

Magdalena DROZD<sup>1</sup>

Jolanta WARCHOŁ<sup>2</sup>

## SORBENTY STOSOWANE DO USUWANIA Cr(VI) Z ROZTWORÓW WODNYCH

Utrzymujące się w ostatnim stuleciu zapotrzebowanie na chrom i jego związki oraz rosnące zużycie materiałów zawierających ten pierwiastek spowodowało, że koncentracja chromu w środowisku naturalnym wzrasta z roku na rok. Podwyższone zawartości chromu w środowisku naturalnym nie są obojętne dla zdrowia i życia ludzi oraz rozwoju biotycznej części środowiska. Niektóre związki chromu są uznawane za rakotwórcze. W wodzie przeznaczonej do spożycia najwyższe dopuszczalne stężenie chromu ogólnego nie powinno przekraczać  $0,05 \text{ mg/dm}^3$ , a Cr(VI) –  $0,02 \text{ mg/dm}^3$ .

Konwencjonalne metody stosowane do usuwania jonów metali ze środowiska wodnego są to chemiczne strącania, filtracja, wymiana jonowa, wydzielania elektrochemiczne, odwrócona osmoza. Większość z tych metod jest skuteczna i jednocześnie bardzo kosztowna, często wymaga zachowania ścisłych reżimów technologicznych. Metody oparte na zjawisku sorpcji są uważane nie tylko za efektywne, ale też za selektywne. Powszechnie stosowanymi sorbentami są węgle aktywne i syntetyczne wymiennicze jonowe. Ponieważ materiały te są drogie i mało selektywne, ich zastosowanie w procesach, tj. oczyszczania ścieków przemysłowych czy remediacji gleb, jest ekonomicznie nieopłacalne. W związku z tym coraz większe jest zainteresowanie materiałami alternatywnymi mającymi duże powinowactwo do jonów Cr(VI). Są to m.in. węgle aktywne preparowane z lokalnie dostępnych materiałów odpadowych lub półproduktów procesów przemysłowych. Praca stanowi przegląd literatury na temat sorpcji jonów Cr(VI) z roztworów wodnych na węglach aktywnych, dolomicie, żywicach syntetycznych, systemach mikrobiologicznych i sorbentach cyrkonowo-tlenkowych. Przedstawiono charakterystykę najważniejszych przedstawicieli należących do tych grup sorbentów. Omówiono mechanizm sorpcji jonów Cr(VI) oraz czynniki warunkujące jego efektywność.

**Słowa kluczowe:** sorpcja Cr(VI), dolomit, węgiel aktywny, *Sargassum muticum*, syntetyczne żywice jonowymiennie

---

<sup>1</sup> Magdalena Drozd, Politechnika Rzeszowska

<sup>2</sup> Autor do korespondencji/corresponding author: Jolanta Warchoń, Politechnika Rzeszowska, al. Powstańców Warszawy 6, 35-959 Rzeszów, tel. (17) 8651316, e-mail: jwarchol@prz.edu.pl

## 1. Wprowadzenie

Cr(VI) występuje w środowisku naturalnym w formie rozpuszczalnych i bardzo toksycznych jonów chromianowych ( $\text{HCrO}_4^-$  albo  $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ ), które mogą przenosić się swobodnie w środowisku wodnym. Ciągłe narażenie na działanie Cr(VI) powoduje m.in. raka przewodu pokarmowego i płuc, zapalenie skóry lub oskrzeli, perforowanie przegrody nosowej, poważne biegunki czy krwawienie [1, 2]. Z kolei oddziaływanie chromu na rośliny objawia się więdnieniem liści, słabym rozwojem korzeni i biomasy. Ilość pobieranego chromu jest uzależniona od jego stężenia w glebie [3]. Głównym źródłem chromu są ścieki pochodzące z przemysłu lotniczego i kosmonautycznego, powlekania elektrolitycznego, wypalania skór  $[\text{Cr}(\text{OH})\text{SO}_4]$ , górnictwa, produkcji farb  $[\text{ZnCrO}_4, \text{Cr}_2\text{O}_3, \text{PbCrO}_4]$ , nawozów i przemysłu fotograficznego  $[\text{KCr}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}, \text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7]$  [4]. W glebie chrom występuje średnio w ilości  $125 \text{ mgCr/dm}^3$ , w wodzie podziemnej  $1 \text{ } \mu\text{gCr/dm}^3$ , natomiast w wodzie słodkiej powierzchniowej w zakresie  $1\div 10 \text{ } \mu\text{gCr/dm}^3$ . Wyższe stężenia chromu w środowisku naturalnym można spotkać na obszarach bezpośrednio skażonych ściekami (ścieki komunalne, tereny przemysłowe, osady denne w pobliżu antropogennych źródeł zanieczyszczeń) [5, 6].

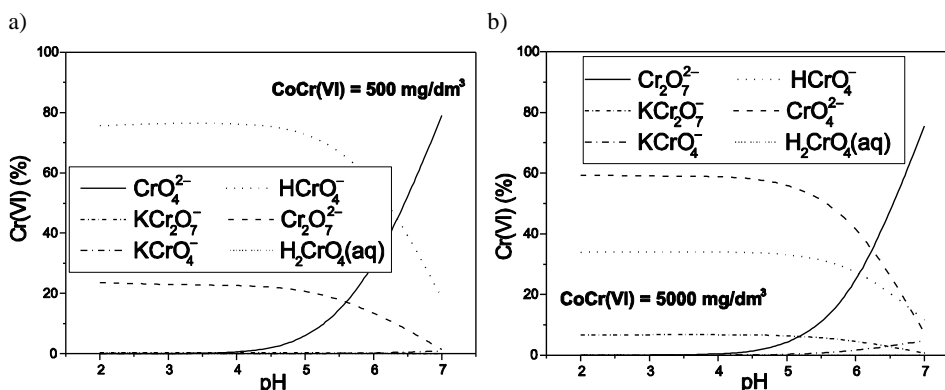
Chrom z roztworów wodnych można usunąć w procesie odwróconej osmozy, filtracji, wymiany jonowej, elektrochemicznego strącania czy ekstrakcji. Praktyczne zastosowanie tych technik wiąże się z poniesieniem odpowiednich nakładów inwestycyjnych oraz nierzadko z koniecznością zachowania odpowiednich reżimów technologicznych. Ważną zaletą procesów sorpcyjnych jest ich prostota, wysoka efektywność i możliwość selektywnego usunięcia wybranych zanieczyszczeń. Powszechnie znanymi sorbentami są węgle aktywne i syntetyczne wymiennicze jonowe. Materiały te są jednak drogie i mało selektywne, dlatego obecnie prowadzone badania naukowe skupiają się na poszukiwaniu alternatywnych materiałów mających duże powinowactwo do jonów metali ciężkich [2].

## 2. Właściwości Cr(VI)

Chrom w środowisku naturalnym występuje na różnych stopniach utlenienia (od +2 do +6), przy czym stabilne są jedynie formy III- i VI-wartościowe [6]. Postać i forma chromu są determinowane w głównej mierze odczynem pH, przy czym udział form anionowych jest funkcją również stężenia (rys. 1a, b). Chrom jest metalem bardzo reaktywnym. Na obu stopniach utlenienia (III i VI) tworzy liczne kompleksy z cząsteczkami wody i ze związkami organicznymi, tj.  $[\text{Cr}(\text{NH}_3)_{6-n-m}(\text{H}_2\text{O})_n\text{R}_m]^{(3-m)+}$  [5].

W środowisku anaerobowym Cr(VI) redukuje się do Cr(III), a w wodach dobrze utlenionych przeważa Cr(VI) [5]. Najgroźniejszy dla zdrowia jest chrom występujący w postaci jonów chromianowych  $\text{CrO}_4^{2-}$  i dichromianowych

$\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$  [7], które w roztworze wodnym istnieją w chemicznej równowadze:  
 $2\text{CrO}_4^{2-} + 2\text{H}^+ \Leftrightarrow \text{Cr}_2\text{O}_7^{2-} + \text{H}_2\text{O}$ .



Rys. 1. Formy Cr(VI) w funkcji odczynu pH: a) stężenie Cr(VI) = 500 mg/dm<sup>3</sup>, b) stężenie Cr(VI) = 5000 mg/dm<sup>3</sup>

Fig. 1. Forms of Cr (VI) as a function of pH: a) the concentration of Cr (VI) = 500 mg/dm<sup>3</sup>, b) concentration of Cr (VI) = 5000 mg/dm<sup>3</sup>

### 3. Sorbenty stosowane do usuwania Cr(VI)

#### Węgiel aktywny

Komercyjnie dostępne węgle aktywne są otrzymywane na skalę przemysłową na drodze karbonizacji i aktywacji węgla kamiennego, brunatnego, torfu, półkoks lub koksu. W zależności od właściwości surowca wyjściowego zmienia się technologia produkcji węgla aktywnego, jego właściwości, pojemność sorpcyjna, a tym samym zastosowanie i cena [8].

Węgle aktywne użyte do sorpcji Cr(VI) uzyskuje się m.in. z pestek moreli i łupin migdałowych [9], skorupki kokosa włoskiego [10, 11], skorupki i włókna kokosa włoskiego [12], pyłu węglowego [11], łupin orzecha laskowego [13, 14], opon samochodowych, orzechów *Terminalia Arauna* [15], trocin *Hevea brasiliensis* [16], orzechów *Syzygium jambolanum* [17] czy skorupki krewetek [7] (tab. 1.).

Badania Arulkumara i in. [7] wskazują, że powierzchnia węgla aktywnego uzyskanego ze skorupki krewetek charakteryzuje się krystaliczną strukturą, która po sorpcji chromu staje się porowata. Uzyskane wyniki wskazują, że materiał ten posiada ponaddwukrotnie większą zdolność sorpcyjną względem chromu niż komercyjny węgiel aktywny Filtrasorb-400 [7].

Tabela 1. Pojemność sorpcyjna Cr(VI) na węglu aktywnym spreparowanym z różnych materiałów odpadowych i z węgla kamiennego, na podstawie [18]

Table 1. Sorption capacity Cr (VI) on the activated carbon prepared of different waste materials and coal, based on [18]

Material	Pojemność sorpcyjna [mg/g]	pH
Skorupa orzecha kokosowego	20,0	2,5
Skorupa orzecha kokosowego	6,0	3,0÷4,0
Pył węglowy	4,4	3,0÷4,0
Łupina migdałowa	20,0	1,0
Pestki moreli	17,7	2,0
Pestki moreli	170,0	1,0
Opony samochodowe	48,1	2,0
Węgiel kamienny	44,4	2,0
Trociny	1,9	2,0
Włókno kokosowe	38,5	1,5÷2,0

Właściwości sorpcyjne węgla aktywnych są przypisane rozbudowanej wewnętrznej strukturze porów wewnętrznych (podobnej do struktury fullerenu) i obecności grup funkcyjnych (głównie karboksylowych i fenolowych) odpowiedzialnych za wiązanie jonów Cr(VI) [9, 19]. Proces ten może przebiegać według mechanizmu wymiany jonowej, oddziaływań donorowo-akceptorowych i adsorpcji quasi-molekularnej (polegającej na przyciąganiu z roztworu elektrolitu jonów przeciwnego znaku według mechanizmu cząsteczkowego) [8]. Sorpcję Cr(VI) potwierdzono analizą spektroskopową FTIR, w której zaobserwowano obniżenie intensywności oraz przesunięcie pików charakterystycznych dla analizowanego węgla aktywnego grup funkcyjnych [7].

Największą efektywność sorpcji chromu(VI) na węglu aktywnym uzyskano dla niskich odczynów pH. Obecne w środowisku jony  $H^+$  neutralizują negatywny ładunek powierzchni węgla, redukując jednocześnie barierę dyfuzji anionu  $HCrO_4^-$ . Wraz ze wzrostem odczynu pH ( $pH \leq 5,9$ ) wzrasta ilość jonów  $OH^-$ , które obniżają w pierwszej kolejności dyfuzję anionów  $HCrO_4^-$ , a następnie ( $pH 5,9-6,0$ ) jonów  $CrO_4^{2-}$ . Optymalny odczyn pH dla sorpcji Cr(VI) na węglu aktywnym wynosi pH 1,5 [9].

Istnieje możliwość zwiększenia selektywności i efektywności sorpcji węgla aktywnych poprzez modyfikację czy impregnację ich powierzchni sorpcyjnej [20]. Impregnowany kwasem taninowym (rys. 2.) węgiel aktywny (TA-PAC) posiada o 4,8% większe pole powierzchni właściwej i o 6,43% większą pojemność porów niż komercyjnie dostępny węgiel CPAC Szanghaj. Różnica wynika z liczby i rodzaju grup funkcyjnych obecnych na powierzchni adsorpcyjnej (tab. 2.) [19].

Rys. 2. Wzór strukturalny kwasu taninowego

Fig. 2. Structural formula tannic acid

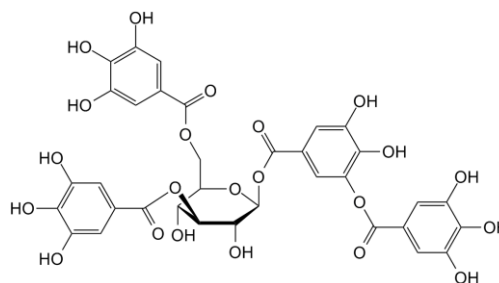


Tabela 2. Liczba i rodzaje grup funkcyjnych na powierzchni węgla aktywnego surowego (CPAC) i impregnowanego kwasem taninowym (TA-PAC), na podstawie [19]

Table 2. The number and types of functional groups on the surface of activated carbon raw (CPAC) and treated with tannic acid (TA-PAC), based on [19]

Parametr [mmol/g]	TA-PAC	CPAC
Grupa karboksylowa	14,22	2,00
Grupa fenolowa	6,60	2,69

Bez względu na rodzaj surowca, z którego uzyskano węgiel aktywny, istnieje możliwość jego regeneracji kwasem nieorganicznym. Proces wiąże się jednak ze zmniejszeniem pojemności sorpcyjnej, która maleje z każdym kolejnym cyklem regeneracji [7].

### Dolomit

Dolomit jest rozpowszechniony w przyrodzie minerałem z grupy bezwodnych węglanów o ogólnym wzorze  $AB(CO_3)_2$ , gdzie A – wapno, bar lub stront, B – żelazo, magnez, cynk lub mangan, np.  $[CaMg[CO_3]]$  [21]. Największe złoża dolomitu znajdują się w Indiach, Indonezji, Turcji i Chinach [22]. Najczęściej tuf dolomitowy zawiera FeO oraz niewielkie ilości ZnO, PbO, CoO [23]. Właściwości dolomitu są podobne do wapieni, dlatego jest często sprzedawany pod handlową nazwą materiału magnezowo-wapniowego [24]. Ze względu na dużą zawartość MgO dolomit znalazł zastosowanie m.in. w przemyśle rolniczym, farmaceutycznym i szklarskim [25]. Używany jest również w metalurgii do wydobywania metali z rud i w hydroterapii jako sorbent toksycznych substancji, głównie metali ciężkich [1].

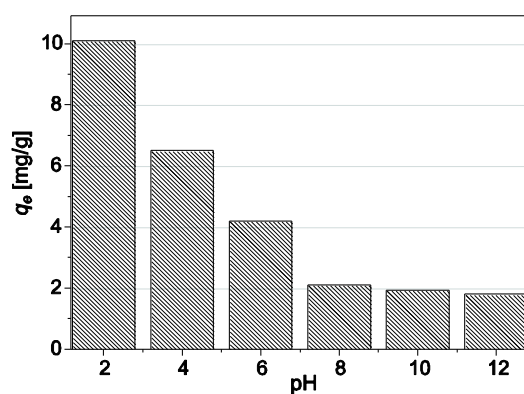
Dolomit posiada krystaliczną strukturę i jest minerałem stosunkowo mało porowatym (tab. 3.) [1]. Ze względu na ujemny ładunek sieci krystalicznej dolomit sorbuje metale ciężkie w postaci kationów. Mechanizm procesu obejmuje adsorpcję fizyczną, wymianę jonową z jonami  $Mg^{2+}$  i  $Ca^{2+}$  oraz powierzchniowe strącanie [26].

Tabela 3. Właściwości dolomitu, na podstawie [1]

Table 3. Properties of dolomite, based on [1]

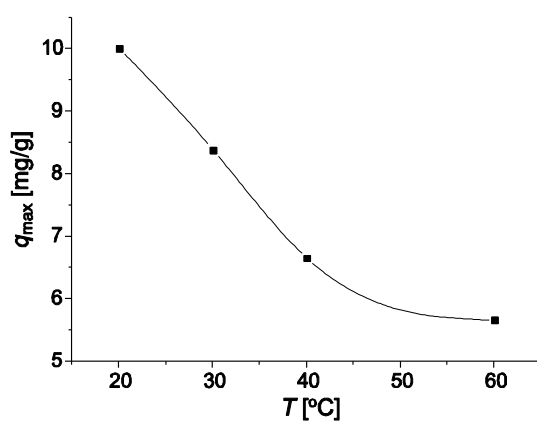
Właściwość	Wartość
Powierzchnia [ $\text{dm}^2/\text{g}$ ]	463
Gęstość nasypowa [ $\text{kg}/\text{dm}^3$ ]	1,281
Pojemność porów [ $\text{dm}^3/\text{g}$ ]	$6,4 \cdot 10^{-6}$
Promień poru [ $\text{Å}$ ]	15,97

Czynnikiem determinującym efektywność sorpcji chromu na dolomicie jest odczyn pH (rys. 3., przy czym  $q_e$  – stężenie równowagowe) i temperatura (rys. 4., przy czym  $q_{max}$  – maksymalna pojemność sorpcyjna). Wraz ze wzrostem odczynu pH maleje efektywność sorpcji. Dla niskich wartości pH < 4,0 powierzchnia dolomitu zostaje otoczona przez duże ilości jonów  $\text{H}^+$ . Grupy hydroksylowe



Rys. 3. Wpływ odczynu pH na sorpcję Cr(VI) na dolomicie, na podstawie [1]

Fig. 3. Influence of the reaction pH to the Cr sorption (VI) on the dolomite, based on [1]



Rys. 4. Wpływ temperatury na maksymalną zdolność sorpcyjną Cr(VI) na dolomicie, na podstawie [2]

Fig. 4. Influence of the temperature on a maximum sorption capacity Cr (VI) on the dolomite, based on [2]

są dodatkowo i jako takie elektrostatycznie przyciągają negatywnie naładowane jony Cr(VI). Stosunkowo słaba adsorpcja Cr(VI) w wysokich odczynach pH (8-12) jest rezultatem konkurencyjnej sorpcji jonów OH<sup>-</sup> [1].

### Syntetyczne żywice jonowymiennie

Żywice chelatujące są syntetycznymi polimerami składającymi się z dwóch części: chelatu zawierającego grupy funkcyjne oraz polimerowej matrycy [27]. Grupy funkcyjne posiadają jeden lub więcej atomów donorowych tworzących z jonami metali kompleksy. Atomem donorowym jest najczęściej azot (w grupach aminowych, azotowych, amidowych, nitrylowych), tlen (w grupach karboksylowych, hydroksylowych, fenoplastach, eterach, grupach karbonylowych) czy siarka (tiola, tioetery) [27].

Do usuwania Cr(VI) stosuje się m.in. żywicę mocznikowo-formaldehydową, melaminowo-formaldehydową, mocznikowo-melaminowo-formaldehydową oraz żywice przygotowane na bazie kopolimeru trietyloaminy i alkoholu poliwinylowego. Największą efektywność sorpcji Cr(VI) uzyskano z roztworów o odczynie kwaśnym. Spadek efektywności sorpcji wraz ze wzrostem odczynu pH jest spowodowany konwersją jonu Cr<sub>2</sub>O<sub>7</sub><sup>2-</sup> do CrO<sub>4</sub><sup>2-</sup>.

Przeprowadzone badania wskazują, że wartość optymalnego odczynu pH zależy od zastosowanego materiału sorpcyjnego (tab. 4.). W znacznie mniejszym stopniu proces jest determinowany obecnością jonów konkurencyjnych, zarówno kationów, jak i anionów (tab. 5.) [10].

Tabela 4. Optymalne wartości odczynu pH dla sorpcji Cr(VI) na żywicach syntetycznych

Table 4. Optimum values of the reaction pH for the Cr sorption (VI) on synthetic resins

Żywica jonowymienna	Optymalny odczyn pH	Literatura
Styrenowo diwinylobenzenowafunkcjonalizowana diketonem	5	[27]
Mocznikowo-melaminowo-formaldehydowa	2-2,5	[10]
Lewatit FO36	6	[28]
Kationowymienna żywica IRN77 (M/s. Rohm and Haas, France SA)	3,5	[29]
Kationowymienna żywica SKN1 (M/s. Mitsubishi Chemical Corporation, Japan)	3,5	[29]
Kopolimer żywicy diwinylobenzenowejAmberlite IRA 96	2	[30]
Lewatit 64	5	[30]
Lewatit 500	5	[30]
Żywica na bazie kopolimeru trietyloaminy i alkoholu poliwinylowego	5,75	[31]

Tabela 5. Wpływ jonów konkurencyjnych na efektywność sorpcji jonów Cr(VI) z r-ru o odczynie pH = 2; C<sub>0</sub> = 2 mg/dm<sup>3</sup>

Table 5. Influence of competitive ions on the effectiveness of the sorption of Cr (VI) ions of solution about the reaction pH = 2; C<sub>0</sub> = 2 mg/dm<sup>3</sup>

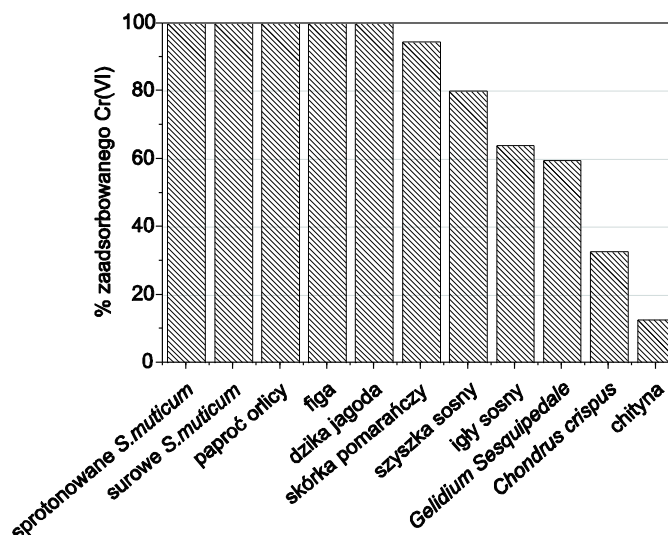
Kationy		Aniony	
Jon konkurencyjny	% usuwania Cr(VI)	jon konkurencyjny	% usuwania Cr(VI)
Fe <sup>3+</sup>	100,0	Cl <sup>-</sup>	100,0
Cd <sup>2+</sup>	99,9	SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	100,0
Zn <sup>2+</sup>	99,8	NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	99,5
Ni <sup>2+</sup>	99,7	PO <sub>4</sub> <sup>3-</sup>	98,5
Cr <sup>3+</sup>	99,5	-	-

### Systemy mikrobiologiczne

Do systemów mikrobiologicznych zalicza się materiały, takie jak: wodorosty, produkty uboczne rolnictwa czy lignina. Poszczególne grupy systematyczne, a nawet gatunki wykazują znaczne różnice w pojemności sorpcyjnej. Do sorpcji chromu zastosowano m.in. surową oraz protonowaną formę makroalg *Sargassummuticum*. Są to brązowe wodorosty morskie pochodzące z Japonii, uważane za inwazyjne na wybrzeżach Europy. Zastosowano również *Gelidiumsesquipedale*, czerwone algi *Chondruscrispus*, figi *Carpobrotusedulis*, paproć orlicy pospolitej, igły sosnowe, dziką jeżynę *Rubuslunifolius* i skórkę pomarańczy. W odniesieniu do składu chemicznego tych materiałów można znaleźć duży wybór związków chemicznych i różnic strukturalnych. Większość sorbentów zawiera polisacharydy, z których najpowszechniejszą jest celuloza (cząsteczki glukozy połączone wiązaniami β-1,4-glukozydowymi). *Sargassummuticum* jest przykładem brązowej algi złożonej z różnych rodzajów polisacharydów. Wszystkie makroalgi zawierają dużą liczbę grup hydroksylowych, będących częścią struktur polisacharydów i wewnętrznych ścian komórkowych zbudowanych z celulozy. Pozostałe materiały są zbudowane głównie z ligniny, celulozy i hemicelulozy [32]. Porównanie efektywności sorpcji Cr(VI) na różnych systemach mikrobiologicznych przedstawia rys. 5.

Przedstawione systemy mikrobiologiczne posiadają grupy funkcyjne będące donorami elektronów, które redukują Cr(VI) do Cr(III). Protonowanie tych grup poprzez kontakt sorbentu z kwasem zwiększa efektywność sorpcji.

Usuwanie chromu następuje w wyniku trzech kolejnych etapów: 1) adsorpcji anionu HCrO<sub>4</sub><sup>-</sup> na biomacie, 2) redukcji Cr<sup>6+</sup> do Cr<sup>3+</sup>, 3) adsorpcji Cr(III) na biomacie. Wzrost efektywności sorpcji Cr(VI) wraz z obniżeniem odczynu pH jest tłumaczony silnym przyciąganiem anionu HCrO<sub>4</sub><sup>-</sup> do pozytywnie naładowanej powierzchni sorbentu oraz wzrostem potencjału redukcyjnego HCrO<sub>4</sub><sup>-</sup>/Cr<sup>3+</sup>, który sprzyja reakcji: HCrO<sub>4</sub><sup>-</sup> + 7H<sup>+</sup> + 3e<sup>-</sup> = Cr<sup>3+</sup> + 4H<sub>2</sub>O [32]. Wartość optymalnego odczynu pH zależy od zastosowanego materiału sorpcyjnego (tab. 6.).



Rys. 5. Procent usunięcia Cr(VI) na różnych materiałach naturalnych w wodzie dejonizowanej przy odczynie pH = 1, na podstawie [32]

Fig. 5. Percentage removal of Cr (VI) on a variety of natural materials in deionized water at pH = 1, based on [32]

Tabela 6. Optymalne wartości odczynu pH dla różnych systemów mikrobiologicznych

Table 6. Optimum pH values for various microbiological systems

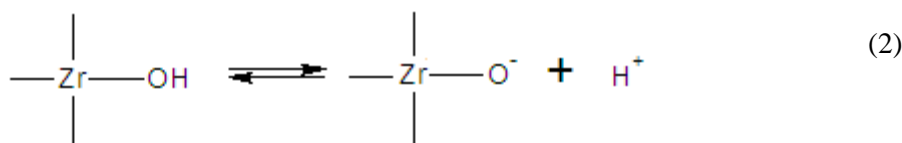
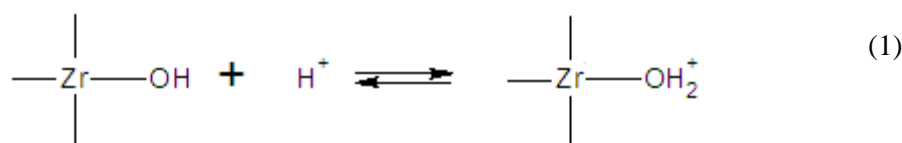
System mikrobiologiczny	Optymalny odczyn pH	Literatura
Surowe <i>Sargassummuticum</i>	1	[32]
Proponowane <i>Sargassummuticum</i>	1÷2	[32]
Suche liście <i>Araukaria</i> (igława)	5	[33]
Sinice morskie ( <i>Oscillatoria</i> i <i>Phormidium</i> )	3	[34]
Komórki sinic <i>Synechococcus</i>	1÷2	[35]
Liście wiązu	6	[36]
Odpady rolnicze	2	[37]
Sprzężniaki <i>Rhizopusnigricans</i>	2	[38]
Bakterie z gatunku <i>Bacillus</i>	2	[39]

### Sorbenty cyrkonowo-tlenkowe

Sorbenty cyrkonowo-tlenkowe otrzymuje się w procesie syntezy w wyniku dodania nadmiaru roztworu alkalicznego do roztworu soli cyrkonu Zr(VI), a następnie krystalizacji  $ZrO_2 \cdot nH_2O$  do metastabilnej tetragonalnej fazy ( $t-ZrO_2$ ) (w temperaturze  $400^\circ C$  faza  $t-ZrO_2$  przechodzi w jednoskośny tlenek cyrkonu  $m-ZrO_2$ ).

Amorficzny sorbent cyrkonowo-tlenkowy posiada dużą powierzchnię właściwą ( $32710 \text{ dm}^2/\text{g}$ ) z licznymi mezoporami ( $630 \text{ dm}^3/\text{g}$ ). Jest to materiał amorficzny, w którym sporadycznie mogą występować pojedyncze kryształy. W jego metastabilnej i niestabilnej strukturze stwierdzono obecność polikrystalicznego izomerycznego  $t\text{-ZrO}_2$  oraz jednoskośnych kryształów  $c\text{-ZrO}_2$  [40].

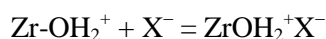
Otrzymany sorbent jest odporny na czynniki agresywne, termostabilny, stabilny chemicznie, nietoksyczny i trwały w środowisku wodnym. Grupy  $\text{Zr-O-H}$  odpowiadają za właściwości sorpcyjne tego materiału. Należy podkreślić, że uwodniony tlenek cyrkonu posiada właściwości aniono- i kationowymienne. W zależności od tego, czy zachodzi protonowanie (1) czy deprotonowanie (2) grupy hydroksylowe na wewnętrznej i zewnętrznej powierzchni sorbentu są obdarzone ładunkiem dodatnim lub ujemnym:



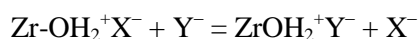
Przebieg tych reakcji jest bezpośrednio związany z wartością odczynu pH [41]. W środowisku kwaśnym następuje najpierw protonowanie:



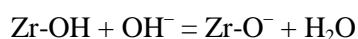
Utworzony aktywny kompleks hydroksylowy przyłącza aniony  $\text{X}^-$ :



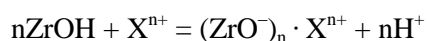
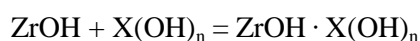
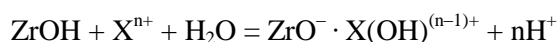
które może wymieniać w reakcji jonowymiennej:



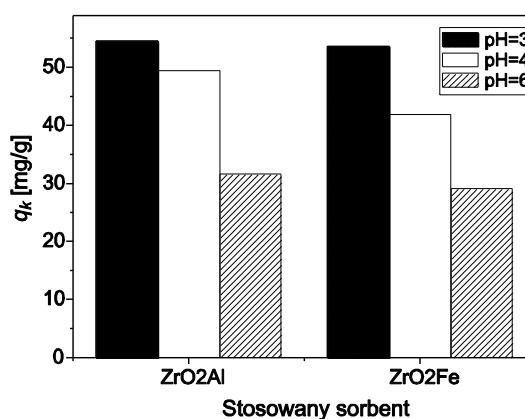
Z kolei w środowisku zasadowym następuje deprotonowanie:



a utworzony sorbent usuwa kationy  $\text{X}^{n+}$  i ich formy hydroksylowe według reakcji [42]:



Efektywność sorpcji jonów Cr(VI) na uwodnionych tlenkach cyrkonu dotowanych kationami trójwartościowymi ZrO<sub>2</sub>-Al i ZrO<sub>2</sub>-Fe wzrasta wraz z obniżeniem odczynu pH (rys. 6.) [43].



Rys. 6. Maksymalna pojemność sorpcyjna uzyskana przy różnych wartościach odczynu pH

Fig. 6. The maximum sorption capacity obtained at different pH values

#### 4. Podsumowanie

Do sorpcji Cr(VI) stosuje się różnorodne sorbenty, tj. materiały naturalne, żywice syntetyczne, systemy mikrobiologiczne. Efektywność sorpcji jest uzależniona zarówno od właściwości materiału sorpcyjnego, jak i warunków prowadzenia procesu, głównie odczynu pH i temperatury. W tabeli 7. porównano

Tabela 7. Efektywność usuwania jonów Cr(VI) dla różnych materiałów sorpcyjnych

Table 7. Removal efficiency of Cr (VI) for various sorption materials

Sorbent	pH	q <sub>m</sub> [mg/g]
Węgiel aktywny impregnowany kwasem tanninowym (TA-PAC)	7	0,4
Węgiel aktywny uzyskany z łupin orzecha laskowego	1	38,8
Węgiel aktywny uzyskany z pestek moreli	1	170,0
Węgiel aktywny uzyskany z włókna kokosowego	1÷2	2,3
Dolomit	2	10,0
Orzechy <i>Terminaliaarjuna</i>	1	4,9
Surowe <i>Sargassummuticum</i>	1	40,0
Protonowane <i>Sargassummuticum</i>	1	40,0
Liście wiązu (popiół)	6	1,0
Żywica przygotowana na bazie trietyloaminy i alkoholu poliwinylowego	6	4,8
Kopolimer żywicy styrenowo-diwinylobenzenowej funkcjonalizowanej diketonem	5	0,9
Kopolimer żywicy diwinylobenzenowej Amberlite IRA 96	2	99,91
Żywica Lewatit FO36	6	0,95
Kationowymiennie żywice IRN77 i SKN1	4	20
Sorbent cyrkonowo-tlenowy ZrO <sub>2</sub> -Al	3	54,52

maksymalne pojemności sorpcyjne uzyskane dla różnych materiałów sorpcyjnych. Analiza zamieszczonych wartości wskazuje, że największą efektywność sorpcji jonów Cr(VI) uzyskano dla węgla aktywnego otrzymanego z pestek moreli i sorbentów cyrkonowo-tlenkowych. Ich zastosowanie jak dotąd ogranicza się do obszaru badań naukowych.

## Literatura

- [1] Albadarin A.B., Mangwandi Ch., Al-Muhtaseb Ala'a H., Walker G.M., Allen S.J., Ahmad M.N.M.: Kinetic and thermodynamics of chromium ions adsorption onto low-cost dolomite adsorbent. *Chemical Engineering Journal*, no 179, 2012, pp. 193-202.
- [2] Larraza I., López-González M., Corrales T., Marcelo G.: Hybrid materials: Magnetite-Polyethylenimine-Montmorillonite, as magnetic adsorbents for Cr(VI) water treatment. *Bioresource Technology*, no 113, 2012, pp. 106-113.
- [3] Kołwzan B.: Wybrane aspekty oddziaływania metali ciężkich na mikroflorę wód powierzchniowych. Instytut Inżynierii Ochrony Środowiska Politechniki Wrocławskiej, Wrocław 1986.
- [4] Nriagu J.O.: Production and uses of chromium. *Chromium in the natural and human environments*. John Wiley & Sons, New York, no 1988, pp. 81-103.
- [5] Dojlido J.R.: *Chemia wód powierzchniowych*. Wydaw. Ekonomia i Środowisko, Białystok 1995.
- [6] Migula P.: Kiedy metale ciężkie są szkodliwe, t. VII. Fundacja Ekologiczna „Silesia”, Katowice 1993.
- [7] Arulkumar M., Thirumalai K., Sathishkumar P., Palvannan T.: Rapid removal of chromium from aqueous solution using novel prawn shell activated carbon. *Chemical Engineering Journal*, no 185-186, 2012, pp. 178-186.
- [8] Sorbak Z.: *Nieorganiczne materiały nanoporowate*. WN Uniwersytetu A. Mickiewicza, Poznań 2009.
- [9] Demirbas E., Kobya M., Senturk E., Ozklan T.: Adsorption kinetics for the removal of Chromium(VI) from aqueous solutions on the activated carbons prepared from agricultural wastes. *Water SA*, no 30(4), 2004, pp. 533-540.
- [10] Demirata B.: Speciation of Cr(III) and Cr(VI) by means of melamine-urea-formaldehyde resin and FAAS. *Mikrochim. Acta*, no 136, 2001, pp. 143-146.
- [11] Selomulya C., Meeyoo V., Amal R.: Mechanisms of Cr(VI) removal from water by various types of activated carbons. *Journal of Chemical Technology and Biotechnology*, no 74(3), 1999, pp. 111-122.
- [12] Mohan D., Singh K.P., Singh V.K.: Removal of hexavalent chromium from aqueous solution using low-cost activated carbon derived from agricultural waste materials and activated carbon fabric cloth. *Industrial and Engineering Chemistry Research*, no 44(4), pp. 1027-1042.
- [13] Cimino G., Passerini A., Toscano G.: Removal of toxic cations and Cr(VI) from aqueous solution by hazelnut shell. *Water Research*, no 34(11), 2000, pp. 2955-2962.

- [14] Kobya M.: Removal of Cr(VI) from aqueous solutions by adsorption onto hazelnut shell activated carbon: kinetic and equilibrium studies. *Bioresource Technology*, no 91(3), 2004, pp. 317-321.
- [15] Mohanty K., Jha M., Meikap V., Biswas M.N.: Removal of Chromium(VI) from dilute aqueous solutions by activated carbon developed from Terminalia arjuna nuts activated with zinc chloride. *Chemical Engineering Science*, no 60(11), 2005, pp. 3049-3059.
- [16] Karthikeyan T., Rajgopal S., Miranda L.R.: Chromium(VI) adsorption from aqueous solution by Hevea brasiliensis sawdust activated carbon. *Journal of Hazardous Materials*, no 124(1-3), 2005, pp. 192-199.
- [17] Muthukumar K., Beulah S.: Removal of Chromium(VI) from wastewater using chemically activated Syzygium jambolanum nut carbon by batch studies. *Procedia Environmental Sciences*, no 4, 2011, pp. 266-280.
- [18] Chaudhuri M., Bin Azizan N.K.: Adsorptive removal of Chromium(VI) from aqueous solution by an agricultural waste-based activated carbon. *Water Air Soil Pollut*, no 223, 2012, pp. 1765-1771.
- [19] Li W., Gong X., Li X., Zhang D., Gong H.: Removal of Cr(VI) from low-temperature micro-polluted surface water by tannic acid immobilized powdered activated carbon. *Bioresource Technology*, no 113, 2012, pp. 106-113.
- [20] Yin C.Y., Aroua M.K., Daud W.M.A.W.: Review of modifications of activated carbon for enhancing contaminant uptakes from aqueous solutions. *Separation and Purification Technology*, no 52, 2007, pp. 403-415.
- [21] Walker G.M., Hansen L., Hanna J.A., Allen S.J.: Kinetics of a reactive dye adsorption onto dolomitic sorbents. *Water Research*, no 37, 2003, pp. 2081-2089.
- [22] Pehlivan E., Ozkan A.M., Dins S., Parlayici S.: Adsorption of Cu<sup>2+</sup> and Pb<sup>2+</sup> ion on dolomite powder. *Journal of Hazardous Materials*, no 167, 2009, pp. 1044-1049.
- [23] Bolewski A., Żabiński W.: *Zarys mineralogii*. Wydaw. AGH, Kraków 1987, s. 314-315.
- [24] Duffy A., Walker G.M., Allen S.J.: Investigations on the adsorption of acidic gases using activated dolomite. *Chemical Engineering Journal*, no 117, 2006, pp. 239-244.
- [25] Ramasamy V., Ponnusamy V., Sabari S., Anishia S.R., Gomathi S.S.: Effect of grinding on the crystal structure of recently excavated dolomite. *Indian Journal of Pure & Applied Physics*, no 47, 2009, pp. 586-591.
- [26] Stefaniak E., Dobrowolski R., Staszczuk P.: Adsorption on the adsorption of Chromium(VI) ions on dolomite and dolomitic sorbents. *Adsorption Science & Technology*, no 18, 2000, pp. 107-115.
- [27] Kumar R., Jain S.K., Misra R.K., Kachchwaha M., Khatri P.K.: Aqueous heavy metals removal by adsorption on b-diketone-functionalized styrene-divinylbenzene-copolymeric resin. *Int. J. Environ. Sci. Technol.*, no 9, 2012, pp. 79-84.
- [28] Rafati L., Mahvi A.H., Asgari A.R., Hosseini S.S.: Removal of Chromium(VI) from aqueous solutions using Lewatit FO36 nano ion exchange resin. *Int. J. Environ. Sci. Tech.*, no 7 (1), 2010, pp. 147-156.

- [29] Rengaraj S., Yeon K.-H., Moon S.-H.: Removal of chromium from water and wastewater by ion exchange resins. *Journal of Hazardous Materials*, no 87, 2001, pp. 273-287.
- [30] Bajpai S., Dey A., Jha M.H., Gupta S.K., Gupta A.: Removal of hazardous hexavalent chromium from aqueous solution using divinylbenzene copolymer resin. *Int. J. Environ. Sci. Technol.*, no 9, 2012, pp. 683-690.
- [31] Chowdhury P., Mondal C.P., Roy C.K.: Synthesis of cross-linked graft copolymer from [2-(methacryloyloxy)ethyl] trimethylammonium chloride and poly(vinyl alcohol) for removing Chromium(VI) from aqueous solution. *Polym. Bull.*, no 64, 2010, pp. 351-362.
- [32] Lopez-Garcia M., Lodeiro P., Herrero R., Sastre de Vicente M.E.: Cr(VI) removal from synthetic and real wastewaters: The use of the invasive biomass *Sargassum muticum* in batch and column experiments. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, no 18, 2012, pp. 1370-1376.
- [33] Shukla D., Ankar P.S.: Efficient biosorption of Chromium(VI) ion by dry *Araucaria* leaves. *Environmental and Science Pollution Research*, no 19, 2012, pp. 2321-2328.
- [34] Rajeshwari K., Kumar M.S., Thajuddin N.: Adsorption isotherms for Cr(VI) by two immobilized marine cyanobacteria. *Analytical Microbiology*, no 62, 2012, pp. 241-246.
- [35] Li S., Jin-Lan X., Hua H.E., Zhen-Yuan N., Guan-Zhou Q.: Biosorption mechanism of Cr(VI) onto cells *Synechococcus* sp. *Journal of Central South University of Technology*, no 02-0157-06, 2007.
- [36] Gholami F., Mahvi A.H., Omrani Gh.A., Nazmara Sh., Ghasri A.: Removal of Chromium(VI) from aqueous solution by *Ulmus* leaves. *Iran. J. Environ. Health. Sci. Eng.*, no 2, 2006, pp. 97-102.
- [37] Khazaei I., Aliabadi M., Hamed Mosavian H.T.: Use of agricultural waste for removal of Cr(VI) from aqueous solution. *Iranian Journal of Chemical Engineering*, no 4, 2011, pp. 11-23.
- [38] Sudha S.R., Abraham T.E.: Biosorption of Cr(VI) from aqueous solution by *Rhizopus nigricans*. *Bioresource Technology*, no 79(1), 2001, pp. 73-81.
- [39] Nurba M., Nourbakhsh S., Kilicarslan S.: Biosorption of Cr<sup>6+</sup>, Pb<sup>2+</sup> and Cu<sup>2+</sup> ions in industrial waste water on *Bacillus* sp. *Chemical Engineering*, no 85(2/3), 2002, pp. 351-355.
- [40] Cui H., Li Q., Gao S., Ku Shang J.: Strong adsorption of arsenic species by amorphous zirconium oxide nanoparticles. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, no 18, 2012, pp. 1418-1427.
- [41] Gutzov S., Peneva K.: Formation of the monoclinic zirconia phase by heating from hydrous zirconium oxide. *Journal of Materials Science Letters*, no 17, 1998, pp. 1535-1537.
- [42] Mishra S.P., Singh V.K., Tiwari D.: Inorganic particulates in removal of toxic heavy metal ions. Study: Part IV. Efficient removal of zinc ions from aqueous solution by hydrous zirconium oxide. *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry*, no 1(210), 1996, pp. 207-217.

- [43] Pilch J.: Sorpcja chromu na amorficznych sorbentach cyrkonowo-tlenowych. Wydział Budownictwa i Inżynierii Środowiska Politechniki Rzeszowskiej, Rzeszów 2005 (praca niepublikowana)

## ADSORBENTS APPLY FOR CR(VI) REMOVAL FROM AQUEOUS SOLUTIONS

### Summary

Chromium is considered as a high priority environmental pollutant. Its concentration in industrial effluents reaches in specific cases 50000 mg/l. The toxicity of chromium strongly depends on its oxidation state. Chromium is present in aqueous solutions in various anionic forms ( $\text{CrO}_4^{2-}$ ,  $\text{HCrO}_4^-$  or  $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ ) which can be toxic to living beings even at  $\mu\text{g/l}$  concentrations.

Among the different techniques proposed for their removal (e.g., reduction/precipitation, biosorption, and nano- and ultrafiltration, adsorption on natural and synthetic sorbents still seems to be quite attractive. Due to mild operating conditions, sorption can be utilized as a separate process or supporting system for conventional purification technology.

Commercially, activated carbons and synthetic resins are regarded as the most popular and effective adsorbents and ion exchangers. Despite their prolific use, they are costly to regenerate and sorb most compounds indiscriminately. Their practical application in environmental problems such as treating metal-loaded sludge, soils remediation; is economically unfavorable.

This review collects the research results obtained for both commercial and alternative adsorption materials for Cr(VI) removal. A variety of alternative sorption materials such as natural minerals (dolomite), biosorbents (*Sargassum muticum*) and polymeric resins ( $\beta$ -diketone-functionalized styrene-divinylbenzene copolymer) has been presented. Their ability (structural and chemical properties) for Cr(VI) anions sorption and binding mechanism have been discussed. The maximum Cr(VI) uptake was compared with results presented in the literature for different sorbents.

Alternative, low-cost adsorbents have been found to be highly promising materials for chromium removal from contaminated waters.

**Keywords:** chromium sorption, dolomite, active carbon, biosorbent, synthetic ion-exchange resin

DOI:10.7862/rb.2013.54

*Przesłano do redakcji: 12.06.2013 r.*

*Przyjęto do druku: 13.11.2013 r.*