

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

Sorpcja naturalnych kwasów humusowych na sorbentach glinokrzemianowych oraz ceramicznych

Sorption of natural humic acids on aluminosilicate and ceramic sorbents

Czerwiński Bartłomiej, Gawryał Karolina, Rzeszutek Anna, Urbańska Patrycja

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

ABSTRAKT: Celem niniejszej pracy było określenie zawartości kwasów humusowych w mchu i korze drzewnej pochodzących z terenu Nadleśnictwa Olkusz oraz ich sorpcja na sorbentach naturalnych oraz syntetycznych. W tym celu pobrano trzy próbki mchów oraz dwie próbki kory drzewnej z Leśnictwa Poręba oraz Leśnictwa Pomorzany i poddano je ekstrakcji roztworem wodorotlenku sodu. Następnie ekstrakty kwasów humusowych poddano sorpcji wykorzystując do tego nanoproszki syntetyczne oraz pochodzenia naturalnego. Jako sorbenty syntetyczne użyto tlenek cyrkonu stabilizowany tlenkiem itru (YSZ) wraz z domieszką neodymu (YSZNd) syntezowanych metodą strąceniową z obróbką hydrotermalną. Natomiast jako sorbenty naturalne stosowano klinoptilolit i montmoryllonit. Stężenie kwasów humusowych w roztworach po ekstrakcji oraz w roztworach po sorpcji wyznaczono za pomocą spektrofotometrii UV-VIS. Stężenie kwasów humusowych w mchach jest różne w zależności od gatunku mchu oraz miejsca poboru. Zastosowane proszki wykazały bardzo dobre właściwości sorpcyjne względem naturalnych kwasów humusowych.

ABSTRACT: The aim of this work was to determine humic acids concentrations in moss and tree bark from the Olkusz Forestry and their sorption on natural and synthetic sorbents. For this purpose, three samples of mosses and two samples of tree bark were collected from the Poręba and Pomorzany Forests District and extracted with a sodium hydroxide solution. Then, the extracts of humic acids were sorbed by using synthetic and natural nanopowders. Yttrium oxide stabilized zirconium oxide (YSZ) with neodymium (YSZNd), synthesized by the precipitation method with hydrothermal treatment, were used as synthetic sorbents. As natural sorbents clinoptilolite and montmorillonite were used. The concentrations of humic acids in the solutions after extraction and in the solutions after sorption were determined by UV-VIS spectrophotometry. The concentration of humic acids in mosses varies depending on the moss species and the place of collection. The powders used indicated very good sorption properties in relation to natural humic acids.

Słowa kluczowe: kwasy humusowe, adsorpcja, spektrofotometria UV-VIS

1. Wstęp

Substancje humusowe powstają w wyniku degradacji resztek roślinnych oraz zwierzęcych. Dlatego uważa się, że są najbardziej rozpowszechnioną grupą związków organicznych w przyrodzie. Ich różnorodność i złożona budowa spowodowały, że klasyfikuje się je ze względu na ich rozpuszczalność [1]. W ten sposób substancje humusowe dzielimy na: kwasy humusowe, kwasy fulwowe i kwasy hymatomelanowe. Kwasy humusowe w środowisku naturalnym są spotykane najczęściej w glebie, zbiornikach wodnych czy wodach podziemnych. Ta grupa zaliczana jest do związków o dużej masie cząsteczkowej. Kwasy humusowe rozpuszczają się dopiero w wyższych zakresach pH, natomiast poniżej pH równego 2 są nierozpuszczalne [2]. Ilość kwasów humusowych zależna jest od charakterystyki danego środowiska. W rzekach jest to 3.9 – 4.9 mg/l podczas gdy na torfowiskach stężenie wynosi aż 58 mg/l. Z kolei w niektórych wodach podziemnych ich stężenie jest mocno zróżnicowane – zakres wynosi 16.0 – 255.0 mg/l [1].

Kwasy humusowe, mimo swojego naturalnego pochodzenia, posiadają wiele niepożądanych właściwości z których najważniejsze to: tworzenie kompleksów z metalami ciężkimi i biocydami, możliwość wzajemnego oddziaływania z wirusami czy łączenie się z substancjami organicznymi [2]. Kwasy humusowe same w sobie nie są toksyczne, jednak ich zdolność do łączenia się np. z metalami ciężkimi powoduje, że stają się niebezpieczne dla środowiska. W związku z tym na przestrzeni lat opracowano wiele metod usuwania kwasów humusowych z roztworów wodnych. Najpopularniejszymi z nich są koagulacja, utlenianie, separacja membranowa oraz adsorpcja [3]. W przypadku koagulacji stosuje się sole glinu oraz żelaza – łatwo ulegają hydrolizie i w jej wyniku wytrącają się jako hydroksykompleksy. Następnie na skutek oddziaływania elektrostatycznego zachodzi koagulacja substancji rozpuszczonych i koloidalnych. Powstałe „kłaczk” usuwa się w wyniku sedymentacji [4]. Utlenianie jest jak dotąd najmniej rozwiniętą metodą. W tej metodzie wykorzystuje się wygenerowane rodniki hydroksylowe do degradacji kwasów humusowych, proces przeprowadzany jest w podwyższonej temperaturze (180-220°C) [5]. Wymienione metody charakteryzują się jednak wysokimi kosztami przeprowadzenia badań. Rozwiązaniem tego problemu jest adsorpcja. Polega ona na wiązaniu się cząsteczek kwasów humusowych na powierzchni proszków. Proces przeprowadza się na wytrząsarce przy odpowiedniej liczbie obrotów na minutę. Po adsorpcji otrzymaną zawiesinę oddziela się za pomocą wirówki [2]. Dotychczas była ona przeprowadzana na węglu aktywnym jednak od niedawna zaczęto w tym procesie stosować także nanoproszki.

Między substancjami adsorbującymi występują różnice w strukturze, bądź chemicznej reaktywności powierzchni. Istnieje kilka ważnych parametrów opisujących poszczególne grupy adsorbentów, są to między innymi *powierzchnia właściwa* oraz *wielkość porów*. Ze względu na te parametry substancje adsorbujące możemy podzielić na nieporowate i porowate. Adsorbenty z pierwszej grupy są rzadko wykorzystywane przez wzgląd na swoją małą powierzchnię właściwą. W przypadku adsorbentów z drugiej grupy możemy wyróżnić trzy charakterystyczne typy struktur: mikroporowata (zeolity i węgle aktywne), mezoporowata (żele krzemionkowe aluminożele) i makroporowata (tlenki metali). W doświadczeniu użyto adsorbentów z grupy pierwszej (o strukturze mikroporowatej) a konkretnie skupiono się na możliwościach jakie niesie za sobą struktura zeolitów. Zeolity są materiałem należącym do grupy glinokrzemianów, który może występować w przyrodzie naturalnie. Związki te można także otrzymać syntetycznie, wiąże się z tym przeprowadzenie trzyetapowej syntezy polegającej na otrzymaniu żelu następnie jego krystalizacji w odpowiednich warunkach oraz otrzymaniem granulek zeolitycznych, wtedy są one gotowe do przeprowadzenia na nich modyfikacji mających na celu polepszenie właściwości sorpcyjnych [6]. Grupa tych związków mająca bardzo dużą porowatość struktury i znaczną ilość kanałów oraz komór, charakteryzuje się dużą pojemnością adsorpcyjną, jest odporna na działanie kwasów czy też wyższych temperatur. Ważnym parametrem charakteryzującym zeolity jest selektywność [7]. W badaniu użyto klinoptylolitu, który charakteryzuje się wysoką adsorpcją jonów Zn^{2+} czy Pb^{2+} i montmoryllonitu są one *sorbentami naturalnymi*.

Klinoptylolit ma następujący wzór tlenkowy: $(K, Na, \frac{1}{2} Ca)_2O * Al_2O_3 * 10SiO_2 * 8H_2O$. Jego gęstość właściwa mieści się w granicy między 2.02, a 2.25 g/cm³. W klinoptylolicie występują pory pierwotne oraz wtórne. Pory wtórne mają istotną rolę podczas sorpcji [8].

Wzór chemiczny montmoryllonitu przedstawia się następująco: $M_x(Al_{4-2}Mg_2)Si_8O_{20}(OH)_4$, gdzie M- jednowartościowy kation, x- stopień izomorficznego podstawienia. Długość cząsteczki montmoryllonitu wynosi od 100 do 150 nm, zaś współczynnik wymiany jonów przyjmuje wartość 110 meq/100g [9].

Wykorzystano także tlenek cyrkonu stabilizowany tlenkiem itru (YSZ) i tlenek cyrkonu stabilizowany tlenkiem itru, który został domieszkowany neodymem (YSZNd) one z kolei należą do *sorbentów syntetycznych*. Powierzchnia właściwa YSZ badana metodą BET wynosi 139.1 m²/g,

natomiast YSZNd- 122.8 m²/g. Wielkość cząstek dla tych proszków waha się zazwyczaj między 50, a 500 nm. [2].

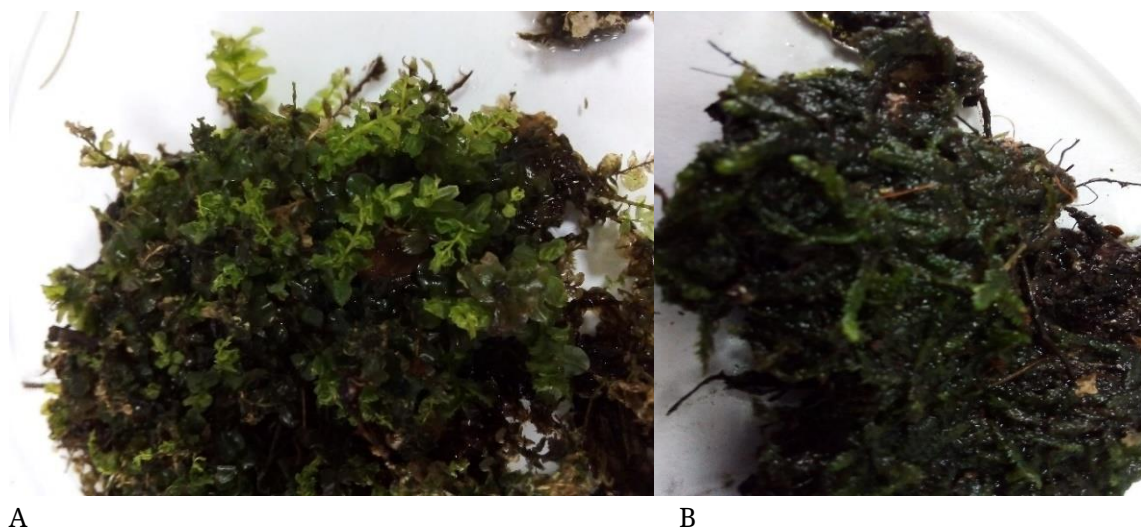
Celem pracy było porównanie zdolności sorpcyjnych nanoproszków naturalnych oraz syntetycznych względem sorpcji kwasów humusowych pochodzenia naturalnego. Aby tego dokonać, uprzednio wyekstrahowano z mchów oraz kory drzewnej kwasy humusowe. Do oznaczenia zawartości kwasów zarówno po ekstrakcji jak i sorpcji wykorzystano metodę spektrofotometrii UV-VIS. Metoda ta bazuje na zjawisku absorpcji promieniowania ultrafioletowego i widzialnego przez atomy i cząstki. Dany atom czy też cząstka może absorbować/ emitować promieniowanie o ściśle określonej długości fali. Przejście, przez ośrodek absorbujący, wiązki fali o długości λ i natężeniu I_0 , powoduje obniżenie natężenia tej wiązki do wartości I . Stosunek obu natężeń: I/I_0 jest nazywany transmitancją a $\log(I_0/I)$ absorbancją [10].

2. Część eksperymentalna

2.1. Pobór próbek

Przedmiotem tego badania są próbki pobrane w dwóch miejscach Nadleśnictwa Olkusz: Leśnictwa Poręba i Leśnictwa Pomorzany. Nadleśnictwo Olkusz znajduje się w województwie małopolskim oraz śląskim. Obejmuje powiat zawierciański, olkuski i powiat miejski Dąbrowa Górnicza. Jego powierzchnia jest równa 17113.2 ha [11].

Z terenów Leśnictwa Poręba zostały pobrane mchy: Merzyk Pokrewny (*Mnium affine*), Rokiet cyprysowy (*Hypnum cupressiforme*) oraz kora z drzewa sosnowego. Na **Rysunku 1** przedstawiono mchy pobrane z Leśnictwa Poręba.



Rysunek 1. A. Merzyk pokrewny (*Mnium affine*) oraz B. Rokiet cyprysowy (*Hypnum cupressiforme*).

Tereny wokół miejscowości Bolesław oraz Olkusz, to tereny zasobne w rudy żelaza, ołowiu, a także srebra oraz cynku. Jest to obszar, którego powierzchnia wynosi około 200 km². Po roku 1953 powstały tam kopalnie: „Bolesław”, „Pomorzany” oraz: „Olkusz”, w których wydobywano ołów oraz cynk [12]. Kopalnia „Pomorzany” jest wciąż czynna, a ołów i cynk w dalszym ciągu są tam wydobywane [13]. Warto zauważyć, że tereny Leśnictwa Pomorzany są położone właśnie na tym obszarze. Z terenów Leśnictwa Pomorzany został pobrany mech Rokietnik pospolity (*Pleurozium schreberi*) oraz kora z drzewa sosnowego. Na **Rysunku 2** przedstawiono pobrany mech z Leśnictwa Pomorzany.



Rysunek 2. Rokietnik pospolity (*Pleurozium schreberi*).

Kora drzewna zarówno z Leśnictwa Poręba jak i Pomorzany została pobrana ze ściółki. Próbkę zostały wysuszone w temperaturze pokojowej. W poniższej tabeli (**Tabela 1**) zestawiono nazwy próbek wraz z miejscem ich pobrania.

Tabela 1. Rodzaj oraz miejsce pobrania próbki.

Nr. próbki	Nazwa próbki	Miejsce pobrania próbki	Współrzędne geograficzne
1	Merzyk pokrewny (<i>Minium affine</i>)	Leśnictwo Poręba	50.340560 N, 19.686435 E
2	Rokiet cyprysowy (<i>Hypnum cupressiforme</i>)	Leśnictwo Poręba	50.340560 N, 19.686435 E
3	Rokietnik pospolity (<i>Pleurozium schreberi</i>)	Leśnictwo Pomorzany	50.299641 N, 19.537421 E
4	Kora z drzewa sosnowego	Leśnictwo Poręba	50.340560 N, 19.686435 E
5	Kora z drzewa sosnowego	Leśnictwo Pomorzany	50.299641 N, 19.537421 E

2.2. Aparatura, sprzęt i odczynniki

Do odważenia próbek mchów użyto wagi analitycznej marki RADWAG. Proces ekstrakcji mchów i kory drzewnej oraz sorpcję na stosowanych materiałach proszkowych prowadzono na wytrząsarce laboratoryjnej Elpan laboratory shaker type 358S. Do odwirowania ekstraktów użyto wirówki laboratoryjnej model MPW-6.1, a do odwirowania roztworów po sorpcji kwasów humusowych wirówkę MPW-260. Aparaturą pomiarową do oznaczenia stężenia kwasów humusowych był spektrofotometr UV-VIS V-630 firmy JASCO. Odczynniki wykorzystywane podczas badań to: 0.1M roztwór NaOH, roztwór wzorcowy kwasów humusowych o stężeniu 1000 mg/l oraz woda bidestylowana. Roztwory wzorcowe i odczynniki pochodziły z firmy Merck.

2.3. Opis przebiegu ekstrakcji kwasów humusowych

Badania zaczęto od pobrania próbek mchów oraz kory drzewa sosnowego, które pochodziły z terenów kopalnianych, gdzie znajdowały się złoża cynku i ołowiu oraz z terenów poza kopalnianych. W plastikowych kolbach stożkowych z zakrętką umieszczono 1g każdego z mchów oraz 1g kory drzewnej z obu miejsc poboru. W wyniku czego powstało pięć próbek w kolbach, które zostały zalane 0.1M roztworem NaOH w ilości 100 ml. Próbki zostały umieszczone w wytrząsarce na okres 2 godzin. Po tym czasie ekstrahenty odwirowano przez 15 min przy prędkości wirowania 2600 obr/min - nadsącze zebrano, przeniesiono do wcześniej opisanych naczyń i umieszczono w lodówce.

2.4. Opis przebiegu sorpcji

Po przeprowadzonym procesie ekstrakcji ustalono pH roztworów. W każdej próbce zmodyfikowano początkowe pH do wartości pH pomiędzy 3.5 do 4. Następnie konieczne było przygotowanie wodnych zawiesin sorbentów. Do tego celu wykorzystano cztery proszki o właściwościach sorpcyjnych, naturalnie występujące w przyrodzie montmorylonit i klinoptylolit oraz syntetyczny YSZ oraz YSZNd. Na wadze analitycznej odważono po 0.1g każdego z sorbentów i przeniesiono je do zlewek. Przygotowano po pięć zlewek zawierających dany sorbent, do których dodane zostały wcześniej przygotowane ekstrakty. Opis próbek zamieszczono w **Tabeli 2**.

Tabela 2. Opis próbek.

Nazwa próbki	Zawartość próbki	
	sorbent	mech/kora
KLI1	klinoptilolit	Merzyk pokrewny
KLI2	klinoptilolit	Rokiet cyprysowy
KLI3	klinoptilolit	Rokietnik pospolity
KLI4	klinoptilolit	kora z drzewa sosnowego
KLI5	klinoptilolit	kora z drzewa sosnowego
MON1	montmoryllonit	Merzyk pokrewny
MON2	montmoryllonit	Rokiet cyprysowy
MON3	montmoryllonit	Rokietnik pospolity
MON4	montmoryllonit	kora z drzewa sosnowego
MON5	montmoryllonit	kora z drzewa sosnowego
YSZ 1	tlenek cyrkonu stabilizowany tlenkiem itru	Merzyk pokrewny
YSZ2	tlenek cyrkonu stabilizowany tlenkiem itru	Rokiet cyprysowy
YSZ3	tlenek cyrkonu stabilizowany tlenkiem itru	Rokietnik pospolity
YSZ4	tlenek cyrkonu stabilizowany tlenkiem itru	kora z drzewa sosnowego
YSZ5	tlenek cyrkonu stabilizowany tlenkiem itru	kora z drzewa sosnowego
YSZNd1	tlenek cyrkonu stabilizowany tlenkiem itru z domieszką neodymu	Merzyk pokrewny
YSZNd2	tlenek cyrkonu stabilizowany tlenkiem itru z domieszką neodymu	Rokiet cyprysowy
YSZNd3	tlenek cyrkonu stabilizowany tlenkiem itru z domieszką neodymu	Rokietnik pospolity
YSZNd4	tlenek cyrkonu stabilizowany tlenkiem itru z domieszką neodymu	kora z drzewa sosnowego
YSZNd5	tlenek cyrkonu stabilizowany tlenkiem itru z domieszką neodymu	kora z drzewa sosnowego

Sorpcję prowadzono przez 24 godziny na wytrząsarce przy 100 obr./min. Po tym czasie zawiesiny podwójnie odwirowano, stosując czas wirowania 10 minut oraz prędkość wirowania 13500 obr./min. Zebrany z nad osadu roztwór przeniesiono do wcześniej przygotowanych naczyń, po czym oznaczono w nich zawartość kwasów humusowych z wykorzystaniem spektrofotometrii UV-VIS. Skuteczność sorpcji przedstawiono jako efektywność sorpcji ε_{ads} określonej za pomocą poniższego wzoru:

$$\varepsilon_{ads} = \frac{C_0 - C_X}{C_0} * 100\% \quad [1]$$

Gdzie:

C_0 -stężenie kwasów humusowych przed procesem sorpcji [mg/l]

C_X -stężenie kwasów humusowych po procesie sorpcji [mg/l]

2.5. Spektrofotometria UV-VIS

Stężenie kwasów humusowych w otrzymanych ekstraktach oraz roztworach po procesie sorpcji wyznaczono za pomocą spektrofotometrii UV-VIS. Pomiary przeprowadzono przy długości fali 254 nm, wykorzystując do tego kuwety kwarcowe. Stężenie obliczono korzystając z krzywej kalibracyjnej. Pomiary absorbancji wykonano dla roztworów po ekstrakcji oraz dla próbek po sorpcji.

3. Wyniki

3.1. Wyniki ekstrakcji

Wyniki stężeń kwasów humusowych dla poszczególnych rodzajów mchów i kory po ekstrakcji zebrano w **Tabeli 3**. Uzyskane ekstrakty miały bardzo wysokie stężenia, wykraczające poza zakres stężeń roztworów kalibracyjnych, dlatego konieczne było ich rozcieńczenie. W **Tabeli 3** podano stężenia kwasów humusowych w miligramach na gram mchu lub kory drzewnej.

Tabela 3. Stężenie kwasów humusowych w próbkach.

Numer próbki	Nazwa próbki	Miejsce pobrania próbki	Stężenie kwasów humusowych w ekstrakcie [mg/l]	Stężenie kwasów humusowych w próbce [mg/g]
1	Merzyk pokrewny (Minium affine)	Leśnictwo Poręba	552.2	55.2
2	Rokiet cyprysowy (Hypnum cupressiforme)	Leśnictwo Poręba	277.5	27.8
3	Rokietnik pospolity (Pleurozium schreberi)	Leśnictwo Pomorzany	216.5	21.6
4	Kora z drzewa sosnowego	Leśnictwo Poręba	131.9	13.2
5	Kora z drzewa sosnowego	Leśnictwo Pomorzany	124.7	12.5

Największe stężenie kwasów humusowych w próbkach wykazano dla Merzyka pokrewnego, najmniejsze dla Rokietnika pospolitego, który miał 2.5-krotnie mniejsze stężenie kwasów humusowych niż merzyk pokrewny. Oba mchy różniły się zarówno gatunkiem jak i miejscem pobrania próbki. Rozbieżności wykryto również dla Merzyka pokrewnego oraz Rokietnika cyprysowego, różniły się one gatunkiem, ale obie próbki pochodziły z tego samego obszaru. Ekstrakty uzyskane z dwóch rodzajów kory miały bardzo zbliżone wartości stężeń, pomimo tego, że pochodziły z różnych leśnictw.

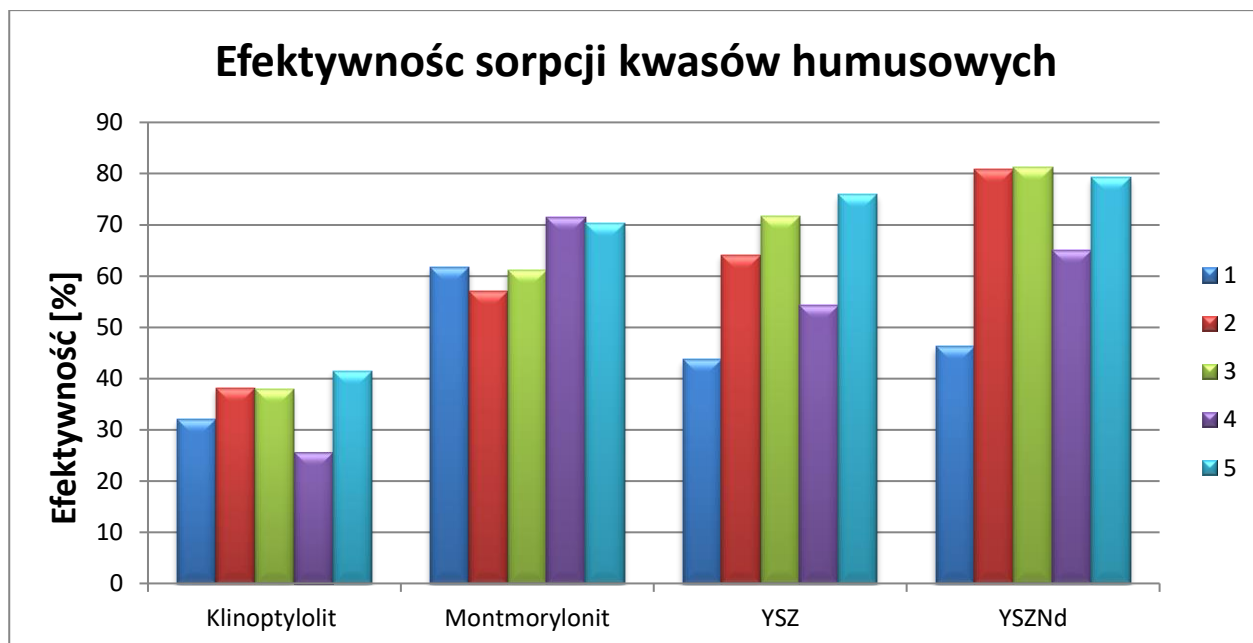
3.2. Wyniki adsorpcji

Przeprowadzono sorpcje wyekstrahowanych kwasów humusowych na sorbentach glinokrzemianowych i ceramicznych. Uzyskane wartości stężeń kwasów humusowych po sorpcji oraz obliczoną efektywność przedstawiono w **Tabeli 4**.

Tabela 4. Wartości stężenia kwasów humusowych po sorpcji na sorbentach glinokrzemianowych oraz ceramicznych wraz z obliczoną efektywnością sorpcji.

Próbka	Stężenie kwasów humusowych po sorpcji [mg/l]	Efektywność sorpcji kwasów humusowych [%]
KLI 1	383.6	32.1
KLI 2	175.5	38.1
KLI 3	137.6	37.8
KLI 4	100.3	25.6
KLI 5	74.6	41.5
MON 1	215.9	61.7
MON 2	121.8	57.1
MON 3	86.1	61.1
MON 4	38.5	71.4
MON 5	38.0	70.2
YSZ 1	317.9	43.7
YSZ 2	101.8	64.1
YSZ 3	62.5	71.8
YSZ 4	61.6	54.3
YSZ 5	30.7	75.9
YSZNd 1	303.2	46.3
YSZNd 2	54.3	80.8
YSZNd 3	41.7	81.2
YSZNd 4	47.2	65.0
YSZNd 5	26.4	79.3

Na podstawie danych zebranych w **Tabeli 4** porównano efektywność sorpcji w zależności od wykorzystanego sorbenta oraz od rodzaju ekstraktu. Zależności przedstawiono na **Wykresie 1**.



Wykres 1. Efektywność sorpcji ze względu na rodzaj użytego ekstraktu i sorbentu.

Najwyższe wartości efektywności sorpcji uzyskano dla sorbenta YSZNd. Efektywność ponad 80% uzyskano dla mchów z gatunku Rokit cyprysowy oraz Rokitnik pospolity, najmniejszą efektywność dla gatunku Merzyk pokrewny. Najniższą efektywnością spośród sorbentów wykazano w przypadku klinoptylolitu, najwyższa uzyskana efektywność dotyczyła kory z drzewa sosnowego oznaczonej numerem 5 i wynosiła zaledwie 41.5%. Dla ekstraktu numer 1, pomimo wysokiego stężenia kwasów humusowych, efektywność sorpcji była najmniejsza w trzech zastosowanych sorbentach. W siedmiu próbkach efektywność przekroczyła 70%.

4. Wnioski

Po przeprowadzeniu ekstrakcji i wyznaczeniu stężenia kwasów humusowych zauważono, że największą ich ilość zawiera mech gatunku Merzyk pokrewny. Porównując zawartość kwasów humusowych możemy zauważyć, że mchy zawierają ich więcej niż kora drzew. Może to wynikać z bezpośredniego kontaktu mchu z podłożem. Kwasy humusowe wchodzą w skład przed wszystkim gleby oraz wód naturalnych, dzięki czemu mogą być bezpośrednio absorbowane przez mchy. Kora ze względu na pełnioną funkcję ochronną drzewa jest tkanką, która nie ma bezpośredniego kontaktu z podłożem, dlatego zawartość kwasów humusowych jest znacznie niższa.

Na podstawie efektywności sorpcji można stwierdzić, że najlepszym sorbentem dla kwasów humusowych jest YSZNd. Da się również zauważyć, że dodatek neodymu do YSZ poprawia jego właściwości sorpcyjne. Zgodnie z doniesieniami literaturowymi [2] dodatek neodymu sprawia, że w nanoproszkach obserwuje się bardzo wysoką zawartość fazy tetragonalnej i niewielką fazy jednoskośnej. W nanoproszkach niedomieszkowanych zawartość fazy jednoskośnej jest większa.

Pośród materiałów naturalnych lepsze właściwości sorpcyjne wykazuje montmoryllonit. Różna zdolność klinoptylolitu oraz montmoryllonitu do adsorpcji, może wynikać z ich różnej budowy strukturalnej. Zdolności sorpcyjne montmoryllonitu wynikają z jego niskiego ładunku, a tym samym słabych wiązań pomiędzy pakietami. W jego strukturze, w warstwie metalotlenowej, podstawiona jest jedna trzecia pozycji trójdatnych jonów metalu, zatem ładunek pakietowy, który przypada na jednostkę strukturalną jest równy 0.33. Dzięki niskiemu ładunkowi montmoryllonitu,

międzypakietowe kationy mogą być z łatwością podstawiane, a do przestrzeni międzypakietowej mogą być łatwo wprowadzane molekuły obojętne. Klinoptylolit należy do grupy zeolitów. Zdolności sorpcyjne zeolitów wynikają z obecności w ich luźnej strukturze, kanałów oraz wolnych przestrzeni. Klinoptylolit posiada w swojej strukturze system dużych i małych kanałów, wiąże się z tym silna porowatość szkieletu w kierunku osi c [14].

Różnice w wynikach procesu sorpcji mogą mieć swoją przyczynę w różnej zawartości kwasów humusowych w poszczególnych mchach i korze, a także mogą być związane z różną pojemnością sorpcyjną wykorzystywanych adsorbentów. Warto zauważyć również, że matryca próbek ze względu na ekstrakcję naturalnych mchów i kory, była bardzo złożona. Nie można przez to wykluczyć, że razem z kwasami humusowymi wyekstrahowano z pobranych próbek inne związki. Mogły one konkurencyjnie zajmować centra adsorpcji użytych sorbentów i przez to zaniżyć efektywność sorpcji kwasów humusowych. Kolejnym krokiem badań mogłoby być sprawdzenie zmiany stężeń metali ciężkich takich jak cynk i ołów, ze względu na kopalnie znajdujące się na terenie nadleśnictwa Olkusz.

Literatura

- [1] Krupińska, I. (2012) Problemy związane z występowaniem substancji humusowych w wodach podziemnych. Zeszyty Naukowe. Inżynieria Środowiska/Uniwersytet Zielonogórski, str. 55-72
- [2] Suchanek, M., Niewiara, E., Wilkosz, K., & Kubiak, W. W. (2019). Nanopowders of Yttria-Stabilized Zirconia Doped with Rare Earth Elements as Adsorbents of Humic Acids. *Materials*, 12(23), 3915.
- [3] Świdarska-Bróż, M. (1998). Usuwanie substancji humusowych z wody w środowisku alkalicznym. *Ochrona Środowiska* (35), 3-5.
- [4] Świdarska, R., & Anielak, A. M. (2004). Koagulacja wód powierzchniowych z udziałem substancji wspomagających. *Rocznik Ochrona Środowiska*, (Tom 6), str. 139-157.
- [5] García, M., Collado, S., Oulego, P., & Díaz, M. (2020). The wet oxidation of aqueous humic acids. *Journal of Hazardous Materials*, 122402.
- [6] Procesy sorpcyjne-skrypty do ćwiczeń, Zakład Technologii Chemicznej, Wydział Chemii UJ (Kraków 2010), 5-9.
- [7] Lidia Bandura, Małgorzata Franus, Rafał Panek, Agnieszka Woszek, Wojciech Franus (2015). Characterization of zeolites and their use as adsorbents of petroleum substances. *Politechnika Lubelska*, 15199
- [8] Kaleta J., Papciak D., Puskarewicz A. (2007), Klinoptylolity i diatomity w aspekcie przydatności w uzdatnianiu wody i oczyszczaniu ścieków, *Gospodarka Surowcami Mineralnymi*, Zeszyt 3, Tom 23.
- [9] Olejnik M. (2008), Nanokompozyty polimerowe z udziałem montmorylonitu- otrzymywanie, metody oceny, właściwości i zastosowanie, *Techniczne Wyroby Włókiennicze*
- [10] Z. Kowalski, W.W. Kubiak, J. Migdalski, Wyd. AGH, (Kraków 1991), Instrumentalne metody analizy chemicznej, Laboratorium modułowe.
- [11] <https://olkusz.katowice.lasy.gov.pl/polozenie> - strona odwiedzona w dn. 23.11.2020
- [12] S. Bienias, M. Ciurej, D. Różańska, M. Trepa (2019), Badanie akumulacji metali w wodzie i osadach dennych Płuczki „Józef”, *Analit* 8, 2-17
- [13] K. Jagiełło, P. Janusz, A. Konop (2019), Wpływ stopnia uprzemysłowienia wybranych obszarów województwa małopolskiego na całkowitą zawartość cynku i jonów ołowiu w igłach sosny zwyczajnej, *Analit* 7, 17-31
- [14] M. Handke (Kraków 2008), *Krystalochemia Krzemianów*, Wyd. 2. Poprawione, Uczelniane Wydawnictwa Naukowo- Dydaktyczne,