

## VYUŽITÍ NANOSORBENTŮ NA BÁZI MnO<sub>2</sub> PRO ODSTRAŇOVÁNÍ As (V) Z VOD

doc. Ing. Nina Strnadová, CSc.<sup>1</sup>, Mgr. Dong Nguyen Thanh<sup>1</sup>,  
Mgr. Sang Nguyen Thi Minh<sup>2</sup>, Ing. Pavel Ulbrich, Ph.D.<sup>1</sup>, Mgr. Mandeep Singh<sup>1</sup>

<sup>1</sup>) VŠCHT Praha, Technická 5, 166 28 Praha 6,

<sup>2</sup>) Faculty of Environment, Hanoi Natural Resources and Environment College  
e-mail: nina.strnadova@vscht.cz

### ÚVOD

Těžké kovy patří mezi hygienicky i vodohospodářsky významné ukazatele. Některé jsou tzv. esenciální, mají určitou biologickou funkci, ale ve vyšších koncentracích mohou být toxické. Jiné nemají zvláštní biologický význam, ba naopak, akumulují se v organismu, jsou toxické, karcinogenní nebo teratogenní. Arsen je dokumentovaný humánní karcinogen, způsobuje rakovinu kůže, patří mezi inhibitory biochemických reakcí. V lidském těle se akumuluje pomalu (především v nehtech, vlasech, kůži) a typické symptomy se projevují až po 5 – 10 letech používání vody se zvýšenou koncentrací arsenu [1]. Sloučeniny arsenu jsou obecně značně jedovaté a např. dlouhodobé požívání vod s nadlimitními povolenými koncentracemi způsobuje chronická onemocnění. As(III) je toxičtější než As(V). Je známo, že krátkodobé požívání arsenových minerálních vod má léčivé účinky, arsen podporuje tvorbu červených krvinek a dále ukládání tuků a bílkovin v těle. Vyhláška č. 252/2004 Sb. [2] povoluje nejvyšší meznou hodnotu arsenu v pitné vodě 10 µg/l. Přípustná koncentrace As v tocích využívaných pro vodárenské účely je 5 µg/l a v tocích, kde platí obecné požadavky 20 µg/l. Povolená koncentrace As ve vyčištěných vodách např. z těžby a úpravy ostatních rud je 500 µg/l, ve vyčištěných vodách ze skláren pak 1,5 mg/l [3]. Co se týká výskytu jednotlivých forem arsenu je zřejmé, že v oxickém prostředí převažuje nejstabilnější forma As(V). V alkalickém prostředí se vyskytují především iontové formy HAsO<sub>4</sub><sup>2-</sup> a AsO<sub>4</sub><sup>3-</sup>, v neutrálním prostředí pak H<sub>2</sub>AsO<sub>4</sub><sup>-</sup> a HAsO<sub>4</sub><sup>2-</sup>. Při poklesu oxidačně redukčního potenciálu převažuje As<sup>III</sup>, zejména H<sub>3</sub>AsO<sub>3</sub>. V redukčním prostředí, za přítomnosti sulfidů, je dominantní formou výskytu As<sub>2</sub>S<sub>3</sub>. Na základě výše uvedených toxických účinků arsenu a v důsledku toho povolených minimálních koncentrací As jak v pitné, tak povrchové vodě je třeba odstranění arsenu z vod věnovat významnou pozornost.

### MOŽNOSTI ODSTRANĚNÍ ARSENU Z VOD

Odstraňování arsenu z vod je možné provádět několika způsoby, ne všechny jsou však běžně využitelné. Zvolený způsob závisí především na počáteční koncentraci As a na užití upravené vody (pitná voda, zaústění vyčištěné vody do kanalizace či do recipientu aj.). Obecně můžeme hovořit o procesech založených na iontové výměně, srážení, koagulaci a následné filtraci, ev. o využití membránových procesů. Mnohé z uvedených metod mají však svá úskalí, mezi které patří např. vysoké investiční, ale i provozní náklady, vznik toxických kalů, odpadních roztoků s vysokou koncentrací As aj. Pro větší vodárenské zdroje k nejběžnějším procesům patří koagulace s železitými koagulanty, kdy se využívá adsorpčních vlastností hydratovaného oxidu železitého. Pro menší zdroje je však úspěšně využíváno procesu adsorpce na různých konvenčních adsorbentech, především na bázi oxidů Fe, jak v amorfní formě FeOOH, tak v krystalické formě goethitu (α-FeOOH), lepidokrokitu a limonitu (γ-FeOOH) či hematitu

( $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) [4]. Výhodou těchto sorbentů je vysoká a srovnatelná účinnost odstranění pro obě oxické formy As. Nevýhodou je pak obtížná separace sorbentu (malá velikost částic) ev. vysoký hydraulický odpor při použití náplně do filtru. Výše uvedené vlastnosti hydratovaných oxidů a Fe<sup>0</sup> se využívají pro odstraňování As metodou in-situ formou reaktivních bariér. Nový trend v užití adsorbentů pro odstraňování nejen arsenu z vod směřuje k materiálům s vysokou adsorpční kapacitou, mezi které se řadí nanomateriály. Velikost částic těchto materiálů se pohybuje do 100 nm, významně se mění fyzikální vlastnosti povrchu, zejména vzrůstá povrchová energie. Změna charakteristiky povrchu nanosorbentů se promítá např. do zvýšení iontové kapacity, molekulární adsorpce, elektrochemických a magnetických vlastností povrchů [5]. Nanosorbenty jsou netoxické materiály, s velkou afinitou k polutantům, v podstatě jsou konkurenčními materiály k ionexům a aktivnímu uhlí [6]. Tyto vlastnosti je řadí k perspektivním materiálům využitelným v technologii vody. Velká pozornost je soustředěna na oxidy manganu, a to jak v iontové výměně, molekulární adsorpci, tak v katalýze.

### METODIKA TESTŮ, POUŽITÉ VZTAHY

Jednorázové testy byly prováděny při teplotě 20°C. Pozornost byla zaměřena jak na vliv hodnoty pH na adsorpci As (V) při koncentraci v modelovém roztoku 20 mg/l a při dávce nanosorbentu MnO<sub>2</sub> 0,5 g/l, tak na vlastní kinetiku procesu. Cílem dalších testů bylo určení adsorpční kapacity sorbentu, která byla vyhodnocována v řadě koncentrací As (V) od 5 do 200 mg/l při dávce sorbentu 2 g/l při konstantní hodnotě pH 6,5 ± 0,1. Množství adsorbované látky (arsenu)  $a_t$  (v mg/g) v čase  $t$  bylo vypočteno ze vztahu:

$$a_t = \frac{(c_0 - c_r)V}{m} \quad (1)$$

kde  $c_0$  a  $c_r$  jsou koncentrace rozpuštěné formy látky (As) na počátku procesu a po dosažení adsorpční rovnováhy (mg/l),  $V$  je počáteční objem roztoku (l) a  $m$  je hmotnost adsorbentu MnO<sub>2</sub> (g).

Popis adsorpční kinetiky na tomto adsorbentu lze vyjádřit dvěma modely, resp. kinetikou pseudo prvního řádu a pseudo druhého řádu [7] podle vztahů 2 a 3.

$$a_t = a_r \left[ 1 - \exp\left(\frac{-k_1 t}{2,303}\right) \right] \quad (2) \quad a_t = \frac{t}{\frac{1}{k_2 a_r^2} + \frac{t}{a_r}} \quad (3)$$

kde  $a_t$  a  $a_r$  jsou adsorbovaná množství kovu na jednotku hmotnosti adsorbentu (mg/g) v čase  $t$  a při dosažení adsorpční rovnováhy. Konstanty  $k_1$  (g mg<sup>-1</sup> min<sup>-1</sup>) a  $k_2$  (min<sup>-1</sup>) jsou rychlostní konstanty pseudo prvního a pseudo druhého řádu.

Pro vyhodnocení dat k popisu adsorpčního mechanismu adsorpce As (V) na MnO<sub>2</sub> byly použity linearizované vztahy Langmuirovy (4) a Freundlichovy izotermy (5)

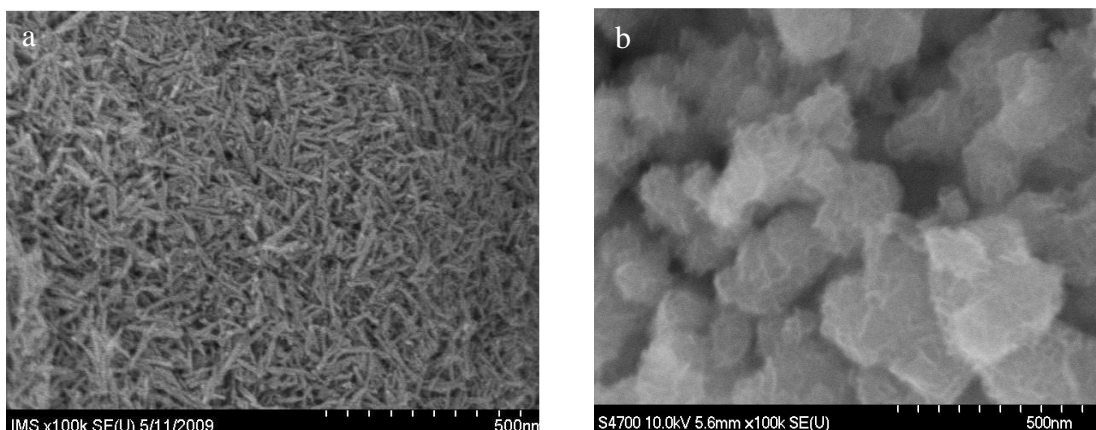
$$\frac{c_r}{a_r} = \frac{1}{a_m K_L} + \frac{c_r}{a_m} \quad (4) \quad \log a_r = \log K_F + \frac{1}{n} \log c_r \quad (5)$$

kde  $a_r$  (mg/g) je adsorbované množství v rovnováze,  $c_r$  (mg/l) je rovnovážná koncentrace As,  $a_m$  (mg/g) is jednovrstvá sorpční kapacita,  $K_L$  a  $K_F$  jsou konstanty Langmuirovy a Freundlichovy izotermy a  $n$  je exponent Freundlichovy izotermy.

### VÝSLEDKY A DISKUSE

Pro adsorpci As(V) z modelových roztoků byly připraveny a definičně popsány dvě modifikace nanočástic MnO<sub>2</sub>, které znázorňují FE-SEM analýzy. Na obr. 1a, je uvedena modifikace  $\alpha$ -MnO<sub>2</sub> (tyčinky o délce cca 50 – 80 nm a šířce cca 5 nm), dále označovaná jako M1 a na obr. 1b pak modifikace  $\delta$ -MnO<sub>2</sub> (nanočástice - birnesite kulovitěho tvaru o

velikosti cca 50 – 100 nm), dále označovaná jako M2. Fyzikální charakteristika obou modifikací je uvedena v tabulce 1, včetně hodnoty nulového bodu náboje jejich povrchů. Obě modifikace byly připraveny užitím roztoků  $\text{MnSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  a  $\text{KMnO}_4$ .



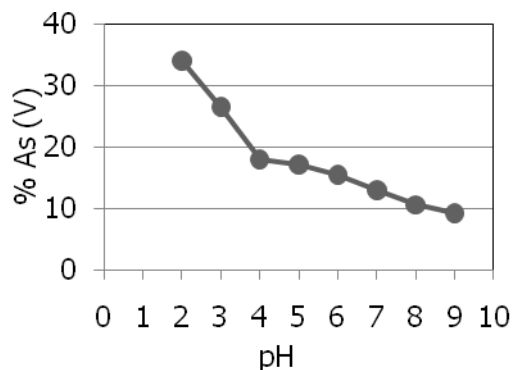
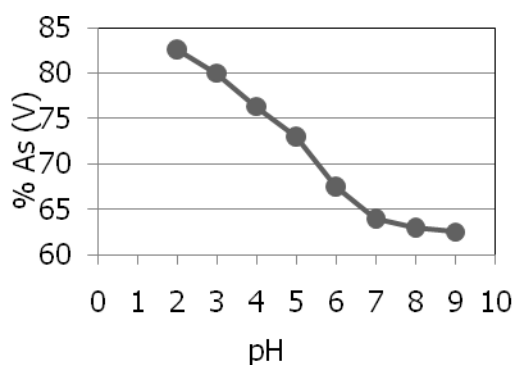
**Obr. 1. Strukturální charakteristika  $\alpha\text{-MnO}_2$  (a) a  $\delta\text{-MnO}_2$  (b) modifikace pomocí FE-SEM analýzy**

Za určitých podmínek, resp. při určitém pH je celkový náboj povrchu sorbentu nulový a hovoříme o nulovém bodu náboje (NBN). Pro danou tuhou fázi, určitý sorbent, je nulový bod náboje konstantní a je mírou kyselosti a zásaditosti jejího povrchu. U hydratovaných oxidů obecně platí, že čím je hodnota  $\text{pH}_{\text{NBN}}$  vyšší, tím je hydratovaný oxid zásaditější a sorbuje spíše anionty.

**Tabulka 1. Fyzikální charakteristika  $\alpha\text{-MnO}_2$  a  $\delta\text{-MnO}_2$  modifikace**

Sorbent	$\text{pH}_{\text{NBN}}$	BET Specifický povrch [ $\text{m}^2/\text{g}$ ]	Šířka pórů [nm]	Objem pórů [ $\text{cm}^3/\text{g}$ ]
M1	3,65	187,3	9,935	0,486
M2	4,15	47,71	11,9	0,166

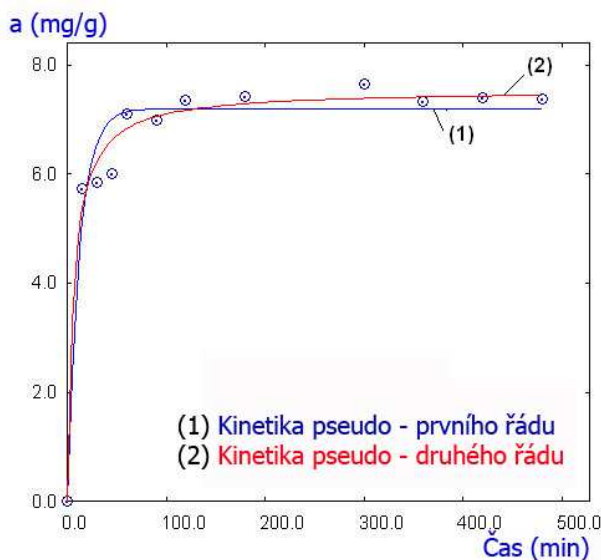
Významný vliv na adsorpci iontů má hodnota pH. S rostoucím pH obecně vzrůstá negativní hustota povrchového náboje sorbentu. Pro As přítomný ve vodném roztoku v intervalu hodnot pH 2–9 existují 3 formy výskytu:  $\text{H}_3\text{AsO}_4^0$ ,  $\text{H}_2\text{AsO}_4^-$ ,  $\text{HAsO}_4^{2-}$ . Účinnost adsorpce pro záporně nabitý anion As zvyšuje kladný náboj povrchu adsorbentu. Na obr. 2a a 2b je znázorněn vliv hodnoty pH na účinnosti odstranění As(V), obr. 2a přísluší modifikaci  $\alpha$ , obr. 2b modifikaci  $\delta$ . Obecně vzrůstající hodnota pH snižuje hustotu povrchového náboje a tím i účinnost odstranění As(V).



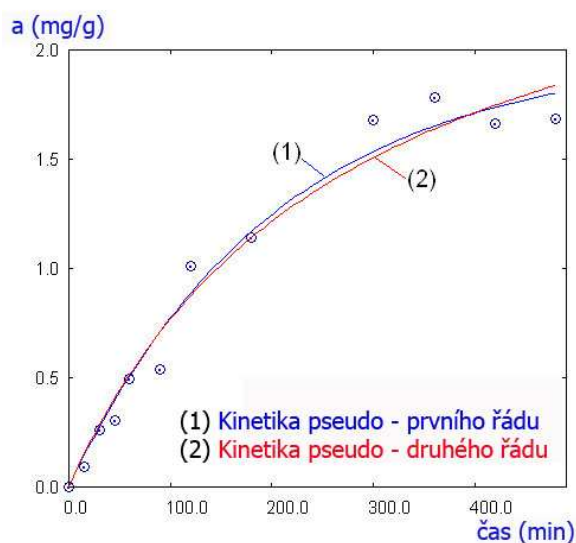
**Obr. 2a. Vliv hodnoty pH na adsorpci Obr. 2b. Vliv hodnoty pH na adsorpci**

**As(V) na  $\alpha$ -MnO<sub>2</sub>****As(V) na  $\delta$ -MnO<sub>2</sub>**

Kinetické testy byly zaměřeny na posouzení popisu kinetiky adsorpce As(V) na obě modifikace MnO<sub>2</sub> pomocí vztahů (2) a (3) a probíhaly při hodnotě pH 6,5 (nejnižší přípustná hodnota pH pro pitnou vodu [2]). Výsledná data jsou uvedena na obr. 3a a 3b. Vyhodnocení rychlostních konstant obou kinetických rovnic, včetně koeficientu R<sup>2</sup> je uvedeno v tabulce 2.



**Obr. 3a. Vyhodnocení adsorpční kinetiky As(V) na  $\alpha$ -MnO<sub>2</sub>**



**Obr. 3b. Vyhodnocení adsorpční kinetiky As(V) na  $\delta$ -MnO<sub>2</sub>**

**Tabulka 2. Konstanty kinetických modelů prvního a druhého řádu pro  $\alpha$ -MnO<sub>2</sub> a  $\delta$ -MnO<sub>2</sub> modifikace**

Sorbent	$a_r^*$	Kinetický model prvního řádu			Kinetický model druhého řádu		
		$k_1$	$a_r^{**}$	$R^2$	$k_2$	$a_r^{**}$	$R^2$
M1	7,426	0,185	7,198	0,951	0,021	7,546	0,981
M2	1,702	$1,136 \cdot 10^{-2}$	1,987	0,977	$1,250 \cdot 10^{-3}$	2,895	0,972

$a_r^*$  představuje experimentálně zjištěnou hodnotu,  $a_r^{**}$  pak hodnotu vypočtenou z uvedených kinetických rovnic.

V tabulce 2 uvedené hodnoty  $R^2$  jsou poměrně vysoké a s ohledem na velikost  $R^2$  se odlišují minimálně. Přesto však můžeme konstatovat, že kinetiku adsorpce na  $\alpha$ - $MnO_2$  můžeme popsat kinetickým modelem druhého řádu a kinetiku As (V) na  $\delta$ - $MnO_2$  oběma modely prvního i druhého řádu. Rychlostní konstanta prvního řádu je o dva řády vyšší pro  $\alpha$ - $MnO_2$  modifikaci ve srovnání s  $\delta$ - $MnO_2$  modifikací. Důvodem tohoto poměrně velkého rozdílu ( $0,185 \text{ min}^{-1}$  a  $0,014 \text{ min}^{-1}$ ) může být heterogenita povrchu  $\delta$ - $MnO_2$  modifikace nebo přítomnost částic, které brání difúzi As (V) k povrchu adsorbentu. Z toho vyplývá, že pomalá adsorpce As (V) na hydratovaném oxidu je pravděpodobně způsobena heterogenitou povrchu, ev. slepením částic nebo reakcemi probíhajícími na povrchu sorbentu.

Pro popis adsorpčního mechanismu byla použita Langmuirova a Freundlichova izoterma. Linearizace dat je uvedena na obr. 4a (pro modifikaci  $\alpha$ - $MnO_2$ ) a na obr. 4b (pro modifikaci  $\delta$ - $MnO_2$ ) a vypočtená data jsou sumarizovaná v tabulce 3. Stejně tak, jako při hodnocení kinetiky procesu můžeme i v tomto případě pomocí lineárního regresního koeficientu  $R^2$  hodnotit mechanismus, který lépe vyhovuje popisu adsorpce As (V). Adsorpci na modifikaci  $\alpha$ - $MnO_2$  lze spíše popsat Langmuirovou izotermou, (hodnota  $R^2$  je 0,965, pro Freundlichovu izotermu je pouze 0,930), zatímco pro popis adsorpčního mechanismu na modifikaci  $\delta$ - $MnO_2$  lze použít obě izotermy jak Langmuirovu, tak Freundlichovu, přičemž Freundlichova izoterma je z důvodu vysoké hodnoty koeficientu  $R^2$  (téměř 1,0) výhodnější.

**Tabulka 3. Konstanty Langmuirovy a Freundlichovy izotermy pro adsorpci As (V) na modifikaci  $\alpha$ - $MnO_2$  a  $\delta$ - $MnO_2$**

Sorbent	Langmuirova izoterma			Freundlichova izoterma		
	$a_m$	$K_L$	$R^2$	n	$K_F$	$R^2$
M1	19,41	0,083	0,965	4,975	6,449	0,930
M2	15,33	0,042	0,979	2,802	2,306	0,994

Adsorpční kapacita obou nano materiálů pro As (V) je poměrně vysoká, představuje pro  $\alpha$ - $MnO_2$  modifikaci 19,41 mg/g a pro  $\delta$ - $MnO_2$  modifikaci 15,33 mg/g.

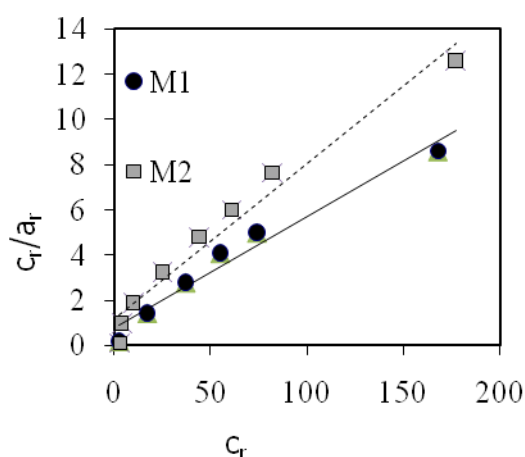
Vypočtené konstanty obou izoterm ( $K_F$ , n a  $K_L$ ) pro oba typy sorbentu podtrhují i vyšší hodnotu adsorpční kapacity  $a_m$  pro modifikaci  $\alpha$ - $MnO_2$ . Uvedené vyšší hodnoty pro modifikaci  $\alpha$ - $MnO_2$  mohou být způsobeny i tvarem částic sorbentu, jak je zřejmé i z orb.1. Pro vyšší adsorpční kapacitu modifikace  $\alpha$ - $MnO_2$  pro As (V) hovoří i nižší hodnota  $pH_{NBN}$ , vyšší specifický povrch, ale i objem pórů a jejich tvar.

**Tabulka 4. Porovnání adsorpčních kapacit pro As (V) - různé sorbety**

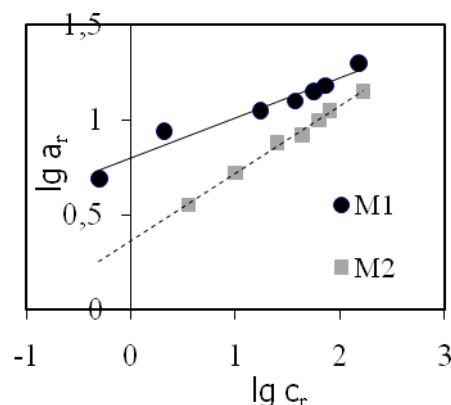
Nano materiály	$a_m$ [mg/g]	Nano-materiály	$a_m$ [mg/g]
Maghemit prášek (Sigma- Aldrich)	5,0	CuO	22,6
Hydroxo Fe a Ti	14,3	$\alpha$ - $MnO_2$	<b>19,41</b>
Čisté částice $TiO_2$	20,5	$\delta$ - $MnO_2$	<b>15,33</b>

Důvodem pro vyšší adsorpční kapacitu modifikace  $\alpha$ - $MnO_2$  je tudíž jeho kanálková struktura, která poskytuje vyšší množství adsorpčních center ve srovnání s modifikací  $\delta$ - $MnO_2$ , kde adsorpční centra jsou pouze na povrchu nanočástic. Uvedená adsorpční kapacita pro As(V) 19 a 15 mg/g je poměrně vysoká ve srovnání s jinými sorbenty,

např. s  $\text{Mg}(\text{OH})_2$  (1,2 mg/g) či aktivním uhlím F200 (2,6 mg/g). Pro jiné vybrané a dostupné nano sorbenty jsou hodnoty adsorpční kapacity uvedeny v tabulce 4.



**Obr. 4a. Linearizace Langmuirovy izotermy-adsorpce As(V) na  $\alpha\text{-MnO}_2$**



**Obr. 4b. Linearizace Freundlichovy izotermy-adsorpce As(V) na  $\delta\text{-MnO}_2$**

## ZÁVĚR

Obě modifikace  $\alpha\text{-MnO}_2$  a  $\delta\text{-MnO}_2$  vykazují vysokou adsorpční kapacitu pro As(V), resp. jsou vhodným sorbentem pro odstraňování arseničnanů z vodných roztoků. Adsorpční kapacita modifikace  $\alpha\text{-MnO}_2$  je 19,4 mg/g a modifikace  $\delta\text{-MnO}_2$  15,3 mg/g. Důvodem vyšší sorpční kapacity modifikace  $\alpha\text{-MnO}_2$  je kanálková struktura, velikost pórů (kanálků) a v důsledku toho i vnitřní objem kanálků. Strukturální charakteristika nanosorbentů a výsledky jednorázových pokusů ukazují, že As(V) je k povrchu adsorbentu poután elektrostatickými silami a že fyzikální vlastnosti výměnných ligandů (jako velikost, tvar, specifický povrch, stav aj.) zaujímají významnou roli pro adsorpci As(V) na modifikacích  $\text{MnO}_2$ . Adsorpční rovnováha As(V) na modifikaci  $\alpha\text{-MnO}_2$  byla dosažena významně dříve než na modifikaci  $\delta\text{-MnO}_2$ . Je třeba poznamenat, že zásadní roli při použití jakýchkoliv adsorbentů pro odstranění iontových forem kovů zaujímá hodnota  $\text{pH}_{\text{NBN}}$ , její znalost je nezbytnou podmínkou pro efektivní adsorpční mechanismus.

**Poděkování:** Tento příspěvek byl zpracován s podporou projektu

VZ MSM 6046137308.

## Literatura:

1. Karim, M.M.: Arsenic in groundwater and health problems in Bangladesh. *Water Research*, 34(1), p. 304, (2000).
2. Vyhláška č. 252/2004 Sb. ve znění pozdějších předpisů.
3. Nařízení vlády č. 61/2003 Sb. ve znění pozdějších předpisů (platnost od 1.10. (2007).
4. McNeill L.S. et al.: Predicting As removal during metal hydroxide precipitation. *Jour. AWWA*, 89, p. 75, (1997).
5. Cao G.: *Nanostructures and Nanomaterials - Synthesis, Properties and Applications*. Imperial Coll. Press, London 2004.
6. Tuutijärvi, T., et al.: As(V) adsorption on maghemite nanoparticles. *Journal of Hazardous Materials*, 166(2-3), p. 1415, (2009).
7. Ho, Y.S. et al.: Removal of lead (II) from effluents by sorption on peat using second-order kinetics. *Sep. Sci. Technol.* 36(2), 241, (2001).