

Magdalena BOBIK, Irena KORUS*

WYBRANE SUBSTANCJE CHEMICZNE JAKO MODYFIKATORY CZĄSTEK TLENKÓW ŻELAZA STOSOWANYCH DO USUWANIA JONÓW METALI CIĘŻKICH Z ROZTWORÓW WODNYCH

Nanocząstki tlenków żelaza stanowią atrakcyjne sorbenty mineralne stosowane do usuwania jonów metali ciężkich z roztworów wodnych. Szereg charakterystycznych właściwości tych materiałów a więc: niewielkie rozmiary – rzędu kilkunastu nanometrów, duża powierzchnia właściwa, wysoka reaktywność oraz właściwości magnetyczne sprawiają, iż posiadają one zdolność do efektywnego sorbowania jonów metali ciężkich oraz są stosunkowo łatwe do separacji z roztworu, po procesie sorpcji, za pomocą niewielkiego pola magnetycznego. Ponadto zarówno zdolność sorpcyjna jak i inne właściwości nanocząstek tlenków żelaza mogą być modyfikowane poprzez wprowadzanie do ich syntezy różnorodnych substancji chemicznych. W niniejszej pracy przeprowadzono próbę syntezy nanocząstek magnetytu wraz z modyfikowaniem ich powierzchni poprzez przyłączanie grup funkcyjnych wielkocząsteczkowych substancji chemicznych. Celem modyfikacji było zwiększenie zdolności sorpcyjnych nanocząstek względem kilku jonów metali: chromu(VI), chromu(III), ołowiu(II), miedzi(II), cynku(II), niklu(II) oraz kadmu(II).

1. WSTĘP

Zanieczyszczenie wody metalami ciężkimi jest obecnie globalnym problemem środowiskowym. Nie od dziś wiadomo, iż jedną z podstawowych potrzeb człowieka w prawidłowo funkcjonującym społeczeństwie jest dostęp do świeżej, czystej wody, która jednocześnie stanowi kluczowy element w ochronie zdrowia publicznego. W związku z tym coraz surowsze stają się regulacje dotyczące emisji metali ciężkich do środowiska wodnego jak również wzrastają wymagania dążące do minimalizacji ich występowania

* Politechnika Śląska, Wydział Inżynierii Środowiska i Energetyki, ul. Akademicka 2, 44-100 Gliwice, magdalena.bobik@polsl.pl.

w wodzie [2, 6]. Bardzo ważnym i wciąż nie rozwiązanym w pełni problemem jest skuteczne usuwanie metali ciężkich z roztworów wodnych [5].

Istnieją konwencjonalne metody usuwania metali ciężkich z wody i ścieków takie jak koagulacja, chemiczne strącanie, ekstrakcja rozpuszczalnikowa, odwrócona osmoza, wymiana jonowa czy też elektrodializa, które pomimo wielu zalet posiadają również wady, w tym przykładowo - niską efektywność w przypadku małych stężeń, generację toksycznych odpadów czy też wysokie koszty. Alternatywę stanowi tu wciąż rozwijająca się gałąź nauki jaką jest nanotechnologia. W ochronie środowiska wodnego coraz większą uwagę przyciąga rozwój nowych, ekonomicznych nanomateriałów [2, 8]. Ze względu na szereg charakterystycznych własności fizykochemicznych, są one postrzegane jako bardzo efektywne sorbenty, wśród których można wyróżnić materiały takie jak nanocząstki metali, nanorurki węglowe, dendrymery czy też zeolity [11]. Na dużą uwagę zasługują nanomateriały w formie nanocząstek. Jedne z najbardziej obiecujących stanowią różne pochodne i rodzaje nanocząstek tlenków żelaza: magnetyt, maghemit oraz hematyt [9]. Posiadają one szereg unikalnych właściwości, w tym niską toksyczność, obojętność chemiczną czy też biokompatybilność, przez co wykazują duży potencjał w dziedzinie oczyszczania wody z różnorodnych zanieczyszczeń [8]. Ponadto nanocząstki zapewniają wysoką efektywność w separacji metali ciężkich, dużą reaktywność względem usuwanych jonów, a także szybką kinetykę sorpcji. Właściwości te są spowodowane ich bardzo małymi rozmiarami, rzędu nanometrów oraz dużą powierzchnią właściwą. Oprócz tego, charakterystyczną i niezwykle ważną cechą nanocząstek tlenków żelaza są ich właściwości magnetyczne. Cecha ta stanowi duże udogodnienie w systemach oczyszczania wody i ścieków, znacznie ułatwiając proces oddzielania nanocząstek od oczyszczonego medium, który można przeprowadzić stosując niewielkie pole magnetyczne wytwarzane np. przez magnes [5, 12]. Kolejnym korzystnym aspektem stosowania tlenków żelaza do separacji metali ciężkich jest możliwość modyfikowania ich powierzchni różnorodnymi substancjami. Modyfikowanie powierzchni może odbywać się poprzez tworzenie wokół cząstek nieorganicznej otoczki, czy też przyłączanie organicznych molekuł. Stosowanie modyfikatorów powierzchniowych nadaje nanocząstkom nowe właściwości. Wśród nich wyróżnić można przede wszystkim zwiększenie ich właściwości sorpcyjnych przez możliwość dodatkowego wiązania jonów metali poprzez przyłączone grupy funkcyjne. Ponadto modyfikowanie nanocząstek może powodować zwiększanie ich odporności na agregację, która jest zjawiskiem typowym aczkolwiek niepożądanym dla tego typu sorbentów, a także wzrost odporności na utlenianie bądź zapewnienie optymalnego ładunku powierzchniowego [4, 8]. W licznych artykułach naukowych udowadnia się zasadność stosowania nanocząstek tlenków żelaza do separacji metali ciężkich z roztworów wodnych, a także stosowania potencjalnych modyfikacji ich powierzchni celem zwiększenia ich zdolności sorpcyjnych [1, 4, 6, 10].

W niniejszej pracy przeprowadzono wstępną próbę syntezy nanocząstek tlenków żelaza w formie magnetytu poprzez metodę współstrącania chemicznego wraz z mo-

dyfikowaniem ich powierzchni różnorodnymi substancjami chemicznymi, które w większości stanowiły wielocząsteczkowe związki posiadające różnorodne grupy funkcyjne, w tym m.in.: grupy aminowe, karboksylowe, hydroksylowe, sulfonowe, czwartorzędowe grupy amoniowe itd.

Oceny zasadności modyfikowania nanocząstek poszczególnymi substancjami dokonano na podstawie ich zdolności sorpcyjnych względem kilku jonów metali ciężkich takich jak: chrom(VI), chrom(III), ołów(II), miedź(II), cynk(II), nikiel(II) oraz kadm(II).

2. CZĘŚĆ DOŚWIADCZALNA

2.1. ODCZYNNIKI

Syntezę nanocząstek magnetytu przeprowadzono stosując następujące odczynniki:

- $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (Warchem),
- $\text{Fe}_2\text{SO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ (Stanlab),
- $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$, roztwór 25% (Stanlab).

Roztwory substancji modyfikujących o stężeniu 1% przygotowano w oparciu o:

- poli(chlorek diallilodimetyloamoniowy) - PDDAC, $M_w=100000-200000$, roztwór 20% (Sigma-Aldrich),
- poli(4-styrenosulfonian sodu) –PSS, $M_w=70000$, roztwór 30% (Sigma-Aldrich),
- polietylenoimina – PEI, $M_w=250000$, roztwór 50% (Sigma-Aldrich),
- sól sodowa kwasu poliakrylowego – PSA, $M_w=30000$, roztwór 40% (Sigma-Aldrich),
- sól disodowa kwasu etylenodiaminotetraoctowego – EDTA (POCH),
- glikol polietylenowy – PEG, $M_w=1500$ (POCH),
- sól sodowa kwasu humusowego – HA (Sigma-Aldrich),
- komercyjny flokulant zawierający grupy karboksylowe Instar AS (ISCO Chemical Production),
- sól sodowa kwasu alginowego (Applichem),
- chitozan (BOC Sciences).

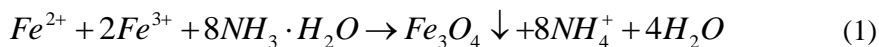
Roztwory adsorbatów (zawierające jony metali ciężkich) o stężeniu 10 mg/dm^3 wykonano w oparciu o następujące sole: $\text{Cr}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$, $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{Cd}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$, $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ (POCH S.A.), $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ (Merck).

2.2. APARATURA

Spektrometr absorpcji atomowej SepctrAA 880 (Varian) z atomizacją w płomieniu acetylen-powietrze – aparat zastosowano w celu oznaczenia zawartości metali w roztworach po procesie sorpcji.

2.3. SYNTEZA

Syntezę modyfikowanych oraz niemodyfikowanych nanocząstek magnetytu przeprowadzono z zastosowaniem metody chemicznego współstrącania. Metoda polegała na strącaniu, w odpowiedniej temperaturze, nanocząteczek tlenków żelaza z mieszaniny soli $FeCl_3$ oraz $FeSO_4$ przy pomocy wodnego roztworu amoniaku zgodnie z reakcją [3]:



Przeprowadzono syntezę nanocząstek niemodyfikowanych oraz modyfikowanych jedenastoma substancjami modyfikującymi. Ilości reagentów oraz temperaturę syntezy wstępnie dobrano zgodnie z metodyką podaną przez Liu i in.[6]. Sole żelaza w ilości 6,1 g $FeCl_3 \cdot 6H_2O$ oraz 4,2 g $Fe_2SO_4 \cdot 7H_2O$ rozpuszczono w 100 cm³ wody dejonizowanej i następnie podgrzano do temperatury 90°C. Po osiągnięciu pożądanej temperatury rozpoczęto mechaniczne mieszanie roztworu, dodano 10 cm³ wody amoniakalnej (25%) oraz w przypadku syntezy nanocząstek modyfikowanych, 50 cm³ roztworu odpowiedniego modyfikatora o stężeniu 1%. Mieszanie kontynuowano przez kolejne 30 min utrzymując w/w warunki temperaturowe. Po tym czasie mieszaninę ostudzono do temperatury pokojowej, a powstały podczas reakcji czarny osad magnetytu przemyto kilkukrotnie wodą, po czym maksymalnie od niej oddzielono przy użyciu krążków magnesu neodymowego. Tak uzyskany mokry osad nanocząstek wysuszono w temperaturze 40°C. Po wysuszeniu, w celu ułatwienia dozowania, osad delikatnie rozkruszono oraz roz tarto za pomocą moździerza uzyskując proszek.

2.4. PROCEDURA SORPCJI

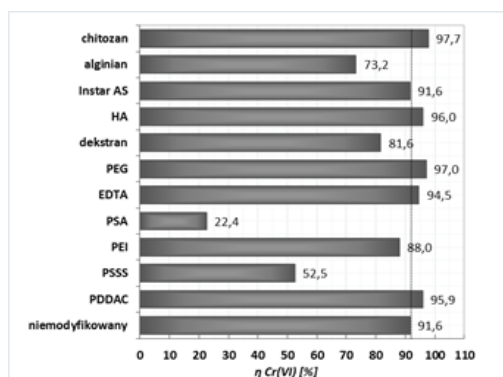
Proces adsorpcji prowadzono w plastikowych pojemnikach, do których odważano 50 ± 1 mg suchego magnetytu w odpowiedniej formie chemicznej i dodawano 20 cm³ roztworu właściwego metalu o stężeniu 10 mg/dm³. Tak przygotowane próbki poddawano wytrząsaniu na wytrząsarce przez okres 8 h w temperaturze pokojowej. Po tym czasie do analizy pobierano 10 cm³ roztworów znad osadów oraz zakwaszono je 1 cm³ HNO_3 (roztwór 60%). Dla każdego z badanych z jonów metali wykonano po 3 powtórzenia sorpcji z każdym sorbentem.

3. PRZEDSTAWIENIE I OMÓWIENIE WYNIKÓW

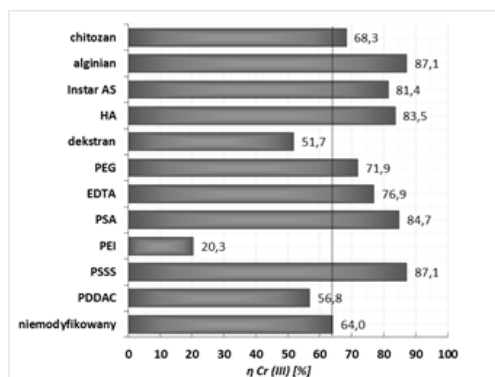
Na podstawie stężenia jonów metali w roztworach, obliczono efektywność procesu za pomocą wzoru:

$$\eta = \frac{C_p - C_k}{C_p} \cdot 100\% , \quad (2)$$

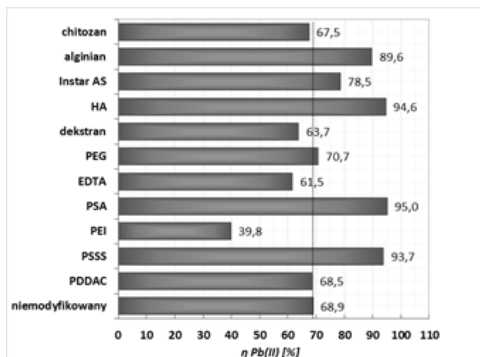
gdzie C_p oraz C_k to odpowiednio stężenie jonów metalu przed i po procesie sorpcji (stężenie początkowe oraz końcowe). Otrzymane wartości efektywności sorpcji dla poszczególnych jonów metali przedstawiono na rysunku 1–7, przy czym każdy słupek wykresów stanowi uśrednioną wartość uzyskaną z trzech wyników.



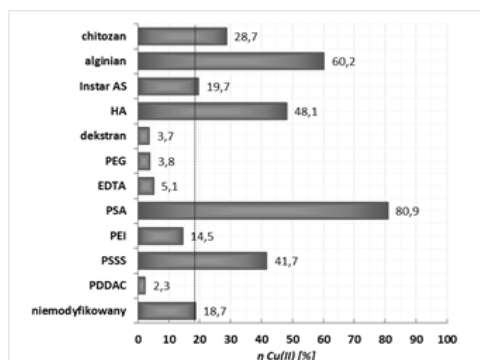
Rys. 1. Efektywność separacji jonów Cr(VI)



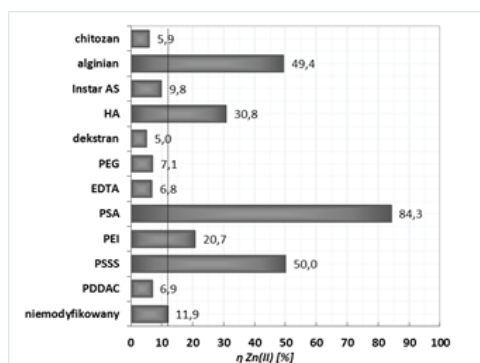
Rys. 2. Efektywność separacji jonów Cr(III)



Rys. 3. Efektywność separacji jonów Pb(II)

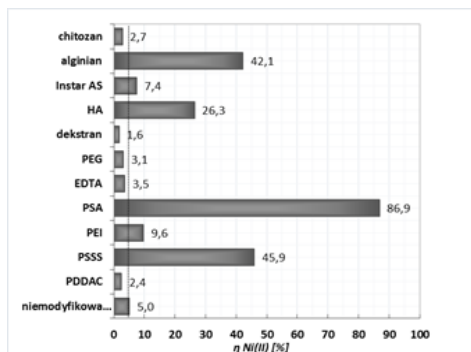


Rys. 4. Efektywność separacji jonów Cu(II)

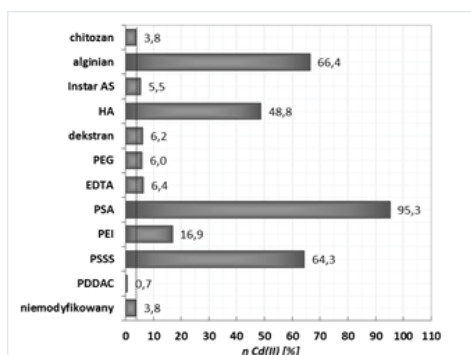


Rys. 5. Efektywność separacji jonów Zn(II)

Dokonując analizy powyższych wykresów można stwierdzić, iż dla większości z rozpatrywanych jonów metali istnieją substancje modyfikujące, które w mniejszym bądź też większym stopniu polepszają zdolności sorpcyjne nanocząstek tlenków żelaza.



Rys. 6. Efektywność separacji jonów Ni(II)



Rys. 7. Efektywność separacji jonów Cd(II)

Najmniejszy wpływ modyfikacji na właściwości sorpcyjne nanocząstek można założyć przy chromie(VI) (rys. 1). W porównaniu z separacją przy użyciu nanocząstek niemodyfikowanych, której efektywność wyniosła prawie 92%, modyfikacje pogarszają, bądź też jedynie w niewielkim stopniu polepszają, właściwości magnetytu. Zdecydowanie najgorsze wyniki uzyskano dla modyfikacji poli(akrylanem sodu) – PSA, w przypadku której efektywność separacji jonu wyniosła jedynie 22%. Dalej wśród modyfikacji negatywnie wpływających na właściwości sorpcyjne magnetytu względem Cr(VI), znalazły się modyfikacje poli(4-styrenosulfonianem sodu) - PSSS z efektywnością separacji 52%, a także alginianem sodu (73%), dekstranem (82%) oraz polietylenoiminą (88%), z czego trzy ostatnie modyfikatory pogarszały efektywność separacji jonów Cr(VI) w sposób mniej widoczny. Natomiast substancjami, które w niewielkim stopniu polepszały zdolności separacyjne magnetytu względem Cr(VI) były – chitozan, sól sodowa kwasu humusowego – HA, glikol piletynowy, EDTA oraz poli(chlorek diallilodimetyloamoniowy) – PDDAC – przy czym jak już wspomniano maksymalny wzrost efektywności był nieznaczny i wyniósł nie więcej niż 6%.

Uzyskany rezultat dużej efektywności separacji z wykorzystaniem niemodyfikowanych nanocząstek tlenków żelaza względem jonów Cr(VI) jest zgodny z wynikami

badania, prezentowanymi w literaturze. Ich skuteczność udowodniona została m.in. artykule autorstwa M. Amin i in. [1], gdzie maksymalna sorpcja jonów Cr(VI) na niemodyfikowanym magnetycie wyniosła ok. 85%. Z kolei prace autorstwa A. Predescu i in. [10] oraz E. Matei i in. [7] udowadniają efektywność niemodyfikowanych nanocząstek maghemitu – przedstawiona w nich maksymalna efektywność separacji jonów Cr(VI) wyniosła odpowiednio 70% oraz ponad 95%.

W przypadku chromu(III) (rys. 2) oraz ołowiu(II) (rys 3) zwiększenie zdolności separacyjnej nanocząstek po zastosowaniu modyfikacji jest bardziej widoczne. Nie można jednak jednoznacznie stwierdzić, która substancja modyfikująca w największym stopniu podnosi efektywność sorbentu.

Dla Cr(III) największe usunięcie, tj. w granicach 80–90% uzyskano w przypadku zastosowania jako środków modyfikujących alginianu sodu, PSSS, PSA, HA oraz Instaru AS. Kolejno znajdowały się nanocząstki modyfikowane PEG oraz EDTA z efektywnością separacji jonów wynoszącą ponad 70%, chitozanem z efektywnością ok. 68% oraz nanocząstki niemodyfikowane, których skuteczność wyniosła ok. 64%. Do substancji pogarszających właściwości sorpcyjne magnetytu względem jonów Cr(III) zaliczyć można PDDAC, dekstran oraz przede wszystkim PEI, której zastosowanie zmniejszyło efektywność nanocząstek do 20%.

Podobne wyniki, z małymi różnicami, uzyskano dla jonów Pb(II), przy czym maksymalna efektywność separacji wyniosła tutaj ponad 90% dla modyfikacji PSA, HA oraz PSSS, 90% alginianem sodu oraz ok. 80% Instarem AS. Nieco ponad 70% usunięcie jonu uzyskano dla modyfikacji PEG, który w sposób nieznaczny polepszył właściwości separacyjne sorbentu w porównaniu z nanocząstkami niemodyfikowanymi, których efektywność wyniosła ok 69%. Do substancji w niewielkim stopniu pogarszających efektywność nanocząstek zaliczyć można dekstran, EDTA i podobnie jak w przypadku jonów Cr(III) – PEI, której zastosowanie spowodowało zdecydowanie najmniejsze usunięcie jonów Pb(II), wynoszące ok. 40%.

Analizując kolejne wykresy (rys. 4–7), dotyczące separacji jonów miedzi(II), cynku(II), niklu(II) oraz kadmu(II) zauważyć można pewne cechy wspólne. Dla wszystkich tych jonów efektywność separacji niemodyfikowanych nanocząstek jest stosunkowo niewielka, przy czym zdecydowanie najmniejszy stopień usunięcia uzyskano dla Ni(II) oraz Cd(II) – w granicach 4–5%, nieco większy dla Zn(II) – 12% oraz największy w tej grupie jonów dla Cu(II) – około 19%. Z kolei największą separację jonów, uzyskano dla modyfikacji poli(akrylanem sodu) – PSA, która prowadziła do wielokrotnego zwiększenia zdolności separacyjnych magnetytu w porównaniu z jego niemodyfikowaną odmianą. Uzyskane efektywności separacji wyniosły od ok. 80% dla jonów Cu(II), przez 84% oraz 87% dla, odpowiednio, jonów Zn(II) oraz Ni(II), do maksymalnie 95% dla jonów Cd(II). Kolejnymi substancjami, które w sposób widoczny poprawiały właściwości separacyjne nanocząstek względem tej grupy jonów były PSSS, alginian oraz sól sodowa kwasu humusowego – HA. Z kolei PEI nieznacznie poprawiła efektywność nanocząstek względem Cd(II), Zn(II) oraz Ni(II)

natomiast chitozan względem Cu(II). Pozostałe modyfikacje nie powodowały wyraźnego wzrostu zdolności separacyjnych magnetytu bądź też w niewielkim stopniu je pogarszały.

4. PODSUMOWANIE

W pracy udowodniono zasadność stosowania sorbentów mineralnych w postaci nanocząstek magnetytu do usuwania jonów miedzi(II), chromu(VI), chromu(III), cynku(II), niklu(II), ołowiu(II) oraz kadmu(II). Wykazano, iż istnieją substancje modyfikujące, które w przypadku większości metali w mniejszym bądź większym stopniu zwiększają efektywność separacji ich jonów z roztworów.

W przypadku chromu(VI), efektywność separacji przy użyciu nanocząstek niemodyfikowanych była najwyższa spośród wszystkich rozpatrywanych jonów metali ciężkich – sięgała ponad 90%. Ponadto stwierdzić można, iż znaczna część proponowanych modyfikacji nie powodowała istotnych zmian w ilości usuniętego jonu, niektóre natomiast – głównie poli(akrylan sodu) – PSA – w sposób zauważalny właściwości separacyjne magnetytu pogarszały. Można więc stwierdzić, iż w przypadku Cr(VI) kluczowe znaczenie będą miały miejsca aktywne niemodyfikowanej powierzchni sorbentu bez konieczności jej modyfikacji.

W przypadku badanych modyfikacji tlenków żelaza, najbardziej zauważalna, w większości kilkukrotna poprawa efektywności separacji, następowała przy stosowaniu PSA, PSSS, alginianu oraz HA w odniesieniu do jonów miedzi(II), cynku(II), niklu(II) oraz kadmu(II). Ponieważ sorpcja na magnetycie niemodyfikowanym była w przypadku tych jonów stosunkowo niewielka, stwierdzić można, iż prawdopodobnie jej wzrost był spowodowany wiązaniem jonów metali przez grupy funkcyjne substancji modyfikujących włączone w strukturę magnetytu.

Pośrednie efekty modyfikacji uzyskano w przypadku jonów ołowiu(II) oraz chromu(III), dla których stopień usunięcia uzyskany przy zastosowaniu samych niemodyfikowanych nanocząstek był znaczny, a użycie modyfikatorów, w przeważającej części, prowadziło do stosunkowo niewielkiego zwiększenia efektywności separacji tych jonów.

LITERATURA

- [1] AMIN M.M., KHODABAKHSI A., *Removal of Cr(VI) from simulated electroplating wastewater by magnetite nanoparticles*, Environmental Engineering and Management Journal, 2010, Vol. 9, No. 7, 921–927.

- [2] CARLOS L., EINSCHLAG F., *Waste Water - Treatment Technologies and Recent Analytical Developments*, Chapter 3: Applications of Magnetite Nanoparticles for Heavy Metal Removal from Wastewater, InTech, 2013, 63–77, ISBN 978-953-51-0882-5.
- [3] GIRALDO J., ERTO A., MORENO-PIRAJAN J.C., *Magnetite nanoparticles for removal of heavy metals from aqueous solutions: synthesis and characterization*, Adsorption, 2013, No. 19, 465–474.
- [4] GOON I.Y., ZHANG C., LIM M., GOODING J.J., AMAL R., *Controlled fabrication of polyethyl-enimine-functionalized magnetic nanoparticles for the sequestration and quantification of free Cu²⁺* Langmuir, 2010, Vol. 26, No.14, 12247–12252.
- [5] HUA M., ZHANG S., PAN B., *Heavy metal removal from water/wastewater by nanosized metal oxides: A review*, Journal of Hazardous Materials, 2012, Vol. 211–212, 317–331.
- [6] LIU J.F., ZHAO. S. Z., JIANG G.B., *Coating Fe₃O₄ magnetite nanoparticles with humic acid for high efficient removal of heavy metals in water*, Environmental Science & Technology, 2008, Vol. 42, 6949–6954.
- [7] MATEI E., PREDESCU A., VASILE E., *Properties of magnetite iron oxides used as materials for wastewater treatment*, Journal of Physics: Conference Series, 2011, Vol. 304, No. 1, 1–9.
- [8] NEYAZ N., SIDDIQUI W.A., NAIR K.K., *Application of surface functionalized iron oxide nano-materials as a nanosorbents in extraction of toxic heavy metals from ground water: A review*, International Journal of Environmental Science, 2013, Vol. 4, No. 4, 472–483.
- [9] PETCHAROEN K., SIRIVAT A., *Synthesis and characterization of magnetite nanoparticles via the chemical co-precipitation method*, Materials Science and Engineering: B, 2012, Vol. 177, No. 5, 421–427.
- [10] PREDESCU A., NICOLAE A., *Adsorption of Zn, Cu and Cd from waste waters by means of magnetite nanoparticles*, UPB Scientific Bulletin.2012, Vol. 74, No. 1.
- [11] SAVAGE N., DIALLO M., *Nanomaterials and water purification: Opportunities and challenges*, Journal of Nanoparticle Research, 2005, No. 7, 331–342.
- [12] TANG S.C.N., LO I. M. C., *Magnetic nanoparticles: Essential factors for sustainable environmental applications*, Water Research, 2013, No. 47, 2613–2632.

SELECTED CHEMICAL SUBSTANCES AS THE MODIFIERS OF THE IRON OXIDE PARTICLES USED FOR REMOVAL OF HEAVY METAL IONS FROM THE AQUEOUS SOLUTIONS

Iron oxide nanoparticles are the attractive mineral sorbents used in the removal of metal ions from aqueous solutions. Several special properties of these materials, namely: small size – up to several nanometers, large specific surface area, high reactivity and magnetic properties, make the particles to have the capacity for effective heavy metals ions sorption and to be easily separated from the solution after sorption process using a small magnetic field. Furthermore, both the sorption capacity and the other properties of the iron oxide nanoparticles can be modified by the chemical substances introduced during their synthesis. In this study an attempt of synthesis of magnetite nanoparticles with surface modifications by functional groups of macromolecular substances attaching was conducted. The aim of the modification was to increase the sorption capacity of the nanoparticles with respect to several metal ions: chromium(VI), chromium(III), lead(II), copper(II), zinc(II), nickel(II) and cadmium(II).