

Marcin OŁPIŃSKI
Bartosz TRELA
studenci Politechniki Rzeszowskiej

Jolanta WARCHOŁ
Politechnika Rzeszowska

USUWANIE METALI CIĘŻKICH NA SORBENTACH MODYFIKOWANYCH EDTA I DTPA

Praca stanowi przegląd literatury na temat sorpcji jonów metali ciężkich z roztworów wodnych na sorbentach modyfikowanych czynnikami chelatującymi. Przedstawiono charakterystykę najczęściej stosowanych modyfikantów: kwasu etylenodiaminotetraoctowego (EDTA) oraz dietylenotriaminopentaoctowego (DTPA). Omówiono mechanizm i efektywność procesu adsorpcji na modyfikowanych: chitozanie, żelu krzemionkowym, żywicy melaminowo-formaldehydowej, dendrymerach poliamidoaminowych, wodorotlenkach dwuwarstwowych, celulozie, wyłókach z trzciny cukrowej. Ze względu na stosunkowo dużą pojemność adsorpcyjną oraz selektywność stanowią alternatywę dla powszechnie stosowanych węgla aktywnych.

1. Wprowadzenie

Metale ciężkie ze względu na bioakumulację oraz działanie mutagenne stanowią szczególne zagrożenie dla jakości ujmowanych wód. Podstawowym źródłem tych zanieczyszczeń są ścieki przemysłowe, bytowo-gospodarcze oraz spływy z terenów upraw rolniczych. Duże zagrożenie dla wód naturalnych stanowią również odpady komunalne i przemysłowe, z których metale są wymywane przez odpady atmosferyczne [1].

Konwencjonalne metody usuwania metali ciężkich to: strącanie, koagulacja i flokulacja, filtracja, utlenianie, procesy membranowe i sorpcyjne [2]. Niestety procesy te są kosztowne i nie zawsze pozwalają na usunięcie metali ciężkich w stopniu odpowiadającym wartościom normatywnym. Procesy sorpcyjne są jedną z najbardziej efektywnych metod usuwania zanieczyszczeń ze środowiska wodnego. Ich ważną zaletą jest możliwość regeneracji sorbentu do jego wielokrotnego użycia i odzysku zaadsorbowanych substancji na drodze desorpcji lub ekstrakcji. Powszechnie stosowanymi w technologii uzdatniania wody i oczyszczania ścieków materiałami sorpcyjnymi są węgle aktywne i syntetyczne żywice jonowymienne, jednak ich użycie wiąże się z dużymi kosztami inwestycyjnymi

oraz z utratą ok. 15% masy sorbentu podczas jego regeneracji [3]. W związku z tym poszukuje się alternatywnych, tanich materiałów sorpcyjnych, których wykorzystanie stwarzałoby możliwość efektywnego usuwania zanieczyszczeń. W ostatnich latach opublikowano kilka prac przeglądowych, w których zamieszczono informacje o możliwości wykorzystania wielu materiałów odpadowych, surowców mineralnych oraz materiałów pochodzenia biologicznego [4÷7]. Ich ważnym mankamentem jest niska pojemność adsorpcyjna i stosunkowo powolna kinetyka procesu. Okazuje się jednak, że efektywność adsorpcji można zwiększyć poprzez modyfikację powierzchni sorbentu. Polega ona na utworzeniu trwałych połączeń chemicznych z wielkocząsteczkowymi czynnikami chelatującymi. Do czynników tych zalicza się (kolejno podano nazwę, skrót nazwy, wzór sumaryczny, numer CAS kwasu) [8]:

- kwas etylenodiaminotetraoctowy | EDTA | $C_{10}H_{16}O_8N_2$ | 60-00-4 |,
- kwas 2-hydroksyetyloetylenodiaminotrioctowy | HEEDTA | $C_{10}H_{18}O_7N_2$ | 150-39-0 |,
- kwas dietylenotriaminopentaoctowy | DTPA | $C_{14}H_{23}O_{10}N_3$ | 67-43-6 |,
- kwas etylenodiamino-N,N'-di[(orto)hydroksyfenylo)octowy] | [o,o] EDDHA | $C_{18}H_{20}O_6N_2$ | 1170-02-1 |,
- kwas etylenodiamino-N-[(orto)hydroksyfenylo)octowy]N'-[(para)hydroksyfenylo)octowy] | [o,p] EDDHA | $C_{18}H_{20}O_6N_2$ | 475475-49-1 |,
- kwas etylenodiamino-N,N'-di[(orto)hydroksymetylofenylo)octowy] | [o,o] EDDHMA | $C_{20}H_{24}O_6N_2$ | 641632-90-8 |,
- kwas etylenodiamino-N-[(orto)hydroksymetylofenylo)octowy]N'-[(para)hydroksymetylofenylo)octowy] | [o,p] EDDHMA | $C_{20}H_{24}O_6N_2$ | 641633-41-2 |,
- kwas etylenodiamino-N,N'-di[(5-karboksy-2-hydroksyfenylo)octowy] | EDDCHA | $C_{20}H_{20}O_{10}N_2$ | 85120-53-2 |,
- kwas etylenodiamino-N,N'-di[(2-hydroksy-5-sulfofenylo)octowy] oraz produkty jego kondensacji | EDDHSA | $C_{18}H_{20}O_{12}N_2S_2 + n*(C_{12}H_{14}O_8N_2S)$ | 57368-07-7 i 642045-40-7 |.

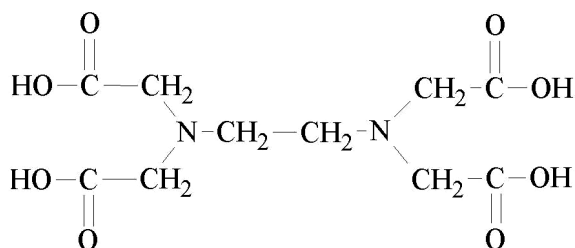
2. Charakterystyka EDTA i DTPA

EDTA

Kwasy etylenodiaminotetraoctowy EDTA oraz dietylenotriaminopentaoctowy DTPA są najczęściej stosowanymi czynnikami chelatującymi. Dalej przedstawiono ich krótką charakterystykę.

EDTA (kwas etylenodiaminotetraoctowy) o wzorze sumarycznym $C_{10}H_{16}N_2O_8$ jest organicznym związkiem chemicznym z grupy amin, o wzorze strukturalnym przedstawionym na rys. 1. EDTA tworzy kompleksy z jonami metali ciężkich za pomocą 4 atomów tlenu i 2 atomów azotu z jonami większości metali. Kompleksy te charakteryzują się dobrą trwałością termodynamiczną

i kinetyczną, co jest skutkiem utworzenia tzw. pierścienia chelatowego cyklicznego fragmentu, którego jednym z elementów jest koordynujący atom metalu. EDTA jest powszechnie stosowany w przemyśle farmaceutycznym, jako antyoksydant oraz czynnik kompleksujący kationy metali ciężkich, oraz w przemyśle spożywczym, jako konserwant żywności [9]. W medycynie EDTA stosuje się przede wszystkim do usuwania z organizmu metali ciężkich, które dostają się do niego wraz z zanieczyszczonym powietrzem, wodą i pożywieniem. W ostatnim czasie prowadzono liczne prace badawcze z użyciem EDTA, m.in. podjęto badania nad absorpcją tlenu azotu w roztworach i zawiesinach siarczynów z dodatkiem chelatu Fe(II)EDTA jako katalizatora do jednoczesnego usuwania tlenków azotu i dwutlenku siarki ze spalin energetycznych elektrowni opalanych węglem [10].

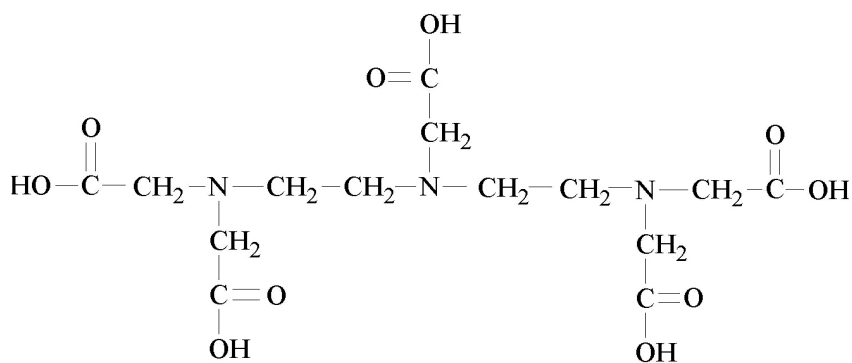


Rys. 1. Wzór strukturalny EDTA

Obecność EDTA w środowisku wodnym jest wynikiem odprowadzania ścieków z procesów obróbki metali, a w szczególności: elektropokrywania, pokrywania powłokami malarskimi i wykonywania warstw podkładowych. W Europie EDTA zaliczany jest do głównych zanieczyszczeń organicznych [11].

DTPA

DTPA (kwas dietylenotriaminopentaoctowy) jest aminą o wzorze sumarycznym $\text{C}_{14}\text{H}_{23}\text{N}_3\text{O}_{10}$, której wzór strukturalny przedstawiono na rys. 2. Podobnie jak EDTA, kwas ten wykazuje właściwości koordynujące w stosunku do metali ciężkich. Kompleks chelatowy DTPA z wapnem (dietylenotriaminopentaoctan trisodu wapnia, Ca-DTPA) jest środkiem leczniczym stosowanym do usuwania z organizmu niektórych radionuklidów i metali ciężkich. Kompleks ^{111}In -DTPA-ludzkie przeciwciała poliklonalne ma zastosowanie w wykrywaniu długoterminowych zapaleń i zakażeń. Udowodniono, że koniugaty z DTPA pomagają w identyfikacji nowotworów prostaty, jajników czy jelita [11]. Możliwe jest również zastosowanie kompleksu izotopu miedzi z DTPA- ^{61}Cu -DTPA w tomografii pozytonowej PET, jako wskaźnika izotopowego, w cystenografii oraz w innych analizach diagnostycznych [12].



Rys. 2. Wzór strukturalny DTPA

3. Sorpcja metali w obecności EDTA lub DTPA

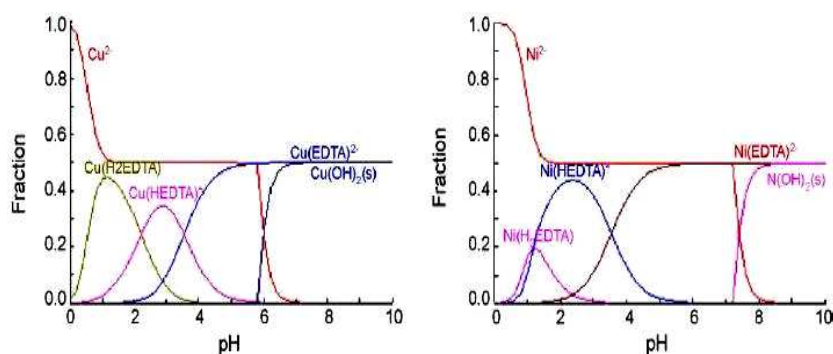
Sorpcja metali ciężkich z roztworów wodnych w obecności czynników chelatujących może przebiegać dwoma sposobami:

1. Niemodyfikowany sorbent poddaje się kontaktowi ze ściekami zawierającymi jony metali ciężkich oraz cząsteczki EDTA lub DTPA. Jony metali tworzą z czynnikami chelatującymi trwałe kompleksy, których udział jest ściśle związany z odczynem pH (rys. 3.). Powstałe chelaty nie są usuwane przez sorbent. Badania przeprowadzone z wykorzystaniem odpadów kawowych i łodyg winogron wykazały, że obecność EDTA i DTPA w ściekach obniża efektywność sorpcji jonów Cu^{2+} i Ni^{2+} (tab. 1.) [13].
2. Sorbent poddawany jest najpierw chemicznej modyfikacji kwasami EDTA lub DTPA. Tak powstały materiał wykorzystuje się do usuwania metali ciężkich. Przeprowadzona modyfikacja powoduje zwiększenie pojemności sorpcyjnej oraz selektywności w stosunku do jonów metali.

Formy EDTA występujące w roztworze wodnym można opisać ogólnym wzorem $\text{H}_n\text{EDTA}_n^{4-n}$, gdzie n zawiera się w przedziale od 0 do 5. Obliczenia wykonane przy użyciu oprogramowania MINEQL (Visual MINTEQ ver. 2.53) (rys. 3.) wykazały, że ujemnie naładowany jon H_3EDTA (41%) oraz cząsteczka H_4EDTA (35%) są dominującymi formami przy wartości odczynu $\text{pH} = 2$. Dlatego mechanizm usuwania metali na zmodyfikowanych sorbentach przebiega według reakcji:



gdzie: R – sorbent, i – liczba skompleksowanych jonów wodorowych z EDTA (zmieniająca się od 2 do 3), M^{2+} – jon metalu.



Rys. 3. Udział kompleksów chelatujących jony Cu(II) i Ni(II) w funkcji pH (stosunku metal:EDTA 1:0,5), na podstawie [13]

Tabela 1. Wpływ EDTA na pojemność sorpcyjną metali ciężkich Cu(II) i Ni(II) dla łożdyg winogron i odpadów kawowych, na podstawie [13]

Sorbent	Metal	Koncentracja EDTA, mM	Pojemność sorpcyjna, q_{\max} , $\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$
Łodygi winogron	Cu	-	42,92
		0,2	23,86
	Ni	-	38,31
		0,2	15,48
Odpady kawowe	Cu	-	11,60
		0,2	10,52
	Ni	-	7,25
		0,2	6,3

Według tego mechanizmu co najmniej jeden proton powinien przechodzić do roztworu. Jednakże eksperymentalnie stwierdzono, że liczba protonów przechodzących do roztworu, względem każdego zaadsorbowanego jonu metalu, jest o połowę mniejsza niż oczekiwano. Wynika stąd, że część protonów zostaje związana z powierzchnią sorbentu zgodnie z reakcją:

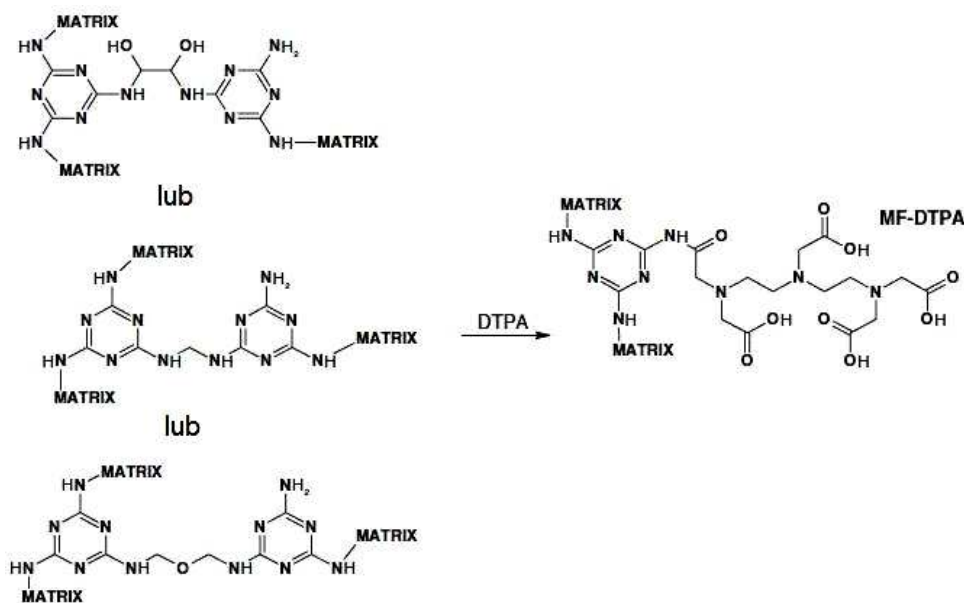


Stała protonowania ($\log K_p$) reakcji (2) wynosząca 6.3 wskazuje, że wszystkie wolne grupy aminowe były protonowane przy wartości odczynu $\text{pH} = 2$. Dlatego wartość odczynu pH nie zmniejszała się tak bardzo w czasie adsorpcji, jak wynika to z reakcji (1).

4. Sorbenty modyfikowane EDTA lub DTPA

4.1. Żywice melaminowo-formaldehdowe

Sorbenty poddane modyfikacji mogą być zarówno materiałami nieorganicznymi, syntetycznymi, jak i naturalnymi polimerami. Ich wspólną cechą jest obecność aktywnych grup aminowych ($-\text{NH}_2$), które tworzą trwałe, chemiczne wiązanie z DTPA lub EDTA. Jednym z takich sorbentów jest żel melaminowo-formaldehdowy. Żywica MF jest porowata i w swojej matrycy posiada odpowiednią platformę, która może funkcjonować z niektórymi związkami chelatującymi. Schemat modyfikacji żywicy czynnikiem DTPA przedstawiono na rys. 4.



Rys. 4. Schemat modyfikacji żelu melaminowo-formaldehdowego, na podstawie [14]

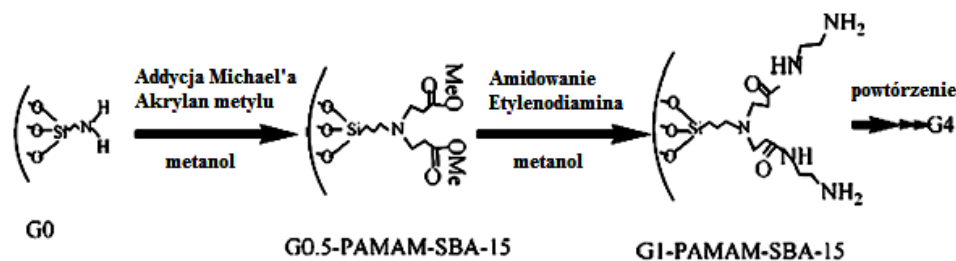
Modyfikowana żywica MF sorbuje jony metali ciężkich według następującego szeregu selektywności: $\text{Cd} > \text{Co} > \text{Cu} > \text{Zn}$. Maksymalna pojemność w odniesieniu do jonu Cd wynosi 17 mg/g. Efektywność procesu zależy od temperatury i odczynu pH. Jeżeli sorbent posiada grupy inne niż aminowe, to wcześniej można poddać go aktywacji, np. (3-aminopropyl)trietyloksysilanem (APTES) [14].

4.2. Dendrymery poliamidoaminowe

Dendrymery poliamidoaminowe (PAMAM) to związki o charakterze polimerów, które po raz pierwszy zostały otrzymane w latach 80. XX w. Dendrymery PAMAM składają się z kulistych makrocząsteczek z trzema kowalencyjnie związanymi częściami: rdzeniem, wewnętrznymi rozgałęzieniami i terminalnymi rozgałęzieniami. Nanootwory i łatwość funkcjonalizacji grup terminalnych wpływają na unikalne właściwości PAMAM, które znalazły zastosowanie m.in. w katalizie, podawaniu leków, uzdatnianiu wody. Ich charakterystyka jest uzależniona przede wszystkim od właściwości powtarzających się jednostek (generacji dendrymeru). Dendrymery PAMAM mogą być wykorzystane jako czynniki chelatujące, ze względu na dużą gęstość ligandów azotowych i możliwość przyłączania grup funkcyjnych, takich jak: aminy pierwszorzędowe lub karboksylany, które mogą prowadzić do znacznego wzrostu zdolności wiązania różnych toksycznych jonów metali. Dendrymery PAMAM znalazły zastosowanie w usuwaniu metali z gleby i roztworów wodnych, a pierwsze doniesienia na ten temat odnotowano w 1999 roku [15]. Diallo i inni badali wpływ dendrymerów na usuwanie jonów miedzi ze środowiska wodnego. Zauważono, że obecność jonów sodu, wapnia i magnezu nawet w wysokim stężeniu (charakterystycznym dla ścieków przemysłowych) nie ma znaczącego wpływu na wiązanie jonów Cu^{2+} do dendrymeru [16]. Z kolei obecność jonów sodu obniża efektywność sorbowania jonów Cd^{2+} [17]. Dendrymery mogą być poddawane recyklingowi przez membranę ultrafiltrującą, jednak metoda ta jest droga i niedogodna. Innym rozwiązaniem jest sorpcja jonów metali na dendrymerach modyfikowanych czynnikami chelatującymi (PAMAM-SBA-15 i EDTA-Gn-PAMAM-SBA-15) [18].

Gn-PAMAM-SBA-15 i EDTA-Gn-PAMAM-SBA-15 (gdzie n – liczba generacji dendrymeru) to dendrymery poliamidoaminowe, których schemat syntezy przedstawiono na rys. 5. [18]. Modyfikowane dendrymery poliamidoaminowe Gn-PAMAM-SBA-15 i EDTA-Gn-PAMAM-SBA-15 posiadają wysoką pojemność adsorpcyjną względem jonów Cr^{3+} , Cu^{2+} , Pb^{2+} i Zn^{2+} , Ni^{2+} , Pb^{2+} . Czas kontaktu potrzebny do osiągnięcia maksymalnej pojemności adsorpcyjnej wynosi 24 h dla wszystkich metali. Dla większości jonów metali najbardziej odpowiednie warunki adsorpcji ustalono przy odczynie $\text{pH} = 4$. Wyjątek stanowią jony Ni^{2+} , dla których zwiększa się wydajność wraz ze wzrostem odczynu pH . Maksymalne pojemności adsorpcyjne w przypadku G3-PAMAM-SBA-15 wynoszą: 13,7, 5,3, 23,0 i 13,4 mg/g odpowiednio dla Zn^{2+} , Pb^{2+} , Cr^{3+} i Cu^{2+} , natomiast dla EDTA-G3-PAMAM-SBA-15: 12,4, 10,0, 6,0 i 12,3 mg/g odpowiednio dla Ni^{2+} , Zn^{2+} , Pb^{2+} i Cu^{2+} . Na uwagę zasługuje fakt, że ilości jonów Ni^{2+} i Cr^{3+} zaadsorbowanych odpowiednio na materiale G3-PAMAM-SBA-15 i EDTA-G3-PAMAM-SBA-15 były niskie, ale zawsze stałe, nawet jeśli stężenia innych jonów znacznie wzrosły. Tak więc można realizować separację jonów metali z roztworów wieloskładnikowych. G_n -PAMAM-SBA-15 ($n = 3$ i 4) charaktery-

zuje się dużą skutecznością usuwania jonów Pb^{2+} , Zn^{2+} , Cr^{3+} i stosunkowo niskimi wydajnościami w stosunku do Cu^{2+} i Ni^{2+} . Wy tłumaczyć to można na podstawie teorii twardych i miękkich kwasów i zasad – HSAB (*Hard and Soft Acids and Bases*). Zgodnie z tą teorią, jon Cr^{3+} o wysokim ładunku i małym promieniu jest kwasem twardym, który może tworzyć silne wiązanie z twardą zasadą. W tym przypadku dendryмеры zakończone grupą aminową mogą być traktowane jak twarda zasada, która wykazuje dobre zdolności protonodonorowe. Jony Ni^{2+} , Cu^{2+} , Zn^{2+} i Pb^{2+} mogą być traktowane jako przypadki pośrednie i mogą tworzyć wiązania zarówno z twardymi, jak i miękkimi zasadami. Ich polaryzacja będzie odgrywać ważną rolę w interakcji pomiędzy jonami metali a dendrymerami, kiedy będą posiadały tę samą wartościowość. Im większy będzie promień jonów metali, tym większa będzie polaryzacja. Tak więc szereg selektywności przedstawia się następująco: $\text{Pb}^{2+} > \text{Zn}^{2+} > \text{Cu}^{2+} > \text{Ni}^{2+}$. Jest to wynik odpowiadający stwierdzeniu, że dzięki $-\text{NH}_2$, jako grupie terminalnej dendryмеры PAMAM mogłyby separować jony Cu^{2+} od jonów Ni^{2+} w roztworach wodnych. Przypuszcza się, że jony metali mogą być wiązane zarówno przez wewnętrzne, jak i terminalne grupy aminowe.



Rys. 5. Synteza Gn-PAMAM-SBA-15

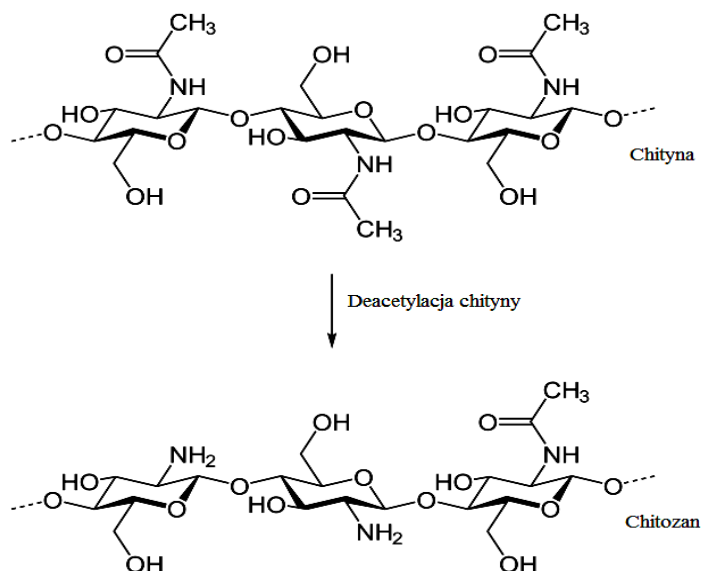
Materiał modyfikowany EDTA-Gn-PAMAM-SBA-15 usuwa jony o małym ładunku i dużym promieniu. Ponieważ stałe stabilności Pb^{2+} ($10^{18,3}$), Zn^{2+} ($10^{16,4}$), Ni^{2+} ($10^{18,6}$) i Cu^{2+} ($10^{18,7}$) są porównywalne z EDTA, szereg selektywności pokrywa się z przedstawionymi doświadczeniami, wskazując na pewne różnice między EDTA wolnym a związanym z dendrymerami. EDTA przyłączony do powierzchni PAMAM posiada sztywniejszą strukturę, podobnie jak dendryмеры wyższej generacji. Strukturalna elastyczność EDTA połączonego z nieorganiczną cząstką może zmniejszyć powinowactwo do Cr^{3+} , które obserwowano wcześniej. Sztywne grupy terminalne są łączone koordynacyjnie z jonami metali i tworzą powłoki o ładunku dodatnim na powierzchni dendrymerów, które mogłyby zapobiec dyfuzji jonów metali do wnętrza PAMAM. Jony Cr^{3+} mają zatem trudniejszy dostęp do donoru pary elektronowej [19].

Istnieje możliwość desorpcji jonów metali za pomocą HCl. Przy kolejnej próbie regeneracji zaobserwowano jednak spadek pojemności adsorpcyjnej,

która w przypadku EDTA-Gn-PAMAM-SBA-15 stanowiła 93±95% pojemności pierwotnej [18].

4.3. Chitozan

Chitozan poli(2-deoksy-2-aminoglukozą) to substancja organiczna, pochodna chityny, produkowana w procesie deacetylizacji, której stopień określa udział grup aminowych (rys. 6.). Ze względu na swoje właściwości, takie jak: biodegradowalność, biogodność i bioaktywność, chitozan może znaleźć zastosowanie w różnych gałęziach przemysłu. Chitozan lub jego pochodne wykorzystywane są w rolnictwie, jako ekologiczny środek ochrony roślin, umożliwia modyfikowanie włókien i wyrobów włókienniczych, a w przemyśle spożywczym stosowany jest jako konserwant żywności i suplement diety w preparatach na odchudzanie [20]. W technologii uzdatniania wody i oczyszczania ścieków chitozan może być stosowany do usuwania jonów metali z wody. Jako naturalny sorbent posiada wyższą selektywność niż typowe żywice. Ponadto charakteryzuje się dobrą hydrofilowością oraz elastyczną strukturą łańcucha polimerowego.



Rys. 6. Reakcja deacetyljacji chityny

Koniugaty chitozan-EDTA 1:20 i 1:40 stanowią nowy typ polimerów przylegających do śluzówki, posiadają zalety jako nośniki doustnych leków peptydowych i proteinowych. Polimery te wykazują doskonałe właściwości adhezyjne i w przeciwieństwie do pochodnych poli(akrylanu) tworzą kompleksy z metala-

mi dwuwartościowymi już w niskich stężeniach, nie koagulują ani nie tworzą osadów [18]. Badania prowadzone nad sorpcją metali na modyfikowanym chitozanie związkami chelatującymi wykazały, że sorbenty te mogą być stosowane w warunkach dynamicznych, ze względu na odpowiednie właściwości mechaniczne. Szeregi selektywności dla obu adsorbentów przedstawiają się następująco: $\text{Cu} > \text{Ni} \gg \text{Fe}, \text{Zn}, \text{Cd}, \text{Co} \gg \text{Mn}$, natomiast dla metali innych niż dwuwartościowe w kolejności: $\text{Fe} > \text{In} > \text{Ga} > \text{Mo} \gg \text{V} \gg \text{Al}$. Maksymalna pojemność sorpcyjna dla niklu wyniosła 2,1 i 2,0 mmol/g dla chitozanu modyfikowanego odpowiednio EDTA i DTPA, a szereg selektywności jest zgodny ze stałymi stabilności chelatów metali [21].

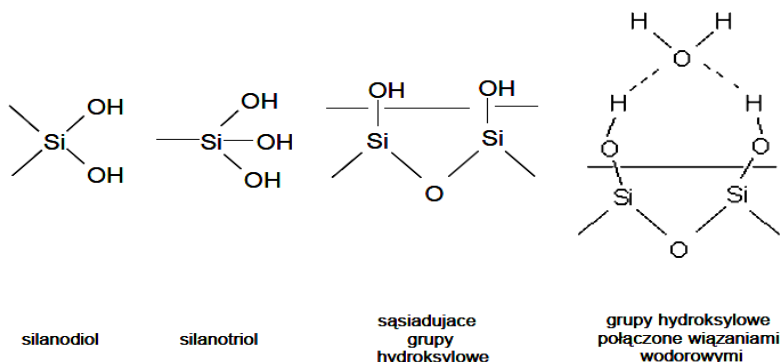
4.4. Żel krzemionkowy

Krzemionka jest końcowym produktem powolnego rozkładu krzemianów pod wpływem wody i dwutlenku węgla. Występuje w przyrodzie w dużych ilościach jako piasek. Zawiera najczęściej różne zanieczyszczenia. Prawie czystą krzemionką jest piasek morski. W zależności od postaci, w jakiej występuje i zabarwienia tlenek krzemu tworzy różne minerały. Krzemionka jest charakteryzowana na podstawie czterech podstawowych cech: struktury krystalicznej, dyspersyjności, składu powierzchni, porowatości. Substancja ta jest najbardziej rozpowszechnionym adsorbentem – nośnikiem chemicznie związanych faz stacjonarnych. Wśród głównych postaci krzemionek wykazujących dobrą dyspersyjność można wyróżnić: żel krzemionkowy, kserożel i aerożel.

Grupy silanolowe (Si-OH), które są wspólne dla wymienionych materiałów, stanowią reaktywne miejsca umożliwiające modyfikacje struktury powierzchni. Istnieje wiele metod modyfikacji powierzchni, przy czym literatura opiera się na dwóch sposobach. Pierwszy z nich polega na hydrosilacji atomów krzemu zlokalizowanych w wiązaniach siloksanowych, na chemicznym wiązaniu różnych organosilanów, zawierających aktywne grupy: chlorową, metoksyłową, etoksyłową i aminową z powierzchnią nośnika. W zależności od obróbki wstępnej struktury powierzchni wyróżnia się następujące typy grup silanolowych: silanodiol, silanotriol, sąsiadujące grupy hydroksylowe oraz grupy hydroksylowe połączone wiązaniami wodorowymi (rys. 7.). Żel krzemionkowy jest bezpostaciową uwodnioną krzemionką ($\text{SiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$), otrzymywaną m.in. w wyniku działania kwasu siarkowego na krzemian sodu (szkło wodne). W zależności od struktury wewnętrznej żel krzemionkowy dzieli się na szeroko- i wąskoporowaty. Ten ostatni jest bardziej wytrzymały mechanicznie [22].

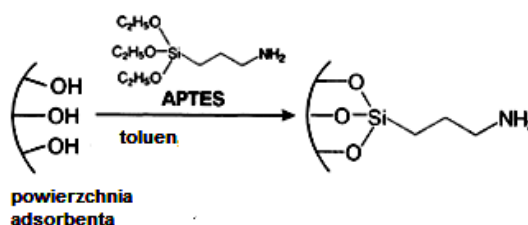
Od wielu lat poszukiwane są nowe sposoby chemicznej modyfikacji pochodnych różnych postaci krzemionki. W badaniach zastosowano wiele metod dążących do zmiany ich właściwości powierzchniowych, topografii, zewnętrznej energii powierzchniowej czy rozmiarów porów. Wykazano, że przy stosowaniu tych materiałów niezwykle ważne są cechy adsorpcyjne i struktura modyfikowanych krzemionek [23]. Chemiczna modyfikacja żelu krzemionkowego po-

przedzona jest aktywacją wstępną (3-aminopropyl)trietoksysilanem (APTES) w obecności toluenu (rys. 8.). Następnie aktywna powierzchnia reaguje poprzez grupy aminowe w reakcji z bezwodnikiem EDTA lub DTPA.



Rys. 7. Typy grup silanolowych występujących na powierzchni różnych postaci krzemionki, na podstawie [22]

Rys. 8. Schemat aktywacji powierzchni żelu krzemionkowego, na podstawie [24]



Chemisorpcja cząsteczek chelatujących na powierzchni żelu krzemionkowego zapewnia mechaniczną stabilność i nierozpuszczalność w roztworach wodnych, przez co zwiększa efektywność, czułość i selektywność zastosowań analitycznych [25]. Żel krzemionkowy modyfikowany EDTA posiada również dużą przewagę nad konwencjonalnymi wymiennicami jonowymi, która polega głównie na oddziaływaniu elektronów pomiędzy immobilizowaną (unieruchomioną) grupą funkcyjną w EDTA i usuwanym jonem metalu [26]. Usuwanie zanieczyszczeń na modyfikowanym żelu krzemionkowym jest procesem, który ma dużą przewagę nad ekstrakcją. Dotyczy to braku toksycznych rozpuszczalników, osadzania się międzyfazowych zawiesin oraz możliwości ekstrakcji zanieczyszczeń do ekstremalnie niskich stężeń [26]. Ponadto istnieje możliwość przeprowadzenia procesu desorpcji z użyciem HCl. Nie powoduje to zmian właściwości kompleksujących EDTA, co daje możliwość wielokrotnego użycia sorbentu.

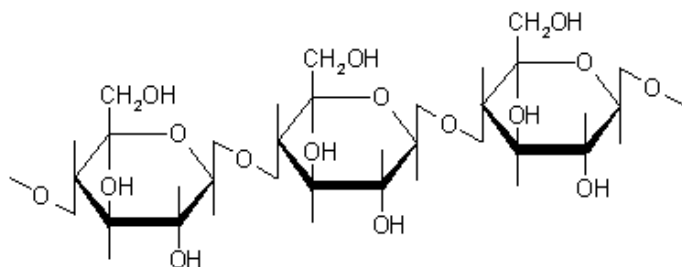
Żel krzemionkowy modyfikowany EDTA sorbuje metale ciężkie według następującego szeregu selektywności: $\text{Cu}^{2+} > \text{Ni}^{2+} > \text{Zn}^{2+} > \text{Co}^{2+} > \text{Mn}^{2+}$. Szereg ten jest zgodny z wartościami stałych stabilności kompleksów chelatujących metal(II)-EDTA. W tabeli 2. zestawiono wartości pojemności sorpcyjnej różnych adsorbentów względem jonów Co^{2+} . Jak widać, modyfikowany żel krzemionkowy wykazuje znacznie niższą niż żywice syntetyczne pojemność adsorpcyjną, jednak wyższą niż powszechnie stosowany węgiel aktywny [27].

Tabela 2. Porównanie wartości pojemności sorpcyjnych różnych adsorbentów jonu Co^{2+}

Sorbent	Pojemność sorpcyjna, mg/g	Literatura, na podstawie prac
Żel krzemionkowy-EDTA	20,00	[27]
Żel krzemionkowy-DTPA	16,10	[27]
Węgiel aktywny	13,88	[28]
Naturalny zeolit	14,38	[29]
Żywica kationitowa IRN77	86,17	[30]
Zielone algi morskie	46,10	[31]
Musze krabów	20,47	[32]

4.5. Celuloza i wytlaki z trzciny cukrowej

Celuloza ($\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}_5$)_n jest to polisacharyd składający się z łańcuchów zawierających do kilkunastu tysięcy reszt D-glukozy, połączonych wiązaniem glikozydowym w położeniach 1, 4. Celuloza stanowi naturalny polimer o barwie białej i strukturze włóknistej o stopniu polimeryzacji do 7÷8 tys. Wzór strukturalny celulozy przedstawia rys. 9.



Rys. 9. Wzór strukturalny celulozy

Celuloza posiada następujące właściwości:

- w kontakcie z roztworem wodnym pęcznieje, nie ulega rozpuszczeniu,
- rozpuszcza się w amoniakalnym roztworze miedzi(II) ($[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4](\text{OH})_2$), chlorowodorkach niektórych soli, stężonym kwasie siarkowym(VI),

- podgrzana nie topi się, ulega rozkładowi w temperaturze 180°C,
- ulega depolimeryzacji pod wpływem czynników utleniających (chlor, podchloryny, kwas azotowy).

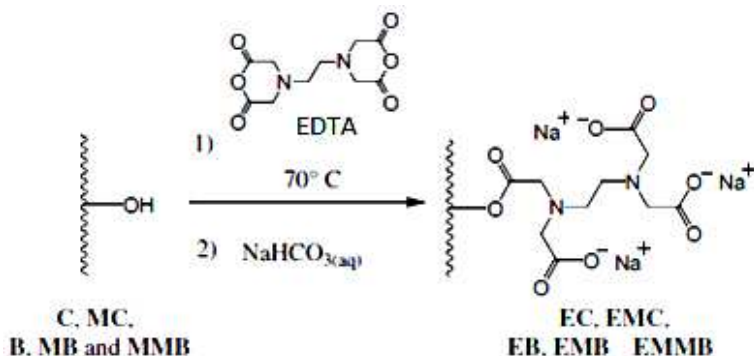
Celuloza znajduje się w pniach drzew, źdźbłach traw, łodygach krzewów, korzeniach, liściach i innych częściach roślin. Nadaje sztywność i kształt roślinom, w niemal czystej postaci występuje w bawełnie, włóknach lnu, juty i konopi. W ilości ponad 50% stanowi masę drewna.

Trzcina cukrowa jest trawą sięgającą nawet 6 m wysokości. Najwięcej produkuje się jej w Brazylii, w ilości 271 mln Mg, co stanowi 25% światowych zbiorów tego surowca. W procesie produkcji cukru i alkoholu powstają odpady – wytloki z trzciny cukrowej. Najczęściej wykorzystuje się je jako materiał opałowy. Przeciętnie 280 kg wytlóków trzciny cukrowej, zawierającej 50% wilgotności, jest produkowane z 1 t trzciny cukrowej. W suchej masie surowca znajduje się 40% celulozy. W procesie uszlachetniania (merceryzacji) zmianie ulegają właściwości celulozy, która ma tendencję do tworzenia wiązań wodorowych i krystalizuje w co najmniej cztery polimorficzne formy, powszechnie znane jako celuloza I, II, III i IV. Traktowanie celulozy rodzimej lub celulozy I roztworem NaOH o stężeniu powyżej 10% poprawia odporność włókien poprzez przekształcenie krystalicznej struktury celulozy I w celulozę II. Użycie roztworu NaOH o stężeniu wyższym niż 17,5% powoduje rozpuszczenie niewielkiej części β - i γ -celulozy, które mają niższy stopień polimeryzacji niż α -celuloza. W takich stężeniach poliozy są rozpuszczane w wyniku hydrolizy wiązań β -(1-4)-glikozydowych, natomiast lignina – w wyniku hydrolizy wiązań eterowych do związków fenolowych. Procesowi syntezy poddano kilka materiałów z celulozy i wytlóków z trzciny cukrowej, a następnie zbadano możliwości sorpcyjne względem jonów: Cu^{2+} , Cd^{2+} i Pb^{2+} .

Tabela 3. Modyfikacja czynnikiem EDTA celulozy i jej pochodnych

Materiał użyty do modyfikacji	Skrót
Celuloza	C
Merceryzowana celuloza	MC
Wytłoki trzciny cukrowej	B
Merceryzowane wytłoki trzciny cukrowej	MB
Podwójnie merceryzowane wytłoki trzciny cukrowej	MMB
Materiał zmodyfikowany	Skrót
Celuloza	EC
Merceryzowana celuloza	ECM
Wytłoki trzciny cukrowej	EB
Merceryzowane wytłoki trzciny cukrowej	EMB
Podwójnie merceryzowane wytłoki trzciny cukrowej	EMMB

Schemat modyfikacji celulozy i jej pochodnych (tab. 3.) przedstawiono na rys. 10. Merceryzację celulozy i wyłoków trzciny cukrowej przeprowadza się w środowisku zasadowym. Uzyskany produkt następnie estryfikowano dibenzodionem EDTA [33].



Rys. 10. Przebieg modyfikacji celulozy i wyłoków trzciny cukrowej za pomocą EDTA

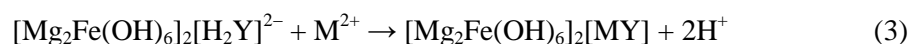
Najlepsze właściwości sorpcyjne względem jonów metali ciężkich wykazuje merceryzowana celuloza i podwójnie merceryzowane wyłoki trzciny cukrowej modyfikowane EDTA. Wyznaczone doświadczalnie maksymalne pojemności sorpcyjne dla Cu²⁺, Cd²⁺ i Pb²⁺ zawierają się w przedziałach odpowiednio: 38,8÷92,6 mg/g, 87,7÷149 mg/g i 192÷333 mg/g [34].

4.6. Wodorotlenki dwuwarstwowe (LDH)

Nanocząstki tlenków metali wykazują duże zdolności katalityczne w wielu reakcjach heterogenicznych, ze względu na dużą powierzchnię właściwą oraz specyficzne jej właściwości. Postać nanocząstek jest trudna do utrzymania, ponieważ mają one tendencję do tworzenia dużych aglomeratów. Aby uzyskać stabilne nanokatalizatory, często wykorzystuje się porowate ciała stałe jako materiały pomocnicze do rozpraszania różnych nanocząstek z faz aktywnych. Mogą one jednocześnie zapewniać dużą powierzchnię właściwą i łatwo dostępne kanały dla reagujących cząsteczek, a zatem przyspieszać dyfuzję i reakcję katalityczną. W związku z tym w ostatnich latach dużym zainteresowaniem cieszy się projektowanie porowatych materiałów zawierających nanocząsteczki tlenków metali [35]. Wodorotlenki dwuwarstwowe (*Layred Double Hydroxides*) należą do klasy syntetycznych, dwuwymiarowych, nanostrukturalnych anionowych glinek. Złożone są z dodatnio naładowanej warstwy zsyntezowanej z różnych kationów dwu- ($M^{2+} = Mg^{2+}, Zn^{2+}, Ni^{2+}$) i trójwartościowych ($M^{3+} = Al^{3+}, Fe^{3+}, Cr^{3+}$) w różnym stosunku molowym $M^{2+}:M^{3+}$ oraz wymienialnych anionów

o różnorodnym charakterze wraz z cząsteczkami wody w międzywarstwie [36]. Struktura LDH, jak również wysoka zdolność wymiany anionowej, pozwala na ich wykorzystanie do sorpcji nieorganicznych i organicznych anionów z roztworów wodnych. Z kolei modyfikacja czynnikami chelatującymi EDTA [37] i NTA [38] umożliwia adsorbpcję również kationów, mimo dodatniego ładunku warstw sorbentu [39]. Wytrącanie osadów na powierzchni spowoduje lokalne zwiększenie wartości odczynu pH oraz uwolnienie jonów CO_3^{2-} . Dodatni ładunek warstwy przyciąga jony OH^- wokół powierzchni kryształów LDH, co skutkuje formowaniem wodorotlenku metalu. Tymczasem jon węglanowy, kompensując ładunek przyłączony do powierzchni i krawędzi, kontaktuje się z kationem metalu i tworzy nierozpuszczalny węglan.

Gasser i Aly [37] badali adsorbpcję jonów Cu^{2+} i Pb^{2+} na magnezowo-żelazowym wodorotlenku dwuwarstwowym modyfikowanym EDTA (MgFe-EDTA). Wykazali oni, że wydajność adsorbpcji przy tych samych parametrach procesu jest większa dla jonów miedzi. Jest to wynik wyższej stałej stabilności kompleksu Cu-EDTA od stałej stabilności Pb-EDTA . W obu przypadkach adsorbpcja była większa dla odczynu $\text{pH} = 5$ niż dla $\text{pH} = 3$. Można to tłumaczyć tym, że wraz z obniżeniem odczynu pH zwiększa się zarówno ilość protonów EDTA koniecznych do chelatacji, jak i rozpuszczalność metali ciężkich, zwiększając powinowactwo do fazy wodnej, co skutecznie zmniejsza efektywność adsorbpcji. Adsorbpcja jonów Cu^{2+} przy różnym odczynie pH była limitowana wytrącaniem osadu nierozpuszczalnego wodorotlenku dla $\text{pH} > 5,5$. Dla roztworów metali o początkowej wartości odczynu $\text{pH} = 3$ zaobserwowano wzrost pH równowagowego o 2÷3 jednostki. Jest to wynik rozpuszczania warstw hydroksylowych hydrotalcytów, co potwierdza obecność jonów magnezu w roztworze. W zakresie $\text{pH} 3\div 5,5$ hydrotalcyt wykazuje właściwości buforujące, dlatego protony EDTA uwalniane podczas chelatacji kationów, przy odczynie $\text{pH} = 5,5$, zmniejszają wartość pH medium według równania:



Czas kontaktu konieczny do osiągnięcia maksymalnej pojemności adsorbpcyjnej równy jest 2 h, a maksymalna pojemność adsorbpcyjna dla jonów wynosi 5 mmol Cu^{2+}/g i 0,483 mmol Pb^{2+}/g [35]. Z kolei Pavlovic i inni zauważyli, że czas potrzebny do osiągnięcia równowagi adsorbpcyjnej jonów metali ciężkich na cynkowo-glinowym wodorotlenku dwuwarstwowym modyfikowanym DTPA (ZnAl-DTPA) wynosi kilka godzin, co spowodowane jest osadem $\text{M}(\text{OH})_2$ o stosunkowo dużej stabilności ($K = 1 \cdot 10^{-20}$), który – pokrywając cząsteczki LDH – utrudnia interakcję jonów metali z ligandem [36].

5. Podsumowanie

Modyfikacje czynnikami chelatującymi szeregu materiałów sorpcyjnych poprawia ich właściwości sorpcyjne i mechaniczne. Sorpcja metali ciężkich zanieczyszczeń odbywa się poprzez:

- adsorpcję jonów metali ciężkich z roztworów wodnych zawierających cząsteczki EDTA lub DTPA – z punktu widzenia technologicznego proces ten jest niekorzystny, zachodzi przy kwaśnym odczynie pH; w środowisku obojętnym i zasadowym jony metali tworzą związki z chelatami, które nie ulegają sorpcji,
- adsorpcję jonów metali ciężkich na syntezowanych sorbentach modyfikowanych związkami kompleksującymi EDTA lub DTPA – możliwości wykorzystania tanich materiałów sorpcyjnych, które produkowane są w nadwyżkach lub stanowią odpady poprodukcyjne, w znacznym stopniu zmniejszają koszty procesu.

Istotne znaczenie ma również możliwość regeneracji i odzysk zaadsorbowanych metali. Dlatego materiały sorpcyjne modyfikowane EDTA i DTPA mogą znaleźć zastosowanie w procesach technologicznych uzdatniania wody i oczyszczania ścieków do usuwania jonów metali ciężkich.

Literatura

- [1] Petrus R., Warchoł J., Koszelnik P.: Tanie sorbenty stosowane w procesie usuwania jonów metali ciężkich z roztworów wodnych, *Chemia i Inżynieria Ekologiczna*, t. 8, nr 7, 2001.
- [2] Kowal A.L., Świdarska-Bróż M.: *Oczyszczanie wody*, PWN, Warszawa–Wrocław 1997.
- [3] Kowal A.L., Świdarska-Bróż M.: *Oczyszczanie wody, podstawy teoretyczne i technologiczne, procesy i urządzenia*, PWN, Warszawa 2007.
- [4] Bailey S.E., Olin T.J., Bricka R.M., Adrian D.D.: A review of potentially low-cost sorbents for heavy metals, *Water Research*, no 33, 1999, s. 2469÷2479.
- [5] Ravi Kumar M.N.V.: A review of chitin and chitosan application, *React. Funct. Polim.*, no 36, 2000, s. 1÷27.
- [6] Guibal E.: Interaction of metal ions with chitosan-based sorbents: a review, *Sep. Pur. Technol.*, no 38, 2004, s. 43÷74.
- [7] Brown P.A., Gill S.A., Allen S.J.: Review paper. Metal removal from wastewater using peat, *Water Research*, no 34, 2000, s. 3907÷3916.
- [8] Carmona M., Warchoł J., de Lucas A., Rodriguez J.F.: Ion-exchange equilibria of Pb^{2+} , Ni^{2+} , and Cr^{3+} ions for H^+ on Amberlite IR-120 Resin, *J. Chem. Eng. Data*, no 53, 2008, s. 1325÷1331.
- [9] Sorouraddin M.H., Iranifam M.: A new chemiluminescence method for determination of EDTA in ophthalmic drugs, *Chemia Analityczna*, no 33, 2007, s. 481÷490.

- [10] Krysiak M.: Absorpcja tlenu azotu w roztworach i zawiesinach siarczynów z dodatkiem chelatu Fe(II)EDTA, *Ochrona Powietrza i Problemy Odpadów*, nr 33, 1999, s. 218÷220.
- [11] Jalilian A.R. at al: Development of ^{111}In -DTPA-human polyclonal antibody complex for long-term inflammation/infection detection, *Nukleonika*, nr 50, 2005, s. 91÷96.
- [12] Jalilian A.R., Rowshanfarzad P., Sabet M., Kamalidehghan M.: Preparation of ^{61}Cu DTPA complex as a possible PET tracer, *Nukleonika*, nr 51, 2006, s. 111÷117.
- [13] Escudero C., Gabaldon C., Marzal P., Villaescusa I.: Effect of EDTA on divalent metal adsorption onto grape stalk and exhausted coffee wastes, *Journal of Hazardous Materials*, no 152, 2008, s. 476÷485.
- [14] Baraka A., Hall P.J., Heslop M.J.: Preparation and characterization of melamine–formaldehyde–DTPA chelating resin and its use as an adsorbent for heavy metals removal from wastewater, *Reactive & Functional Polymers*, no 67, 2007, s. 585÷600.
- [15] Diallo M.S.: Poly(amido amine) Dendrimers: A new class of high capacity chelating agents for Cu^{2+} ions, *Environmental Science and Technology*, no 33, 1999, s. 820÷824.
- [16] Diallo M.S., Christie S., Swaminathan P., Johnson J.H, Goddard W.A: Dendrimer enhanced ultrafiltration. Recovery of Cu^{2+} from aqueous solutions using PAMAM dendrimers with ethylene diamine core and terminal NH_2 groups, *Environmental Science and Technology*, no 39, 2005, s. 1366÷1377.
- [17] Shcharabin D. at al.: Interaction between PAMAM 4.5 dendrimer, cadmium and bovine serum albumin: A study using equilibrium dialysis, isothermal titration calorimetry, zeta-potential and fluorescence, *Colloids and Surfaces*, no 58, 2007, s. 286÷289.
- [18] Bernkop-Schnürch A., Krajicek M.E.: Mucoadhesive polymers as platforms for peroral peptide delivery and absorption: Synthesis and evaluation of different chitosan–EDTA conjugates, *Journal of Controlled Release*, no 50, 1998, s. 215÷223.
- [19] Jiang Y., Gao Q., Yu H., Chen Y., Deng F.: Intensively competitive adsorption for heavy metal ions by PAMAM-SBA-15 and EDTA-PAMAM-SBA-15 inorganic–organic hybrid materials, *Microporous and Mesoporous Materials*, no 103, 2007, s. 316÷324.
- [20] Struszczyk H.: Postęp w modyfikacji i zastosowaniu chitozanu, *Prace Naukowe Instytutu Technologii Organicznej i Tworzyw Sztucznych Politechniki Wrocławskiej*, nr 50, 2001.
- [21] Inoue K., Yoshizuka K., Ohto K.: Adsorptive separation of some metal ions by complexing agent types of chemically modified chitosan, *Analytica Chimica Acta*, no 388, 1999, s. 209÷218.

- [22] Kupiec K., Konieczka P., Namieśnik J.: Charakterystyka, procesy chemicznej modyfikacji oraz zastosowanie krzemionki i jej zmodyfikowanych postaci, *Chemia i Inżynieria Ekologiczna*, nr 14, 2007, s. 473÷487.
- [23] Buszewski B., Jezierska M., Welniak M., Kaliszan R.: Cholesteryl-silica stationary phase for liquid chromatography: Comparative study of retention behavior and selectivity, *Journal of Chromatography*, no 845, 1999, s. 433÷445.
- [24] Shiraishi Y., Nishimura G., Hirai T., Komasa I.: Separation of transition metals using inorganic adsorbents modified with chelating ligands, *Industrial & Engineering Chemistry Research*, no 41, 2002, s. 5065÷5070.
- [25] Jal P.K., Patel S., Mishra B.K.: Chemical modification of silica surface by immobilization of functional groups for extractive concentration of metal ions, *Talanta*, no 62, 2004, s. 1005÷1028.
- [26] Hughes M.A., Rosenberg E.: Characterization and applications of poly-acetate modified silica polyamine composites, *Separation Science and Technology*, no 42, 2007, s. 261÷283.
- [27] Repo H.E., Kurniawan T.A., Warchoł J., Sillanpää M.: Removal of Co^{2+} and Ni^{2+} ions from contaminated water using silica gel functionalized with EDTA and/or DTPA as chelating agents, *Journal of Hazardous Materials*, no 171, 2009, s. 1071÷1080.
- [28] Demirba E.: Adsorption of Co^{2+} ions from aqueous solution onto activated carbon prepared from hazelnut shells, *Adsorption Science & Technology*, no 21, 2003, s. 951÷963.
- [29] Erdem E., Karapinar N., Donat R.: The removal of heavy metal cations by natural zeolites, *Journal of Colloid and Interface Science*, no 280, 2004, s. 309÷314.
- [30] Rengaraj S., Moon S.H.: Kinetics of adsorption of Co^{2+} removal from water and wastewater by ion exchange resins, *Water Research*, no 36, 2002, s. 1783÷1793.
- [31] Vijayaraghavan K., Jegan J., Palanivelu K., Velan M.: Biosorption of copper, cobalt and nickel by marine green alga *Ulva reticulata* in a packed column, *Chemosphere*, no 60, 2005, s. 419÷426.
- [32] Vijayaraghavan K., Thilakavathi M., Palanivelu K., Velan M.: Continuous sorption of copper and cobalt by crab shell particles in a packed column, *Environmental Technology*, no 26, 2005, s. 267÷276.
- [33] Karnitz O. Júnior, Gurgel L.V.A., de Freitas R.P., Gil L.F.: Adsorption of Cu^{2+} , Cd^{2+} and Pb^{2+} from aqueous single metal solutions by mercerized cellulose and mercerized sugarcane bagasse chemically modified with EDTA dianhydride (EDTAD), *Carbohydrate Polymers*, no 77, 2009, s. 643÷650.
- [34] Xiao B., Sun X.F., Sun R.: The chemical modification of lignins with succinic anhydride in aqueous systems, *Polymer Degradation and Stability*, no 71, 2001, s. 223÷231.
- [35] Gasser M.S., Aly H.F.: Kinetic and adsorption mechanism of Cu^{2+} and Pb^{2+} on prepared nanoparticle layered double hydroxide intercalated with EDTA, *Colloids and Surfaces A: Physicochemical Engineering Aspects*, no 336, 2009, s. 167÷173.

- [36] Pavlovic I., Pérez M.R., Barriga C., Ulbarri M.A.: Adsorption of Cu^{2+} , Cd^{2+} and Pb^{2+} ions by layered double hydroxides intercalated with the chelating agents diethylenetriaminepentaacetate and meso-2,3-dimercaptosuccinate, *Applied Clay Science*, no 43, 2009, s. 125÷129.
- [37] Kaneyoshi M., Jones W.: Formation of Mg–Al layered double hydroxides intercalated with nitrilotriacetate anions, *Journal of Materials Chemistry*, no 9, 1999, s. 805.
- [38] Gutmann N.H., Spiccia L., Turney T.W.: Complexation of Cu^{2+} and Ni^{2+} by nitriloacetate intercalated in Zn–Cr layered double hydroxides, *Journal of Materials Chemistry*, no 10, 2000, s. 1219.
- [39] Li C., Wang G., Evans D.G., Duan X.: Incorporation of rare earths ions in Mg–Al layered double hydroxides: Intercalation with an $[\text{Eu}(\text{EDTA})]$ -chelate, *Journal of Solid State Chemistry*, no 177, 2004, s. 4569.

REMOVAL OF HEAVY METALS USING SORBENTS MODIFIED BY EDTA AND DTPA

Summary

In this article, several methods of heavy metal removal from aqueous solutions on various adsorbents modified by ethylenediaminetetraacetic acid (EDTA) and diethylenetriaminepentaacetic acid (DTPA) has been reviewed. Natural materials, waste products from industries or agriculture as well as other low-cost adsorbents can be modified by chelating agents in order to improve their adsorption abilities. Functionalized by EDTA or DTPA sorbents such as chitosan, silica gel, melamine-formaldehyde resins, polyamidoamine dendrimers, double layered hydroxides, cellulose has been discussed. Due to high adsorption capacity and selectivity the EDTA/DTPA modified adsorbents can be considered as an attractive alternative for commercially used activated carbon.

Złożono w Oficynie Wydawniczej w maju 2010 r.