

## Mágneses adszorbens ólom- és metilénkék adszorpciójának vizsgálata

Sikora Emőke<sup>1\*</sup>, Katona Kitti Krisztina<sup>1</sup>, Vanyorek László<sup>1</sup> és Muránszky Gábor<sup>1</sup>

<sup>1</sup>*Kémiai Intézet, Miskolci Egyetem, Miskolc, Magyarország*

\*Kapcsolattartó szerző: emoke.sikora@gmail.com

### Absztrakt

A munkánk során víztisztítási folyamatokra alkalmas Amberlit ioncserélő gyantából készített mágneses gyöngy (MPB) adszorpció vizsgálatával foglalkoztunk. Ennek során nehézfém (Pb<sup>2+</sup>), illetve szerves anyag (metilénkék) kötődését, ezek pH- valamint időfüggését is vizsgáltuk a mágneses adszorbensen. Az adszorpciót követően az egyensúlyi oldatok koncentrációjának méréséhez ICP-AES-t (induktív csatolású plazma atomemissziós spektrométert), valamint UV-VIS spektrofotométert alkalmaztunk. Az adszorpció eredményekre izotermákat illesztettünk, majd a kapott eredményeket összevetettük korábbi tanulmányokkal.

**Kulcsszavak:** mágneses adszorbens; nehézfém adszorpció; metilénkék adszorpció

### 1. Bevezetés

Az elmúlt években az adszorpció eljárások egyre jelentősebbé váltak a víz- és szennyvízkezelési technológiák során [1]. Az adszorpció technikák számos előnnyel rendelkeznek, ugyanis egyszerűen tervezhető, könnyen kezelhető módszerek, nagy az elválasztási hatékonyságuk, és nem kell drága kemikáliákat sem alkalmazni ebben az esetben [2]. Az ioncserélő gyanták kiváló adszorpció tulajdonságai már jól ismertek [3]. Korábbi kutatásokban Amberlit gyanta adszorbens használatkor a maximális adszorpció kapacitás Cu esetében 50,9 mmol/g, Zn esetén 765,1 mmol/g, Ni esetén 235,3 mmol/g, Cd esetén 201,1 mmol/g, Pb esetén pedig 19,6 mmol/g eredményt kaptak [4]. Amennyiben nem töltetes oszlopban alkalmazzák az adszorbenseket, az elválasztásuk a vizes fázistól problémás lehet. Azonban, ha mágneses

tulajdonsággal ruházzuk fel ezeket az anyagokat, akkor az elválasztás nem csak egyszerűbb, de gyorsabb és hatékonyabb is lehet [5,6]. A legtöbb forrásban a mágneses tulajdonságot magnetit részecskékkel érik el, mivel ez a vas-oxid olyan előnyökkel rendelkezik, mint biokompatibilitás, kémiai stabilitás, olcsó az előállítás, egyszerűen lehet a felületét módosítani, és végül, de nem utolsó sorban erősen mágneses tulajdonságú [7,8]. Az irodalomban számos példát találhatunk olyan kutatásokra, ahol mágneses anyagokat alkalmaztak adszorbensként például mágneses kompozit hidrogéleket [9] vagy mágneses grafént (Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>-GS) [10]. Utóbbit Guo és társai grafénlemez magnetittel (Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>) történő társításával hozták létre, és kimutatták, hogy segítségével a Cr(VI), Pb(II), Hg(II), Cd(II) és Ni(II) ionok könnyen eltávolíthatóak vizes oldatból. Az adszorbens egyensúlyi szorpció kapacitása a

vizsgált nehézfémionok esetében az alábbiak szerint alakult: Cr(VI) 17,29 mg/g, Pb(II) 27,95 mg/g, Hg(II) 23,03 mg/g, Cd(II) 27,83 mg/g, Ni(II) 22,07 mg/g [10]. Az egyik tanulmányban aktív szén tartalmú mágneses alginát gyöngyöket (AC-MAB) használtak szerves festékek eltávolítására [11]. A maximális szorpciós kapacitás metilénkék esetében 0,62 mmol/g-ról 38,9 mmol/g-ra nőtt összehasonlítva sima aktív szénnel. Egy másik tanulmányban Esra és kutatótársai mágneses aktív szén (Fe-AC) használtak adszorbensként metilénkék adszorpciójánál. A kísérlet során vizsgálták az adszorpciót befolyásoló paramétereket, mint például: kezdeti koncentráció (50-250 mg/l), kezdeti pH (3-9), hőmérséklet (298-318 K), illetve érintkezési idő (5-60 perc). Az oldatban maradó metilénkék mennyiségét UV-VIS spektrofotométerrel mérték, majd Langmuir izotermát illesztettek a kapott eredményekre. Az adatok alapján a maximális adszorpciós kapacitás 357,1 mg/g volt [12].

Munkánk során egy szerves ion ( $Pb^{2+}$ ), illetve egy szerves modell vegyület (metilénkék) kötődését vizsgáltuk az általunk előállított mágneses adszorbensen. Megállapítottuk a maximális adszorpciós kapacitást, valamint az adszorpció idő- és pH-függését. Az adszorpciós méréseket batch, azaz szakaszos mérési módszer szerint végeztük. Az adszorpciót követően az egyensúlyi oldatok koncentrációjának méréséhez a szerves ion esetében ICP-AES-t (induktív csatolású plazma atomemissziós spektrométert), a metilénkék esetében pedig UV-VIS spektrofotométert használtunk.

## 2. Kísérleti rész

### 2.1. Anyagok és módszerek

A magnetit szintézishez vas(III)-klorid hexahidrátot (VWR), vas(II)-szulfát heptahidrátot (Reanal), nátrium-hidroxidot (Sigma Aldrich) és Amberlit IR 120  $H^+$  (ACROS Organics MS) gyantát alkalmaztunk. Az MPB gyöngyöket  $Pb^{2+}$  és metilénkék adszorpciós kísérletekben teszteltük, ólom(II)-nitrát (Reanal)

és metilénkék (Reanal) felhasználásával. Az adszorpciós méréseket batch, azaz szakaszos mérési módszer szerint végeztük. Az adszorpciót követően az egyensúlyi oldatok koncentrációjának méréséhez a szerves ion esetében ICP-AES-t (induktív csatolású plazma atomemissziós spektrométert, Varian 720 ES, Merck Certipur ICP multi-element standard IV), a metilénkék esetében pedig UV-VIS spektrofotométert használtunk (UV-6300PC). Az adszorpciós mérések eredményeire Freundlich és Langmuir izotermákat illesztettünk.

### 2.2. Mágneses adszorbensek szintézise

Az első lépésben az Amberlit gyantát szárítottuk 120 °C-on 24 órán át. Ezt követően  $FeSO_4 \cdot 7 H_2O$  (3,06 g) és  $FeCl_3 \cdot 6 H_2O$  (5,40 g) vizes oldatát készítettük el, majd hozzáadtuk a szárított amberlit gyöngyökhöz (7,5 g), amit 2 órán át állni hagytunk. Az idő letelte után a gyöngyöket desztillált vízzel mostuk. NaOH-oldatot (7 g NaOH/50 ml deszt.víz) adtunk a gyöngyökhöz, majd egy órnyi folyamatos kevertetés után eltávolítottuk őket az oldatból. Újabb desztillált vizes mosás és szárítás következett 120 °C-on 24 órán át. A nátrium-hidroxid ebben a folyamatban kettős szerepet tölt be, egyrészt létrehozza a magnetit részecskéket, másrészt regenerálja is az ioncserélő gyantát. Az így kapott MPB-nek keresztelt adszorbens karakterizálására egy korábbi tanulmányban került sor. [13]

### 2.3. Adszorpciós kísérletek

Kísérleteink során egy szerves nehézfémion ( $Pb^{2+}$ ), illetve egy szerves modell vegyület (metilénkék) kötődését vizsgáltuk az előállított mágneses adszorbensen. Az adszorpciós kapacitás mellett megállapítottuk az egyensúly beállításához szükséges időt, valamint az adszorpció pH függését.

Az adszorpció egyensúlyi idejének meghatározása során nyolc azonos koncentrációjú ( $Pb^{2+}$  esetén 5 mmol/l) valamint metilénkék esetén 0,08 mmol/l) 50 ml térfogatú oldatot készítettünk, majd az adszorbensből 0,2 g-ot adtunk hozzá. A lombikokat rázógépre

helyeztük és bizonyos idő elteltével (15, 30, 45, 60, 90, 120, 150, 180 perc) levettük a gépről, majd az adszorbenseket egy mágnes segítségével elválasztottuk az oldatoktól, melyekből 10-10 ml mintát vettünk.

Az ólom adszorpció pH függésének vizsgálatához hét 5 mmol/l koncentrációjú oldatot készítettünk. Az oldatok pH-ját különböző értékekre állítottuk be (pH=1,7-5,2 tartományban) 0,1 mol/l sósav (HCl) és 0,1 mol/l nátrium-hidroxid (NaOH) oldatok segítségével. A hét oldathoz egyenként 0,2 g MPB adszorbenst adtunk, majd 2 órán keresztül ráztattuk. A metilénkék adszorpció pH függés vizsgálata során is ugyan így történt a mérés, viszont ebben az esetben a hat oldat koncentrációja 0,16 mmol/l volt és a pH-t 3,0-9,2 között változtattuk.

Az adszorpció izotermák felvétele során a törzsoldatokból hígítási sorozatot készítettünk (Pb<sup>2+</sup> esetén 0,5-10 mmol/l koncentráció tartományban, míg metilénkék esetén 0,02-0,16 mmol/l tartományban), majd szintén 0,2 g MPB-t adtunk az 50 ml-es oldatokhoz. A mintákat 2 órán keresztül rázógépen ráztattuk, majd 10-10 ml mintát vettünk az oldatokból a későbbi koncentrációmeghatározási vizsgálatokhoz.

A kapott eredményekre Langmuir (1. egyenlet) és Freundlich (2. egyenlet) izotermákat illesztettünk.

### 1. ábra: A) Pb<sup>2+</sup> és B) metilénkék adszorpció egyensúlyi koncentrációja a kontakt idő függvényében MPB alkalmazását követően

$$q_e = \frac{q_m \times K_L \times c_e}{1 + c_e \times K_L} \quad (1)$$

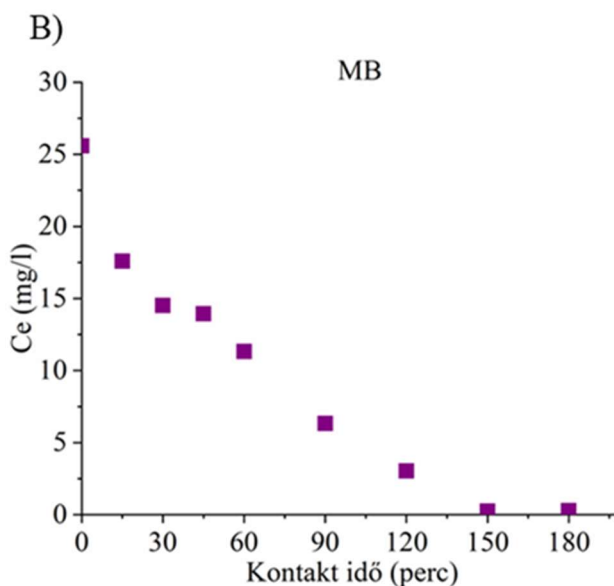
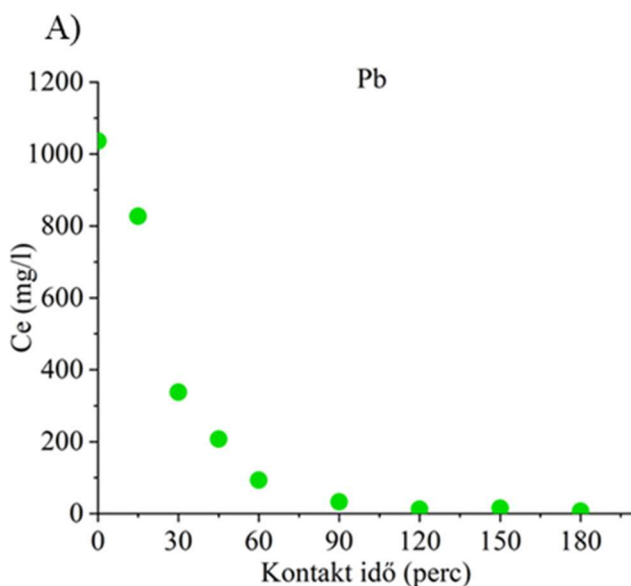
$$q_e = K_F \times c_e^{1/n} \quad (2)$$

Ahol  $q_e$  az adszorbeált ionok mennyisége (mg/g),  $c_e$  az ionok egyensúlyi koncentrációja az oldatban (mg/l),  $q_m$  a maximális szorpciós kapacitás (mg/g) és  $K_L$  az egyensúlyi Langmuir konstans (L/mg) valamint  $K_F$  és  $n$  állandók. Az illesztéseket, valamint a  $K_L$ ,  $q_m$ ,  $K_F$  és  $n$  adatokat Orthogonal Distance Regression iterációs algoritmus alkalmazásával számoltuk Origin Pro 2018 program segítségével.

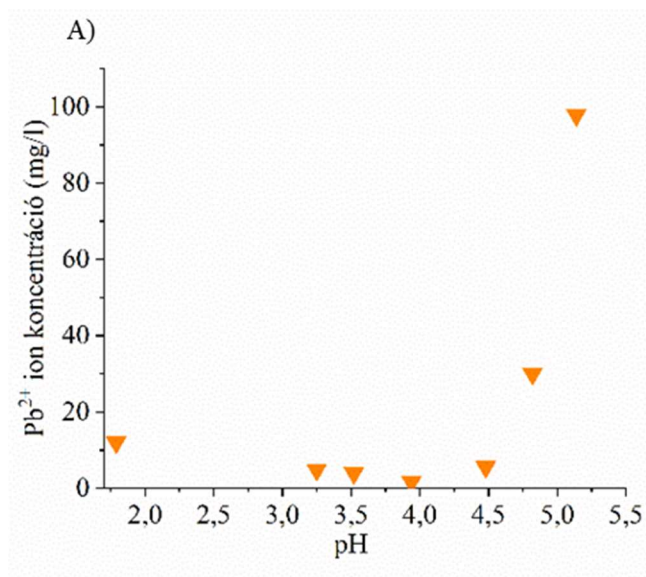
### 3. Eredmények

Mindkét adszorpció esetén a kontakt idő növekedésével egyre nőtt az adszorbeált mennyiség az egyensúly beálltáig (1. ábra). Az egyensúlyi állapot eléréséhez szükséges idő Pb<sup>2+</sup> esetében 120 perc volt, míg metilénkék esetében kicsivel több, körülbelül 150 perc.

A pH függés tekintetében azt tapasztaltuk, hogy az ólom-ion adszorpciónál kezdetben alacsony pH értékeknél verseny alakult ki a vizes oldatban lévő hidrogén-ionok és a fém-ionok között, ezáltal kevesebb ólom-ion kötődött meg az adszorbensen (2./B ábra). Növekvő pH esetén



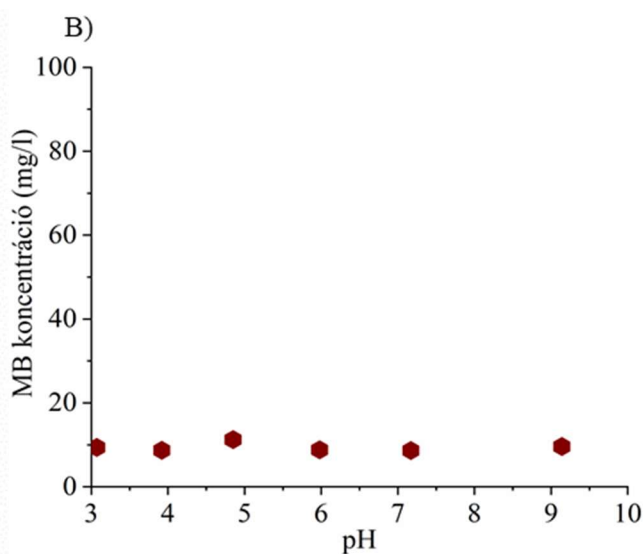
már csökkent az oldatban lévő ólom-ionok koncentrációja. A legnagyobb mértékű adszorpció 4-es pH esetén volt tapasztalható.



**2. ábra: A) Pb<sup>2+</sup> és B) metilénkék koncentrációjának változása a pH függvényében MPB adszorbens alkalmazása után**

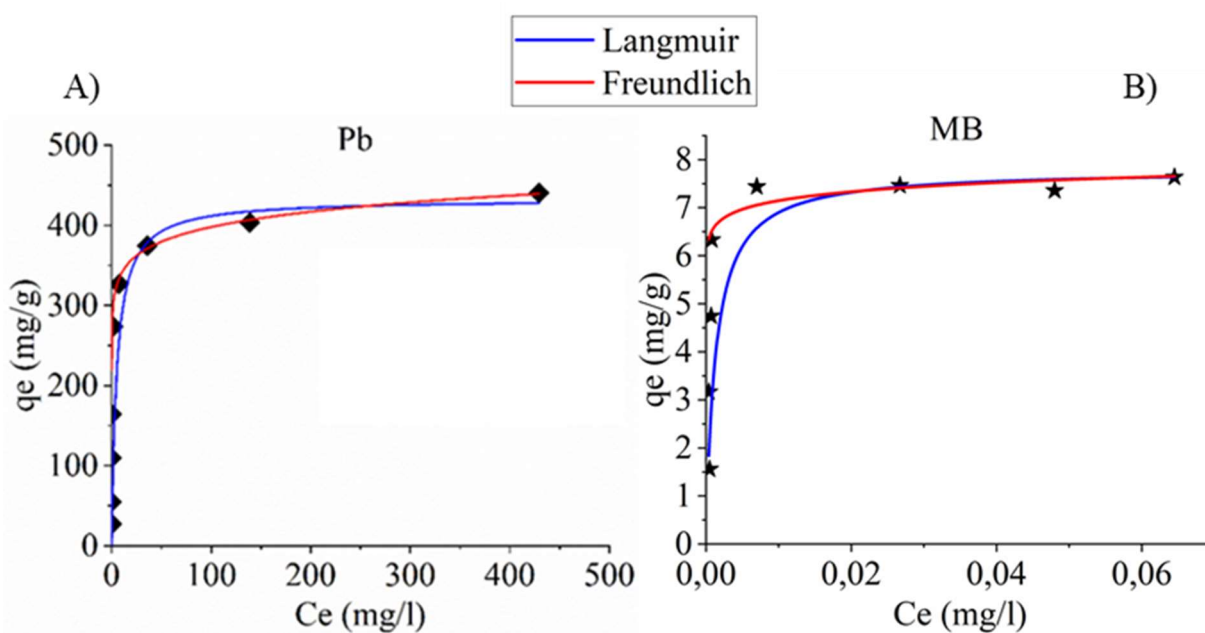
Ezt követően tovább növelve a pH-t, az oldatok opálösszé váltak, ami azzal magyarázható, hogy egy adott pH felett (kb. 5,0-5,5) a Pb<sup>2+</sup> ionok reakcióba léptek az oldatban található hidroxid-ionokkal és ólom(II)-hidroxid (Pb(OH)<sub>2</sub>) csapadék keletkezett. Ebben a

**3. ábra: A) Pb<sup>2+</sup> és B) metilénkék adszorpció során kapott mérési pontok és az azokra illesztett Langmuir- és Freundlich-izotermák**



formában az ólom már nem tud megfelelő módon adszorbeálódni az ioncserélő gyanta felületén.

A metilénkék adszorpció pH függésének vizsgálata során arra a megállapításra jutottunk, hogy a pH változtatásával jelentősen nem változik az oldatok metilénkék koncentrációja (2./B ábra). Ez alapján a metilénkék adszorpciójára a pH-nak nincsen hatása a vizsgált tartományban.



Az  $Pb^{2+}$  és metilénkék adszorpciós vizsgálatai során kapott mérési pontok, illetve az azokra illesztett Langmuir és Freundlich izotermák láthatók a 3. ábrán, az illesztési paraméterekre kapott értékeket pedig az 1. táblázatban foglaltuk össze.

**1. táblázat: Az  $Pb^{2+}$  és metilénkék adszorpció eredményeire illesztett Langmuir és Freundlich izotermák paraméterei**

	Langmuir-izoterma				Freundlich-izoterma			
	$q_m$ (mg/g)	$q_m$ (mmol/g)	$K_L$	$R^2$	n	$K_F$	$R^2$	
$Pb^{2+}$	432,8±7,6	2,09±0,04	0,19±0,06	0,9990	14,7±2,6	291,0±51,4	0,9924	
MB	7,79±0,10	0,02±0,0003	771±419	0,7736	27±5	8±21	0,9854	

A korrelációs koefficiensek ( $R^2$ ) alapján az ólomadszorpció esetén a Langmuir, metilénkék esetében a Freundlich-izoterma, illeszkedik pontosabban a mérési eredményekre. Adszorpciós kapacitás ( $q_m$ ) tekintetében jóval magasabb értéket kaptunk az ólom-ionok esetében (2,09 mmol/g) mint a metilénkék esetében (körülbelül százada,  $\sim 0,02$  mmol/g). Az eredményekből megállapítható, hogy az MPB-n adszorbeálódott metilénkék mennyisége jelentősen kevesebb.

Az eredményeket összevetettük különböző irodalmi forrásokban található adatokkal (2. táblázat). Az összehasonlításból kiderült, hogy a nehézfémion adszorpciója esetén az MPB kiváló eredményeket ért el, azonban a metilénkék megkötés tekintetében alulmaradt más mágneses adszorbensekkel szemben.

**4. Összefoglalás**

Munkánk során egy szervetlen ion ( $Pb^{2+}$ ), illetve egy szerves modell vegyület (metilénkék) kötődését vizsgáltuk az általunk előállított mágneses adszorbensen (MPB). A pH függés tekintetében elmondható, hogy a pH hatással van az ólom-ion adszorpciós mérésekre, hiszen bizonyos pH értéken túl (kb. 5,0-5,5) az oldatok opálössá váltak, ami csapadékképződésre utal. Az optimális érték a 4-es pH volt, itt tapasztaltuk a legnagyobb mértékű adszorpciót. Viszont a metilénkék adszorpciós mérések esetében nem tapasztaltunk pH függést. Az egyensúly

eléréséhez szükséges idő vizsgálata során, az ólom-ion adszorpció esetén 120, metilénkék esetében 150 percnél értük el az egyensúlyi koncentrációt. Az eredmények alapján a  $Pb^{2+}$  ion esetében az MPB adszorbens adszorpciós kapacitása kimagasló (432,8±7,6 mg/g) volt. A metilénkével végzett méréseket illetően azonban elmondhatjuk, hogy mivel a metilénkék nem erősen ionos karakterű, az adszorbens ennek megfelelően csak kevés mennyiséget

tudott belőle adszorbeálni (7,79±0,10 mg/g). Különböző irodalmi források adszorbenseivel összevetve megállapítható, hogy az MPB nehézfémionok adszorpciójára kiválóan alkalmazható, de a metilénkék megkötésére kevésbé alkalmas.

**2. táblázat: Különböző irodalmi források és az MPB adszorbens adszorpciós kapacitásainak összehasonlítása**

Adszorbens	Adszorpciós kapacitás (mg/g)	
	$Pb^{2+}$	MB
Mágneses hidrogél[9]	140,84	-
Mágneses grafén ( $Fe_3O_4$ -GS)[10]	27,95	-
Zr-alapú mágneses kompozitok [14]	102,00	-
MGCO[15]	-	180,83
Mágneses aktív szén (Fe-AC) [12]	-	357,10
MPB	432,8±7,6	7,79±0,10

**Köszönetnyilvánítás**

A cikkben ismertetett kutató munka az EFOP-3.6.1-16-2016-00011 jelű „Fiatalodó és Megújuló Egyetem – Innovatív Tudásváros – a Miskolci Egyetem intelligens szakosodást szolgáló intézményi fejlesztése” projekt részeként – a Széchenyi 2020 keretében – az

Európai Unió támogatásával, az Európai Szociális Alap társfinanszírozásával valósult meg.

### Hivatkozások

- [1] Péter, D. S. *Szennyvíztisztítási technológiák I.*, Szent István Egyetem, **2011**.
- [2] Afroze, S.; T. K. Sen. *Water, Air, Soil Pollut.* **2018**, *229*, 225.
- [3] Alexandratos, S. D. *Ind. Eng. Chem. Res.* **2009**, *48*, 388.
- [4] Demirbas, A.; E. Pehlivan; F. Gode; T. Altun; G. Arslan. *J. Colloid Interface Sci.* **2005**, *282*, 20.
- [5] Xu, Y.; L. Chen; H. Wang; X. Zhang; Q. Zeng; H. Xu; L. Sun; Q. Zhao; L. Ding. *Anal. Chim. Acta* **2010**, *661*, 35.
- [6] Sharma, M.; P. Kalita; K. K. Senapati; A. Garg. In *Emerging Pollutants - Some Strategies for the Quality Preservation of Our Environment*, InTech, **2018**.
- [7] Davarpanah, M.; A. Ahmadpour; T. Rohani Bastami. *J. Magn. Magn. Mater.* **2015**, *375*, 177.
- [8] Vojoudi, H.; A. Badiei; S. Bahar; G. Mohammadi Ziarani; F. Faridbod; M. R. Ganjali. *J. Magn. Magn. Mater.* **2017**, *441*, 193.
- [9] Ozay, O.; S. Ekici; Y. Baran; N. Aktas; N. Sahiner. *Water Res.* **2009**, *43*, 4403.
- [10] Guo, X.; B. Du; Q. Wei; J. Yang; L. Hu; L. Yan; W. Xu. *J. Hazard. Mater.* **2014**, *278*, 211.
- [11] Rocher, V.; J.-M. Siaugue; V. Cabuil; A. Bee. *Water Res.* **2008**, *42*, 1290.
- [12] Altıntığ, E.; H. Altundag; M. Tuzen; A. Sari; A. Sari. *Chem. Eng. Res. Des.* **2017**, *122*, 151.
- [13] Sikora, E.; V. Hajdu; G. Muránszky; K. K. Katona; I. Kocserha; T. Kanazawa; B. Fiser; B. Viskolcz; L. Vanyorek. *Chem. Pap.* **2020**.
- [14] Huang, L.; M. He; B. Chen; B. Hu. *Chemosphere* **2018**, *199*, 435.
- [15] Fan, L.; C. Luo; M. Sun; X. Li; F. Lu; H. Qiu. *Bioresour. Technol.* **2012**, *114*, 703.