków. Poradnik*, Wyd. Budownictwo i Architektura, Warszawa 1957

- 26 Lipkowska-Grabowska K., Faron-Lewandowska E., *Pracownia chemiczna. Analiza wody i ścieków*, Wyd. WSiP, Warszawa 1998
- 27 Russel S., Biblioteka problemów T. 293. *Biotechnologia*, Wyd. PWN, Warszawa 1990
- 28 Ustawa z dnia 27 kwietnia 2001 r. *Prawo ochrony środowiska*, (Dz. U. 2001 nr 62 poz. 627)
- 29 Podedworna J., Umiejewska K., *Technologia osadów ściekowych*, Oficyna Wydawnicza Politechniki Warszawskiej, Warszawa 2008
- 30 Sadecka Z., *Energooszczędne modyfikacje metod przeróbki osadów ściekowych*, *Ochrona Środowiska*, vol. 24 nr 3/2002, s. 27 – 30
- 31 Rozporządzenie Ministra Środowiska z dnia 27 września 2001 r. w sprawie katalogu odpadów, (Dz.U. nr 112 poz. 1206)
- 32 Rozporządzenie Ministra Gospodarki z dnia 12 czerwca 2007 r. zmieniające rozporządzenie w sprawie kryteriów oraz procedur dopuszczania odpadów do składowania na składowisku odpadów danego typu, (Dz.U. 2007 nr 121 poz. 832)
- 33 Podedworna J., Umiejewska K., *Ćwiczenia laboratoryjne z technologii osadów ściekowych*, Oficyna Wydawnicza Politechniki Warszawskiej, Warszawa 2007
- 34 Jędrzak A., *Biologiczne przetwarzanie odpadów*, Wyd. PWN, Warszawa 2007
- 35 Lipkowska-Grabowska K., Faron-Lewandowska E., *Pracownia chemiczna. Analiza wody i ścieków*, Wyd. WSiP, Warszawa 1998
- 36 Alloway B.J., Ayres D.C., *Chemiczne podstawy zanieczyszczenia środowiska*, Wyd. PWN, Warszawa 1999
- 37 Williams C.J., Aderhold D., Edyvean R.G.J., *Comparison between biosorbents for the removal of metal ions from aqueous solutions*, *Water Research*, vol. 32 nr 1/1998, s. 216 – 224
- 38 Bailey S.E., Olin T.J., Bricka R.M., Adrian D.D., *A review of potentially low-cost sorbents for heavy metals*, *Water Research*, vol. 33 nr 11/1999, s. 2469 – 2479
- 39 Wan Ngah W.S., Hanafiah M.A.K.M., *Removal of heavy metal ions from wastewater by chemically modified plant wastes as adsorbents: a review*, *Bioresource Technology*, nr 99/2008, s. 3935 – 3948

- 40 Świdarska-Bróż M., *Wpływ odczynu pH na toksyczność i usuwanie metali ciężkich z wód naturalnych*, *Ochrona Środowiska*, vol. 4 nr 3/1982, s. 16 – 20
- 41 Gambuś F., Gorlach E., *Problemy zanieczyszczenia środowiska metalami ciężkimi, Pochodzenie i szkodliwość metali ciężkich*, *Aura* nr 6/2001, s. 11 – 13
- 42 Łabużek S., Necklen D., Radziejewska-Lebrecht J., *Biotechnologia mikroorganizmów. Wybrane zagadnienia*, Wyd. Uniw. Śląskiego, Katowice 2002
- 43 Buczkowski R., Kondzielski I., Szymański T., *Metody remediacji gleb zanieczyszczonych metalami ciężkimi*, Wyd. UMK, Toruń 2002
- 44 Bezak-Mazur E., *Elementy toksykologii środowiskowej*, Wyd. Politechniki Świętokrzyskiej, Kielce 2001
- 45 Bruchajzer E., *Toksykometria*, w: Piotrowski J.K. (red.), *Podstawy toksykologii*, Wyd. WNT, Warszawa 2006
- 46 Panek E., *Wpływ eksploatacji, przeróbki i przetwórstwa rud miedzi na środowisko przyrodnicze*, w: Ney R. (red.), *Surowce mineralne Polski. Surowce metaliczne - miedź, srebro*, Wyd. Centrum PPGSMiE PAN, Kraków 1997
- 47 O'Connell D.W., Birkinshaw C., O'Dwyer T.F., *Heavy metal adsorbents prepared from the modification of cellulose: a review*, *Bioresource Technology*, nr 99/2008, s. 6709 – 6724
- 48 Orłowski C., *Metale*, w: Piotrowski J.K. (red.), *Podstawy toksykologii*, Wyd. WNT, Warszawa 2006
- 49 <http://monographs.iarc.fr/ENG/Classification/index.php>
- 50 Ciba J., Trojanowska J., Zołotajkin M., *Mała encyklopedia pierwiastków*, Wyd. WNT, Warszawa 1996
- 51 Klevay L.M., *Metals as nutritional factors*, w: Brown S.S., Kodama Y. (red.), *Toxicology of metals. Clinical and experimental research*, Wyd. Ellis Horwood Ltd, Chichester 1987
- 52 Karwowska E., Łebkowska M., *Stan badań w Polsce nad wykorzystaniem mikroorganizmów do odzysku metali z rud i odpadów*, *Rocznik Ochrony Środowiska*, tom 10/2008, Wyd. Środkowo-Pomorskie Towarzystwo Naukowe Ochrony Środowiska, Koszalin, s. 433-442

- 53 Kabata-Pendias A., Pendias H., *Biogeochemia pierwiastków śladowych*, Wyd. PWN, Warszawa 1999
- 54 Purna Chandra Rao G., Satyaveni S., Ramesh A., Seshaiiah K., Murthy K.S.N., Choudary N.V., *Sorption of cadmium and zinc from aqueous solutions by zeolite 4A, zeolite 13X and bentonite*, *Journal of Environmental Management*, nr 81/2006, s. 265 – 272
- 55 Sroczyński W., *Wpływ eksploatacji, przeróbki i przetwórstwa rud cynku i ołowiu na środowisko przyrodnicze*, w: Ney R. (red.), *Surowce mineralne Polski. Surowce metaliczne - cynk, ołów*, Wyd. Centrum PPGSMiE PAN, Kraków 1997
- 56 Volesky B., *Removal and recovery of heavy metals by biosorption*, w: Volesky B. (red.), *Biosorption of heavy metals*, Wyd. CRC Press, Boca Raton (Floryda) 1990
- 57 Bansal R.C., Goyal M., *Adsorpcja na węglu aktywnym*, Wyd. WNT, Warszawa 2009
- 58 Choma J., Jaroniec M., *Otrzymywanie i właściwości modyfikowanych nanoporowatych adsorbentów krzemionkowych*, *Ochrona Środowiska*, vol. 25 nr 1/2003, s. 3 – 8
- 59 Dębowski Z., Lach J., *Usuwanie kationów metali ciężkich z wody na węglach aktywnych*, *Ochrona Środowiska*, vol. 18 nr 2/1996, s. 23 – 25
- 60 Kowal A.L., *O adsorpcji*, *Ochrona Środowiska*, vol. 9 nr 2-3/1987, s. 5 – 7
- 61 Ościk J., *Adsorpcja*, Wyd. UMCS, Lublin 1969
- 62 Paderewski M., *Adsorpcja i adsorbery*, Wyd. Polit. Szczecińskiej, Szczecin 1980
- 63 Sarbak Z., *Adsorpcja i adsorbenty. Teoria i zastosowanie*, Wyd. Nauk. UAM, Poznań 2000
- 64 Paderewski M.L., *Procesy adsorpcyjne w inżynierii chemicznej*, Wyd. WNT, Warszawa 1999
- 65 Kielcew .W., *Podstawy techniki adsorpcyjnej*, Wyd. WNT, Warszawa 1980
- 66 Nejmark I.J., *Syntetyczne adsorbenty mineralne*, Wyd. WNT, Warszawa 1988
- 67 Choma J., Zdenkowski J.A., *Standardowe dane adsorpcji azotu do charakterystyki porowatych adsorbentów mineralnych*, *Ochrona Środowiska*, vol. 22 nr 4/2000, s. 3 – 7

- 68 Choma J., Jaroniec M., *Porowatość adsorbentów i katalizatorów: klasyczne metody analizy, ich możliwości i ograniczenia*, *Ochrona Środowiska*, vol. 3 nr 2/2001, s. 3 – 8
- 69 Adamski W., *Zagadnienia adsorpcji w technologii wody*, *Ochrona Środowiska*, vol. 7 nr 2-3/1985, s. 15 – 18
- 70 Kowal A.L., *O adsorpcji*, *Ochrona Środowiska*, vol. 9 nr 2-3/1987, s. 5 – 7
- 71 Świdzka-Bróż M., *Zjawiska sorpcji w wodach naturalnych oraz w procesach oczyszczania wód*, *Ochrona Środowiska*, vol. 9 nr 2-3/1987, s. 9 – 14
- 72 Paprowicz J., *Ocena przydatności granulowanych węgla aktywnych do oczyszczania wody*, *Ochrona Środowiska*, vol. 9 nr 2-3/1987, s. 109 – 114
- 73 Jankowska H., Nefie S., *Adsorpcyjne i jonowymienne właściwości węgla aktywnych o utlenionej powierzchni*, *Ochrona Środowiska*, vol. 9 nr 2-3/1987, s. 43 – 48
- 74 Dobrowolski R., Jaroniec M., *Badania nad adsorpcją Pb(II) z rozcieńczonych roztworów wodnych na węglu aktywnym*, *Ochrona Środowiska*, vol. 9 nr 2-3/1987, s. 91 – 94
- 75 Choma J., Jaroniec M., Zawisłak A., Jedynak K., *Adsorpcyjne właściwości nanoporowatych materiałów węglowych otrzymanych z wykorzystaniem matryc krzemionkowych i polimerowych*, *Ochrona Środowiska*, vol. 31 nr 3/2009, s. 17 – 24
- 76 Choma J., Jaroniec M., *Podstawowe metody adsorpcyjne stosowane do oceny powierzchniowych i strukturalnych właściwości węgla aktywnych*, *Ochrona Środowiska*, vol. 27 nr 3/2005, s. 3 – 8
- 77 Świątkowski A., Biniak S., Pakuła M., Trykowski G., *Badania skuteczności regeneracji węgla aktywnego w procesie oczyszczania wody*, *Ochrona Środowiska*, vol. 27 nr 3/2005, s. 9 – 12
- 78 Winczaszek B., Adamski W., *Możliwości usuwania kationów wybranych metali w procesie wymiany jonowej na syntetycznych zeolitach*, *Ochrona Środowiska*, vol. 28 nr 2/2006, s. 33 – 37
- 79 Choma J., Zdenkowski J.A., *Strukturalne i powierzchniowe właściwości wybranych adsorbentów mineralnych*, *Ochrona Środowiska*, vol. 23 nr 4/2001, s. 5 – 8

- 80 Pehlivan E., Altun T., *The study of various parameters affecting the ion exchange of  $Cu^{2+}$ ,  $Zn^{2+}$ ,  $Ni^{2+}$ , and  $Pb^{2+}$  from aqueous solution on Dowex 50W synthetic resin*, Journal of Hazardous Materials B, nr 134/2006, s. 149 – 156
- 81 Seki K., Saito N., Aoyama M., *Removal of heavy metal ions from solutions by coniferous barks*, Wood Science and Technology, nr 31/1997, s. 441 – 447
- 82 Dhakal R.P., Ghimire K.N., Inoue K., Yano M., Makino K., *Acidic polysaccharide gels for selective adsorption of lead (II) ion*, Separation and Purification Technology, nr 42/2005, s. 219 – 225
- 83 Dhakal R.P., Ghimire K.N., Inoue K., *Adsorptive separation of heavy metals from an aquatic environment using orange waste*, Hydrometallurgy, nr 79/2005, s. 182 – 190
- 84 Nasernejad B., Zadeh T.E., Pour B.B., Bygi M.E., Zamani A., *Comparison for biosorption modeling of heavy metals (Cr (III), Cu (II), Zn (II)) adsorption from wastewater by carrot residues*, Process Biochemistry, nr 40/2005, s. 1319 – 1322
- 85 Guo X., Zhang S., Shan X.-q., *Adsorption of metal ions on lignin*, Journal of Hazardous Materials, nr 151/2008, s. 134 – 142
- 86 Gurgel L.V.A., Karnitz Júnior O., Pereira de Freitas Gil R., Gil L.F., *Adsorption of Cu(II), Cd(II), and Pb(II) from aqueous single metal solutions by cellulose and mercerized cellulose chemically modified with succinic anhydride*, Bioresource Technology, nr 99/2008, s. 3077 - 3083.
- 87 Chand R., Narimura K., Kawakita H., Ohto K., *Grape waste as a biosorbent for removing Cr(VI) from aqueous solution*, Journal of Hazardous Materials, nr 163/2009, s. 245 – 250
- 88 Lu D., Cao Q., Li X., Cao X., Luo F., Shao W., *Kinetics and equilibrium studies of Cu(II) adsorption onto chemically modified orange peel*, Hydrometallurgy, nr 95/2009, s. 145 – 152
- 89 Pejic B., Vukcevic M., Kostic M., Skundric P., *Biosorption of heavy metal ions from aqueous solutions by short hemp fibers: Effect of chemical composition*, Journal of Hazardous Materials, nr 164/2009, s. 146 – 153

- 90 Kweon D.-K., Choi J.-K., Kim E.-K., Lim S.-T., *Adsorption of divalent metal ions by succinylated and oxidized corn starches*, Carbohydrate Polymers, nr 46/2001, s. 171 – 177
- 91 Wan Ngah W.S., Endun C.S., Mayanar R., *Removal of copper(II) ions from aqueous solution onto chitosan and cross-linked chitosan beads*, Reactive & Functional Polymers, nr 50/2002, s. 181 – 190
- 92 Hansen H.K., Arancibia F., Gutiérrez C., *Adsorption of copper onto agricultural waste materials*, Journal of Hazardous Materials, nr 180/2010, s. 442 – 448
- 93 Pagnanelli F., Mainelli S., Vegliò F., Toro L., *Heavy metal removal by olive pomace: biosorbent characterization and equilibrium modelling*, Chemical Engineering Science, nr 58/2003, s. 4709 – 4717
- 94 Vimala R., Das N., *Biosorption of cadmium (II) and lead (II) from aqueous solutions using mushrooms: A comparative study*, Journal of Hazardous Materials, nr 168/2009, s. 376 – 382
- 95 Pérez N.A., Rincón G., Delgado L.A., *Use of biopolymers for the removal of heavy metals produced by the oil industry – A feasibility study*, Adsorption, nr 12/2006, s. 279 – 286
- 96 Mucha M., *Chitozan wszechstronny polimer ze źródeł odnawialnych*, Wyd. WNT, Warszawa 2010
- 97 Biegańska M., *Heavy metal adsorption on natural biopolymers in aqueous solutions*, Proceedings of II International Interdisciplinary Technical Conference of Young Scientists InterTech 2009, 20-22 maja 2009, Poznań, s. 341 – 345
- 98 Biegańska M., *Zastosowanie proszku celulozowego do adsorpcji metali ciężkich z roztworów wodnych*, w Sławińska M. (red.), *Gospodarka, technologia, przedsiębiorstwo*, Wyd. UEP, Poznań 2010
- 99 Acemioglu B., Alma M.H., *Equilibrium studies on adsorption of Cu(II) from aqueous solution onto cellulose*, Journal of Colloid and Interface Science, nr 243/2001, s. 81 – 84
- 100 Li X., Tang Y., Xuan Z., Liu Y., Luo F., *Study on the preparation of orange peel cellulose adsorbents and biosorption of Cd(II) from aqueous solution*, Separation and Purification Technology, nr 55/2007, s. 69 – 75



- 101 Zhang X., Bai R., *Mechanism and kinetics of humic acid adsorption onto chitosan-coated granules*, Colloid and Interface Science, nr 264/2003, s. 30 – 38
- 102 Zhou D., Zhang J., Zhou J., Guo S., *Celluloze/chitin beads for adsorption of heavy metals in aqueous solution*, Water Research, nr 38/2004, s. 2643 – 2650
- 103 Inoue K., Yoshizuka K., Ohto K., *Adsorptive separation of some metal ions by complexing agent types of chemically modified chitosan*, Analytica Chimica Acta, nr 388/1999, s. 209 – 218
- 104 Garcia-Valls R., Hatton T.A., *Metal ion complexation with lignin derivatives*, Chemical Engineering Journal, nr 94/2003, s. 99 – 105
- 105 Parajuli D., Inoue K., Ohto K., Oshima T., Murota A., Funaoka M., Makino K., *Adsorption of heavy metals on crosslinked lignocatechol: a modified lignin gel*, Reactive & Functional Polymers, nr 62/2005, s. 129 – 139
- 106 Kwiatkowska-Marks S., Miłek J., Wójcik M., *The effect of pH on the sorption of copper ions by alginates*, Polish Journal of Chemical Technology, vol. 10 nr 1/2008, s. 28 – 30
- 107 Klimiuk E., Kuczajowska-Zazdrożna M., *The effect of poly(vinyl alcohol) on cadmium adsorption and desorption from alginate adsorbents*, Polish Journal of Environmental Studies, vol. 11 nr 4/2002, s. 375 – 384
- 108 Borycka B., Żuchowski J., *Bogatobłonnikowe sorbenty metali z wyłoków owocowych*, Przemysł Fermentacyjny i Owocowo-Warzywny, nr 3/1997, s. 26 – 28
- 109 Król S., Nawirska A., *Usuwanie jonów metali ciężkich na wyłokach owocowych w układach dynamicznych*, ACTA Scientiarum Polonorum, Technologia Alimentaria, nr 2(1)/2003, s. 21 – 29
- 110 Ghimire K.N., Inoue K., Yamaguchi H., Makino K., Miyajima T., *Adsorptive separation of arsenate and arsenite anions from aqueous medium by using orange waste*, Water Research, nr 37/2003, s. 4945 – 4953
- 111 Cierpiszewski R., Biegańska M., *Biosorbents for heavy metal removal*, w: Wybieralska K. (red.), *Current Trends in Commodity Science : Selected Quality Problems*, Wyd. UEP, Poznań 2010

- 112 Schiewer S., Patil S.B., *Pectin-rich fruit wastes as biosorbents for heavy metal removal: Equilibrium and kinetics*, *Bioresource Technology*, nr 99/2008, s. 1896 – 1903
- 113 Pagnanelli F., Mainelli S., De Angelis S., Toro L., *Biosorption of protons and heavy metals onto olive pomace: Modelling of competition effects*, *Water Research*, nr 39/2005, s. 1639 – 1651
- 114 Oliveira W.E., Franca A.S., Oliveira L.S., Rocha S.D., *Untreated coffee husks as biosorbent for the removal of heavy metals from aqueous solutions*, *Journal of Hazardous Materials*, nr 152/2008, s. 1073 – 1081
- 115 El-Shafey E.I., *Removal of Zn(II) and Hg(II) from aqueous solution on a carbonaceous sorbent chemically prepared from rice husk*, *Journal of Hazardous Materials*, nr 175/2010, s. 319 – 327
- 116 Marshall W.E., Wartelle L.H., Boler D.E., Johns M.M., Toles C.A., *Enhanced metal adsorption by soybean hulls modified with citric acid*, *Bioresource Technology*, nr 69/1999, s. 263 – 268
- 117 Meena A.K., Kadirvelu K., Mishraa G.K., Rajagopal C., Nagar P.N., *Adsorption of Pb(II) and Cd(II) metal ions from aqueous solutions by mustard husk*, *Journal of Hazardous Materials*, nr 150/2008, s. 619 – 625
- 118 Hamissa A.M.B., Lodi A., Seffen M., Finocchio E., Botter R., Converti A., *Sorption of Cd(II) and Pb(II) from aqueous solution onto Agave americana fibers*, *Chemical Engineering Journal*, nr 159/2010, s. 67 – 74
- 119 Ho Y.S., Ofomaja A.E., *Kinetics and thermodynamics of lead ion sorption on palm kernel fibre from aqueous solution*, *Process Biochemistry*, nr 40/2005, s. 3455 – 3461
- 120 Pehlivan E., Altun T., Parlayıcı S., *Utilization of barley straws as biosorbents for Cu<sup>2+</sup> and Pb<sup>2+</sup> ions*, *Journal of Hazardous Materials*, nr 164/2009, s. 982 – 986
- 121 Yu B., Zhang Y., Shukla A., Shukla S.S., Dorris K.L., *The removal of heavy metals from aqueous solutions by sawdust adsorption – removal of lead and comparison of its adsorption with copper*, *Journal of Hazardous Materials B*, nr 84/2001, s. 83 – 94
- 122 Šćiban M., Radetić B., Kevrešan Ž., Klačnja M., *Adsorption of heavy metals from electroplating wastewater by wood sawdust*, *Bioresource Technology*, nr 98/2007, s. 402 – 409

- 123 Argun M.E., Dursun S., Ozdemir C., Karatas M., *Heavy metal adsorption by modified oak sawdust: Thermodynamics and kinetics*, Journal of Hazardous Materials, nr 141/2007, s. 77 – 85
- 124 Antkowiak L., *Wykorzystanie kory niektórych drzew i krzewów*, Wyd. AR, Poznań 1997
- 125 Surmiński J., Kora. *Budowa anatomiczna, skład chemiczny, możliwości wykorzystania*, Wyd. AR, Poznań 1995
- 126 Surmiński J., *Budowa i morfologia surowców i mas włóknistych*, Wyd. AR, Poznań 2000
- 127 Martin-Dupont F., Gloaguen V., Granet R., Guilloton M., Morvan H., Krausz P., *Heavy metal adsorption by crude coniferous barks: A modeling study*, Journal of Environmental Science and Health, vol. 37 nr 6/2002, s. 1063 – 1073
- 128 Al-Asheh S., Duvnjak Z., *Sorption of cadmium and other heavy metals by pine bark*, Journal of Hazardous Materials, nr 56/1997, s. 35 – 51
- 129 Teles de Vasconcelos L.A., González Beça C.G., *Chemical activation of pine bark to improve its adsorption capacity of heavy metal ions. Part 1: by acid treatment*, European Water Pollution Control, vol. 7 nr 1/1997, s. 41 – 46
- 130 Teles de Vasconcelos L.A., González Beça C.G., *Chemical activation of pine bark to improve its adsorption capacity of heavy metal ions. Part 2: by conversion to a salt form*, European Water Pollution Control, vol. 7 nr 1/1997, s. 47 – 55
- 131 Khokhotva O., Waara S., *The influence of dissolved organic carbon on sorption of heavy metals on urea-treated pine bark*, Journal of Hazardous Materials, nr 173/2010, s. 689 – 696
- 132 Jang A., Seo Y., Bishop P.L., *The removal of heavy metals in urban runoff by sorption on mulch*, Environmental Pollution, nr 133/2005, s. 117 – 127
- 133 Ziółkowska D., Shyichuk A., Syrotynska I., *Sorption of cationic dyes onto barks and leaves of European trees*, Ars Separatoria Acta, nr 6/2008, s. 69 – 79
- 134 Dubey S.S., Gupta R.K., *Removal behavior of Babool bark (*Acacia nilotica*) for submicro concentrations of  $Hg^{2+}$  from aqueous solutions: a radiotracer study*, Separation and Purification Technology, nr 41/2005, s. 21 – 28

- 135 Seneta W., Dolatowski J., *Dendrologia*, Wyd. PWN, Warszawa 2008
- 136 Kuzovkina Y.A., Quigley M.F., *Willows beyond wetlands: uses of Salix L. species for environmental projects*, Water, Air, and Soil Pollution , vol. 162 nr 1-4/2005, s. 183 – 204
- 137 Szczukowski S., Tworkowski J., Wiwart M., Przyborowski J., *Wiklina (Salix sp.). Uprawa i możliwości wykorzystania*, Wyd. ART, Olsztyn 1998
- 138 Rostański K., Rostański K.M., *Atlas i klucz. Drzewa i krzewy*, Wyd. Kubajak, Krzeszowice 2003
- 139 Krupa K., *Rośliny energetyczne źródłem czystej energii*, w: Woźniak L., Krupa J., Grzesik J. (red.), *Innowacje ekologiczne w rozwoju społeczno-gospodarczym*, Wyd. WSiLiZ, Rzeszów 2006
- 140 Szczukowski S., *Wiklina plecionkarska dodatkowym źródłem dochodu*, w: Romanow E. (red.), *Tajemnice wikliny. Wiklina dodatkowym źródłem dochodu?*, Stowarzyszenie „Eko-Inicjatywa”, Kwidzyn 2001
- 141 Argus G.W., *The typification and identity of Salix eriocephala Michx. (Salicaceae)*, Brittonia, vol. 32 nr 2/1980, s. 170 – 177
- 142 *Użytkowanie gruntów, powierzchnia zasiewów i pogłowie zwierząt gospodarskich w 2009 r.*, Główny Urząd Statystyczny, Warszawa 2009
- 143 Nahrstedt A., Schmidt M., Jäggi R., Metz J., Khayyal M.T., *Willow bark extract: the contribution of polyphenols to the overall effect*, Wiener Medizinische Wochenschrift, vol. 157 nr 13-14/2007, s. 348 – 351
- 144 Krauze-Baranowska M., Szumowicz E., *Wierzba – źródło surowców leczniczych o działaniu przeciwzapalnym i przeciwbólowym*, Postępy Fitoterapii, nr 2/2004, s. 77 – 86
- 145 Minakhmetov R.A., Onuchak L.A., Kurkin V.A., Zapesochnaya G.G., Medvedeva S.A., *Determination of triandrin and salicin in Salix viminalis L. by reversed-phase high-performance liquid chromatography*, Journal of Analytical Chemistry, vol. 57 nr 4/2002, s. 338 – 341

- 146 Szczukowski S., *Wiklina źródłem odnawialnych i ekologicznych surowców*, w: Romanow E. (red.), *Tajemnice wikliny. Wiklina dodatkowym źródłem dochodu?*, Stowarzyszenie „Eko-Inicjatywa”, Kwidzyn 2001
- 147 Ożarowski A., Jaroniewski W., *Rośliny lecznicze i ich praktyczne zastosowanie*, Wyd. IWZZ, Warszawa 1987
- 148 Sarbak Z., *Metody instrumentalne w badaniach adsorbentów i katalizatorów*, Wyd. UAM, Poznań 2005
- 149 Szczepaniak W., *Metody instrumentalne w analizie chemicznej*, Wyd. PWN, Warszawa 2002
- 150 Kordas M., Grochowska-Niedworok E., *Różnicowa kalorymetria skaningowa jako metoda termoanalityczna stosowana w farmacji i analizie żywności*, *Bromatologia i Chemia Toksykologiczna*, vol. XLII nr 2/2009, s. 224 – 230
- 151 Hebda M., *Komputerowe wspomaganie zintegrowanych metod analizy termicznej*, *Czasopismo Techniczne: Mechanika*, z.2-M/2009, s. 45 – 51
- 152 Pałacha Z., *Metody pomiaru stanu wody w żywności*, *Postępy Techniki Przetwórstwa Spożywczego*, tom 18/33 nr 2/2008, s. 64 – 69
- 153 Choma J., Grajek H., Burakiewicz-Mortka W., Kloske M., *Badania fizykochemicznych właściwości niemodyfikowanych i modyfikowanych nanoporowatych adsorbentów krzemionkowych*, *Ochrona Środowiska*, vol. 28 nr 2/2006, s. 3 – 22
- 154 Tsujiyama S.-I., Miyamori A., *Assignment of DSC thermograms of wood and its components*, *Thermochimica Acta*, nr 351/2000, s. 177 – 181
- 155 Gupta M., Yang J., Roy C., *Specific heat and thermal conductivity of softwood bark and softwood char particles*, *Fuel*, nr 82/2003, s. 919 – 927
- 156 Biegańska M., Cierpiszewski R., *Wykorzystanie celulozy i kory wierzby *Salix americana* do adsorpcji miedzi z roztworów wodnych*, *Proceedings of ECOpole*, vol. 4 nr 2/2010, s. 313 - 317
- 157 Biegańska M., Cierpiszewski R., *Utilization of agricultural and industrial wastes for heavy metal removal from aqueous solutions*, *Polish Journal of Chemical Technology*, vol. 13 nr 1/2011, s. 20 – 22

- 158 Lach J., Ociepa E., *Wykorzystanie węgla aktywnych do sorpcji miedzi z roztworów wodnych*, Proceedings of ECOpole, vol. 2 nr 1/2008, s. 215 – 219
- 159 Navarini L., Gilli R., Gombac V., Abatangelo A., Bosco M., Toffanin R., *Polysaccharides from hot water extracts of roasted Coffea arabica beans: isolation and characterization*, Carbohydrate Polymers, nr 40/1999, s. 71 – 81
- 160 Ivanova N.V., Korolenko E.A., Korolik E.V., Zhbankov R.G., *IR spectrum of cellulose*, Journal of Applied Spectroscopy, vol. 51 nr 2/1989, s. 847 – 851
- 161 Baldinger T., Moosbauer J., Sixta H., *Supramolecular structure of cellulosic materials by fourier transform infrared spectroscopy (FT-IR) calibrated by WAXS and <sup>13</sup>C NMR*, Raport wewnętrzny LENZING AG, A- 4860 Lenzing, Austria, Lenzinger Berichte, nr 79/2000, s. 15 – 17
- 162 Skrebets T.E., Bogolistyn K.G., Kosyakov D.S., Verbitskaya S.A., *An IR study of organosolvent lignin*, Russian Journal of Applied Chemistry, vol. 77 nr 9/2004, s. 1536 – 1539
- 163 Oh S.Y., Yoo D.I., Shin Y., Seo G., *FTIR analysis of cellulose treated with sodium hydroxide and carbon dioxide*, Carbohydrate Research, nr 340/2005, s. 417 – 428
- 164 Alemdar A., Sain M., *Isolation and characterization of nanofibers from agricultural residues – wheat straw and soy hulls*, Bioresource Technology, nr 99/2008, s. 1664 – 1671
- 165 Li J., Li B., Zhang X., *Comparative studiem of thermal degradation between larch lignin and manchurian ash lignin*, Polymer Degradation and Stability, nr 78/2002, s. 279 – 285
- 166 Hanna A.A., Basta A.H., El-Saied H., Abadir I.F., *Thermal properties of cellulose acetate and its complexes with some transition metals*, Polymer Degradation and Stability, nr 63/1999, s. 293 – 296
- 167 Yang H., Yan R., Chen H., Lee D.-H., Zheng C., *Characteristics of hemicellulose, cellulose and lignin pyrolysis*, Fuel, nr 86/2007, s. 1781 - 1788
- 168 Chen-xia Z., Jin-tia H., *Liquefaction and FTIR analysis of two desert shrubs Salix psammophila and Caragana intermedia*, Forestry Studies in China, vol. 8 nr 1/2006, s. 38 – 42

- 169 Kaikake K., Hoaki K., Sunada H., Dhakal R.P., Baba Y., *Removal characteristics of metal ions using degreased coffee beans: Adsorption equilibrium of cadmium(II)*, *Bioresource Technology*, nr 98/2007, s. 2787 – 2791
- 170 Xiao B., Sun X.F., Sun RunCang, *Chemical, structural and thermal characterization of alkali-soluble lignins and hemicelluloses and cellulose from maize stems, rye straw and rice straw*, *Polymer Degradation and Stability*, nr 74/2001, s. 307 – 319
- 171 Kačuráková M., Belton P.S., Wilson R.H., Hirsch J., Ebringerová A., *Hydration properties of hylan-type structures: an FTIR study of xylooligosaccharides*, *Journal of the Science of Food and Agriculture*, nr 77/1998, s. 38 – 44
- 172 Dalimova G.N., Kristallovich É. L., *IR spectra of the hydrolysis lignin of cottonseed husks and its derivatives before and after the sorption of lead ions*, *Chemistry of Natural Compounds*, vo. 35 nr 4/1999, s. 465 – 468
- 173 Bridgeman T.G., Darvell L.I., Jones J.M., Williams P.T., Fahmi R., Bridgwater A.V., Barraclough T., Shield I., Yates N., Thain S.C., Donnison I.S., *Influence of particle size on the analytical and chemical properties of two energy crops*, *Fuel*, nr 86/2007, s. 60 – 72
- 174 Soffiatti P., Angyalossy V., *Anatomy of Brazilian Cereae (subfamily Cactoideae, Cactaceae): Arrojadoa Britton & Rose, Stephanocereus A. Berger and Brasilicereus Backeberg*, *Acta Botanica Brasilica*, vol. 21 nr 4/2007, s. 813 – 822
- 175 Sheng X., Jung T., Wesson J.A., Ward M.D., *Adhesion at calcium oxalate crystal surfaces and the effect of urinary constituents*, *Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America*, vol. 102 nr 2/2005, s. 267 – 272
- 176 Kuroda K., Kasuga J., Arakawa K., Fujikawa S., *Xylem ray parenchyma cells in Boral hardwood species respond to subfreezing temperatures by deep supercooling that is accompanied by incomplete desiccation*, *Plant Physiology*, vol. 131/2003, s. 736 – 744
- 177 Ng J.C.Y., Cheung W.H., McKay G., *Equilibrium studiem of the sorption of Cu(II) ions onto chitosan*, *Journal of Colloid and Interface Science*, nr 255/2002, s. 64-74
- 178 Ozaki T., Kimura T., Ohnuki T., Kirishima A., Yoshida T., Isobe H., Francis A.J., *Association of europium(III), americium(III) and curium(III) with cellulose, chitin and chitosan*, *Environmental Toxicology and Chemistry*, vol. 25 nr 8/2006, s. 2051 – 2058

- 179 Müller-Hagedorn M, Bockhorn H., Krebs L., Müller U., *A comparative kinetic study on the pyrolysis of three different wood species*, Journal of Analytical and Applied Pyrolysis, nr 68-69/2003, s. 231 – 249
- 180 Shebani A.N., van Reenen A.J., Meincken M., *The effect of wood extractives on the thermal stability of different wood species*, Thermochemica Acta, nr 471/2008, s. 43 – 50
- 181 Fisher T., Hajaligol M., Waymack B., Kellogg D., *Pyrolysis behavior and kinetics of biomass derived materials*, Journal of Analytical and Applied Pyrolysis, nr 62/2002, s. 331 – 349
- 182 Shen D.K., Gu S., Bridgwater A.V., *The thermal performance of the polysaccharides extracted from hardwood: cellulose and hemicellulose*, Carbohydrate Polymers, nr 82/2010, s. 39 – 45
- 183 Chen W.-H., Kuo P.-C., *A study on torrefaction of various biomass materials and its impact on lignocellulosic structure simulated by a thermogravimetry*, Energy, nr 35/2010, s. 2580 – 2586
- 184 Mészáros E., Jakab E., Várhegyi G., Szepesváry P., Marosvölgyi B., *Comparative study of the thermal behavior of wood and bark of young shoots obtained from an energy plantation*, Journal of Analytical and Applied Pyrolysis, nr 72/2004, s. 317 – 328
- 185 Nehrenheim E., Gustafsson J.P., *Kinetic sorption modeling of Cu, Ni, Zn, Pb and Cr ions to pine bark and blast furnace slag by using batch experiments*, Bioresource Technology, nr 99/2008, s. 1571 – 1577
- 186 Tomczak E., Szczerkowska D., *Sorpcja z roztworów wieloskładnikowych na chitozanie suszonym sublimacyjnie*, Proceedings of ECOpole, vol. 3 nr 1/2009, s. 215 – 220
- 187 Kulikowska D., Sułek P., *Usuwanie zanieczyszczeń organicznych z odcieków składowiskowych metodą adsorpcji na pylistym węglu aktywnym. Część II. Kinetyka adsorpcji*, Czasopismo Techniczne. Środowisko, z. 1-Ś/2008, s. 99 – 105
- 188 Ho Y.S., *Second-order kinetic model for the sorption of cadmium onto tree fern: A comparison of linear and non-linear methods*, Water Research, nr 40/2006, s. 119 – 125
- 189 Turek W., Uziel Z., *Wykłady i zadania obliczeniowe z kinetyki chemicznej i adsorpcji z elementami katalizy*, Wyd. PŚ, Gliwice 2010



- 190 Arslanoglu H., Altundogan H.S., Tumen F., *Heavy metals binding properties of esterified lemon*, Journal of Hazardous Materials, nr 164/2009, s. 1406 – 1413
- 191 Alinnor I.J., *Adsorption of heavy metal ions from aqueous solution by fly ash*, Fuel, nr 86/2007, s. 853 – 857
- 192 Ho Y.S., Wang C.C., *Pseudo-isotherms for the sorption of cadmium ion onto tree fern*, Process Biochemistry, nr 39/2004, s. 759 – 763
- 193 Ho Y.S., *Citation review of Lagergren kinetic rate equation on adsorption reactions*, Scientometrics, vol. 59 nr 1/2004, s. 171 – 177
- 194 Ho Y.S., *Review of second-order models for adsorption systems*, Journal of Hazardous Materials B, nr 136/2006, s. 681 – 689
- 195 Odoemelam S.A., Iroh C.U., Igwe J.C., *Copper (II), cadmium (II) and lead (II) adsorption kinetics from aqueous metal solutions using chemically modified and unmodified cocoa pod husk (Theobroma cacao) waste biomass*, Research Journal of Applied Sciences, vol. 6 nr 1/2011, s. 44 – 52
- 196 Ho Y.S., Huang C.T., Huang H.W., *Equilibrium sorption isotherm for metal ions on tree fern*, Process Biochemistry, nr 37/2002, s. 1421 – 1430
- 197 Cárdenas-López C., Camargo G., Giraldo L., Moreno-Piraján J.C., *Design of an adsorbent employing activated carbon fiber to remove lead*, Ecletica Quimica, vol. 32 nr 3/2007, s. 61 – 72
- 198 Deliyanni E.A., Peleka E.N., Matis K.A., *Removal of zinc ion from water by sorption onto iron-based nanoadsorbent*, Journal of Hazardous Materials, nr 141/2007, s. 176 – 184
- 199 Cuppett J.D., Duncan S.E., Dietrich A.M., *Evaluation of copper speciation and water quality factors that affect aqueous copper tasting response*, Chemical Senses, nr 31/2006, s. 689 – 697
- 200 Zirino A., Yamamoto S., *A pH-dependent model for the chemical speciation of copper, zinc, cadmium and lead in seawater*, Limnology and Oceanography, vol. 17 nr 5/1972, s. 661 – 671

- 201 Sengupta A.K., Zhu Y., Hauze D., *Metal(II) ion binding onto chelating exchangers with nitrogen donor atoms: some new observations and related implications*, Environmental Science & Technology, nr 25/1991, s. 481 – 488
- 202 Diniz C.V., Doyle F.M., Ciminelli V.S.T., *Effect of pH on the adsorption of selected heavy metal ions from concentrated chloride solutions by the chelating resin Dowex M-4195*, Separation Science and Technology, vol. 34 nr 14/2002, s. 3169 – 3185
- 203 Houghton R.P., *Kompleksy metali w chemii organicznej*, Wyd. PWN, Warszawa 1985
- 204 Kielcew N.W., *Podstawy techniki adsorpcyjnej*, Wyd WNT, Warszawa 1980
- 205 Hu J., Chen G., Lo I.M.C., *Removal and recovery of Cr(VI) from wastewater by maghemite nanoparticles*, Water Research, nr 39/2005, s. 4528 - 4536