



národní
úložiště
šedé
literatury

Využití nově syntetizovaného amocharu ke stabilizaci a sorpci kovů a metaloidů.

Ouředníček, P.
2016

Dostupný z <http://www.nusl.cz/ntk/nusl-261519>

Dílo je chráněno podle autorského zákona č. 121/2000 Sb.

Tento dokument byl stažen z Národního úložiště šedé literatury (NUŠL).

Datum stažení: 08.06.2024

Další dokumenty můžete najít prostřednictvím vyhledávacího rozhraní [nusl.cz](http://www.nusl.cz) .

SORPTION AND STABILIZATION OF METALS/METALLOIDS BY INNOVATIVE
SYNTHESIZED SORBENT AMOCHAR

Pařil Oufedůfkář¹⁾, Lukáš Trákal¹⁾, Michael Komárek¹⁾, Michael Pohorlý²⁾

<sup>1)Katedra geoenvironmentálních věd, Fakulta životního prostředí, Česká zemědělská univerzita
v Praze, Kamýcká 129, 165 21 Praha 6 Suchbát, e-mail: oufedufka@fp.czu.cz</sup>

<sup>2)Faculty of Environmental Sciences, Czech University of Life Sciences Prague, Kamýcká 129,
165 21 Praha 6 Suchbát, Czech Republic, e-mail: ouredhacek@fp.czu.cz</sup>

<sup>3)Ústav chemických procesů AV ČR, v. v. i., Rozvojová 1735, 165 02 Praha 6 Suchbát,
Institute of Chemical Process Fundamentals of the CAS, v. i., Rozvojová 1735, 165 02 Praha 6
Suchbát, Czech Republic</sup>

Abstrakt:

Možnost samace půd, která je většinou založena na principu stabilizace a imobilizace potenciálně rizikových látek, je v posledních letech intenzivně studována a zkoumanou problematikou. Jedním z takovýchto stabilizačních činidel je i biochar, tedy forma aktivního uhlí, která má schopnost pomoci na své povrch celou řadu kontaminantů včetně právě kovů a metaloidů. Vysoká sorpční kapacita biocharů, tedy schopnost na svůj povrch vázat kovy a metaloidy z roztočků (z přičině vody), je realizována jednak obecně vysokým aktivním povrchem těchto sorbentů, dále přítomností různých funkčních skupin (např. COO-) zodpovědných za tvorbu chelátů a alkalických prvků (Ca²⁺, K⁺, Na⁺ a Mg²⁺), které reprezentují kationtovou výměnu a v neposlední řadě též vysokými hodnotami pH (7,00 až 10,00) biocharů. Dále lze sorpční účinnost biocharů ještě zvýšit/vylepšit (zejména pak v případech odstraňování As(V) nebo Cr(VI)) a to pomocí různých modifikací. A právě modifikaci biocharu pomocí amorfního oxidu manganu (AMO), byl vytvořen nový sorbent AMOchar. Produkt byl připraven přidáváním biocharu přímo do roztočků reaktantů při syntéze AMO. Samotný AMOchar je tak tvořen především Mn-oxaláty, které jsou přítomny ve formě povlaku na povrchu částic biocharu. Sorpční účinnost tohoto sorbentu pak byla i přes poměrně zásadité pH AMOcharu vysoká pro všechny testované rizikové prvky. Konkrétně byla sledována vysoká sorpce nejen pro Pb (léněř 99 %) a Cd (51,2 %), ale i pro As (91,4 %). Modifikace biocharu pomocí AMO též významně snížila extrakci Mn, díky čemuž by nemělo, v případě reálného používání tohoto sorbentu pro sanaci půd, docházet k post-kontaminaci půdy právě manganem, který se uvolňuje z Mn-oxalátů při rozpouštění jinak vysoce účinného sorbentu AMO.

Abstract:

Remediation of contaminated soil which is based on stabilization and immobilization of potential hazardous substance by sorption materials has been studied intensively nowadays. Biochar - activated organic carbon belongs to this group of stabilizing agents which can adsorb wide range of contaminants, including metals/metalloids. Surface area of the biochar is quite large in general and functional groups (e.g. COO-) can form chelates or alkaline elements on the surface, which is represented by cation exchange capacity. Altogether with the high pH values (7.00 ... 10.00), biochars are quite effective sorbents and can adsorb metals/metalloids from the solution (ground water), especially in acidic soils (in the environments affected by intensive mining activities). Sorption effectiveness can be increased (especially for As(V) or Cr(VI) sorption) by modification of biochar by various types of secondary oxides. Innovative sorbent AMOchar (AMO - biochar) has been synthesized currently. The product was prepared by adding of biochar to the reaction solution during amorphous manganese oxide (AMO) synthesis. The AMOchar was formed mainly by Mn-oxalates which had coated surface of the pristine biochar. AMOchar composite was able to remove significantly higher amounts of various metal(loid)s from the solution despite the rather high pH of the material. Sorption effectiveness was high not only in case of Pb(II) sorption (almost 99%), and Cd(II) (51.2%), but also a very high amount of As(V), 91.4%. Additionally, both AMOchar composite was able to reduce Mn leaching. This can avoid potential post-contamination caused by the dissolution of less stable Mn-oxalates as observed in the pure AMO.

mlku a naproxemu
si použít 0,5 g/l
lku a v kyselém
lé sníží množství
žila nespecifické

důlce.

ns. Boca Raton,

cs, analysis and

aste: Removal

Environmental

naproxen and
.20:4:12-10].

: combination
cedirect.com.

of the total

erosal care
1-04630-2.

removal of
44-53052-3.

the aquatic

innovative

Klíčová slova:

Sanace půd, stabilizace kovů, modifikace, biochar, sorpce

Keywords:

Remediation of the soils, stabilisation, metals, modification, biochar, sorption

Úvod

V posledních letech dochází ke stále se zvyšujícímu množství rizikových a toxických látek do životního prostředí, a to ve zvýšené míře především antropogenní činností (atmosférická depozice spalin, industriální činnost, doprava apod.) (Nurchi a Villacusa, 2008). Do této široké skupiny polutantů patří zejména anorganické polutanty, zejména toxické a potenciálně rizikové kovy/metaloidy, které jsou z hlediska biodegradace velmi inertní, tedy jejich koncentrace v kontaminovaném prostředí se v čase samovolně působením přirozených biologických procesů v podstatě nesnižuje (Struckhoff a kol., 2013). Z životního prostředí (voda, půda) se pak mohou velmi snadno dostávat do živých organismů, kde se kumulují (Struckhoff a kol., 2013). Mají jednoznačně velmi negativní vliv na živé organismy včetně člověka a mohou způsobovat závažné zdravotní problémy. Běžná sanace kontaminovaného životního prostředí již zmiňovanými polutanty je běžně používanými metodami: značně nákladná a často tak nerealizovatelná (Ayhala a kol., 2004). Z těchto důvodů jsou hledány nové metody a způsoby sanace takto postižených životních prostředí. K této inovativním metodám patří stabilizace polutantů pomocí vhodných sorpčních materiálů. Biochary lze obecně považovat za efektivní sorbenty, především pak potenciálně rizikových toxických kovů a metaloidů, kdy je běžně dosahováno sorpce v řádech desítek miligramů na gram materiálu (Mohan a kol., 2014). Vzhledem k vysoce pórovité struktuře biocharů (vysoký aktivní povrch), mohou být biochary modifikovány sekundárními oxidy ve snaze o zvýšení sorpční efektivity, jak uvádí Mohan a kol., 2014. Sorpce kovů/metaloidů pomocí biocharů s rozvinutou strukturou byla statisticky významně zvýšena po modifikaci biocharu, naopak u biocharů s malým specifickým povrchem (< 100 m²/g) po modifikaci nedocházelo k významné změně (Trakal a kol., 2016). Tento efekt je též zmíněn Mohanem a kol. (2015); Hanem a kol. (2015); a Yanem a kol. (2015). Biochary mohou být modifikovány též oxidy manganu, které mají vysoký potenciál pro imobilizaci či stabilizaci širokého spektra anorganických polutantů. Sorpce kovů a metaloidů pomocí oxidu manganu (AMO) byla popsána Komárkem a kol. (2013). Oxidy manganu mohou být použity při sorpci nejen obvyklých dvojmocných kovů (např. Pb, Cd, Cu) (Komárek a kol., 2013), ale též i pro As(V) a Cr(VI), díky oxidátně redukčním procesům, komplexaci a precipitaci na povrchu hydratovaných oxidů manganu (Lenoble a kol., 2004; Komárek a kol., 2013). Přestože je AMO potenciálně velmi dobrým materiálem pro sorpci toxických kovů, jeho stabilita je nízká (dochází k vysokému loužení Mn z AMO) a je silně ovlivněna pH (Della Puppa a kol., 2013; Eitler a kol., 2014; 2015). Pro možnost reálného použití by musela být stabilita AMO zvýšena. Nabízí se tedy možnost modifikace biocharu pomocí AMO a tedy vzniku inovativního sorbentu, který by mohl kombinovat pozitivní sorpční vlastnosti obou materiálů a zároveň snižovat vlastnosti negativní (loužení Mn z AMO, pH).

Metodika**Připrava sorbentů**

Biochar byl vyroben pyrolyzou třapiny (odpadních zbytků po sklizni vinné révy), tento typ biocharu byl nejkřímější pro sorpci kovů (Trakal a kol.). Následně byl biochar modifikován pomocí AMO v poměrech AMO/BC (2:1). Modifikace byla realizována přidáváním biocharu přímo při syntéze AMO dle metody Ching a kol. Roztok 1,4 M glukózy byl oxidován 0,4 M roztokem KMnO₄, do kterého byl vnášen biochar v adekvátním poměru. Touto reakcí vznikl gel, který byl promýván deionizovanou vodou, filtrován a sušen při laboratorní teplotě do konstantní hmotnosti a namlet v laboratorním kulovém mlýně.

Základní charakteristika sorbentů

U nově vzniklých modifikovaných biocharů byly stanoveny tyto základní fyzikálně-chemické parametry: pH (sonda inoLab®), pH met (pH 7310, WTW, Germany), pH_{zpc} dle metodiky Fiol a Villacusa (2009) a CEC pomocí extrakce roztokem BaCl₂ (metodika dle Trakal a kol., 2012). Pomocí rastrovacího elektronového mikroskopu byly pořízeny fotografie struktury modifikovaných biocharů (JEOL JSM-

7401F Fesem (USA) a SEM TESCAN VEGA3XMU (TESCAN Ltd., Czech Republic) vybaveny sondou Bruker QUANTAX200 (EDS).

Sorpční experimenty

Pro stanovení sorpční kinetiky a účinnosti sorpce kovů/metaloidů As(V), Cd(II) a Pb(II), byly provedeny sorpční vadikové experimenty. Modifikované biochary reagovaly s 1 mM roztoky As(V), Cd(II) a Pb(II) (připraveny z Na₂HAsO₄·7H₂O, Cd(NO₃)₂·4H₂O a Pb(NO₃)₂, p. a., Lach-Ner, Czech Republic) v poměru 500:1 (L:S) s 0,01 M NaNO₃ jako elektrolytem. Hodnota pH byla upravena na 5,0 (pro Cd(II) a Pb(II)) a na 7,0 (pro As(V)), aby nedocházelo k vysrážení minerálů v roztoku a nemohla tímto způsobem být ovlivněna sorpce. Tato směs reagovala po dobu 450 minut v přístroji GFL 3013 při 200 otáčkách za minutu. Průběžně byly odebírány vzorky v časových intervalech 3-450 minut, byly filtrovány (0,45-μm nylonový filtr (VWR, Germany)). Koncentrace kovů/metaloidů byly analyzovány (včetně Mn a K) pomocí ICP-OES (Agilent 730, Agilent Technologies, USA).

Výsledky

Pro pochopení morfologie a struktury AMOcharu při procesu modifikace byly vyhotoveny fotografie pomocí rastrovacího elektronového mikroskopu. Zde je patrné, že při modifikaci BC dochází k pokrytí částic biocharu oxidy Mn (obr. 1c).

Hodnota pH modifikovaného biocharu byla přibližně 8,4. Při porovnání s BC došlo ke snížení hodnoty, která je 10,0, v porovnání s AMO je hodnota pH zvýšena. Došlo ke zvýšení CEC u AMOcharu téměř o 50 % v porovnání s BC a o přibližně 56 % v porovnání s AMO. Všechny sledované fyzikálně-chemické charakteristiky znázorňuje tabulka 1.

Tab. 1: Vybrané fyzikálně-chemické parametry studovaných sorbentů.

Materiál	Aktivní povrch (m ² /g)	pH (-)	pH _{zpc} (-)	CEC (cmol/kg)
AMO	14,8	3,10 ± 0,30	8,30 ± 0,10	34,0 ± 1,0
BC	72,0	10,0 ± 0,10	9,92 ± 0,10	40,2 ± 0,3
AMOchar	-	8,47 ± 0,03	7,88 ± 0,10	78,9 ± 1,0

Při srovnání sorpční efektivity materiálů BC vylazoval nižší sorpci As(V) a Pb(II) v porovnání s ostatními sorbenty (obr. 2a, 2c). V tomto případě byl efekt na sorpci As(V) zmeditelný (obr. 2a). Adsorbované množství Cd(II) a Pb(II) bylo přibližně 15 % a 60 % (obr. 2b, 2c), rychlost sorpce Cd(II) a Pb(II) v čase kontinuálně klesala.

AMO bylo velmi efektivní při sorpci sledovaných kovů, což je ve shodě s Eitlerem a kol. (2015). Sorpční účinnost byla téměř 77 % pro As(V) (obr. 2a), 53 % pro Cd(II) (obr. 2b) a 99 % pro Pb(II) (obr. 2c). Rovnovážného stavu bylo dosaženo po několika minutách pro Pb(II), po 1 hod. pro Cd(II) a po 7 hod. pro As(V).

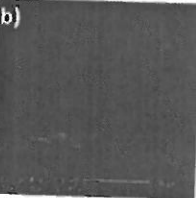
Inovativní sorbent AMOchar je dle dosažených výsledků všestranným sorbentem, který mimo sorpci Cd a Pb byl velmi efektivní i pro sorpci As(V) (obr. 2a-c). Účinnost sorpce pro Pb byla téměř shodná s AMO (sice než 98 %) (obr. 2c), 51 % pro Cd(II) (obr. 2b) a téměř 92 % pro As(V) (obr. 2 a). Rovnovážný stav při sorpci Pb nastal do 10 minut. Pro Cd(II) bylo stavu rovnováhy dosaženo po 40 minutách. U As(V) byl rovnovážný stav dosažen až po 8 hodinách. Nejrychleji bylo rovnovážného stavu dosaženo u nově modifikovaného AMOcharu.

Bylo též sledováno loužení hlavních komponent používaných sorbentů, tj. K, Mn a DOC (obr. 3 a-c). Známa loužení K z materiálů nebyla v čase statisticky významná, k největší extrakci K docházelo u materiálu BC (obr. 3b). Míru extrakce K pak reflektuje pořadí BC - AMOchar - AMO. Extrakce Mn z BC byla

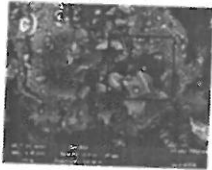
zanedbatelná, ovšem u AMO byla zaznamenána ve vysoké míře (více než 250 mg/l) (obr. 3c). Při sorpci kovářů docházelo ke zvyšování loužení Mn z AMO v čase. U nově modifikovaného AMOcharu, byla extrakce Mn z materiálu významně snížena v porovnání s AMO (obr. 3c). Loužení DOC z materiálu bylo zjištěno nejnižší u BC. K překvapivě nejvyššímu loužení DOC docházelo u AMO (obr. 3a). AMOchar vykázal významné snížení extrakce DOC v porovnání s AMO (obr. 3a). Míra extrakce DOC z AMOcharu byla srovnatelná s extrakcí z BC (obr. 3a).



a) Biochar - dobře viditelná, vysoko pórovitá struktura pyrolyzované biomasy z trápniny.



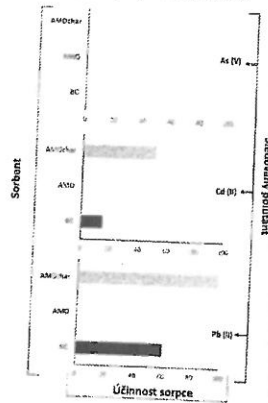
b) AMO - residua K, převážně tvořeno Mn-oxaláty a MnCO₃.



c) AMOchar - částice biocharu pokrývají oxidy Mn. Zvýrazněn je rozdíl u již pokrytých a ještě nepokrytých částic.

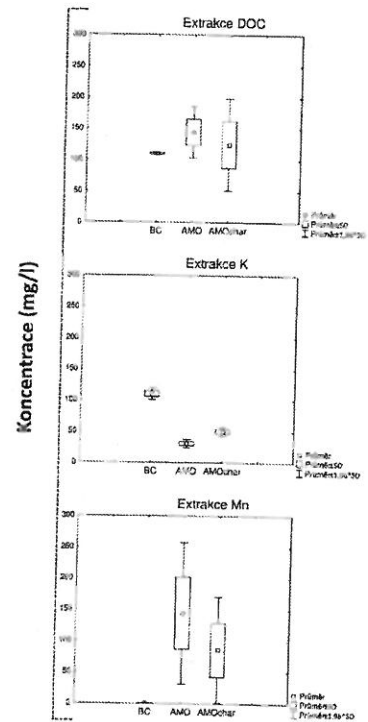
Obr. 2: SEM fotografie studovaných sorbentů.

Srovnání sorpční účinnosti materiálů u vybraných polutantů při pH 5,0



Obr. 1: Sorpční účinnost studovaných sorbentů pro rizikové polutanty (As, Cd a Pb).

Extrakce sledovaných prvků při experimentu



Obr. 3: Extrakce vybraných prvků ze sorpčních materiálů během experimentu.

Diskuse

Effekt zvýšení CEC u AMOcharu mohl být pravděpodobně způsoben vzájemnou interakcí Mn oxidů s povrchem BC při reakci. CEC sorpčních materiálů je považována za jeden z hlavních faktorů, které potenciálně zvyšují sorpci kovů či metaloidů (Trakal a kol., 2014). Z tohoto hlediska je AMOchar potenciálně velmi efektivním sorbentem. U BC může být kontaminant pokles rychlosti sorpce Cd(II) a Pb(II) vysvětlen částečným vysrážením obou kovů, kdy na počátku experimentu nebylo možné okamžitě zajistit hodnotu pH 5.0 vzhledem k vysokému pH BC, vysoké pH reakčního roztoku na počátku experimentu též ovlivnilo i sorpci As(V), která byla velmi nízká. Zvýšení sorpční účinnosti u AMOcharu může být vysvětleno jednak vyšší hodnotou CEC oproti BC či AMO a dále též vysokou afinitou studovaných kontaminantů na Mn oxidy, které intenzivně pokrývají povrch BC při modifikaci na AMOchar.

Zvyšování ložení Mn z AMO reflektuje poměrně nízkou stabilitu Mn-oxalátů, kterou znižuje i Etlér, naopak snížení extrakce Mn z AMOcharu v porovnání s AMO lze vysvětlit stabilizací Mn oxalátů ve struktuře BC při syntéze AMOcharu.

Závěr

Nově syntetizovaný AMOchar je stabilním sorpčním materiálem s výrazně sníženou extrakcí Mn a DOC v porovnání s AMO. Struktura AMOcharu je tvořena především organickým uhlíkem z biocharu, který je pokryt Mn oxidy a převážně Mn oxaláty. I při vysoké pH_{so} tohoto materiálu, byla sledována vysoká sorpční účinnost nejen pro Pb(II) a Cd(II), ale dokonce pro As(V), a to přes 90 %. V porovnání s ostatními sorbenty v této studii je tedy vzhledem k uvedeným vlastnostem nejvíce vhodným materiálem a mohl by být využíván k sanaci kontaminovaných vod a půd.

Poděkování

Tento výzkum byl financován ministerstvem školství, mládeže a tělovýchovy České republiky (COST CZ LD13068), Grantovou agenturou České republiky (GAČR 14-02183P) a interní grantovou agenturou ČZU (CIGA č. 20154202).

Literatura

- Ahalya N., Kanamadi R. D., Ramachandra T. V. 2004. Biosorption of heavy metals. *Journal of Chemistry and Environment*, Vol. 7(4): 71-79.
- Della Puppa L., Komárek M., Bordas F., Bollinger J. C., Joussein E. 2013. Adsorption of copper, cadmium, lead and zinc onto a synthetic manganese oxide. *J. Colloid Interface Sci.* 399, 99-106.
- Etlér V., Knyd V., Komárek M., Della Puppa L., Bordas F., Miňaljevič M., Klementová M., Šebek O. 2014. Stability of a novel synthetic amorphous manganese oxide in contrasting soils. *Geoderma* 214: 215-2-9.
- Etlér V., Tomášová Z., Komárek M., Miňaljevič M., Šebek O., Micháliková Z. 2015. The pH-dependent long-term stability of an amorphous manganese oxide in smelter-polluted soils: implication for chemical stabilization of metals and metalloids. *J. Hazard. Mater.* 286, 386-394.
- Fiol N., Villacusa I. 2009. Determination of sorbent zero charge: usefulness in sorption studies. *Environ. Chem. Lett.* 7, 79-84.
- Han Z., Sani B., Mroczek W., Obst M., Beckingham B., Karapanagioti H. K., Werner D. 2015. Magnetite impregnation effects on the sorption properties of activated carbons and biochar. *Water Res.* 70, 394-403.
- Ching S., Petrovay D. J., Jorgensen M. L., Suib S. L. 1997. Sol-Gel Synthesis of Layered Bimessite-Type Manganese Oxides. *Inorg. Chem.* 36, 883.

Komárek M., Vaněk A., Fuřer V. 2013. Chemical stabilization of metals and arsenic in contaminated soils using oxides - a review. *Environ. Pollut.* 172, 9-22.

Lenoble V., Laclautre C., Serpaud B., Deluciat V., Bollinger J.-C. 2004. As(V) retention and As(III) simultaneous oxidation and removal on a MnO₂-loaded polystyrene resin. *Sci. Total Environ.* 326, 197-207.

Mohan D., Sarawat A., Ok Y. S., Pittman Jr., C. U. 2014. Organic and inorganic contaminants removal from water with biochar, a renewable, low cost and sustainable adsorbent - a critical review. *Bioresour. Technol.* 160, 191-202.

Mohan D., Singh P., Sarawat A., Steele P. H., Pittman Jr., C. U. 2015. Lead sorption removal using magnetic and nonmagnetic fast pyrolysis energy cane biochars. *J. Colloid Interface Sci.* 448, 238-250.

Nurchi V. M., Villacusa I. 2008. Agricultural biomasses as sorbents of some trace metals. *Coordination Chemistry Reviews*, Vol. 252, 1178-1188.

Struckhoff M. A., Stroh E. D., Grabner K. W. 2013. Effects of mining-associated lead and zinc soil contamination on native floristic quality. *Journal of Environmental Management* 119C: 20-28.

Trakal L., Bingöl D., Pohořelý M., Hruška M., Komárek M. 2014. Geochemical and spectroscopic investigations of Cd and Pb sorption mechanisms on contrasting biochars: engineering implications. *Bioresour. Technol.* 171, 442-451.

Trakal L., Veseláková V., Šafařík I., Vitková M., Čihalová S., Komárek M. 2016. Lead and cadmium sorption mechanisms on magnetically modified biochars. *Bioresour. Technol.* 203, 318-324.

Yan L., Kong L., Qu Z., Li L., Shen G. 2015. Magnetic biochar decorated with ZnS nanocrystals for Pb(II) removal. *ACS Sustainable Chem. Eng.* 3, 125-132.

Seznam používaných zkratk

- AMO amorfni oxid manganu, připraven reakcí glukózy a KMnO₄ dle metody Ching a kol., 1997.
- AMOchar nově syntetizovaný materiál, modifikovaný biochar, kombinace AMO a BC
- BC ne-modifikovaný biochar, v této studii biochar z třtiny (odpad po sklizni vinné révy), která byla pyrolyzována
- CEC z anglického cation-exchange capacity, kationtová výměnná kapacita neboli hodnota (počet) výměnných kationtů na konstantní jednotku hmotnosti při dané hodnotě pH, která je v půdě dostupná pro výměnu s půdním roztokem
- pH_{so} pH nulového náboje, tedy hodnota, kdy elektrický náboj na povrchu materiálu je nulový