

Využití křídlatky pro sorpci olovnatých iontů

Utilization of Knotweed for the Sorption of Lead Ions

Mgr. Marek Mucha

Mgr. Martin Mucha, Ph.D.

Ostravská univerzita v Ostravě, Přírodovědecká fakulta
30. dubna 22, 701 03 Ostrava
marek.mucha@osu.cz

Abstrakt

Článek se zabývá možností využití křídlatky (*Fallopia Bohemica*) jako levného a obnovitelného biosorbentu pro čištění odpadních vod obsahujících olovnaté ionty. Materiál byl charakterizován z pohledu strukturní homogenity a bylo zjištěno, že rozdíly mezi jednotlivými vzorky jsou velmi malé. Byla zkoumána časová závislost sorpce, kdy bylo shledáno, že sorpční proces je rychlý (maximálního adsorbovaného množství bylo dosaženo již po 2 hodinách). Adsorpční izoterma olovnatých iontů na křídlatku odpovídá Langmuirovu modelu, maximální adsorbované množství bylo 53,5 mg Pb/g křídlatky. Mechanismem adsorpce je pravděpodobně převážně proces komplexace olovnatých iontů s násobnými (π) vazbami molekul obsažených v materiálu. Srovnáním s přírodním bentonitem bylo zjištěno, že křídlatka dosahuje poloviční sorpční kapacity použitého bentonitu.

Klíčová slova

Křídlatka, olovnaté ionty, biosorpce, bentonit.

Abstract

The article deals with possibility of knotweed (*Fallopia Bohemica*) utilization as a cheap and renewable biosorbent for purifying of wastewaters containing Pb(II) ions. Material was characterized from the sight of structural homogeneity. It was found out that differences among particular samples were small. The time dependence of sorption was studied. It was found that sorption process is fast (maximal adsorbed amount was reached already after 2 hours). Adsorption isotherm of Pb(II) ions at knotweed corresponds to Langmuir model, maximal adsorbed amount was 53.5 mg Pb/g of knotweed. Mechanism of sorption seems to be mainly complexation of Pb(II) ions with multiple (π) bonds of molecules contained in the material. It was found by comparison with natural bentonite that sorption capacity of knotweed is approximately half of sorption capacity of used bentonite.

Keywords

Knotweed, lead, biosorption, bentonite.

1 Úvod

Otravy sloučeninami olova jsou v průmyslu jedny z velmi častých. Olovnaté ionty se mohou nacházet v různých odkalovacích nádržích, jímkách, odpadních vodách, půdách nebo v dalších odpadních produktech průmyslového zpracování rud. Mimo olovnatých iontů mohou odpadní vody po zpracování obsahovat i další nebezpečné ionty kovů (Cd, Cu, Fe, Mn, Zn atd.). K otravám olovnatými ionty může docházet také při výrobě akumulátorů nebo při uvolňování z některých typů nebezpečných glazur používaných na keramické materiály. Nebezpečné mohou být také demolicí starých budov. V současné době se ve většině případů nejedná o otravy akutní, ale chronické, kdy se projevuje kumulativní charakter olova. Olovo v lidském těle působí především na nervový systém, cévy a krev. Chronická intoxikace se projevuje tzv. olovným lemem na okraji dásní, popelavým zbarvením kůže,

změnami červených krvinek, slabostí, psychickými změnami, případně retardací. Při akutních otravách se projevuje nauzea, zvracení a křečovitě bolesti v žaludku. Zvláště nebezpečné jsou pak organické sloučeniny olova, např. tetraethylolovo, které se dříve přidávalo jako antidetonanční přísada do benzínu. Příznaky intoxikace jsou bolesti hlavy, nechutenství, nespavost, rychlá únava, zpomalení srdeční činnosti a psychopatické projevy [1-3]. Olovo je také zařazeno Mezinárodní agenturou pro výzkum rakoviny (IARC) do skupiny 2B (Možná karcinogenní pro člověka) [4]. Byla publikována řada studií, které poukazyvaly na vyšší výskyt rakoviny plic, žaludku, ledvin a mozku u pracovníků vystavených anorganickým sloučeninám olova [3]. Limit pro pitnou vodu (10 μ g Pb/l) je dán dle vyhlášky 83/2014 Sb., kterou se stanoví hygienické požadavky na pitnou a teplou vodu a četnost a rozsah kontroly pitné vody.

Z důvodu toxikologicky nežádoucích účinků olovnatých iontů je často studováno odstranění těchto iontů z průmyslových odpadních produktů (především vod). Nejčastěji se k odstranění iontů olova využívá procesu adsorpce. Studiu adsorpce olovnatých iontů se věnuje řada prací. Velmi často se pro adsorpci olovnatých iontů z vodného prostředí využívají různé druhy bentonitu [5-8], přičemž sorpční kapacity pro olovo se nejčastěji pohybují přibližně mezi 50 a 70 mg Pb/g bentonitu. Bentonity představují jílové materiály, jejichž hlavní složkou je montmorillonit. Montmorillonit se řadí mezi hlinitokřemičitany s vrstevnatou strukturou tvořenou tetraedrickými a oktaedrickými sítěmi. Vrstvy montmorillonitu nesou v důsledku izomorfní substituce záporný náboj, který je kompenzován hydratovanými kationty v mezivrstvi. Tyto kationty lze velice jednoduše nahradit jinými kationty (např. těžkými kovy), čehož se využívá při odstraňování těchto iontů z odpadních vod [9]. Dále jsou jako sorbenty zkoumány např. zeolity [10], půdy [11], různé nanomateriály [12, 13] nebo uhlíkaté materiály [14].

V posledních letech se objevuje stále více prací zabývajících se použitím různých biosorbentů pro odstranění olovnatých iontů z životního prostředí. Jednou z výhod použití biosorbentů je jejich nízká cena, která vyplývá z jejich dobré dostupnosti, případně z relativně snadné a rychlé přípravy, ale také nízké nebezpečí použití, jelikož se jedná o čistě přírodní materiál. Jako biosorbenty byly studovány řasy [15], houby [16] nebo vyšší rostliny [17]. Sorpční kapacity takovýchto biosorbentů jsou velmi variabilní, závisí především na původu biosorbentu. Mohou se pohybovat v řádech jednotek až stovek mg Pb/g biosorbentu [15-17].

Tento článek se zaměřuje na využití křídlatky (*Fallopia Bohemica*) jako alternativního biosorbentu pro odstraňování olovnatých iontů z odpadních vod. Křídlatka se řadí mezi invazivní rostliny. Byla dovezena do Evropy v devatenáctém století z Asie (*Fallopia Japonica*), později pak z Ruska (*Fallopia Sachalinensis*). Byla vysazována jako okrasný keř. Křídlatka nemá v Evropě přirozené nepřátele a roste velmi rychle, proto došlo k jejímu nekontrolovatelnému rozšíření nejen v Evropě i v Severní Americe. Lze ji nalézt na březích řek a jezer, ale také v okolí železnic nebo silnic. Likvidace této invazivní rostliny je vzhledem k její odolnosti velmi problematická a nákladná [18]. Existuje tedy možnost využít tuto rostlinu pro čištění odpadních vod, jako velmi levného biosorbentu s minimální rizikovostí pro životní prostředí. Data získaná pro sorpci olovnatých iontů na křídlatku budou porovnána s daty získanými pro bentonit, který se používá pro čištění odpadních vod rutinně.

2 Praktická část

2.1 Použité materiály a chemikálie

Křídlatka pro studium sorpce olovnatých iontů byla získána na břehu řeky Odry v obci Antošovice (GPS souřadnice: 49°53'21.826"N, 18°18'28.182"E). Celé rostliny byly převezeny do laboratoře, očištěny, byly separovány listy, které byly vysušeny při laboratorní teplotě a následně namlety na laboratorním mlýnu IKA M20 (IKA® -Werke GmbH & Co. KG, Německo). Takto dezintegrovaný produkt byl charakterizován za pomoci infračervené spektroskopie na přístroji Nicolet 6700 (ThermoFisher scientific, USA), metodou ATR s jednodrazovým diamantovým krystalem a s parametry měření: rozlišení 4 cm⁻¹, 256 skenů, apodizace Happ-Genzel. Byla provedena korekce základní linie a normalizace spekter. Charakterizace byla provedena za účelem zjištění homogenity materiálu s ohledem jeho na přírodní původ.

Pro porovnání sorpčních vlastností byl využit přírodní neaktivovaný bentonit obchodního názvu Bentonit 75 (fa. Keramost a.s., ČR). Kationtová výměnná kapacita 0,51 meq/g.

Jako zdroj olovnatých iontů byl použit dusičnan olovnatý v čistotě p.a. (Lach-ner, ČR).

Všechny roztoky byly připravované v demineralizované vodě připravené zařízením Demiwa 10 Rosa (Watek, Ledec nad Sázavou, ČR).

2.2 Adsorpční experimenty

Všechny adsorpční experimenty byly prováděny vsádkovou metodou za laboratorní teploty a bez úpravy hodnoty pH. Všechny experimenty byly provedeny paralelně (2x). Navážka křídlatky byla zvolena pro všechny experimenty 0,25 g, navážka bentonitu pak 0,1 g. Objem sorpčního roztoku byl zvolen 50 ml. Koncentrace olovnatých iontů v sytících roztocích i v roztocích po sorpci byla stanovována metodou plamenové AAS se vzduch/acetylenovým plamenem. Byla použita jednoprvková olověná lampa (proud 10 mA, vlnová délka 261,4 nm).

Časová závislost adsorpce na křídlatku byla zkoumána v časech 1, 2, 4, 6 a 24 hodin při koncentraci olovnatých iontů 200 mg/l. Po uplynutí dané doby byl roztok zfiltrován a byla stanovena koncentrace olovnatých iontů.

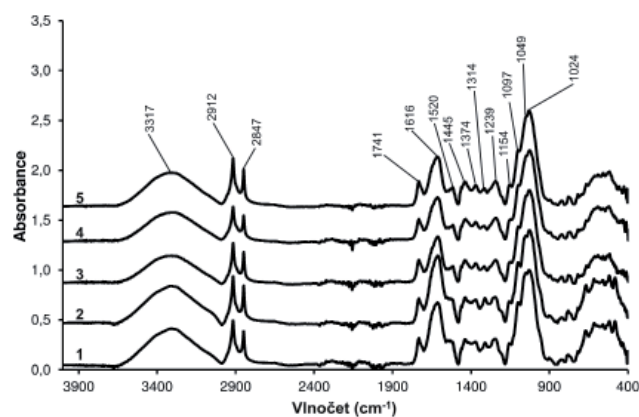
Adsorpční izoterma sorpce olovnatých iontů na křídlatku byla naměřena při počátečních koncentracích 20, 50, 100, 200, 500 a 1000 mg/l. Pro adsorpční izotermu sorpce na bentonit byly zvoleny počáteční koncentrace 150, 250, 300, 400 a 500 mg/l. Kontaktní čas byl v případě obou sorbentů zvolen 24 hodin na základě předchozích experimentů. Po uplynutí této doby byly roztoky zfiltrovány a koncentrace olovnatých iontů byla stanovena výše uvedenou metodou na AAS.

Experimentální data byla proložena modelovými izotermami (Langmuirovou a Freundlichovou) metodou jejich linearizace a na základě parametrů izoterm byly srovnány sorpční vlastnosti.

Mechanismus adsorpce olovnatých iontů na křídlatku byl zkoumán metodou infračervené spektroskopie na přístroji Nicolet 6700 (ThermoFisher Scientific, USA), metodou ATR na jednodrazovém diamantovém krystalu s parametry měření: rozlišení 4 cm⁻¹, 256 skenů a s apodizací Happ-Genzel. Pro měření byly použity nejvyšší body izoterm (sorbent po filtraci a promytí demineralizovanou vodou) a pro porovnání by připraven slepý vzorek se stejnými parametry přípravy jen bez Pb²⁺ iontů. U získaných spekter byla provedena korekce základní linie a normalizace.

3 Výsledky a diskuze

3.1 Charakterizace materiálu křídlatky

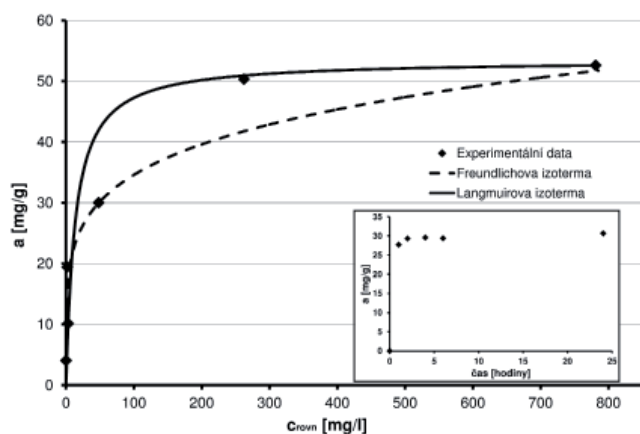


Obr. 1: Infračervená spektra vzorků křídlatky (1-5 pořadová čísla vzorků dezintegrované křídlatky).

Na obr. 1 jsou zobrazena infračervená spektra různých vzorků křídlatky (ozn. 1 - 5). Ze spekter vyplývá, že kvalitativní zastoupení jednotlivých funkčních skupin se u vzorků příliš neliší. Široký pás kolem 3317 cm⁻¹ lze přiřadit vibračním skupinám s vazbami O-H případně N-H, např. povrchovým hydroxylovým skupinám, aminům nebo molekulární vodě. Dále se ve spektru vyskytují pásy valenčních vibrací vazeb C-H (2912 a 2847 cm⁻¹). Pás s vlnovět 1741 cm⁻¹ náleží valenční vibraci vazby C=O pravděpodobně v esterech (vosky) příp. v ketonech. Pás kolem 1616 cm⁻¹ pak pravděpodobně náleží valenční vibraci C=C příp. C=N (např. v ligninu nebo v rostlinných barvivech) a deformační vibraci vazby N-H v primárních aminech. Deformační vibrace vazby N-H v sekundárních amidech se projevuje pásem kolem 1520 cm⁻¹. Pásky 1445 a 1374 cm⁻¹ pak náleží deformačním vibracím vazeb v -CH₂ a -CH₃ skupinách. Valenční vibrace vazby C-O v různých funkčních skupinách (alkoholy, estery, ethery) se projevují pásy v oblasti 1320 - 1000 cm⁻¹. Pás na vlnovět 1024 cm⁻¹ pak lze přiřadit spřažené vibraci P-O-C v alkyfosfátech [17, 19]. Rozdíly v intenzitách pásů lze pozorovat především v oblasti 1750 - 1500 cm⁻¹ v ostatních oblastech se absorbance zjištěné pro jednotlivé vzorky křídlatky téměř neliší. Vibrace v tomto regionu reflektují pravděpodobně strukturu a složení strukturálních sloučenin obsahujících vázaný dusík nebo barviv. Lze tedy konstatovat, že sušená a mletá křídlatka je relativně homogenní a lze ji použít pro sorpční experimenty.

3.2 Adsorpční experimenty

Na vloženém grafu v obr. 2 lze sledovat průběh časové závislosti adsorpce olovnatých iontů na křídlatku. Z obrázku je zřejmé, že již po dvou hodinách kontaktu roztoku se sorbentem je dosaženo maxima adsorbovaného množství Pb²⁺ iontů. Následně ještě dochází ke změnám v hodnotách adsorbovaného množství, avšak tyto změny jsou již jen velmi malé. Aby bylo zaručeno dosažení rovnováhy při měření adsorpční izoterm, byl pro toto měření použit čas 24 hodin. Biosorpce olovnatých iontů na křídlatku je tedy z časového hlediska rychlá a je možné ji s výhodou využít k odstraňování olovnatých iontů z odpadních vod. K velmi podobnému závěru dospěli Zhou a kol. [17] při výzkumu biosorpce Pb²⁺ iontů na kapradinu *Cyclosorus interruptus*.



Obr. 2 Sorpční vlastnosti křídlatky – adsorpční izotermy a časová závislost sorpce (vložený graf).

Obr. 2 dále zobrazuje naměřenou adsorpční izotermu pro sorpci olovnatých iontů na křídlatku. Zobrazeny jsou experimentální body a jimi proložené průběhy modelových izoterm. Vypočtené parametry izoterm jsou uvedeny v tab. 1. Z vizuálního porovnání i z hodnot koeficientů determinace je zřejmé, že experimentálně získaná data odpovídají spíše průběhu Langmuirovy izoterm, dochází tedy k postupnému nasycení adsorpčních míst na povrchu křídlatky a na povrchu se vytváří jedna vrstva olovnatých iontů. Z parametrů Langmuirovy izoterm (tab. 1) vyplývá, že maximální adsorbované množství (sorpční kapacita) křídlatky vůči olovnatým iontům je 53,5 mg Pb/g křídlatky. Zhou a kol. [17] uvádějí pro jimi studovaný biosorbent (*Cyclosorus interruptus*) taktéž průběh Langmuirovy izoterm s maximálním adsorbovaným množstvím 46,2 mg/g. Lze tedy vyvodit, že obě rostliny mají podobné sorpční vlastnosti.

Pro adsorpci olovnatých iontů se velmi často používají různé druhy bentonitu. Pro srovnání byla naměřena adsorpční izoterma olovnatých iontů na přírodní bentonit. Parametry proložených modelových izoterm jsou uvedeny v tab. 1. I u bentonitu bylo zjištěno, že vhodnější je průběh Langmuirovy izoterm a maximální adsorbované množství bylo 117,6 mg Pb/g bentonitu. Sorpční kapacita bentonitu je tedy přibližně dvojnásobná oproti křídlatce. Bentonit se však řadí mezi neobnovitelné zdroje. Nižší sorpční kapacita křídlatky je tak kompenzována možností jejího snadného opakovaného získávání.

Tab. 1 Parametry modelových izoterm proložených experimentálními body

Materiál	Freundlichova izoterma			Langmuirova izoterma		
	k	n	R ²	a _m	b	R ²
Křídlatka	14,065	5,118	0,924	53,476	0,076	0,998
Bentonit	64,709	9,747	0,982	117,647	0,108	0,997

Mechanismus adsorpcce olovnatých iontů na křídlatku byl zkoumán porovnáním spekter materiálu po adsorpci a materiálu získaného slepým pokusem. Největší rozdíly ve spektrech byly zjištěny v oblasti 1750 – 1500 cm⁻¹. Pravděpodobně tedy dochází k interakci olovnatých iontů s násobnými vazbami (C=C, C=N) v molekulách obsažených v materiálu (lignin, barviva), případně s dalšími skupinami obsahujícími vázaný dusík. Mechanismem je pak pravděpodobně komplexace olovnatých iontů na násobné (π) vazby. K malým změnám dochází rovněž v oblasti vibrace karbonylové skupiny a valenčních vibrací –OH skupiny. Minoritním mechanismem pak tedy může být interakce olovnatých iontů s karboxylovými skupinami. Množství výše popsaných struktur v materiálu je omezené, což podporuje průběh izoterm dle Langmuirova modelu.

4 Závěr

Byla zkoumána možnost využití invazivní rostliny křídlatky jako biosorbentu pro odstraňování olovnatých iontů z odpadních vod. Bylo zjištěno, že materiál získaný z různých rostlin je strukturálně velmi podobný, nepatrné odlišnosti lze najít především v obsahu a struktuře molekul obsahujících aromatické struktury a vázaný dusík (lignin, rostlinná barviva).

Rovnováha adsorpcce olovnatých iontů na křídlatku se ustaluje velmi rychle, již po dvou hodinách je dosaženo maximálního adsorbovaného množství a toto množství se s dalším časem již příliš nemění. Biosorpcce olovnatých iontů na křídlatku probíhá dle Langmuirova modelu, pravděpodobně mechanismem komplexace na násobné (π) vazby obsažených molekul. Minoritně může docházet k interakci s karboxylovými skupinami. Adsorpční kapacita křídlatky činí 53,5 mg Pb/g biosorbentu. Sorpční kapacita křídlatky byla poloviční oproti použitému bentonitu.

Křídlatku je možné využít jako levný a obnovitelný biosorbent pro čištění odpadních vod obsahujících olovnaté ionty.

5 Poděkování

Autoři práce děkují za podporu v rámci projektu LO1208 "TEWEP" za finanční podpory MŠMT v rámci programu NPU I, projektu Institut environmentálních technologií, reg. č. CZ.1.05/2.1.00/03.0100, projektu Moravskoslezského kraje reg. č. 02679/2014/RRC a s podpoře studentského grantu SGS01/PřF/2015.

6 Literatura

- [1] HORÁK, Josef, Igor LINHART a Petr KLUSOŇ. *Úvod do toxikologie a ekologie pro chemiky*. Vyd. 1. Praha: Vysoká škola chemicko-technologická v Praze, 2004, 188 s. ISBN 80-708-0548-X.
- [2] PAVLOVSKÝ, J., HERECOVÁ, L., MÍČEK, D., VĚŽNÍKOVÁ, H., MUCHA, M., ŠTUDENTOVÁ, S., DOLEŽALOVÁ WEISSMANNOVÁ, H., KOBĚRSKÁ, Z., VASKOVÁ, I. Sorbenty na bázi jílu-huminová látka a jejich využití pro sorpci dichromanů. *SPEKTRUM*. 2011, **11**(1): 54-59. ISSN: 1211-6920.
- [3] *Inorganic and organic lead compounds*. Geneva: World Health Organization, 2006, xiii, 506 s. IARC monographs on the evaluation of carcinogenic risks to humans. ISBN 92-832-1287-8.
- [4] List of classifications, Volumes 1–113. WORLD HEALTH ORGANIZATION. *International Agency for Research on Cancer (IARC)* [online]. 2015 [cit. 2015-09-16]. Dostupné z: http://monographs.iarc.fr/ENG/Classification/latest_classif.php
- [5] YANG, Shitong, Donglin ZHAO, Hui ZHANG, Songsheng LU, Lei CHEN a Xianjin YU. Impact of environmental conditions on the sorption behavior of Pb(II) in Na-bentonite suspensions. *Journal of Hazardous Materials*. 2010, **183**(1-3): 632-640.
- [6] ZHANG, Hanbing, Zhangfa TONG, Tengyou WEI a Yankui TANG. Sorption characteristics of Pb(II) on alkaline Ca-bentonite. *Applied Clay Science*. 2012, (65-66): 21-23.
- [7] GLATSTEIN, Daniel A. a Franco M. FRANCISCA. Influence of pH and ionic strength on Cd, Cu and Pb removal from water by adsorption in Na-bentonite. *Applied Clay Science*. 2015, (118): 61-67.
- [8] RANĐELOVIĆ, M., M. PURENOVIĆ, A. ZARUBICA, J. PURENOVIĆ, B. MATOVIĆ a M. MOMČILOVIĆ. Synthesis of composite by application of mixed Fe, Mg (hydr)oxides coatings onto bentonite – A use for the removal of Pb(II) from water. *Journal of Hazardous Materials*. 2012, (199-200): 367-374.

- [9] WEISS, Z., KUŽVART M. *Jilové minerály: jejich nanostruktura a využití*. Vyd. 1. Praha: Karolinum, 2005, 281 s. ISBN 80-246-0868-5.
- [10] WANG, Xiangxue, Dadong SHAO, Guangshun HOU, Xiangke WANG, Ahmed ALSAEDI a Bashir AHMAD. Uptake of Pb(II) and U(VI) ions from aqueous solutions by the ZSM-5 zeolite. *Journal of Molecular Liquids*. 2015, (207): 338-342.
- [11] SHAHEEN, Sabry Mohamed. Sorption and lability of cadmium and lead in different soils from Egypt and Greece. *Geoderma*. 2009, **153**(1-2): 61-68.
- [12] XIONG, Chunmei, Wei WANG, Fatang TAN, Fan LUO, Jianguo CHEN a Xueliao QIAO. Investigation on the efficiency and mechanism of Cd(II) and Pb(II) removal from aqueous solutions using MgO nanoparticles. *Journal of Hazardous Materials*. 2015, (299): 664-674.
- [13] QI, Lifeng a Zirong XU. Lead sorption from aqueous solutions on chitosan nanoparticles. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*. 2004, **251**(1-3): 183-190.
- [14] RIBEIRO, Rita F.L., Vitor C. SOARES, Letícia M. COSTA a Clésia C. NASCENTES. Production of activated carbon from biodiesel solid residues: An alternative for hazardous metal sorption from aqueous solution. *Journal of Environmental Management*. 2015, (162): 123-131.
- [15] TŪZŪN, İlhami, Gülay BAYRAMOĞLU, Emine YALÇIN, Gökben BAŞARAN, Gökçe ÇELİK a M. Yakup ARICA. Equilibrium and kinetic studies on biosorption of Hg(II), Cd(II) and Pb(II) ions onto microalgae *Chlamydomonas reinhardtii*. *Journal of Environmental Management*. 2005, **77**(2): 85-92.
- [16] KAPOOR, Anoop, T. VIRARAGHAVAN a D. Roy CULLIMORE. Removal of heavy metals using the fungus *Aspergillus niger*. *Bioresource Technology*. 1999, (70): 95-104.
- [17] ZHOU, Ke, Zhaoguang YANG, Yaochi LIU a Xiu KONG. Kinetics and equilibrium studies on biosorption of Pb(II) from aqueous solution by a novel biosorbent: *Cyclosorus interruptus*. *Journal of Environmental Chemical Engineering*. 2015, **3**(3): 2219-2228.
- [18] BZDEGA, Katarzyna, Agnieszka JANIĄK, Sabina TARŁOWSKA, Marzena KUROWSKA, Barbara TOKARSKA-GUZIĄK a Iwona SZAREJKO. Unexpected genetic diversity of *Fallopia japonica* from Central Europe revealed after AFLP analysis. *Flora - Morphology, Distribution, Functional Ecology of Plants*. 2012, **207**(9): 636-645.
- [19] SOCRATES, George. *Infrared and raman characteristic group frequencies: tables and charts*. 3rd ed. West Sussex: John Wiley, 2007. ISBN 978-047-0093-078.