

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

Badania efektywności procesów sorpcji jonów Cr(III) i Cr(VI) na nieaktywowanym i aktywowanym bentonicie oraz diatomicie metodą spektrofotometrii absorpcyjnej UV-VIS

Assesment of the sorption capacity of Cr(III) and Cr(VI) ions on bentonites and diatomite by UV-VIS Spectroscopy

Jakub Siewiorek-Talikowski, Agnieszka Szewczak, Patryk Waszczuk, Klaudia Zubek, Opiekun pracy - dr inż. Małgorzata Suchanek

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

ABSTRAKT: W pracy przedstawiono rezultaty procesów sorpcji jonów Cr(III) i Cr(VI) na nieaktywnym i aktywowanym bentonicie oraz diatomicie firmy „CERTECH”. W toku przeprowadzonych badań dokonano optymalizacji warunków sorpcji oraz sprawdzono, który z materiałów stanowi najlepszy sorbent zarówno dla sorbatu, który stanowiły jony Cr(III) lub Cr(VI), jak i dla sorbatu będącego mieszaniną tych jonów. W celu oceny kinetyki i efektywności sorpcji oznaczano stężenie Cr(III) i Cr(VI) w roztworach po procesie sorpcji metodą spektrofotometrii absorpcyjnej UV-VIS.

ABSTRACT: The aim of the study was to analyze the possibility of sorption Cr(III) and Cr(VI) ions on materials from the company "CERTECH" - unactivated bentonite, activated bentonite and diatomite. In the course of the study, optimization of sorption conditions was carried out and it was verified which of the materials is the best sorbent both for the sorbate, which represented Cr(III) or Cr(VI) ions individually, and for the sorbate, which is a mixture of Cr(III) and Cr(VI) ions.

In order to determine the material with the highest sorption efficiency, the UV - VIS Spectroscopy method was used.

Słowa kluczowe: sorpcja, bentonit, diatomit, spektroskopia absorpcyjna UV-VIS, Cr(III), Cr(VI)

1. Wstęp teoretyczny

Zrzuty ścieków zawierających duże ilości metali ciężkich to powszechny problem, gdyż rozwijający się przemysł garbarski, metalurgiczny oraz energetyczny emituje do gleb oraz wód gruntowych znaczne ich ilości. Jednym ze sztandarowych przedstawicieli metali ciężkich jest chrom, który w przyrodzie występuje na kilku stopniach utlenienia, ale najbardziej rozpowszechnioną jego formą są jony chromu na III i VI stopniu utlenienia.

Usuwanie metali ciężkich, takich jak jony Cr(VI) i Cr(III) z roztworów wodnych jest konieczne ze względu na ich częste występowanie w odpadach pochodzących z wielu gałęzi przemysłu. Ma to szczególne znaczenie w aspekcie oczyszczania ścieków, z racji konieczności utrzymania równowagi biogeochemicznej gleb.

Opracowano szereg technologii usuwania metali ciężkich z wody. Jednym z powszechnie stosowanych sposobów jest sorpcja fizyczna polegająca na absorbowaniu substancji (sorbatu) przez inną substancję (sorbent). Główne zalety tej metody to dobra wydajność oraz niski koszt. Minerale ilaste zostały uznane za bardzo dobre sorbenty ze względu na ich wyjątkowo korzystne właściwości takie jak: duża powierzchnia właściwa, elektroujemny ładunek (możliwość sorpcji dużej liczby kationów) wydajność oraz niski koszt [1]. Materiały ilaste znajdujące zastosowanie jako sorbenty to między innymi: montmorylonit, bentonit, kaolin, jak również zeolity [2,3]. Innym interesującym materiałem charakteryzującym się właściwościami sorpcyjnymi jest diatomit [4].

Celem podjętych badań była ocena efektywności procesów sorpcji jonów chromu (III) i (VI) przez materiał ilasty – bentonit (nieaktywny i aktywowany) oraz diatomit. Testowane materiały pochodziły z zakładu „CERTECH”, w którym produkuje się m.in. sorbenty cieczy, gazów, wilgoci oraz zanieczyszczeń stałych. Przeprowadzono optymalizację warunków i parametrów procesu sorpcji z uwzględnieniem czasu sorpcji, masy sorbentu oraz stężenia początkowego jonów Cr(III) i Cr(VI). Dokonano oceny właściwości sorpcyjnych w/w materiałów w kontekście skuteczności usuwania jonów chromu z roztworów wodnych. Efektywność sorpcji określono na podstawie bilansu stężenia jonów chromu w roztworach przed i po sorpcji wykorzystując w tym celu metodę spektrofotometrii absorpcyjnej w nadfiolecie i świetle widzialnym (UV-VIS).

2. Podstawowe informacje o wykorzystywanych materiałach

2.1. Wykorzystane materiały

Bentonit zaliczany jest do ilastych skał osadowych złożonych w głównej mierze z montmorylonitu. Natomiast montmorylonit to minerał ilasty z grupy smektytu. Zbudowany jest z trójwarstwowych pakietów 2:1, w których warstwa oktaedryczna znajduje się pomiędzy dwoma warstwami tetraedrycznymi. Minerał posiada ujemny ładunek pakietu, wynikający z podstawień w warstwie tetraedrycznej ($Al^{3+} \rightarrow Si^{4+}$), jak również w warstwie dioktaedrycznej ($Me^{2+} \rightarrow Me^{3+}$). Ładunek jest kompensowany przez kationy ulokowane w przestrzeni międzywarstwowej [5]. W przyrodzie najczęściej spotyka się bentonity wapniowe posiadające na pozycjach wymiennych kationy Ca^{2+} . Dzięki słabym wiązaniom chemicznym istnieje możliwość aktywacji, czyli zastąpienia jonów wapniowych jonami sodowymi. Aktywację przeprowadza się rozpuszczalnymi solami sodu np. węglanem sodu Na_2CO_3 . Proces aktywacji bentonitu przeprowadza się m.in. w celu poprawy jego zdolności sorpcyjnych. **Bentonit aktywowany** charakteryzuje się także podwyższoną zdolnością wiązania, większą zdolnością pęcznienia oraz większą odpornością na działanie temperatury ciekłego metalu [6].

Naturalny biały bentonit używany jest do produkcji detergentów, kosmetyków, farmaceutyków i destylacji wina. Stosowany jest także w rolnictwie i hodowli zwierząt - jako dodatek do: pasz dla zwierząt hodowlanych, preparatów owadobójczych oraz w produkcji nawozów organicznych. Zastosowanie znalazł także jako ściółka dla zwierząt domowych ze względu na swoje właściwości absorpcyjne oraz dobre pochłanianie zapachów [6].

Innym testowanym materiałem był **diatomit**, nazywany inaczej ziemią okrzemkową. Należy on do skał krzemionkowych, których głównym składnikiem są opalowe szkielety mikroorganizmów - okrzemków. Te z kolei, cechują się dużą porowatością, dlatego są stosowane do produkcji ceramicznych materiałów termoizolacyjnych, i przede wszystkim do wytwarzania materiałów filtracyjnych, sorbentów i nośników katalizatorów [6].

2.2. Chrom

Chrom w postaci metalicznej jest białym, twardym i błyszczącym metalem, który posiada szerokie zastosowanie jako główny składnik w powłokach ochronnych, ze względu na swoje zdolności do pasywacji pod wpływem różnych środków żrących. W formie niepasywnej jest reaktywny i roztwarza się pod wpływem nieutleniających kwasów mineralnych. Chrom na +6 stopniu utlenienia występuje w formach tlenkowych (CrO_3 , CrO_4^{2-} , $Cr_2O_7^{2-}$) i przejawia silne właściwości utleniające. Istnieją również formy na +4 i +5 stopniu utlenienia, jednak są to jedynie stany przejściowe przy dysproporcjonowaniu do form +3 i +6. Powszechnymi solami są związki zawierające Cr^{2+} o właściwościach silnie redukujących. Najliczniejszą i najbardziej interesującą grupę związków chromu stanowią produkty zawierające Cr^{3+} , które wykazują powinowactwo do tworzenia kinetycznie obojętnych układów kompleksowych. Roztwory jonów chromu (III) i (VI) są definiowane jako tzw. „twarde kwasy”, przez

co ich toksyczność jest znacznie obniżona. Dla ssaków tolerancja na ten czynnik jest zwiększona w porównaniu do pozostałych metali ciężkich. Ponadto kwas żołądkowy redukuje chrom na +6 stopniu utlenienia do formy na +3 stopniu utlenienia, która wykazuje zdecydowanie mniejszą toksyczność [7]. Chrom dzięki swoim cennym właściwościom mechanicznym i wysokiej trwałości, znalazł również zastosowanie w metalurgii jako dodatek stopowy zwiększający własności wytrzymałościowe oraz antykorozyjne, które są szczególnie pożądane w przemyśle chemicznym. Jest wykorzystywany także w materiałach ceramicznych i stosowany w produkcji materiałów ogniotrwałych (ze względu na jego wysoką temperaturę topnienia), garbarstwie oraz rolnictwie [8].

Jony chromu (VI) w środowisku bytowania człowieka, mogą występować w zanieczyszczonej wodzie do picia, powietrzu lub w glebie. Rozpatrując narażenie na kontakt z chromem, może być on przyjmowany drogą inhalacyjną, pokarmową i przez skórę. Chroniczny kontakt skóry z pyłami zawierającymi Cr(VI) może powodować wypryskowe zapalenie skóry z obrzękiem, a kontakt z roztworami wodnymi chromianów (VI) może prowadzić do tworzenia się dziur chromowych lub owrzodzeń chromowych. Związki chromu na +6 stopniu utlenienia w postaci aerozolu mogą działać drażniąco na spojówki oczu, wywoływać owrzodzenie nosa oraz perforację przegrody nosowej, jak i zapalenie dziąseł i przyzębia. W przypadku dróg oddechowych związki te mogą powodować uczulenia (astmę). Dodatkowo długotrwałe narażenie na małe dawki związków Cr(VI) przyczynia się do uszkodzania kanalików nerwowych oraz zaburzeń czynności wątroby. Dla układu pokarmowego niektóre związki (np. dichromian (VI) potasu) działają drażniąco na błony śluzowe, a połknięcie dużej dawki może być przyczyną zapaści sercowo-naczyniowej a nawet zgonu. Związki chromu (VI) przyjęte doustnie oddziałują na układ krwionośny zmieniając morfologię krwi. Ze względu na szerokie zastosowanie chromu (zwłaszcza chromu na +6 stopniu utlenienia) najbardziej narażoną grupą są pracownicy mający kontakt z tymi solami. Długotrwałe narażenie na Cr(VI) zwiększa ryzyko wystąpienia raka płuc, jamy nosowej i zatok. W przypadku raka płuc, okres latencji jego wystąpienia u pracowników wynosi ok. 20 lat. Stąd Cr(VI) został zaliczony przez Międzynarodową Organizację Badań nad Rakiem do grupy 1 czynników rakotwórczych dla ludzi. Ponadto, związki chromu (VI) jako rakotwórcze dla ludzi zostały uznane przez UE, EPA i WHO [9].

2.1.1. Reaktywność chemiczna

W temperaturze pokojowej chrom jest odporny na działanie powietrza atmosferycznego, dlatego jest chętnie stosowany jako powłoka ochronna dla innych metali. Podwyższona temperatura powoduje wzrost podatności chromu na interakcje, szczególnie z niemetalami generując, w wyniku których powstają niestechiometryczne produkty. Roztworza się w rozcieńczonym roztworze kwasu solnego, ale nie jest łatwo roztwarzany w kwasach tlenowych. W stężonym kwasie solnym i wodzie królewskiej ulega pasywacji [10].

W wodach naturalnych najczęściej występuje w formie Cr(III) i Cr(VI). W akwenach o dużej zawartości tlenu Cr(VI) jest stabilną formą pod względem termodynamicznym. Jednak, to forma chromu Cr(III) jest dominującą, ponieważ jest stabilizowana kinetycznie, co umożliwia tworzenie kompleksów izolowanych w postaci stałej. Cr(VI) ulega redukcji pod wpływem obecnych w wodach jonów Fe^{2+} , siarczków oraz niektórych związków organicznych. Z kolei jony Cr(III) są utleniane przez nadmiar MnO_2 , jak również przez tlen (w mniejszym stopniu). Cr(III) tworzy wielopierścieniowe kompleksy na drodze integracji z ligandami przez mostek hydroksylowy lub tlenowy. Jest to szczególnie istotne, gdyż Cr(III) jest tzw. „twardym kwasem”, który chętnie kompleksuje ligandy donorujące atomy tlenu [7].

2.1.1. Funkcja biologiczna

Chrom dla ssaków stanowi istotny element decydujący o prawidłowym przebiegu metabolizmu, gdyż wraz z insuliną odpowiada za eliminację glukozy z krwiobiegu. Mechanizm tego metabolizmu nie został w pełni wyjaśniony, ale istnieją przypuszczenia, iż Cr(III) stanowiąc aktywną formę chromu

jest transportowany poprzez udział oligopeptydu, zwanego LMWCr (ang. *low-molecular-weight chromium-binding*) substance, czyli substancję wiążącą chrom o niskiej masie cząsteczkowej [11].

Toksyczność chromu (VI) i (III) w przypadku organizmów wodnych jest zwykle niska, co wskazuje na zmniejszone pobieranie tych jonów w porównaniu z jonami innych metali ciężkich. Podobnie jak w przypadku pozostałych organizmów żywych wyższą toksyczność wykazuje Cr(VI). Przykładowo – dla bezkręgowców zaobserwowano różny wpływ na różne gatunki, jednak dla organizmów słonowodnych toksyczność Cr(VI) jest mniejsza, co wskazuje na konkurencyjny udział innych kationów. Obserwowane skutki zatrucia chromem to zmniejszony wzrost, zaburzenia reprodukcji i niska przeżywalność potomstwa. Czynniki hamujące niekorzystne przemiany Cr(III) w Cr(VI) to wysoka twardość i zasolenie wody [7].

W przypadku ludzi, chrom jest istotnym elementem homeostazy, ale o jego korzystnym bądź negatywnym wpływie na funkcjonowanie organizmu człowieka decyduje stopień utlenienia. Chrom (VI) oprócz szerokiego zastosowania w różnych gałęziach przemysłu wykazuje działanie niepożądane, a nawet toksyczne, gdyż jest mutagenny i karcynogenny. Stanowi też poważne zagrożenie dla środowiska, dlatego musi być monitorowany. Nieco inne właściwości wykazuje chrom (III). Wchłaniany Cr(III) łączy się z białkiem osocza, tj. transferryną i jest transportowany m.in. do wątroby, tym samym może dochodzić do konkurencyjnego wiązania chromu w miejsce żelaza. W efekcie, prowadzi to do upośledzonej saturacji transferryny jonami żelaza oraz anemii. Nadmierne wysycenie może odpowiadać za objawy nietolerancji glukozy. W czasie pierwszych 2 lat rozwoju cukrzycy stężenie osocznego chromu jest odwrotnie skorelowane ze stężeniem glukozy w osoczu. LMWCr wchodzi w skład systemu amplifikującego działanie insuliny. Oznacza to, że LMWCr jest niezbędnym elementem mechanizmu wzrostu osocznego hormonu powodującego wzrost wiązania insuliny do receptorów insulinowych, zmian konformacyjnych IR, przekształcania receptora do aktywnej formy oraz zwielokrotniania sygnału insulinowego. Dowodzi to istotnego zapotrzebowania na chrom w regulacji poziomu insuliny, tym samym zbyt niski poziom Cr(III) może być powodem inicjacji cukrzycy. Ponadto z racji obecności receptorów insulinowych w różnych strukturach organizmu ludzkiego (np. mózgu) i diagnozowanych pokrewnych objawach insulinooporności przy innych schorzeniach, suplementowany chrom na +3 stopniu utlenienia korzystnie wpływa na przebieg PCOS (zespół policystycznych jajników), zwiększanie funkcji kognitywnych (choroba Alzheimera) i obniżenie zaburzeń psychicznych. Chrom wykazuje wspomagające działanie w metabolizmie lipidów – zwiększona podaż Cr(III) może obniżać stężenie całkowitego cholesterolu, ale pod warunkiem zwiększenia stężenia frakcji cholesterolu HDL (lipoproteina wysokiej gęstości) oraz zredukowania ilości wolnych kwasów tłuszczowych [12].

3. Część doświadczalna

3.1. Aparatura i odczynniki

Stężenie Cr(III) i Cr(VI) w roztworach po sorpcji oznaczano metodą spektrofotometrii absorpcyjnej UV-VIS, w tym celu wykorzystano spektrofotometr UV-VIS, model PerkinElmer Lambda XLS. Badane roztwory wytrząsano na wytrząsarce elpan type 358S przy obrotach 150 obrotów/min. Następnie odwirowywano w wirówce MPW – 260 z prędkością wirowania 13 500 obrotów/min.

Stosowane roztwory wzorcowe chromu to: wzorzec ASA Cr(VI) o stężeniu 0.01 mg/mL i wzorzec Cr(III) o stężeniu 1 mg/ml. Ponadto, stosowano roztwory: kwasu siarkowego(VI) o stężeniu 4 M, difenylokarbazydu o stężeniu 0.25 %, kwasu etylenodiaminotetraoctowego o stężeniu 0.1 M oraz 1 M bufor octanowy o pH 5.

3.2. Optymalizacja procesu sorpcji

3.2.1. Zależność efektywności sorpcji od czasu

Na wstępie dokonano optymalizacji czasu prowadzenia eksperymentu. W tym celu do próbek o objętości 10 ml naważono po 100 mg bentonitu aktywowanego, następnie do jednej partii próbek dodano wzorca Cr(IV) a do kolejnej wzorca Cr(III) tak aby stężenie końcowe każdej z form chromu wynosiło 25 mg/l, po czym próbki uzupełniono wodą bidestylowaną do objętości 10 ml. Każdą przygotowaną w ten sposób próbkę wytrząsano w wytrząsarce przez odpowiednio: 5, 10, 15, 30, 90 i 120 min. Stosowana prędkość mieszania to 150 obr./min. Po zakończonym wytrząsaniu próbki odwirowywano w wirówce przez 10 minut, z prędkością wirowania 13 500 obr./min. W ten sposób, zebrany nadsącz poddano analizie spektrofotometrycznej. Przebieg analizy spektrofotometrycznej na zawartość Cr(VI) obejmował następujące etapy: a) do próbek o pojemności 10 ml odmierzone pipetą automatyczną po 200 μ l nadsączu; b) do każdej z próbek dodano po 0.1 ml 4M H₂SO₄ i 0.2 ml 0.25% roztworu DFK; c) roztwory w próbkach uzupełniono wodą bidestylowaną do objętości 10 ml; d) po odczekaniu 15 minut roztwory z próbek poddano analizie spektrofotometrycznej z trzema powtórzeniami. W przypadku oznaczania jonów Cr(III) do zlewek o pojemności 25 ml, za pomocą pipety automatycznej, odmierzone po 5 ml nadsączu, następnie dodano 2 ml 0.1M EDTA i 1 ml buforu octanowego o pH 5.0. Próbki przeniesiono pod dygestorium, ustawiono na kuchence i przykryto szkiełkiem zegarkowym, po czym ogrzewano aż do wrzenia. W kolejnym kroku roztwory ostudzone, przeniesiono ilościowo do próbek o pojemności 10 ml i uzupełniono wodą bidestylowaną do objętości 10 ml. Analizę spektrofotometryczną tak przygotowanych roztworów przeprowadzono z trzema powtórzeniami.

W celu wyznaczenia nieznanego stężenia jonów Cr(VI) i Cr(III) w przygotowanych próbkach nadsączu wg opisanej powyżej procedury zastosowano konwencjonalną metodę interpolacyjną CIM, nazywaną popularnie „metodą serii wzorców” lub „metodą krzywej kalibracji”. W tym celu wyznaczono funkcje kalibracyjne $A = f(C_{Cr(VI)})$ i $A = f(C_{Cr(III)})$, w przypadku których linie trendu dopasowano metodą najmniejszych kwadratów. Dla Cr(VI) przygotowano serię roztworów wzorcowych o stężeniu: 0.1, 0.2, 0.4 i 0.6 mg/l Cr(VI) i odpowiednio dla Cr(III) serię roztworów wzorcowych o stężeniu: 20, 40, 60 i 100 mg/l Cr(III). Roztwory wzorcowe Cr(III) i Cr(VI) przygotowano w identyczny sposób jak próbki nadsączu, zachowując te same dodatki odczynników i warunki wytrząsania, wirowania itd.

Efektywność procesów sorpcji jonów chromu (III) i (VI) na bentonitach przed i po aktywacji oraz diatomicie oszacowano na podstawie równania (1):

$$ef = \frac{c_0 - c}{c_0} \cdot 100\% \quad (1)$$

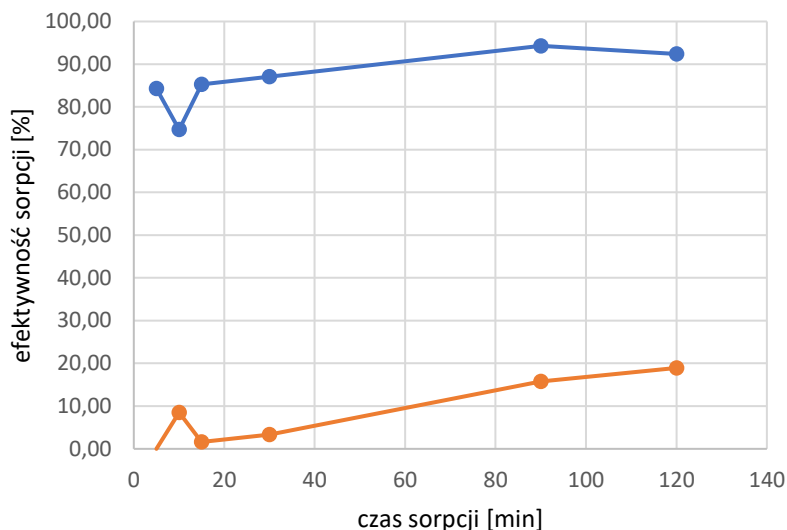
gdzie:

ef - efektywność sorpcyjna [%],

c_0 - stężenie początkowe jonów Cr(III) i Cr(VI) w nadsączu [mg/L],

c - stężenie jonów Cr(III) i Cr(VI) w nadsączu po procesie sorpcji [mg/L].

Uzyskane rezultaty w formie zależności efektywności sorpcji od czasu wytrząsania próbek przedstawiono w formie graficznej na **Rysunku 1** przedstawiającym bentonit aktywowany.

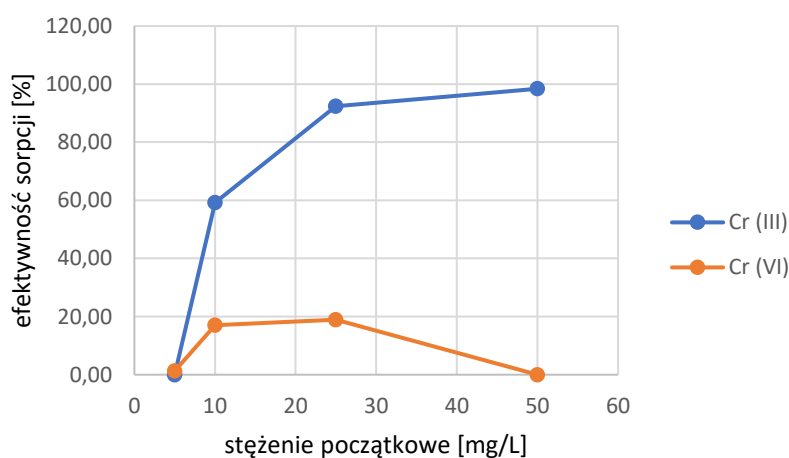


Rysunek 1. Efektywność sorpcji jonów Cr(III) i Cr(VI) na bentonicie aktywowanym w funkcji czasu prowadzenia procesu.

Najwyższą efektywności sorpcji jonów chromu na bentonicie aktywowanym uzyskano dla czasu wytrząsania 120 minut. W przypadku Cr(VI) wynosiła ona 18.94%, natomiast dla Cr(III) 94.30%. W efekcie zdecydowano, że czas wytrząsania (procesu sorpcji) będzie wynosił 120 minut.

3.2.2. Ocena efektywności sorpcji w zależności od stężenia początkowego Cr(III) i Cr(VI)

W kolejnym kroku ustalono zależność pomiędzy efektywnością sorpcji a stężeniem początkowym Cr(III) lub Cr(VI). W tym celu do próbek o objętości 10 ml odważono po 100 mg bentonitu aktywowanego, a następnie dodano odpowiednią objętość roztworów wzorcowych Cr(III) lub Cr(VI), tak aby stężenie jonów chromu po uzupełnieniu próbek wodą bidestylowaną do objętości 10 ml wynosiło odpowiednio: 5, 10, 25 i 50 mg/l. Przygotowane próbki wytrząsano przez 120 minut a następnie odwirowano. Zebrany nadsącz poddano analizie spektrofotometrycznej. W celu dokonania kalibracji w identyczny sposób przygotowano również próbki wzorcowe o tym samym stężeniu Cr(III) i Cr(VI), tj. 5, 10, 25 i 50 mg/l. Efektywność sorpcji obliczono na podstawie równania (1). Uzyskane wyniki przedstawiono w formie wykresu na **Rysunku 2**.

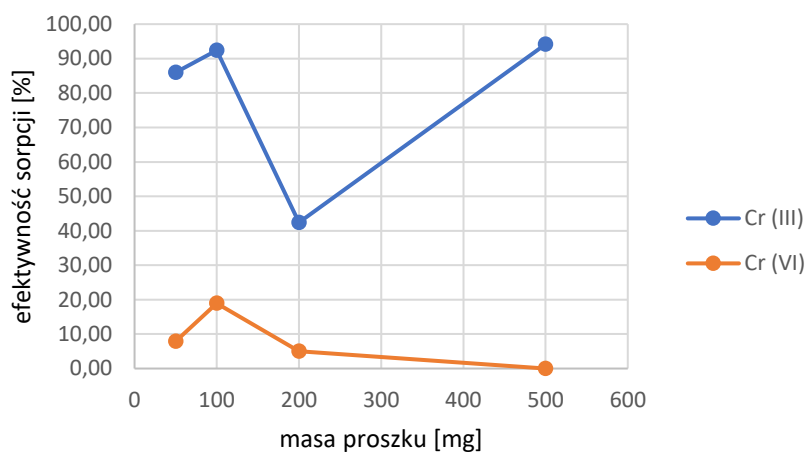


Rysunek 2. Efektywność procesu sorpcji jonów chromu na bentonicie aktywowanym w zależności od początkowego stężenia jonów chromu (III) i (VI) w roztworze.

Najwyższą efektywność sorpcji uzyskano dla próbek, w których początkowe stężenie jonów chromu wynosiło 25 mg/l. Dla jonów Cr(VI) maksymalna efektywność sorpcji wynosiła 18.93%, natomiast dla Cr(III) 92.41%. Stąd w dalszych badaniach sorpcji stosowano stężenie jonów chromu (III) i (VI) równe 25 mg/l.

3.2.3. Ocena efektywności sorpcji jonów chromu w zależności od masy sorbentu

Na dalszym etapie badań dokonano optymalizacji masy sorbentu, która wykaże najwyższą efektywność sorpcji jonów Cr(III) i Cr(VI). W tym celu do próbek o objętości 10 ml odważono kolejno: 50, 100, 200 i 500 mg proszku bentonitu aktywowanego, następnie dodano odpowiednie objętości roztworów wzorcowych Cr(III) lub Cr(VI) tak aby stężenie chromu wynosiło 25 mg/l, po uzupełnieniu próbek wodą bidestylowaną do objętości 10 ml. Przygotowane w ten sposób próbki wytrząsano przez 120 minut, po czym odwirowano. Zebrany nadsącz poddano analizie spektrofotometrycznej. Procedury przygotowania próbek do analizy były identyczne jak w przypadku próbek testowanych pod kątem efektywności sorpcji od czasu. Efektywność sorpcji obliczono na podstawie równania (1) a uzyskane wyniki przedstawiono w formie wykresów na **Rysunku 3**.



Rysunek 3. Efektywność procesu sorpcji jonów chromu (III) i (VI) w zależności od masy sorbentu (bentonit aktywowany).

Najwyższą efektywność sorpcji jonów chromu (III) i (VI) uzyskano dla masy sorbentu (aktywowanego bentonitu) wynoszącej 100 mg, odpowiednio dla Cr(VI) 18.93%, natomiast dla Cr(III) 92.41%. Stąd w dalszych eksperymentach stosowano wyłącznie 100 mg naważki sorbentów.

3.3. Sorpcja jonów chromu na nieaktywowanym i aktywowanym bentonicie oraz na diatomicie

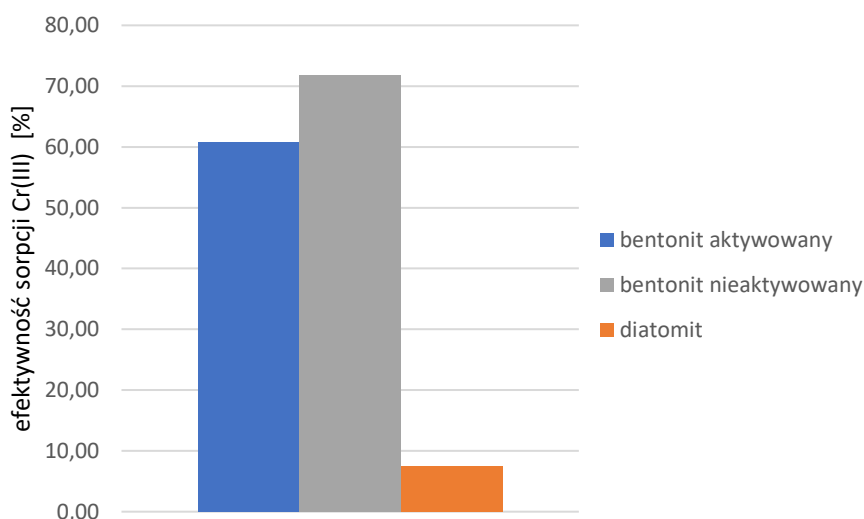
3.3.1. Ocena efektywności sorpcja Cr(III) i Cr(VI) na nieaktywowanym i aktywowanym bentonicie oraz diatomicie

Po przeprowadzonej optymalizacji warunków eksperymentu przystąpiono do oceny efektywności sorpcji wybranych sorbentów tj. bentonitu nieaktywowanego i aktywowanego, oraz diatomitu. W tym celu, do próbek o objętości 10 ml naważono po 100 mg każdego z sorbentów przygotowanych w formie proszków, następnie dodano roztwory wzorcowe Cr(III) i Cr(VI), w takiej ilości aby po uzupełnieniu próbek wodą destylowaną do objętości 10 ml stężenie jonów chromu wynosiło 25 mg/l. Dla każdego użytego sorbentu przygotowano po trzy próbki testowe. Wszystkie próbki wytrząsano przez 120 minut, przy prędkości mieszania 150 obr./min., a następnie odwirowano z prędkością 13 500 obr./min. Zebrany nadsącz poddano analizie spektrofotometrycznej. Procedury

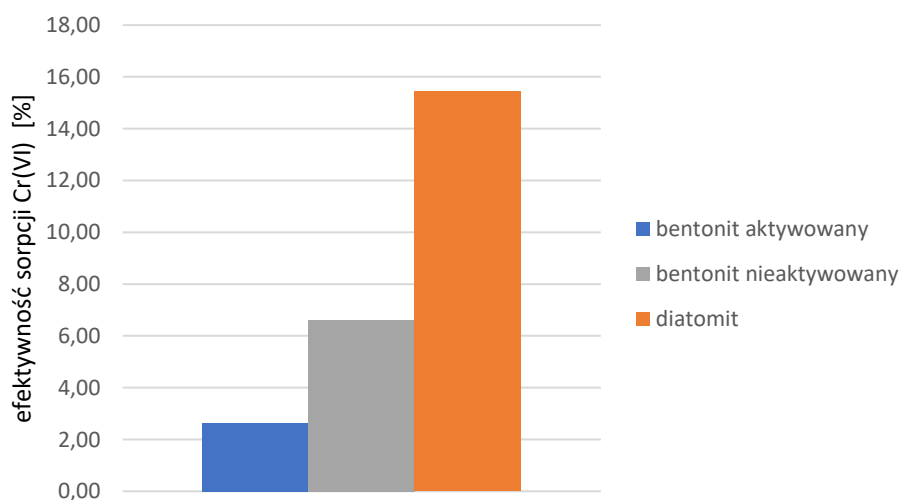
przygotowania próbek do analizy spektrofotometrycznej były identyczne jak w przypadku dokonywanych testów optymalizacyjnych. Efektywność sorpcji obliczono na podstawie równania (1). Wyznaczone efektywności sorpcji jonów chromu (III) i (VI) zestawiono w **Tabeli 1** oraz zilustrowano na **Rysunkach 4 i 5**.

Tabela 1. Efektywność sorpcji jonów Cr(III) i Cr(VI) na bentonicie nieaktywowanym, aktywowanym i diatomicie.

	Cr(III)		Cr(VI)	
	efektywność sorpcji [%]	Odchylenie stand. RSD [%]	efektywność sorpcji [%]	Odchylenie stand. RSD [%]
Bentonit aktywowany	60.83	4.77	2.63	0.38
Bentonit nieaktywowany	71.83	9.02	6.61	0.21
Diatomit	7.52	1.65	15.43	2.25



Rysunek 4. Efektywność sorpcji jonów Cr(III) na bentonicie nieaktywowanym, aktywowanym i diatomicie.



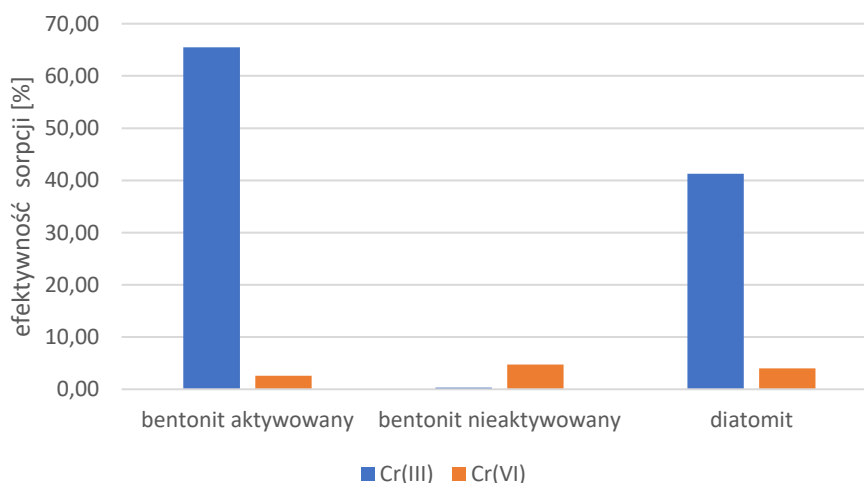
Rysunek 5. Efektywność sorpcji jonów Cr(VI) na bentonicie nieaktywowanym, aktywowanym i diatomicie.

3.3.2. Ocena sorpcji konkurencyjnej Cr(III) i Cr(VI)

Przygotowanie próbek do testów polegających na ocenie efektywności sorpcji konkurencyjnej Cr(III) i Cr(VI) polegało na naważeniu 100 mg porcji każdego z badanych sorbentów, a następnie przeniesieniu ich do próbek o objętości 10 ml. W kolejnym kroku do próbek dodano roztwory wzorcowe jonów Cr(III) i Cr(VI), w takiej objętości aby po dopełnieniu próbek wodą bidestylowaną do 10ml. Stężenie obu form jonów chromu wynosiło 25 mg/l. Tak przygotowane roztwory próbek wytrząsano przez 120 minut, a następnie odwirowano. Zebrany nadsącz po przygotowaniu wg procedury opisanej wcześniej poddano analizie spektrofotometrycznej. Efektywność sorpcji jonów chromu (III) i chromu (VI) w warunkach sorpcji konkurencyjnej przedstawiono w **Tabeli 2** oraz w formie graficznej na **Rysunku 6**.

Tabela 2. Efektywność sorpcji Cr(III) i Cr(VI) na bentonicie nieaktywowanym, aktywowanym i diatomicie (sorpcja konkurencyjna).

	Cr(III)		Cr(VI)	
	efektywność sorpcji [%]	Odchylenie stand. RSD [%]	efektywność sorpcji [%]	Odchylenie stand. RSD [%]
Bentonit aktywowany	65.50	4.04	2.59	0.15
Bentonit nieaktywowany	0.30	0.07	4.76	1.63
Diatomit	41.25	12.52	3.98	0.62



Rysunek 6. Efektywność sorpcji konkurencyjnej Cr(III) i Cr(VI) na bentonicie nieaktywowanym, aktywowanym i diatomicie.

4. Dyskusja wyników i wnioski

4.1. Optymalizacja warunków procesu sorpcji jonów chromu na bentonicie aktywowanym

W toku przeprowadzonych badań wstępnych dokonano optymalizacji parametrów procesu i warunków sorpcji jonów Cr(III) i Cr(VI) na bentonicie aktywnym. Ustalono, że najwyższą efektywność sorpcji zapewnia 120 minutowe wytrząsanie roztworów, w których stężenie jonów chromu dla obu stopni utlenienia wynosi 25 mg/l a wprowadzony dodatek sorbentu odpowiada 100 mg przygotowanego proszku, tj. aktywowanego bentonintu. W tych warunkach prowadzono

docelowe testy efektywności sorpcji jonów chromu na nieaktywowanym i aktywowanym bentonicie oraz diatomicie.

4.2. Ocena efektywności sorpcji jonów Cr(III) i Cr(VI) bentonicie nieaktywowanym, aktywowanym i diatomicie

Dla dobranych parametrów sorpcyjnych przeprowadzono sorpcję Cr(III) i Cr(VI) na bentonicie aktywowanym, nieaktywowanym oraz diatomicie. W toku prowadzonych badań, Wyniki sorpcji jonów na trzech różnych materiałach wykazały największą efektywność sorpcji jonów Cr(III) na bentonicie nieaktywowanym (71.83%), natomiast najniższą możliwość sorpcji jonów Cr(III) wykazał diatomit (7.52%). Sorpcja Cr(VI) wykazała znacznie niższą efektywność niż Cr(III), jednak w jej przypadku, najlepiej sorbującym materiałem był diatomit (15.43%), natomiast najmniejszą efektywność sorpcji Cr(VI) wykazał bentonit aktywowany (2.63%).

4.3. Sorpcja konkurencyjna jonów Cr(III) i Cr(VI) na bentonicie nieaktywowanym, bentonicie aktywowanym oraz diatomicie

Wyniki sorpcji konkurencyjnej wykazały jednoznacznie, że w przypadku sorpcji wspólnej jonów, dobrym sorbentem jonów Cr(III) jest bentonit aktywowany (65.50%), z kolei wykazuje się on najniższą efektywnością sorpcji Cr(VI) (2.59%). Bentonit nieaktywowany wyróżnia najwyższą efektywność sorbowania jonów Cr(VI) (4.76%) oraz znikoma możliwość sorbowania Cr(III) (0.30%).

Diatomit również wykazuje wysoką efektywność sorpcji jonów Cr(III) (41.25%) oraz dobrą (w porównaniu do innych stosowanych materiałów) efektywność sorpcji Cr(VI) (3.98%).

4.4. Wnioski

Porównując otrzymane wyniki, można wysnuć wniosek, iż sorpcja zachodzi najefektywniej, podczas gdy sorbat stanowią jedynie jony Cr(III) lub jedynie jony Cr(VI).

Jony Cr(III) są dobrze absorbowane przez bentonity, zarówno nieaktywowane, jak i aktywowane, gdyż zawierają znaczne ilości montmorillonitu. Może być to spowodowane budową pakietową minerału oraz faktem, iż posiada nadmiarowy ładunek ujemny sieci krystalicznej, co przyczynia się do zdolności wymiany kationów. Dzięki temu mogą tworzyć się cząstki koloidalne, których wewnętrzną warstwę stanowią aniony, natomiast zewnętrzną – kationy.

Analizowane w trakcie badania próbki wykazują najmniejszą zdolność sorpcji Cr(VI), może być to spowodowane zachodzeniem zjawiska kompleksowania (czyli tworzenia kompleksów jonowych chromu, które posiadają duże rozmiary oraz często ujemny ładunek) oraz zasadowym odczynem roztworów (pH zawiesiny bentonitu aktywowanego wynosiło 10). Dlatego też sorpcja Cr(VI) na badanych materiałach nie może zachodzić w przestrzeniach międzypakietowych, w związku z czym sorpcja tychże jonów na badanych próbkach jest niewielka.

Literatura

- [1] A. Mockovčiková, 2010. „Enhancement of the bentonite sorption properties“. *Journal of Hazardous Materials*, 180, p.274-281.
- [2] ElSayed, ElSayed ElBastamy. "Natural diatomite as an effective adsorbent for heavy metals in water and wastewater treatment (a batch study)." *Water Science* 32.1 (2018): 32-43.
- [3] Mlaś, A., et al. "Zastosowanie minerałów ilastych do usuwania metali ciężkich." *Zeszyty Naukowe Politechniki Rzeszowskiej. Budownictwo i Inżynieria Środowiska* (2011): 177-195.
- [4] Yuna, Zhao. "Review of the natural, modified, and synthetic zeolites for heavy metals removal from wastewater." *Environmental Engineering Science* 33.7 (2016): 443-454.
- [5] Leszek Stoch „Minerały ilaste”, Wydawnictwo geologiczne, Warszawa 1974

- [6] P. Wyszomirski, K. Galos, 2007. “Surowce mineralne i chemiczne przemysłu ceramicznego”, Uczelniane Wydawnictwo Naukowo-Dydaktyczne, Kraków
- [7] James W. Moore, S. Ramamoorthy (1947). *Heavy metals in natural waters: applied monitoring and impact assessment*. New York, Springer 1984
- [8] Wolak W., Leboda R., Hudicki Z. (1995). *Metale ciężkie i ich analiza*. Chełm: PIOŚ i Uniwersytet Marii-Curie Skłodowskiej, Wydział Chemii w Lublinie; str. 10-28
- [9] Skowroń, J., and Konieczko, K. (2015). Narażenie zawodowe na związki chromu(VI). *Medycyna Pracy*, 66(3), pp.407-427. <https://doi.org/10.13075/mp.5893.00200>
- [10] Greenwood, N.N. Earnshaw, A.. (1997). *Chemistry of the Elements (2nd Edition)*. 2nd
- [11] Vincent, John. (2015). *Is the Pharmacological Mode of Action of Chromium(III) as a Second Messenger?*. *Biological trace element research*. 166. 10.1007/s12011-015-0231-9
- [12] Piotrowska, A., Pilch, W., Tota, Ł., and Nowak, G. (2018). *Biological significance of chromium III for the human organism*. *Medycyna Pracy*, 69(2), pp.211-223. <https://doi.org/10.13075/mp.5893.00625>