

Strona czasopisma: <http://analit.agh.edu.pl/>

## Sorpcja metali ciężkich na nanoproszkach cyrkonowych

### *Sorption of heavy metals at zirconia nanopowders*

Ewelina Bugaj, Ewa Niewiara

AGH Akademia Górniczo-Hutnicza, Wydział Inżynierii Materiałowej i Ceramiki, al. Mickiewicza 30, 30-059 Kraków, Polska

**ABSTRAKT:** Rozwój technologiczny prowadzi do powstania dużych ilości odpadów. Jedną z najbardziej niebezpiecznych grup zanieczyszczeń środowiska, w tym wód naturalnych, są metale ciężkie. Ze względu na ich zdolność do bioakumulacji oraz toksyczność, metale te stanowią duże zagrożenie dla środowiska oraz zdrowia organizmów żywych. W wyniku ciągłego wzrostu stężenia jonów metali ciężkich w środowisku wodnym, wzrastają wymagania dotyczące oczyszczania i uzdatniania wód. Preferowane są metody o wysokiej wydajności, ale również takie, które są opłacalne ekonomicznie i bezpieczne ekologicznie. W ostatnich latach do najczęściej stosowanych technik, spełniających te warunki, należy sorpcja. Metoda ta obejmuje procesy wymiany jonowej oraz procesy adsorpcji na powierzchni ciał stałych. Szerokie rozpowszechnienie sorpcji wynika z projektowania i wytwarzania nowoczesnych materiałów, których specyficzne właściwości pozwalają na ich wykorzystanie jako wysoce specyficznych adsorbentów. Do takich materiałów można zaliczyć nanoproszki.

Celem niniejszej pracy było zbadanie możliwości zastosowania jako sorbentów chromu (III) i (VI) nanoproszków uzyskanych na drodze syntezy metodami mokrymi – żelatynową oraz amoniakalną. Testowano efektywność sorpcyjną nanoproszków na bazie tlenku cyrkonu, stabilizowanego itrem (3YSZ) oraz domieszkowanych tlenkami metali ziem rzadkich (tlenkami neodymu i gadolinu). Sorpcję prowadzono w środowisku kwaśnym i obojętnym. W tych dwóch zakresach pH sprawdzono także stabilność działania otrzymanych nanoproszków. Do oznaczenia chromu w roztworze wodnym, po przeprowadzonym procesie sorpcyjnym, wykorzystano metodę atomowej spektrometrii absorpcyjnej. Metoda ta należy do najbardziej efektywnych metod spektralnych, a jej szerokie rozpowszechnienie wynika z wysokiej czułości, powtarzalności oznaczeń oraz relatywnie niskich kosztów eksploatacyjnych. Na podstawie otrzymanych wyników oznaczania chromu w roztworach po sorpcji, porównano efektywności sorpcyjne chromu (III) i (VI) na wybranych nanoproszkach oraz wyznaczono kinetykę tego procesu dla nanoproszków, charakteryzujących się największą oraz najmniejszą efektywnością sorpcyjną. Wykazano zróżnicowaną efektywność sorpcyjną dla chromu (III) i (VI), zależną od pH roztworu oraz metody syntezy materiału sorpcyjnego. Najlepszą efektywność sorpcyjną wykazano dla niemodyfikowanych nanoproszków 3YSZ, otrzymanych na drodze syntezy amoniakalnej. Proces sorpcji chromu (VI) na wybranych nanoproszkach charakteryzował się większą efektywnością niż w przypadku chromu (III) - dla czystego 3YSZ była w przybliżeniu 9-krotnie większa. Ponadto efektywność sorpcyjna chromu (VI) jest tym większa, im niższa jest wartość pH roztworu. Związane jest to z różną formą występowania tego metalu w roztworze - w środowisku kwaśnym jest obecny w postaci jonów dwuchromianowych ( $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ ), natomiast w środowisku obojętnym występuje jako jon chromianowy ( $\text{CrO}_4^{2-}$ ). Odwrotną zależność zaobserwowano dla sorpcji chromu (III) - efektywność sorpcji była tym większa im wyższe było pH roztworu. Jony wodorowe obecne w roztworze w środowisku kwaśnym stanowią konkurencję dla jonów  $\text{Cr}^{3+}$ , przez co sorpcja zachodzi z mniejszą wydajnością. Wykazano również, że efektywność sorpcji chromu (VI) na nanoproszku 3YSZ bez dodatku modyfikatorów obniża się wraz z wydłużeniem czasu procesu sorpcji.

**ABSTRACT:** Technological development have led to the formation of large quantities of wastes. One of the most dangerous groups of environmental (including natural waters) pollutants, are heavy metals. Because of their potential for bioaccumulation and toxicity they pose a significant threat to the environment and the health of living organisms. As a result of the continuous increase in concentration

of heavy metal ions in aqueous medium, there is increasing demand for water treatment and purification. Preferred methods are high-performance, but also those that are economically viable and ecologically safe. In recent years, the most commonly used technique, which meet these requirements, is sorption process. This method comprises the processes of ion exchange and adsorption on solid surfaces. The broad prevalence of sorption is due to the formation of more and more advanced materials with specific properties, so they can be used as a highly effective sorbents. These sorbents may include nanopowders.

The aim of this study was to investigate the possibility of use of nanopowders obtained by synthesis methods wet - gelatin and ammonia, as sorbents chromium (III) and (VI). The efficiency of sorption properties of nanoparticles of YSZ doped with oxides of rare earth metals (neodymium and gadolinium oxide) in acidic and neutral environment was tested. In these two pH ranges the stability of the obtained powders was also tested. The sorption of chromium performed for 15 to 120 minutes. For the quantitative determination of chromium in the aqueous solutions used in the sorption experiments, atomic absorption spectrometry was applied. This method is one of the most accurate and selective spectral methods. The broad prevalence of atomic absorption spectrometry is high sensitivity, reproducibility of assays and relatively low cost of exploitation. Based on the obtained results, kinetics of the sorption process for the powders with the highest and lowest efficiency was determined. Furthermore, comparison of the dependence of sorption efficiency on the selected nanoparticles in relation to sorption time was made.

It was proved, that different sorption efficiency for chromium (III) and (VI) depending on the solution pH as well as on the method of the sorptive material synthesis. The best efficiency was noted for non-modified 3YSZ nanopowders obtained by means of the ammonia method of synthesis. Cr (VI) sorption on the examined nanopowders was more efficient, comparing to Cr (III) – for pure 3YSZ it was 9 times higher. Moreover, the sorption efficiency of Cr (VI) is higher, the lower is pH of the solution. The latter is related to the chemical form of the metal in solution – in acidic environment Cr is present as dichromate  $(\text{Cr}_2\text{O}_7)^{2-}$ , while in neutral environment as chromate  $(\text{CrO}_4)^{2-}$ . The opposite tendency was observed for Cr (III) sorption – the higher was pH of the solution, the higher was sorption efficiency. Hydrogenous ions present in acidic environment are competitive to  $\text{Cr}^{3+}$ , thus chromium sorption is less efficient. It was also proven that efficiency of Cr (VI) sorption on non-modified 3YSZ decreases with time.

---

**Słowa kluczowe:** chrom, sorpcja, nanoproszki cyrkonowe