

Sorbenty hybrydowe w procesie usuwania jonów metali z wód i ścieków

Dorota KOŁODYŃSKA, Maciej KOWALCZYK, Marzena GĘÇA, Zbigniew HUBICKI – Zakład Chemii Nieorganicznej, Wydział Chemii UMCS, Lublin

Prosimy cytować jako: CHEMIK 2012, 66, 11, 1249-1258

Wprowadzenie

Następstwem rozwoju przemysłowego ostatnich lat jest pogłębiający się problem zanieczyszczenia środowiska. Do wód trafiają związki chemiczne o wysokiej toksyczności, wykazujące negatywny wpływ zarówno na organizmy roślinne, zwierzęce jak również na życie i zdrowie człowieka. Ważną grupę wśród nich stanowią metale ciężkie, takie jak: miedź(II), cynk(II), kadm(II), ołów(II), nikiel(II), rtęć(II), chrom(VI) i arsen(III,V). Ich podstawowym źródłem są ścieki przemysłowe pochodzące z przemysłu hydrometalurgicznego, galwanicznego, garbarskiego, produkcji nawozów sztucznych, środków ochrony roślin, z zakładów farbiarskich, włókienniczych, motoryzacyjnych, energetycznych itp. Duże zagrożenie stwarzają także odpady komunalne, z których metale wymywane są przez opady atmosferyczne, tj. odcieki ze składowisk odpadów oraz nawożenie gleb nawozami mineralnymi i osadami ściekowymi. Zgodnie ze wskazaniem WHO do wyjątkowo szkodliwych dla organizmów żywych zalicza się kadm(II), nikiel(II), ołów(II), rtęć(II), a także arsen(III,V) i chrom(VI). Warto także pamiętać, że niektóre z nich, takie jak miedź(II), cynk(II), czy chrom(VI) są także pierwiastkami niezbędnymi do prawidłowego funkcjonowania wielu organizmów.

Miedź jest pierwiastkiem, który występuje we wszystkich rodzajach wód, a zawartość jej podlega dużemu zróżnicowaniu. Jako dopuszczalne stężenie w wodach gruntowych przyjęto $20 \mu\text{g}/\text{dm}^3$. Toksyczność miedzi(II) w środowisku wodnym zależy od pH, twardości wody, stężenia rozpuszczonego tlenu, obecności czynników chelatujących, obecności kwasów humusowych, zawartości zawiesin stałych oraz interakcji pomiędzy innymi metalami [1]. Miedź jest także mikroelementem, składnikiem wielu enzymów. Bierze udział w tworzeniu czerwonych krwinek, wchodzi w skład hemocyjaniny, ma pozytywny wpływ na błonę otaczającą komórki nerwowe, bierze udział w przesyłaniu impulsów nerwowych i tworzeniu tkanki łącznej.

Źródłem cynku w wodach powierzchniowych są zazwyczaj ścieki z hut cynku i zakładów obróbki metali oraz zakładów chemicznych. Cynk przechodzi do środowiska w wyniku spalania węgla, ropy naftowej i jej produktów. Źródłem cynku są także surowce wtórne, takie jak: pozostałości po cynkowaniu, pył ze stalowni czy złom z przetwarzania mosiądzu. Dodatkowym źródłem tego metalu w glebach są niektóre preparaty ochrony roślin, a także nawozy fosforowe.

Zawartość cynku(II) w wodach waha się w granicach od kilku do kilkuset $\mu\text{g}/\text{dm}^3$. Pomimo dużej podatności na migrację, cynk przedostaje się do wód podziemnych w stosunkowo małych ilościach. Zawartość cynku(II) w gruntowych naturalnych wodach pitnych Polski wynosi średnio $15 \mu\text{g}/\text{dm}^3$ i nie przekracza $80 \mu\text{g}/\text{dm}^3$. Stopień toksyczności cynku nie jest duży, ale zależy od formy jonowej i zmienia się pod wpływem twardości wody i wartości pH. Cynk, podobnie jak miedź, jest pierwiastkiem niezbędnym do prawidłowego funkcjonowania organizmów żywych, bierze udział w metabolizmie białek i cukrów. Zgodnie z rozporządzeniem Ministra Środowiska z dnia 27 listopada 2002 r. dopuszczalne stężenie cynku w wodach wynosi $0,5 \text{ mg}/\text{dm}^3$.

Natomiast, jak wynika z danych literaturowych, w wodach gruntowych Polski zawartość chromu waha się średnio od $0,02 \mu\text{g}/\text{dm}^3$ do $0,07 \text{ mg}/\text{dm}^3$. Podczas produkcji i stosowania związków chromu, powstają roztwory odpadowe i ścieki z zawartością chromu(VI) w granicach od $0,5$ do $270 \text{ mg}/\text{dm}^3$ [1]. Ich głównym źródłem są galwanizernie, procesy chromowania i trawienia różnych metali. Chrom, podobnie jak cynk, spełnia istotną rolę w metabolizmie niektórych białek i tłuszczów. Pełni także ważną funkcję w metabolizmie glukozy. Jego niedobór osłabia działanie insuliny.

Arsen zaliczamy do półmetali, który ma własności pośrednie między metalami i niemetalami. Pierwiastek ten oraz jego związki wykazują bardzo silne działanie toksyczne oraz zdolność do kumulowania się w organizmie. Jego obecność jest zatem niepożądana w wodach powierzchniowych przeznaczonych do picia, dlatego dąży się do zmniejszenia maksymalnego poziomu zanieczyszczenia tym pierwiastkiem. Szacuje się, że w powierzchniowych wodach Polski, średnia zawartość arsenu wynosi poniżej $40 \mu\text{g}/\text{dm}^3$. Dopuszczalna zawartość w wodzie pitnej wg WHO, to $0,01 \text{ mg}/\text{dm}^3$. Arsen kumuluje się w tkankach bogatych w keratynę, takich jak włosy, paznokcie i skóra. Związki arsenu, podobnie jak związki chromu, wykazują powinowactwo do wielu enzymów i mogą blokować ich działanie, a przede wszystkim powodują zaburzenia cyklu Krebsa. Ostre zatrucia arsenem powodują uszkodzenia przewodu pokarmowego, a przewlekłe niedokrwistość, łamliwość włosów i paznokci oraz zmiany skórne, zaburzenia oddychania, zmiany w funkcjonowaniu obwodowego systemu nerwowego, serca i wątroby.

Należy podkreślić, że nawet te pierwiastki, które są konieczne, w niewielkich czy śladowych ilościach do prawidłowego funkcjonowania organizmów żywych, w dużych stężeniach są toksyczne; dlatego niezmiernie istotne jest poszukiwanie efektywnych metod ich usuwania. W technologii oczyszczania wody i ścieków z powodzeniem stosuje się do tego celu metody adsorpcyjne oraz wymianę jonową. Zdolność do adsorpcji jonów Cu(II), Zn(II), As(V) i Cr(VI) wykazują m.in. tlenki i wodorotlenki metali (MnO_2 , TiO_2 , SnO_2 , Fe_3O_4 , $\text{Fe}(\text{OH})_3$, $\text{Mg}(\text{OH})_2$), węgle aktywne, syntetyczne żywice jonowymiennicze oraz coraz częściej stosowane sorbenty nisko kosztowe.

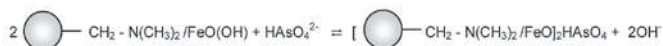
W pracy przedstawiono wyniki badań procesu sorpcji jonów metali ciężkich, takich jak Cu(II) i Zn(II) w obecności biodegradowalnego czynnika kompleksującego – kwasu iminodibursztynowego (IDS) z roztworów wodnych, a także jonów As(V) i Cr(VI) na komercyjnych jonitach Lewatit FO36 i Purolite Arsen X^{np}. Należą one do grupy hybrydowych wymienniczy jonowych (HIX) zawierających w swej strukturze wbudowane w szkielet polimeru cząstki nanotlenku żelaza. Tlenek ten zostaje wprowadzony w pory tych jonitów w postaci warstwy o grubości kilku nanometrów.

Część eksperymentalna

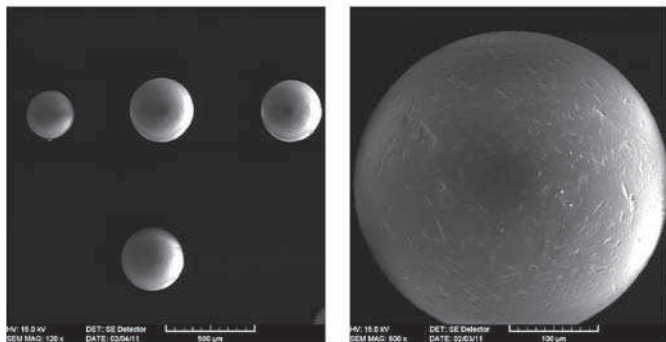
Sorbenty i odczynniki

Lewatit FO36 jest słabo zasadowym, mikroporowatym anionitem na bazie polistyrenu o rozmiarze ziaren $0,35 \text{ mm}$ zawierającym nano-

tlenek żelaza. Sorpcja oksoanionów, w tym jonów arsenu(V), na jonicie Lewatit FO36 zachodzi dzięki ich reakcjom z grupami hydroksylowymi na powierzchni tlenku żelaza zgodnie z reakcją:

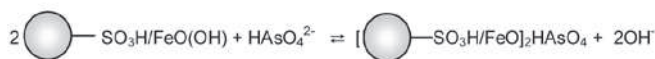


Stopień usunięcia jonów dzięki zastosowaniu Lewatitu FO36 to 0,01 mg/dm³. Może on być także stosowany do usuwania HPO₄²⁻, HSbO₄²⁻, SCN⁻ i in. Zdjęcia SEM Lewatit FO 36 przedstawiono na Rysunku 1. Należy zaznaczyć, że bardzo ważną zaletą tego jonitu jest jego niewielkie powinowactwo w stosunku do jonów SO₄²⁻, NO₃⁻ i Cl⁻.

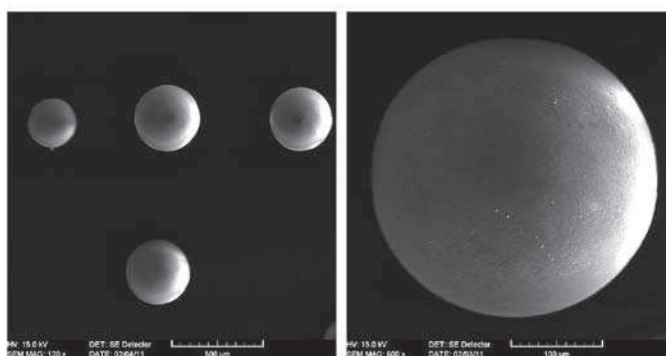


Rys.1. Zdjęcia SEM Lewatit FO 36

Purolite Arsen X^{np} jest nanocząsteczkową, selektywną żywicą opartą na szkielecie polistyrenowym z grupami sulfonowymi i unikatową strukturą uwodnionych nanocząstek żelaza, także przeznaczoną do usuwania jonów arsenu(V). Jonit ten cechuje się dużą wytrzymałością i selektywnością względem wymienionych jonów, których mechanizm sorpcji można zapisać zgodnie z reakcją:



W przypadku Purolite Arsen X^{np} w celu otrzymania sorbentu hybrydowego zastosowano szkielet polimerowy o rozmiarze ziaren 0,3-1,2 mm i pojemności 1,56 mval/dm³. Dla sorbentu Purolite Arsen X^{np} pojemność ta wynosi 0,92 mval/dm³ [2]. Wyznaczona statyczna pojemność sorpcyjna względem jonów As(V), w zależności od stężenia początkowego roztworu 0,01-0,1 mg/dm³, zawiera się w granicach 0,5-4,0 g As/dm³, [3]. Jonit ten został opatentowany w 2007 r. przez SenGuptę i wsp. [4], a następnie zmodyfikowany i produkowany na skalę przemysłową przez Purolite International Ltd. Obecnie wykorzystywany jest on m.in. w przenośnych systemach oczyszczania wody z jonów As(V). Ponadto, może on być wykorzystywany do szybkiego oznaczania jonów metali w roztworach wodnych, usuwania uranu i fosforanów(V) [5,6]. Zdjęcia SEM jonitu Purolite Arsen X^{np} przedstawiono na Rysunku 2.



Rys.2. Zdjęcia SEM Purolite Arsen Xnp

IDS – kwas iminodibursztynowy, znany pod handlową nazwą Baypure CX 100 (Lanxess) stanowi mieszaninę kwasu iminodibursztynowego (>32%), kwasu asparaginowego (<7,0%), kwasu fumarowego (<3,5%), kwasu hydroksobursztynowego (<0,9%) i kwasu maleinowego (<0,9%). Ulega on biodegradacji w 80% w ciągu 7 dni. Stosowany jest głównie przy produkcji środków czyszczących, detergentów, proszków do zmywarek i płynnych nawozów mikroelementowych.

Metodyka pomiarów

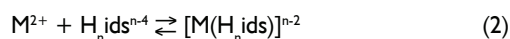
Sorpcję jonów Cu(II) i Zn(II) w obecności IDS, a także As(V) i Cr(VI) prowadzono z roztworów o objętości 20 cm³, do których dodawano 0,2 g wymienionych jonitów. Roztwory stosowane w metodzie statycznej otrzymano w wyniku rozcieńczenia odpowiednich roztworów wyjściowych CuCl₂·2H₂O, ZnCl₂ oraz Na₂HAsO₄ i K₂Cr₂O₇. W przypadku układów zawierających czynnik kompleksujący, do roztworów jonów Cu(II) i Zn(II) dodano odpowiednią ilość IDS. Kolby wytrząsano, a następnie po upływie określonego czasu, ich zawartość sączono. Czas kontaktu faz 3 h, ustalono na podstawie wcześniejszych badań. Izotermy adsorpcji Cu(II) i Zn(II) w obecności IDS, As(V) i Cr(VI) wyznaczono przy pH roztworu równym 6,0±0,2. Stężenia Cu(II) i Zn(II) oznaczono metodą atomowej spektroskopii absorpcyjnej (AAS) stosując w tym celu spektrometr SpectrAA 240 FZ (Varian), natomiast stężenia As(V) i Cr(VI) oznaczono na spektrofotometrze Specord M42 (Carl Zeiss) wykorzystując reakcje tworzenia ich barwnych połączeń, odpowiednio z molibdenianem amonu i difenylkarbazydem [6]. Proces sorpcji prowadzono przy różnych wartościach pH roztworów, czasach kontaktu faz i stężeniach. Z uzyskanych danych wyznaczono parametry procesu sorpcji. Pojemności sorpcyjne badanych sorbentów obliczono na podstawie wzoru:

$$q_t = \frac{(c_0 - c_t)V}{m} \quad (1)$$

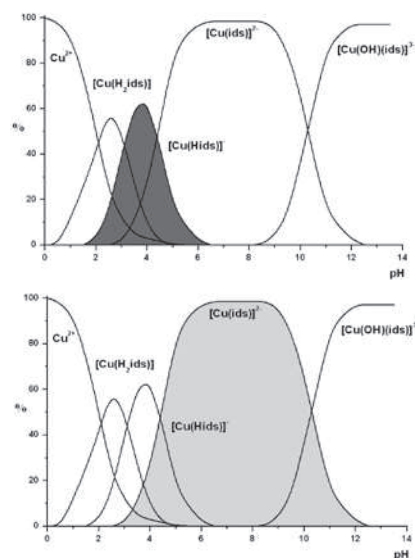
gdzie: c₀ – początkowe stężenie roztworu mg/dm³, c_t – stężenie roztworu po czasie t mg/dm³, c_e – stężenie w stanie równowagi mg/dm³, V – objętość roztworu dm³, m – masa suchego jonitu g.

Rezultaty

Reakcję tworzenia kompleksów IDS z jonami M(II) można przedstawić zgodnie z równaniem:

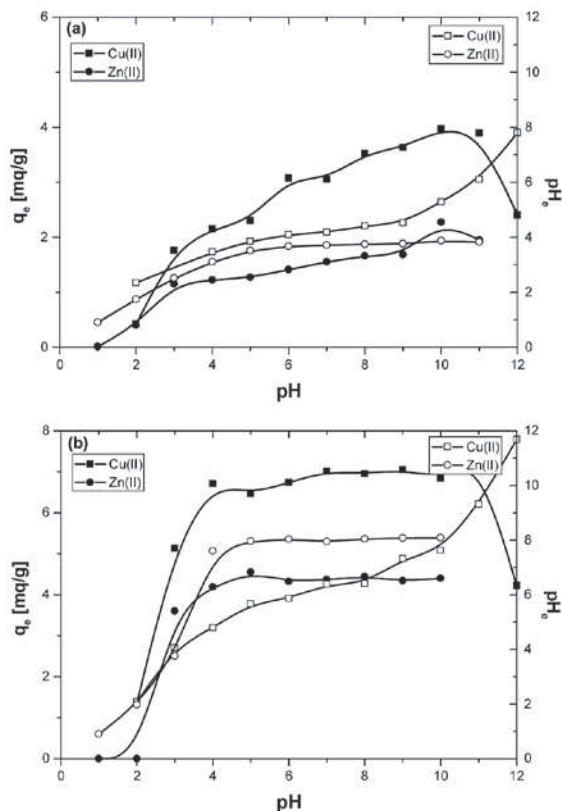


(gdzie: M= Cu, Zn; n=0-3)



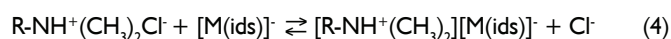
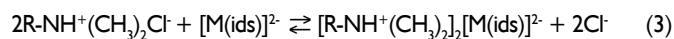
Rys.3. Wykresy specjacyjne kompleksów Cu(II) z IDS

Wykazano, że ponad 90% jonów metali zostaje skompleksowanych przez IDS w szerokim zakresie pH, przy czym kompleksy otrzymane dla niższych wartości pH są mniej trwałe, np. dla Cu(II) efektywny zakres kompleksowania zawiera się w przedziale wartości pH od 3 do 12, zaś dla Zn(II) od 5 do 11. Na podstawie charakterystyki specyacyjnej kompleksów Cu(II) z IDS stwierdzono, że w procesie sorpcji powinny brać udział kompleksy typu $[M(\text{ids})]^{2-}$, względnie typu $[M(\text{Hids})]^{-}$ (Rys.3a-b). Wg Cokesa i wsp. [7], do łatwo biodegradowalnych kompleksów należą połączenia Ca(II)-IDS i Fe(II)-IDS. Kompleksy Mn(II)-IDS i Cu(II)-IDS ulegają biodegradacji w 55% i 40% po 28 dniach, czyli w standardowych warunkach są praktycznie niebiodegradowalne.

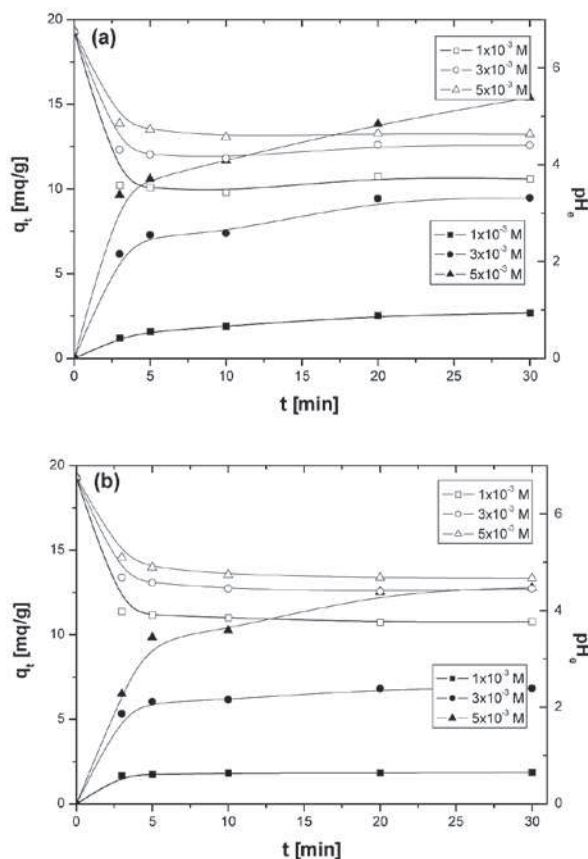


Rys.4a-b. Wpływ pH na sorpcję kompleksów Cu(II) i Zn(II) z IDS w układzie M(II)-IDS=1:1 na Lewatit FO 36 (a) i Purolite ArsenXnp (b) (t=3h)

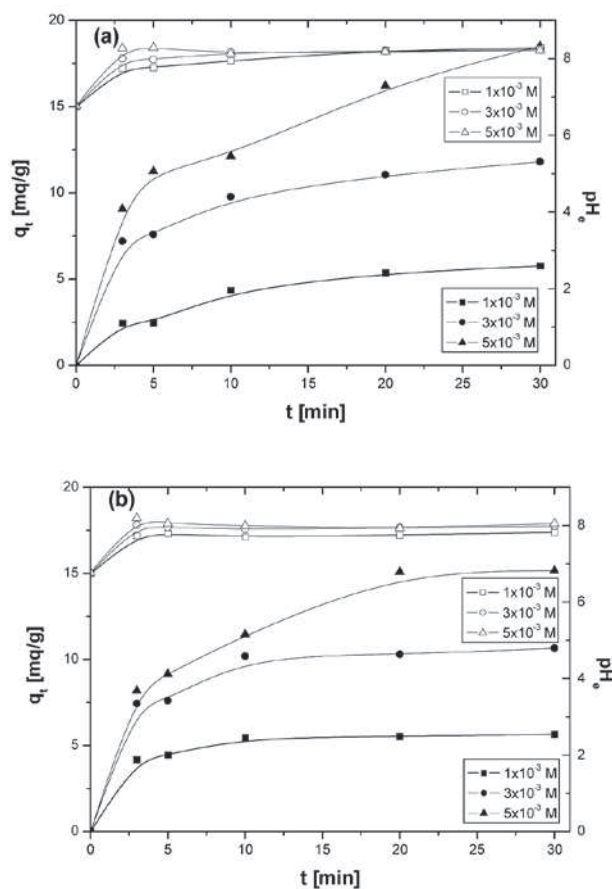
Biorąc pod uwagę wpływ pH na efektywność procesu sorpcji kompleksów Cu(II) i Zn(II) z IDS oraz As(V) i Cr(VI) dla jonitu Lewatit FO 36 wykazano, że jego pojemność sorpcyjna względem kompleksów Cu(II) i Zn(II) z IDS rośnie wraz ze wzrostem pH i osiąga maksymalną wartość przy pH ok. 10, dla As(V) przy pH 6,0, a następnie stopniowo maleje. Dla sorbentu Purolite Arsen X^{np} pojemność sorpcyjna względem jonów As(V) początkowo rośnie w zakresie pH 1-4, a następnie praktycznie nie ulega zmianie. W przypadku sorpcji jonów Cr(VI), wartość pH nie wpływa na efektywność tego procesu. Przykładowe wyniki sorpcji jonów Cu(II) i Zn(II) w układzie M(II):IDS=1:1 przedstawiono na Rysunku 4. Biorąc pod uwagę zmianę wartości pH roztworów oraz fakt, że Lewatit FO 36 posiada matrycę polistyrenowo-diwinylbenzenową z dołączonymi grupami aminowymi, można zaproponować następujący mechanizm sorpcji kompleksów Cu(II) i Zn(II) z IDS:



Należy zwrócić uwagę, że możliwa jest także wymiana pomiędzy kompleksem typu $[M(\text{ids})]^{2-}$, a grupami OH⁻ uwodnionego tlenku żelaza (podobnie jak w przypadku sorpcji jonów HAsO₄²⁻).



Rys.5a-b. Wpływ czasu kontaktu faz na sorpcję kompleksów Cu(II) i Zn(II) z IDS w układzie M(II)-IDS=1:1 przy różnych stężeniach początkowych kompleksów na Lewatit FO36 (a)-Cu(II); (b)-Zn(II)



Rys.6a-b. Wpływ czasu kontaktu faz na sorpcję kompleksów Cu(II) i Zn(II) z IDS w układzie M(II)-IDS=1:1 przy różnych stężeniach początkowych kompleksów na Purolite ArsenXnp (a)-Cu(II); (b)-Zn(II)

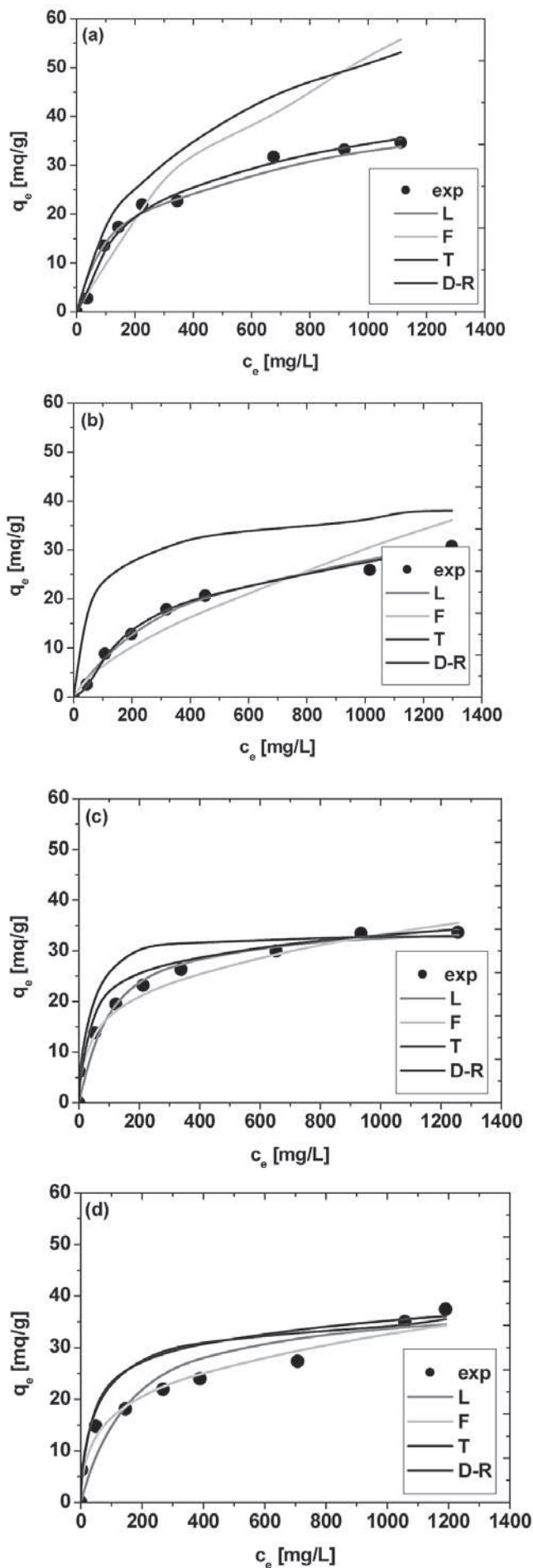
W następnym etapie dokonano porównania ilości zatrzymanych jonów metali ciężkich w czasie w zależności od stężenia początkowego dla jonitów Lewatit FO 36 i Purolite Arsen X^{np}. Dla wszystkich badanych układów uzyskano typową zależność $q_t=f(t)$. Przykładowe wyniki uzyskane dla Cu(II) i Zn(II) w obecności IDS przedstawiono na Rysunkach 5a-b i 6a-b. W początkowym etapie trwania procesu sorpcji obserwuje się szybki wzrost pojemności sorpcyjnych (q_t), co związane jest z dużą ilością dostępnych miejsc aktywnych w stosunku do ilości sorbowanych kompleksów. Badane kompleksy ulegają szybkiej sorpcji na powierzchni sorbentu. W miarę postępu procesu ich ilość stopniowo maleje, a q_t osiąga wartość stałą. Ustala się stan równowagi, który wynosi ok. 120 min. Porównując wyliczone parametry kinetyczne dla równań pseudo pierwszego rzędu (PF-rzędu) i pseudo drugiego rzędu (PS-rzędu), ze względu na liniową zależność $t/q_t=f(t)$ i bliskie jedności wartości współczynników korelacji (R^2) oraz dobrą zgodność z danymi eksperymentalnymi wykazano, że model kinetyczny PS-rzędu w pełni nadaje się do opisu procesu sorpcji. Uzyskane dane przedstawiono w Tabelicy I.

Tabelica I

Parametry kinetyczne procesu sorpcji Cu(II) i Zn(II) w obecności IDS oraz As(V) i Cr(VI) na jonicie Purolite Arsen X^{np} i Lewatit FO36.

System	Cu(II)-IDS= 1:1	Zn(II)-IDS= 1:1	As(V)	Cr(VI)	
Purolite Arsen X ^{np}					
	$q_{e,exp}$	6,10	6,26	8,80	5,44
PF-rzędu	q_1	4,94	1,93	2,39	11,68
	k_1	0,092	0,043	0,086	0,128
	R^2	0,9899	0,7604	0,9604	0,9241
PS-rzędu	q_2	7,21	5,88	8,91	5,45
	k_2	0,019	0,135	0,099	3,696
	h	0,988	4,695	7,868	10,890
	R^2	0,9845	0,9993	0,9995	0,9997
Lewatit FO 36					
	$q_{e,exp}$	2,73	1,91	6,67	5,42
PF-rzędu	q_1	1,23	4,79	1,29	2,48
	k_1	0,128	0,048	0,074	0,106
	R^2	0,9904	0,9064	0,9585	0,8408
PS-rzędu	q_2	3,15	1,87	6,66	5,45
	k_2	0,059	1,451	0,200	0,649
	h	0,587	5,107	8,873	19,305
	R^2	0,9962	0,9999	0,9998	1,0000

Na podstawie wyznaczonych izoterm adsorpcji możliwe było także porównanie procesu sorpcji dla badanych układów. Parametry procesu adsorpcji oszacowano opierając się na liniowej postaci izoterm Langmuira, Freundlicha, Temkina i Dubinina-Radushevisha. Odpowiednie równania przedstawiono w pracy [8].



Rys.7a-d. Izotemy sorpcji kompleksów Cu(II) i Zn(II) z IDS i ich dopasowania za pomocą modeli Langmuira, Freundlicha, Temkina i Dubinina-Radushevicha: (a) Cu(II)-IDS= 1:1 na Lewatit FO36; (b) Zn(II)-IDS= 1:1 na Lewatit FO 36; (c) Cu(II)-IDS= 1:1 na Purolite ArsenXnp; (d) Zn(II)-IDS= 1:1 na Purolite ArsenXnp

Jak wynika z wyliczonych parametrów sorpcyjnych, dane doświadczalne uzyskane dla kompleksów Cu(II) i Zn(II) z IDS na jonitach Lewatit FO36 oraz Purolite Arsen X^{np} dobrze opisują równania izoterm Langmuira i Temkina. Pozostałe modele opisują zadowalająco izotermę eksperymentalną tylko w pewnym ograniczonym zakresie stężeń. Jak przewidywano, ilość zabsorbowanych kompleksów stopniowo rośnie wraz ze wzrostem stężenia początkowego roztworów, a następnie osiąga stałą wartość. W celu wyznaczenia maksymalnych pojemności sorpcyjnych, stężenia zawierały się w przedziałach od 1×10^{-3} M do 25×10^{-3} M dla Cu(II) i Zn(II) oraz 1×10^{-3} M do 3×10^{-3} M dla As(V) i Cr(VI). Przykładowe izotermę sorpcji kompleksów Cu(II) i Zn(II) z IDS i ich dopasowania za pomocą wymienionych modeli przedstawiono na Rysunkach 7a-d.

Należy wspomnieć, że w procesie usuwania anionowych kompleksów metali, a także jonów As(V) i Cr(VI) wykorzystywane są także aniony, szczególnie te o czwartorzędowych grupach amoniowych oraz grupach aminowych [9 ÷ 11]. Wykazują one jednak duże powinowactwo do jonów siarczanowych(VI) oraz azotanowych(V) (zgodnie z powinowactwem $SO_4^{2-} > NO_3^-$) i usunięcie As(V), czy Cr(VI) z roztworów zawierających te jony nie jest w pełni efektywne. Natomiast zastosowane w pracy jonity hybrydowe mogą być z powodzeniem polecane do ich usuwania w obecności jonów siarczanowych(VI), co decyduje o ich unikatowych właściwościach.

Wnioski

W niniejszej pracy podjęto badania nad zastosowaniem jonitów hybrydowych opartych na tlenkach żelaza w procesie usuwania jonów miedzi(II), cynku(II), arsenu(V) i chromu(VI) z wód i ścieków zawierających czynnik kompleksujący IDS. Badania prowadzono na jonitach Lewatit FO36 i Purolit Arsen X^{np}. Ze względu na dobrą pojemność całkowitą, jak i odpowiednie właściwości fizykochemiczne czy mechaniczne, zastosowane jonity można polecać do realizacji tych procesów. Jak wynika z przeprowadzonych badań, efektywność procesu sorpcji wymienionych jonów jest ściśle uzależniona od warunków prowadzenia procesu, takich jak czas kontaktu faz i wartość pH. Jonity te pod względem efektywności usuwania jonów metali można uszeregować następująco: **Cu(II)-IDS = I:I** Lewatit FO 36 > Purolite Arsen X^{np}; **Zn(II)-IDS = I:I** Purolite Arsen X^{np} > Lewatit FO 36. Natomiast w przypadku jonów As(V) i Cr(VI) uzyskano następujące szeregi: **As(V)** Purolit ArsenX^{np} > Lewatit FO36 i **Cr(VI)** Purolit ArsenX^{np} = Lewatit FO36.

Literatura

- Miretzky P., Saralegui A., Cirelli A.F.: *Aquatic macrophytes potential for simultaneous removal of heavy metals*. Chemosphere, 2004, **57**, 997-1005.
- Parschová H., Šlapáková P., Uzlová A., Jelínek L., Mištova E.: *Comparison of inorganic and composite ferric oxide sorbents for arsenic removal*. Environ. Geochem. Health, 2010, **32**, 279-282.
- Cumbal L., Sengupta A.K.: *Arsenic removal using polymer-supported hydrated iron(III) oxide nanoparticle: Role of Donnan membrane effect*. Environ. Sci. Technol., 2005, **39**, 6508-6515.
- Zgłoszenie patentowe 60/917, 429, Stany Zjednoczone.
- Chatterjee P.K., Sengupta A.K.: *Sensing of toxic metals through pH changes using a hybrid sorbent material: concept and experimental validation*. AIChE J., 2009, **55**, 2997-3004.
- Groza N., Radulescu R., Panturu E., Filcenco-Olteanu A., Panturu R.I., *Zero-valent iron used for radioactive waste water treatment*. Chem. Bull Politechnica, 2009, **54**, 21-25.
- Cokesa Ž., Knackmuss H.J., Rieger P.G.: *Biodegradation of all stereoisomers of the EDTA substitute liodisuccinate by Agrobacterium tumefaciens BY6 requires an epimerase and a stereoselective C-N lyase*. App. Environ. Microbiol., 2004, **70**, 3941-3947.
- Kołodźńska D.: *Adsorption characteristics of chitosan modified by chelating agents of a new generation*. Chem. Eng. J., 2012, **179**, 33-43.

- Wójcik G., Hubicki Z., Rusek P.: *Badania procesu sorpcji jonów Cr(VI) na anionie Amberlit IRA 910*. Przemysł Chemiczny, 2011, **90**, 1000-1003.
- Kociołek-Balawejder E., Ociński D.: *Przegląd metod usuwania arsenu z wód*. Przem. Chem., 2006, **85**, 19-26.
- Jacukowicz-Sobala I.: *Współczesne metody usuwania chromu ze ścieków*. Przem. Chem., 2009, **88**, 51-60.

Dr Dorota KOŁODŹŃSKA jest absolwentką Wydziału Chemii Uniwersytetu Marii Curie-Skłodowskiej w Lublinie (1995). W 2003 r. uzyskała tytuł doktora nauk chemicznych. Obecnie pracuje w Zakładzie Chemii Nieorganicznej Wydziału Chemii UMCS. Zainteresowania naukowe: chromatografia jonowymienna pierwiastków d- i f-elektronowych, metody separacji związków nieorganicznych oraz ochrona środowiska. Jest autorką 2 rozdziałów w monografiach, 55 artykułów naukowych oraz kilkudziesięciu referatów i posterów prezentowanych na konferencjach krajowych i zagranicznych.
e-mail: kolodyn@poczta.onet.pl

Mgr Maciej KOWALCZYK jest absolwentem kierunku Ochrona Środowiska na Wydziale Chemii Uniwersytetu Marii Curie-Skłodowskiej w Lublinie (2011). Obecnie jest uczestnikiem studiów doktoranckich w Zakładzie Chemii Nieorganicznej UMCS.
Zainteresowania naukowe: sorpcja metali ciężkich, czynniki kompleksujące, materiały hybrydowe.
e-mail: maciek_kowalczyk@onet.eu

Mgr Marzena GĘCA jest absolwentką Wydziału Chemii Uniwersytetu Marii Curie-Skłodowskiej w Lublinie. Obecnie pracuje w Zakładzie Chemii Nieorganicznej na Wydziale Chemii UMCS. Zainteresowania naukowe: chromatografia jonowymienna pierwiastków d- i f-elektronowych, metody separacji związków nieorganicznych oraz ochrona środowiska
e-mail: marzenageca@gmail.com

Prof. dr hab. Zbigniew HUBICKI ukończył Wydział Chemiczny Uniwersytetu Marii Curie-Skłodowskiej w Lublinie (1969). Zainteresowania naukowe: hydrometalurgia, chemia i technologia pierwiastków rzadkich, metody separacji związków nieorganicznych i organicznych oraz ochrona środowiska. Jest autorem kilku rozdziałów w monografiach, ponad 200 artykułów naukowych oraz kilkuset referatów i posterów prezentowanych na konferencjach krajowych i zagranicznych.
e-mail: zbigniew.hubicki@poczta.umcs.lublin.pl

Hybrid sorbents in metal ions removal from water and wastewater

Dorota KOŁODYŃSKA, Maciej KOWALCZYK, Marzena GĘÇA, Zbigniew HUBICKI – Department of Inorganic Chemistry, Faculty of Chemistry, UMCS, Lublin

Please cite as: CHEMIK 2012, **66**, 11, 1249-1258

Introduction

Industrial development results in greater and greater environmental pollution. Highly toxic substances affecting negatively plant and animal organisms as well as human health and life. A large group of them are metals such as lead(II), copper(II), cadmium(II), zinc(II), nickel(II), mercury(II), chromium(VI) and arsenic(III,V). Their main source are waste water originating from metallurgical, textile, tanning, artificial fertilizers, pesticides, dyeing, textile, mechanization, power industries. Of great hazard are also sewages from which there are washed away precipitations i.e. refluxes from dumps and fertilization of soils with mineral fertilizers and sludges. According to the WHO recommendations very harmful for living organisms are cadmium(II), nickel(II), lead(II), mercury(II), as well as arsenic(III,V) and chromium(VI). It is worth noting that some of them like copper(II), zinc(II) or chromium(VI) are indispensable elements for proper functioning of many organisms.

Copper is the element occurring in all kinds of water and its content is largely differentiated. The admissible concentration of copper in ground water is 20 $\mu\text{g}/\text{dm}^3$. Its toxicity in the aqueous medium depends on pH, water, hardness, concentration of dissolved oxygen, presence of chelating agents, presence of humus acids, content of solids suspensions and interactions among other metals. Copper(II) is also a microelement which is a component of many enzymes. It takes part in formation of erythrocytes, is a component of hemocyanine, has a positive effect on the membrane surrounding nerve cell and participates in sending nerve impulses and connective tissue formation.

Waste water from zinc plants and metal treatment plants as well as chemical ones are the source of zinc in surface water. Zinc gets into the environment due to combustion of coal, petroleum and its products. Another source of zinc is secondary raw materials such as remains after galvanizing, power from steel plants or scraps from brass treatment. Another sources of this metal in soil are herbicides and phosphate fertilizers.

The zinc(II) content in water ranges from a few to several hundred $\mu\text{g}/\text{dm}^3$. Despite great susceptibility to migration, zinc gets into underground water in relatively small amounts. Its content in natural soil drinkable water in Poland is about 15 $\mu\text{g}/\text{dm}^3$ and does not exceed 80 $\mu\text{g}/\text{dm}^3$. Toxicity extent of zinc(II) is not large but its depends on the ionic form and changes due to water hardness and pH. Like copper zinc is an element indispensable for proper functioning of living organisms. It takes part in metabolism of proteins and carbohydrates. According to the decree of the Environment Ministry of 27 November 2002 the admissible concentration of zinc on water is 0.5 mg/dm^3 .

However, as follows from the literature data in Polish ground waters the chromium content ranges from 0.02 to 0.07 $\mu\text{g}/\text{dm}^3$. In the production and application of chromium compounds waste solutions and waters are formed containing chromium from 0.5 to 270 mg/dm^3 [1]. Their main sources are galvanizing plants, chromium plating and

etching of various metals. Like zinc(II) chromium(VI) plays a significant role in metabolism of some proteins and fats. It also performs an important function in metabolism of glucose. Its deficiency weakens the insulin action.

Arsenic belongs to semi-metals characterized by the properties intermediate between metals and non-metals. This element and its compounds possess very strong toxicity and ability to cumulate in organisms. Therefore, its presence is undesirable in surface water designed for drinking. Thus there is tendency to decrease as much as possible the level of contamination with this element. It is estimated that the surface water in Poland contain on the average below 40 $\mu\text{g}/\text{dm}^3$ of arsenic. According to the WHO its admissible content in drinkable water is 0.01 mg/dm^3 . Arsenic cumulates in creatine rich tissues such hair, nails and skin. Arsenic compounds similar to chromium compounds exhibit affinity for many enzymes and can inhibit their activity, first of all causing disturbances in Krebs cycle. Serious arsenic poisoning damages alimentary tract, causes chronic anemia, brittleness of hair and nails as well as skin changes, breathing disturbances, changes in the circumferential nerve system, heart and liver.

It should be stressed that even the elements indispensable for proper functioning of living organisms in small or trace amounts are toxic in large concentrations. Therefore finding effective methods for their removal is of significant importance. In technology of water and waste water purification adsorption methods and ion exchange are successfully applied.

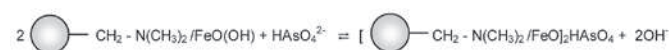
Adsorption capabilities of Cu(II), Zn(II), As(V) and Cr(VI) ions are exhibited among others by oxides and hydroxides of metals (MnO_2 , TiO_2 , SnO_2 , Fe_3O_4 , $\text{Fe}(\text{OH})_3$, $\text{Mg}(\text{OH})_2$), active carbons, synthetic ion exchange resins and more and more commonly used low cost sorbents.

The paper presents the results of studies on sorption of such heavy metal ions such as Cu(II) and Zn(II) in the presence of biodegradable complexing agent – iminodisuccinic acid (IDS) from aqueous solutions as well as As(V) and Cr(VI) on the commercial ion exchangers Lewatit FO36 and Purolite Arsen X^{np} containing inbuilt iron nanooxide molecules of the goethite structure. In the production process iron oxide was distributed in the pores of the above mentioned ion exchangers as a layer of a few nanometers thickness.

Experimental part

Sorbents and reagents

Lewatit FO36 is a weakly basic macroporous anion exchanger based on the polystyrene-divinylbenzene copolymer of 0.35 mm beads containing iron nanooxide. Sorption of oxoanions, such as arsenate(V) on the ion exchanger Lewatit FO36 proceeds due to their reactions with hydroxyl groups on the iron oxide surface according to the reaction:



This ion exchanger is recommended for purification of drinkable water containing arsenic ions. The removal of the above mentioned ions using Lewatit FO36 is 0,01 mg/dm³. It can be also applied for removal of HPO₄²⁻, H₂BO₄²⁻, SCN⁻ ions and others. The SEM scans of Lewatit FO 36 are given in Figure 1. It should be stressed that its advantages is the slight affinity for SO₄²⁻, NO₃⁻ and Cl⁻ ions.

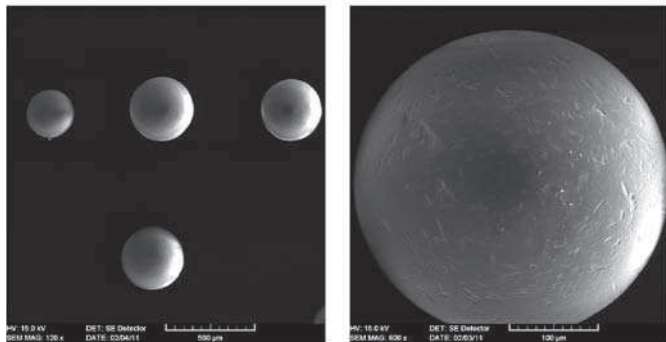
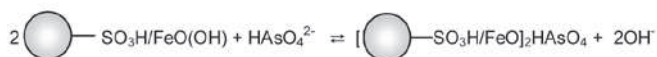


Fig. 1. SEM scans of Lewatit FO36

Purolite Arsen X^{np} is a selective, nanomolecular resin based on a polystyrene-divinylbenzene skeleton designer for removal of arsenic(III and V) ions. It combines a unique structure of hydrated iron nanomolecules spread on the polymer matrix. This ion exchanger is characterised by great strength and selectivity towards the above mentioned ions and the mechanism of their removal can be written according to the reaction:



In the case of Purolite Arsen X^{np} to prepare a hybrid sorbent there was applied a polymer skeleton of large beads sizes (0.3-1.2 mm) and large ion exchange capacity 1.56 meq/dm³. For the sorbent Purolite Arsen X^{np} his capacity is 0.92 meq/dm³ [2]. The determined sorption static capacity for As(V) is in the range 0.5-4.0 g As/dm³ depending on the initial solution concentration of 0.01-0.1 mg/dm³ [3]. This ion exchanger was patented by SenGupta and co-workers in 2007 [4], and then modified and produced on the commercial scale by Purolite International Ltd. At present it is used, among others, in portable systems used for fast determination of metal ions in aqueous solutions, removal of uranium(VI) or phosphates(V) [5,6]. The SEM scans of Purolite Arsen X^{np} are given in Figure 2.

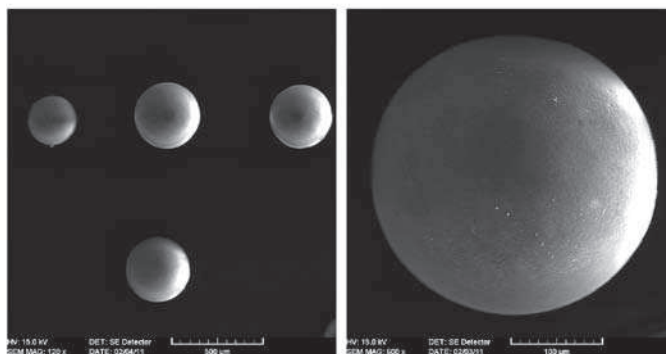


Fig.2. SEM scans of Purolite Arsen Xnp

IDS – iminodisuccinic acid, known of the commercial name Baypure CX 100 (Lanxess), is a mixture of iminodisuccinic acid (>32%), aspartic acid (<7.0%), fumaric acid (<3.5%), hydroxosuccinic acid (<0.9%) and maleic acid (<0.9%). It undergoes biodegradation in 80% within 7 days. It is mainly applied in production of clearing agents, detergents for dishwashers and fluid microelement fertilizers.

Measurement and methods

Sorption of Cu(II) and Zn(II) ions in the presence of IDS as well as As(V) and Cr(VI) was carried out from the solutions of 20 cm³ volume to which 0.2 g the above- mentioned sorbents was added. The ion solutions used in the static method were prepared by dilution of the suitable preliminary solutions CuCl₂·2H₂O, ZnCl₂ as well as Na₂HAsO₄ and K₂Cr₂O₇. In the case of the solutions containing Cu(II) and Zn(II) a suitable amount of the IDS solution was added. The flasks were shaken and after some time their contents were filtered off. The phase contact time 3 h was established from the earlier studies. The isotherms of Cu(II) and Zn(II) adsorption in the presence of IDS, As(V) and Cr(VI) were determined with the solution pH 6,0±0,2. Concentration of Cu(II) and Zn(II) were determined by means of the atomic absorption spectroscopy method (AAS) using spectrometer SpectrAA 240 FZ (Varian), and those of As(V) and Cr(VI) were determined by means of Specord M42 (Carl Zeiss), using the reactions of formation of their coloured complexes with ammonium molybdate and diphenylcarbazide, respectively [6]. The sorption process was carried out with different phase contact times, concentrations and pH. Sorption capacities of the studied sorbents were calculated from the Eq. 1:

$$q_t = \frac{(c_0 - c_t)V}{m} \quad (1)$$

where: c₀ is the initial concentration of the solution mg/dm³, c_t is the concentration of the solution after time t mg/dm³, c_e is the concentration in the equilibrium state mg/dm³, V is the volume of solution dm³, m is the mass of the dry ion exchanger g.

Results and discussion

The reaction of formation of M(II) complexes with IDS can be presented accordingly to the reaction (where: M= Cu, Zn; n=0-3):

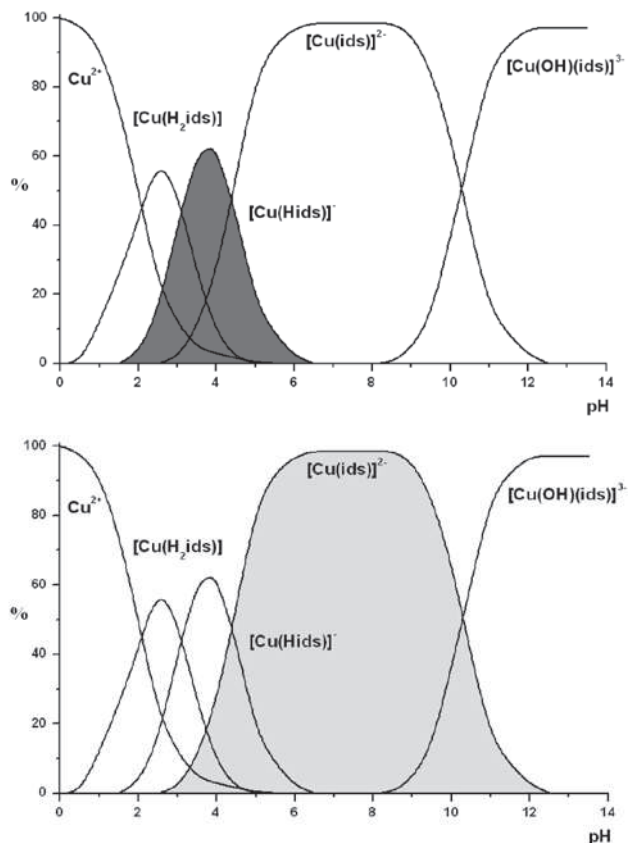
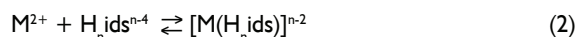


Fig.3. Speciation diagrams of the Cu(II) complexes with IDS

It proved that over 90% of metal ions complexed by IDS in a wide pH range, whereby the complexes obtained for lower pH values are less stable e.g. for Cu(II) the effective complexing range is included in the pH range 3-12, but for Zn(II) 5-11. Based on the speciation distribution of the Cu(II) complexes with IDS it was stated that complexes of the $[M(\text{ids})]^{2-}$ or $[M(\text{Hids})]^{-}$ type should be effectively sorbed (Rys.3a-b). According to Cokes and co-workers [7] the Ca(II)-IDS and Fe(II)-IDS complexes are readily biodegradable. The Mn(II)-IDS and Cu(II)-IDS complexes undergo biodegradation in 55% and 40% after 28 days i.e. under standard conditions they are practically non-biodegradable.

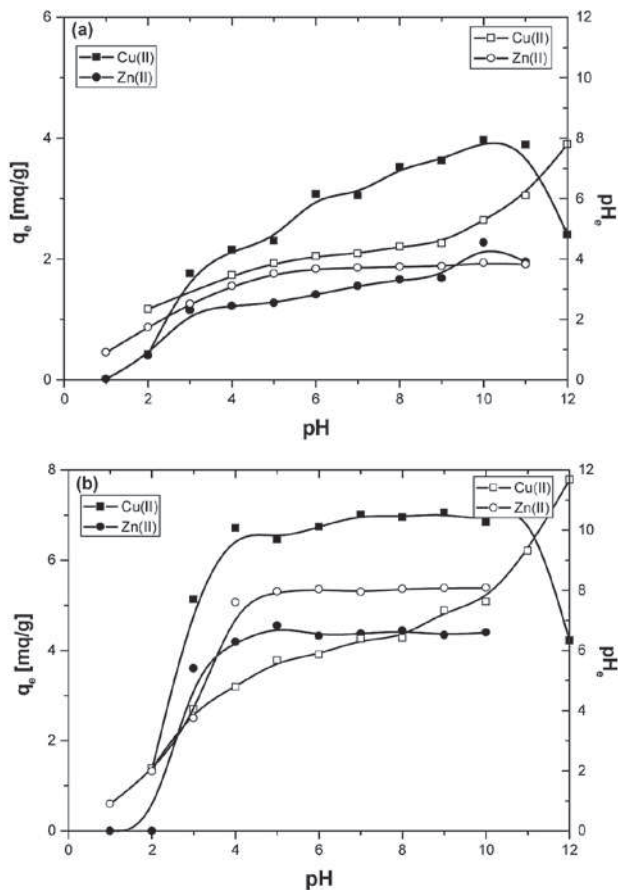
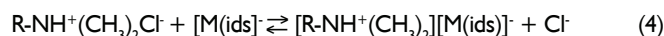
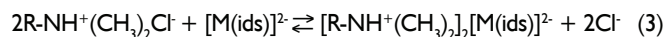


Fig.4a-b. The effect of pH on sorption of the Cu(II) and Zn(II) complexes with IDS in the M(II)-IDS=1:1 system on Lewatit FO 36 (a) and Purolite ArsenXnp (b) ($t=3\text{h}$)

Taking into account the effect of pH on the sorption effectiveness of Cu(II) and Zn(II) complexes with IDS as well as As(V) and Cr(VI) for Lewatit FO36 it was proved that the sorption capacity increases to the pH value 10, for As(V) 6,0, and then slightly decreases. For Purolite Arsen X^{np} the sorption capacity increases for As(V) slightly increases to pH 1-4 and then is almost constant. In the case of the sorption process of Cr(VI) the pH value does not affect the sorption process. The exemplary results for Cu(II) and Zn(II) sorption in the M(II):IDS=1:1 system are shown in Figure 4. Taking into account the pH change values as well as the fact that Lewatit FO36 possesses the polystyrene-divinylbenzene matrix with amine functional groups the following mechanism of the Cu(II) and Zn(II) complexes with IDS can be proposed:



It should be also mentioned that the exchange between the complexes of the $[M(\text{ids})]^{2-}$ type and the OH^- groups of the hydrated iron oxide is possible (as in the case of HAsO_4^{2-} ions sorption).

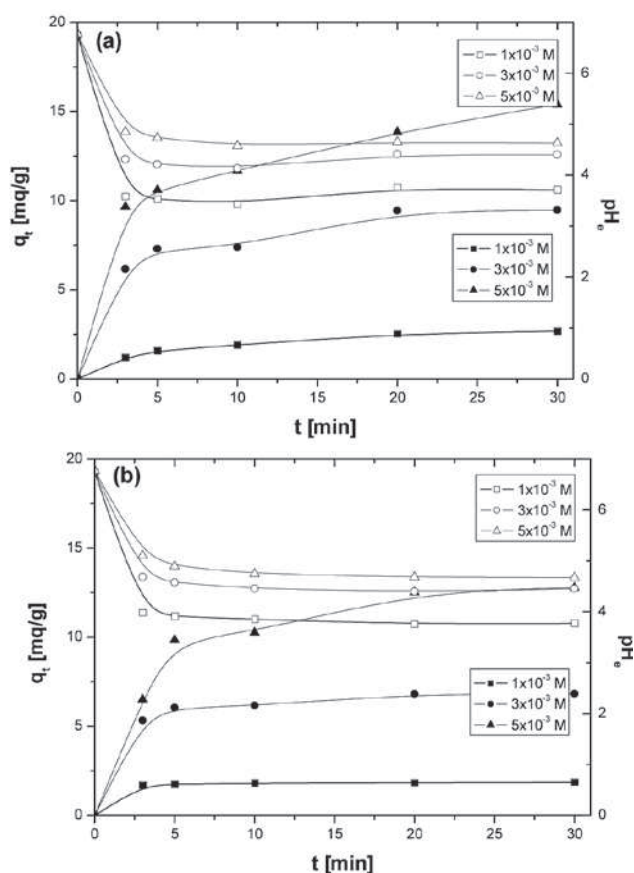


Fig.5a-b. The effect of phase contact time on sorption of the Cu(II) and Zn(II) complexes with IDS in the M(II)-IDS=1:1 system with various initial concentrations of the complexes on Lewatit FO36 (a)-Cu(II); (b)-Zn(II)

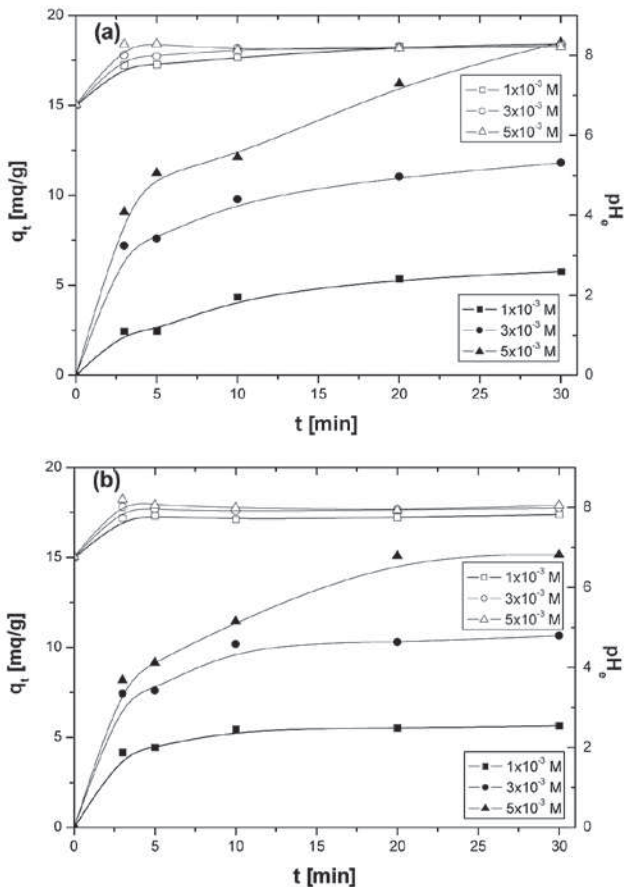


Fig.6a-b. The effect of phase contact time on sorption of the Cu(II) and Zn(II) complexes with IDS in the M(II)-IDS=1:1 system with various initial concentrations of the complexes on Purolite ArsenXnp (a)-Cu(II); (b)-Zn(II)

In the next stage the amounts of retained heavy metal ions in time depending on the initial concentration for the ion exchangers Lewatit FO36 and Purolite Arsen X^{np} were compared. For all studied systems the typical dependence $q_t=f(t)$ was obtained. The exemplary results obtained for Cu(II) and Zn(II) in the presence of IDS are presented in Figures 5a-b and 6a-b. In the initial sorption stage there is observed a fast increase of sorption capacities (q_t) which is connected with a large number of accessible active sites in relation to the number of sorbed complexes. The studied complexes undergo fast sorption on the sorbent surface. With the process progress their number decreases gradually and q_t reaches the constant value. The equilibrium state, which is about 120 min. is established. Comparing the calculated kinetic parameters for the equation of the pseudo first order (PF-order) and pseudo second order (PS-order) with respect to linear dependence $t/q_t=f(t)$ and close to unity values of correlation coefficients (R^2) and good agreement with the experimental data it was proved that the PS-order kinetic model is suitable for description of the sorption process. The obtained data are presented in Table I.

Table I
Kinetic parameters of Cu(II) and Zn(II) sorption in the presence of IDS as well as As(V) and Cr(VI) on the ion exchanger Purolite Arsen X^{np} and Lewatit FO36

System		Cu(II)-IDS=1:1	Zn(II)-IDS=1:1	As(V)	Cr(VI)
Purolite Arsen X ^{np}					
$q_{e,exp}$		6.10	6.26	8.80	5.44
PF-order	q_1	4.94	1.93	2.39	11.68
	k_1	0.092	0.043	0.086	0.128
	R^2	0.9899	0.7604	0.9604	0.9241
PS-order	q_2	7.21	5.88	8.91	5.45
	k_2	0.019	0.135	0.099	3.696
	h	0.988	4.695	7.868	10.890
	R^2	0.9845	0.9993	0.9995	0.9997
Lewatit FO 36					
$q_{e,exp}$		2.73	1.91	6.67	5.42
PF-order	q_1	1.23	4.79	1.29	2.48
	k_1	0.128	0.048	0.074	0.106
	R^2	0.9904	0.9064	0.9585	0.8408
PS-order	q_2	3.15	1.87	6.66	5.45
	k_2	0.059	1.451	0.200	0.649
	h	0.587	5.107	8.873	19.305
	R^2	0.9962	0.9999	0.9998	1.0000

Based on the determined sorption isotherms, it was possible to compare the sorption process for the systems under investigations. The parameters of the adsorption process were estimated based on the linear form of the Langmuir, Freundlich, Temkin and Dubinin-Radushevish isotherms. Suitable equations are presented in paper [8].

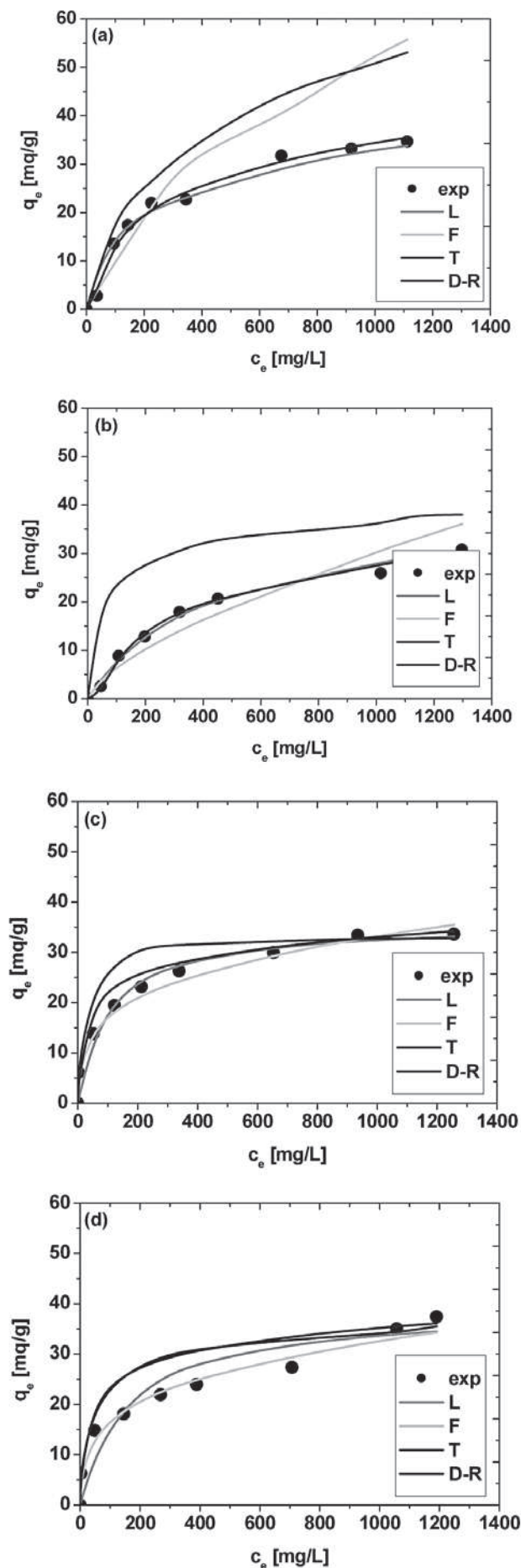


Fig.7a-d. The isotherms of the sorption of the Cu(II) and Zn(II) complexes with IDS and their fit by means of the Langmuir, Freundlich, Temkin and Dubinin-Radushevich:
(a) Cu(II)-IDS=1:1 on Lewatit FO36; (b) Zn(II)-IDS=1:1 on Lewatit FO36; (c) Cu(II)-IDS=1:1 on Purolite ArsenXnp; (d) Zn(II)-IDS=1:1 on Purolite ArsenXnp

As follows from the calculated sorption parameters the experimental data obtained for the Cu(II) and Zn(II) complexes with IDS on the ion exchangers Lewatit FO36 and Purolite Arsen X^{np} are described well the Langmuir and Temkin isotherm equations. The other models describe satisfactory the experimental isotherms in the limited concentration range. As predicted the amount of the adsorbed complexes increases gradually with the increasing initial concentration of solutions and then reaches the constant value. In order to determine maximal sorption capacities the concentrations were from 1×10^{-3} M to 25×10^{-3} M for Cu(II) and Zn(II) as well as 1×10^{-3} M to 3×10^{-3} M for As(V) and Cr(VI), respectively. The exemplary results sorption isotherms of the Cu(II) and Zn(II) complexes with IDS and their fit by means of the above mode are presented in Figures 7a-d.

It should be mentioned that in the removal process of anion complexes of metals and also As(V) and Cr(VI) ions there are also applied anion exchangers, particularly those of quaternary ammonium and amine functional groups [9-11]. They exhibit great affinity for sulfate(VI) and nitrate(V) (according to the affinity $\text{SO}_4^{2-} > \text{NO}_3^-$) and removal of As(V) or Cr(VI) from the solutions containing these ions is not fully effective. However, hybrid ion exchangers used in the paper can be recommended for their removal in the presence of sulfate(VI) ions which is decisive for their unique properties.

Conclusions

The paper presents the studies of application of hybrid ion exchangers based on iron oxides in the process of removing copper(II), zinc(II), arsenic(V) and chromium(VI) ions from water and waste water containing complexing agent IDS. The studies were carried out using the ion exchangers Lewatit FO36 and Purolite Arsen X^{np}. Owing to good total capacity and suitable physicochemical properties these ion exchangers can be recommended in these processes. As follows from the studies sorption effectiveness of the above mentioned ions is closely dependent on the conditions such phase contact time and pH value.

Considering the effectiveness of ions removal the above-mentioned hybrid ion exchangers can be put in the following order: **Cu(II)-IDS=1:1** Lewatit FO36 > Purolite Arsen X^{np}; **Zn(II)-IDS=1:1** Purolite Arsen X^{np} > Lewatit FO36. However, in the case of As(V) and Cr(VI) ions these were obtained the following series: **As(V)** Purolite Arsen X^{np} > Lewatit FO36 and **Cr(VI)** Purolite Arsen X^{np} = Lewatit FO36.

Literature

- Miretzky P., Saralegui A., Cirelli A.F.: *Aquatic macrophytes potential for simultaneous removal of heavy metals*. Chemosphere, 2004, **57**, 997-1005.
- Parschová H., Šlapáková P., Uzlová A., Jelínek L., Mištová E.: *Comparison of inorganic and composite ferric oxide sorbents for arsenic removal*. Environ. Geochem. Health, 2010, **32**, 279-282.
- Cumbal L., Sengupta A.K.: *Arsenic removal using polymer-supported hydrated iron(III) oxide nanoparticle: Role of Donnan membrane effect*. Environ. Sci. Technol., 2005, **39**, 6508-6515.
- Zgłoszenie patentowe 60/917, 429, Stany Zjednoczone.
- Chatterjee P.K., Sengupta A.K.: *Sensing of toxic metals through pH changes using a hybrid sorbent material: concept and experimental validation*. AIChE J., 2009, **55**, 2997-3004.
- Groza N., Radulescu R., Panturu E., Filcenco-Olteanu A., Panturu R.I.: *Zero-valent iron used for radioactive waste water treatment*. Chem. Bull Politechnica, 2009, **54**, 21-25.
- Cokesa Ž., Knackmuss H.J., Rieger P.G.: *Biodegradation of all stereoisomers of the EDTA substitute liodisuccinate by Agrobacterium tumefaciens BY6 requires an epimerase and a stereoselective C-N lyase*. App. Environ. Microbiol., 2004, **70**, 3941-3947.
- Kołodzyńska D.: *Adsorption characteristics of chitosan modified by chelating agents of a new generation*. Chem. Eng. J., 2012, **179**, 33-43.
- Wójcik G., Hubicki Z., Rusek P.: *Badania procesu sorpcji jonów Cr(VI) na anionie Amberlit IRA 910*. Przemysł Chemiczny, 2011, **90**, 1000-1003.
- Kociołek-Balawejder E., Ociński D.: *Przegląd metod usuwania arsenu z wód*. Przem. Chem., 2006, **85**, 19-26.
- Jacukowicz-Sobala I.: *Współczesne metody usuwania chromu ze ścieków*. Przem. Chem., 2009, **88**, 51-60.

Dorota KOŁODYŃSKA – Ph.D., graduated from the Faculty of Chemistry, Maria Curie-Skłodowska University, Lublin in 1995. At present she is employed in the Department of Inorganic Chemistry, MCSU. Scientific interest: ion exchange chromatography of d- and f-electron elements, methods of inorganic compounds separation as well as environment protection. She is the author of 2 chapters in monographs, 55 papers and several presentations and posters at national and international conferences.

e-mail: kolodyn@poczta.onet.pl

Maciej KOWALCZYK – M.Sc., graduated from the Environmental Protection subject at the Faculty of Chemistry Maria Curie-Skłodowska University, Lublin in 2011. At present he is a student of doctoral course in the Department of Inorganic Chemistry, MCSU. Scientific interest: sorption of heavy metal ions, chelating agents, hybrid materials.

e-mail: maciek_kowalczyk@onet.eu

Marzena GĘCA – M.Sc., graduated from Faculty of Chemistry, Maria Curie-Skłodowska University, Lublin. At present she is employed in the Department of Inorganic Chemistry, Faculty of Chemistry, MCSU. Scientific interests: ion exchange chromatography of the d- and f-electron elements, methods of inorganic compounds separation as well as environment protection.

e-mail: marzenageca@gmail.com

Zbigniew HUBICKI – (Sc.D.) Professor, graduated from the Faculty of Chemistry, Maria Curie-Skłodowska University, Lublin in 1969. Scientific interests: hydrometallurgy, chemistry and technology of save elements, methods of inorganic elements separation and environment protection. He is the author of a few chapters in monographs, over 200 scientific papers as well numerous presentations and posters at national and international conferences.

e-mail: zbigniew.hubicki@poczta.umcs.lublin.pl