

MAŁGORZATA KICA, SYLWIA RONKA*

SELEKTYWNE USUWANIE HERBICYDÓW Z WODY Z UŻYCIEM MODYFIKOWANEGO POLIDIWINYLOBENZENU

SELECTIVE HERBICIDES REMOVAL FROM WATER USING MODIFIED POLY(DIVINYLBENZENE)

Streszczenie

W artykule przedstawiono metodę usuwania herbicydów z roztworów wodnych w wyniku adsorpcji na polidivinylobenzenie zmodyfikowanym w reakcji cykloaddycji Dielsa–Aldera. Zastosowane zostały adsorbenty różniące się wielkością powierzchni właściwej oraz zawartością grup umożliwiających sorpcję specyficzną, dzięki czemu określony został wpływ oddziaływań pomiędzy adsorbentem a adsorbentem na wydajność procesu.

Słowa kluczowe: oczyszczanie wody, herbicydy, adsorpcja, adsorbenty polimerowe, polidivinylobenzen, reakcja Dielsa-Aldera

Abstract

In the paper selective herbicides removal from water by adsorption using modified poly(divinylbenzene) was presented. Applied adsorbents were characterized by varied surface area and content of groups causing specific sorption. Due to that, impact of interactions between adsorbent and adsorbate on process efficiency was defined.

Keywords: water treatment, herbicides, adsorption, polymer adsorbents, poly(divinylbenzene), Diels-Alder reaction

* Mgr inż. Małgorzata Kica, dr inż. Sylwia Ronka, Zakład Materiałów Polimerowych i Węglowych, Wydział Chemiczny, Politechnika Wroclawska.

Oznaczenia

X_{kw}	– zawartość grup kwasowych, mmol/g
C_z	– stężenie zasady, mmol/ cm ³
V_z	– objętość zasady, cm ³
C_k	– stężenie kwasu, mmol/ cm ³ ,
V_k	– objętość kwasu, cm ³ ,
m_m	– masa spęcznionego polimeru, g
% <i>zaw</i>	– zawartość polimeru w spęcznionym żelu, %
C_0	– początkowe stężenie adsorbentu, mg/dm ³
C_R	– równowagowe stężenie adsorbentu, mg/dm ³
V	– objętość dodanego roztworu adsorbentu, dm ³
m	– masa suchego polimeru, g
α	– współczynnik podziału
S	– wielkość sorpcji, czyli ilość zaadsorbowanego herbicydu w przeliczeniu na masę sorbentu, mg/g
S_{max}	– maksymalna sorpcja, czyli największa ilość zaadsorbowanego herbicydu w przeliczeniu na masę sorbentu, mg/g
ρ	– gęstość rozpuszczalnika, g/dm ³
C_R	– równowagowe stężenie adsorbentu, mg/dm ³

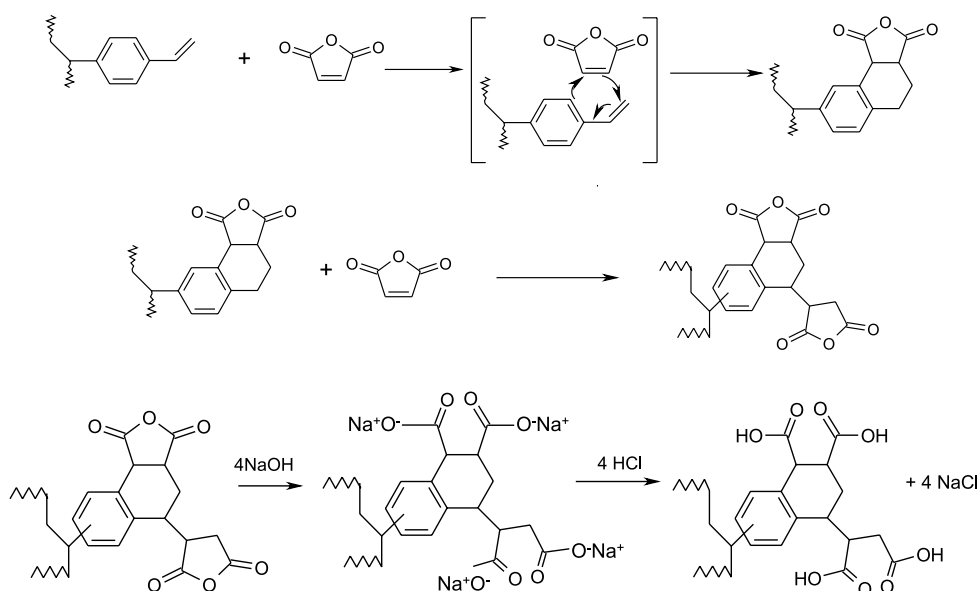
1. Wstęp

Ze względu na powszechność zastosowania, trwałość w środowisku oraz toksyczność usuwanie herbicydów z wody jest istotnym zagadnieniem ekologicznym. Ma to odzwierciedlenie w zainteresowaniu tą tematyką licznych grup badawczych oraz w znacznej liczbie publikacji wydawanych na przełomie ostatnich lat [1, 2]. Jednym z najpopularniejszych i najefektywniejszych sposobów usuwania toksyn i zanieczyszczeń z roztworów wodnych jest adsorpcja, zaś ze względu na znaczną powierzchnię właściwą, łatwą regenerację oraz prostotę modyfikacji znacznym zainteresowaniem cieszą się adsorbenty polimerowe. W ostatnim czasie wzrosło szczególnie zainteresowanie specyficznymi adsorbentami służącymi do usuwania z roztworów wodnych wybranych substancji. Efektywnym sposobem na otrzymanie specyficznych adsorbentów polimerowych ukierunkowanych na usuwanie wybranych zanieczyszczeń z wody jest modyfikacja chemiczna. W wyniku wprowadzenia grup funkcyjnych w strukturę polimeru, możliwe jest wytworzenie specyficznych oddziaływań pomiędzy cząsteczkami adsorbentu i adsorbentu, a tym samym intensyfikacja sorpcji. Przykładem jest wprowadzenie grup karboksylowych implikujące specyficzne oddziaływania pomiędzy cząsteczkami zmodyfikowanego polistyrenu a p-nitroaniliną [3] czy grup sulfonowych, mających na celu usunięcie acetaminofenu [4]. W poniższej pracy przedstawione zostało selektywne usuwanie atrazyny z roztworów wodnych przy użyciu polidivinylobenzenu zmodyfikowanego w wyniku reakcji Diesla–Aldera.

2. Część eksperymentalna

2.1. Synteza i charakterystyka adsorbentów

Polidiwinylbenzen użyty do dalszej modyfikacji zsyntetyzowano, stosując polimeryzację suspensyjną. Jako inicjator zastosowany został nadtlenek benzoilu, rolę stabilizatora suspensji pełnił poli(alkohol winylowy). Strukturę porowatą polimerów projektowano przez zastosowanie mieszaniny rozpuszczalników o różnych zawartościach heptanu i toluenu. Kolejnym etapem syntezy adsorbentów była modyfikacja otrzymanych polimerów za pomocą bezwodnika maleinowego, a następnie zasadowa hydroliza z użyciem wodorotlenku sodu. Schemat reakcji został przedstawiony na rysunku 1.



Rys. 1. Modyfikacja polidivinylobenzenu za pomocą bezwodnika maleinowego [5]

Fig. 1. Modification of polydivinylbenzene with maleic anhydride [5]

Modyfikacja prowadzona była w toluenie, w temperaturze wrzenia rozpuszczalnika. Czas trwania modyfikacji wynosił 48 godzin. W wyniku reakcji otrzymano zmodyfikowany polidivinylobenzen zawierający w strukturze grupy karboksylowe. Zawartość grup kwasowych oznaczono w wyniku odwrotnego miareczkowania kwasem solnym i obliczano ze wzoru:

$$X_{kw} = \frac{C_z \cdot V_z - C_k \cdot V_k}{m_m \cdot \%zaw} \quad (1)$$

Aby otrzymać pełną charakterystykę sorbentów i zdolność sorpcji niespecyficzej, przeprowadzono badania ich struktury porowatej. Wielkość powierzchni właściwej otrzymanych polimerów porowatych określono na podstawie adsorpcji azotu w temperaturze ciekłego

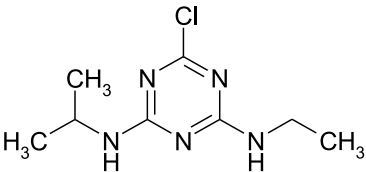
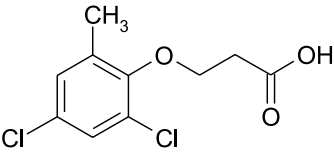
azotu za pomocą aparatu Micromeritics ASAP 2020. Zbadano także wielkość i objętość porów. Interpretację wyników oparto o teorię wielowarstwowej adsorpcji Brunauera, Emmeta i Tellera (BET).

2.2. Badania sorpcyjne

Analizowane herbicydy pochodzą z Instytutu Przemysłu Organicznego znajdującego się w Warszawie. Ich ogólna charakterystyka przedstawiona została w tabeli 1.

Tabela 1

Charakterystyka stosowanych herbicydów

Odczynnik	Czystość (+/- 0,1%)	Wzór chemiczny
Atrazyna	98,8%	
Kwas 4,6-dichloro-2-metylofenoksypropionowy	96,4%	

Metodą statyczną zbadano sorpcję dwóch herbicydów: atrazyny oraz kwasu 2,6-dichloro-2-metylofenoksypropionowego na uprzednio zsyntetyzowanych adsorbentach. Izotermy sorpcji sporządzono, stosując serię próbek badanego adsorbentu w formie spęcznionej w ilościach odpowiadających określonej masie suchego polimeru, zadając różne objętości roztworu herbicydu. Tak przygotowany układ umieszczano w wytrząsarce na okres 24 godzin. Po określonym czasie pobierano roztwór z nad polimeru i mierzono spektrofotometrycznie jego absorbancję przy określonej długości fali. Stężenie zabsorbowanych herbicydów obliczano na podstawie uprzednio sporządzonych krzywych wzorcowych. Ilość zaadsorbowanego herbicydu na badanych sorbentach obliczono, posługując się metodą różnicową wg następującego wzoru:

$$S = \frac{(C_0 - C_R) \cdot V}{m} \quad (2)$$

Współczynnik podziału adsorbowanej substancji pomiędzy sorbentem a roztworem dla maksymalnej wartości sorpcji wyznaczono ze wzoru:

$$\alpha = \frac{S_{\max} \cdot \rho}{C_r} \quad (3)$$

W celu zbadania kinetyki sorpcji dla układów adsorbent–atrazyna przygotowano naważkę spęcznionego polimeru, zadano ją roztworem atrazyny o stężeniu 10 ppm. Kolbę umieszczono w wytrząsarce. W celu wykreślenia kinetyki sorpcji z przygotowanych próbek pobierano roztwór adsorbentu z nad polimeru, w określonych odstępach czasowych, aż do ustalenia się stanu równowagi.

3. Omówienie wyników

3.1. Charakterystyka adsorbentów

Zsyntetyzowane adsorbenty scharakteryzowano zarówno pod kątem zawartości grup kwasowych umożliwiających selektywną sorpcję, jak i wyznaczono ich powierzchnię właściwą i objętość porów. Adsorbentom przypisano następujące symbole: Z1, Z2, P1, P2, gdzie P oznacza adsorbent porowaty, natomiast Z polimer żelowy. Wyniki przedstawiono w tabeli 2.

Tabela 2

Charakterystyka sorbentów

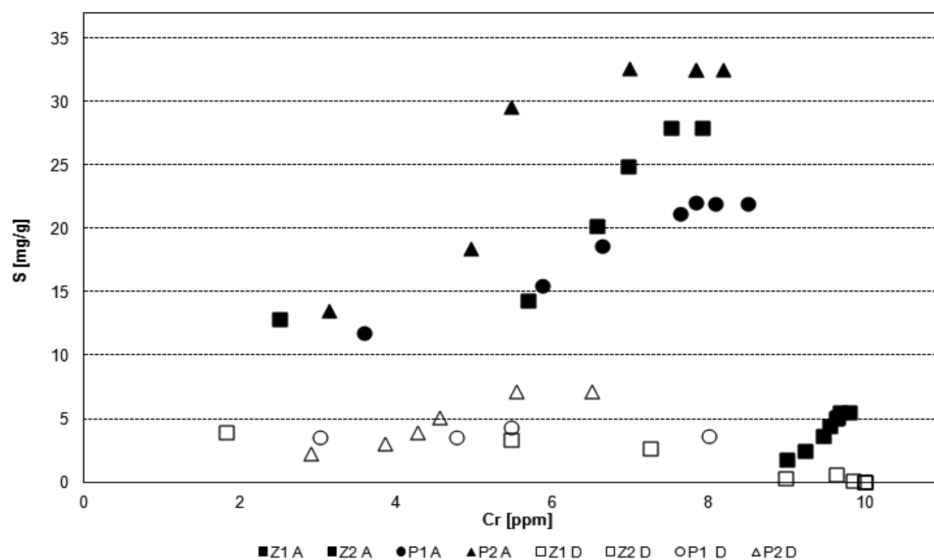
Symbol sorbentu	Zawartość grup kwasowych [mmol/ g _{suchego polimeru}]	Powierzchnia właściwa [m ² /g]	Średni rozmiar porów* [nm]	Średnia objętość porów* [cm ³ /g]
Z1	2,6	479	2,80 (0,78)	0,33 (0,13)
Z2	2,3	–	–	–
P1	2,8	517	8,98 (0,80)	1,16 (0,15)
P2	1,8	737	6,96 (0,81)	1,28 (0,17)

*w nawiasie podano średni rozmiar i objętość mikroporów.

3.2. Badania sorpcyjne

W celu określenia wpływu budowy adsorbentu na sorpcję atrazyny oraz kwasu 4,6-dichloro-2-metylofenoksypropionowego przeprowadzono badania sorpcji statycznej. W celu uzyskania izoterm sorpcji przeprowadzono serię pomiarów dla danego adsorbentu przy wykorzystaniu różnych objętości sorbatu. Z otrzymanych wyników pomiarów wykreślono zależności wielkości sorpcji (S) od stężenia równowagowego adsorbentu (Cr), które przedstawiono na rysunku 2.

Zgodnie z klasyfikacją typów izoterm adsorpcji zalecaną przez IUPAC analizowane układy atrazyna-adsorbent należą do izoterm typu IV. Jest to rozposzechniony, charakterystyczny dla adsorbentów mezoporowatych typ izoterm. W przypadku kwasu 2,4-dichloro-2-metylofenoksypropionowego możliwe jest określenie typu izoterm wyłącznie w układzie z adsorbentem P2. Również w tej sytuacji kształt wskazuje na izotermę typu IV. Na podstawie przebiegu krzywych wyznaczono maksymalną wielkość sorpcji oraz obliczono współczynnik podziału herbicydów pomiędzy adsorbent, a roztwór adsorbentu. Wyniki przedstawiono w tabeli 3.



Rys. 2. Izotermi sorpcji dla badanych układów adsorbent–herbicyd

Fig. 2. Sorption isotherms for analyzed herbicides and adsorbents

Tabela 3

Wartość maksymalnej sorpcji oraz współczynnika podziału herbicydów przez badane adsorbenty

Adsorbat	Adsorbent	S_{\max} [mg/g]	α [-]
Atrazyna	Z1	28,02	3720
	Z2	5,48	570
	P1	22,05	2820
	P2	32,63	4670
Kwas 2,4-dichloro-2-metylofenoksypropionowy	Z1	3,95	2180
	Z2	0,33	20
	P1	3,56	1180
	P2	7,22	1300

Z otrzymanych wyników widać, iż sorpcja atrazyny w przypadku wszystkich adsorbentów jest znacząco większa niż sorpcja kwasu 2,4-dichloro-2-metylofenoksypropionowego. Wynika to ze struktury obydwu herbicydów, a także komplementarności budowy atrazyny oraz zsyntetyzowanych adsorbentów. Wartość sorpcji jest najwyższa dla polimeru P2, co wynika z najbardziej rozwiniętej powierzchni właściwej ze wszystkich badanych adsorbentów. Z tej samej przyczyny najniższą sorpcją charakteryzuje się adsorbent Z2 – nie wykazuje on struktury porowatej, sorpcja wynika wyłącznie z wytworzenia specyficznych oddziaływań

z cząsteczkami herbicydów. Dlatego też praktycznie nie zaobserwowano sorpcji w układzie tego adsorbentu i kwasu 2,4-dichloro-2-metylofenoksypropionowego. Zwiększona sorpcja na adsorbencie Z1 w stosunku do P1, charakteryzującego się większą powierzchnią właściwą może wynikać ze średniego rozmiaru porów adsorbentów. W przypadku polimeru Z1 struktura porowata wynika z obecności porów o średnim rozmiarze 2,8 nm, co może powodować skuteczniejsze zatrzymywanie cząsteczek atrazyny niż przez ponad dwukrotnie większe pory adsorbentu P1.

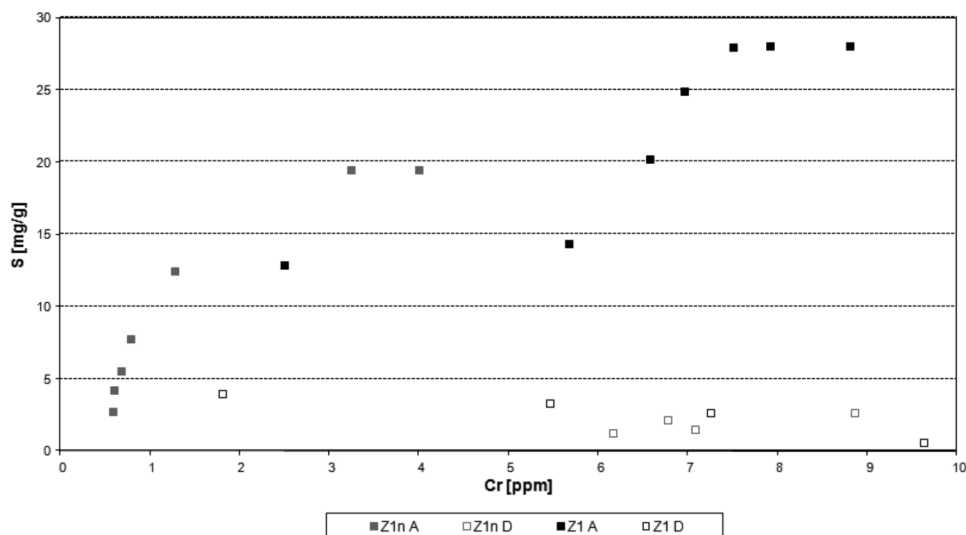
Obliczone współczynniki podziału atrazyny dla adsorbentów Z1, P1 oraz P2 świadczą o skutecznym usuwaniu jej z roztworów wodnych. Współczynnik ten w przypadku adsorbentu Z2 jest znacznie niższy, co jest spowodowane kilkakrotnie niższą wartością sorpcji. Współczynniki podziału charakteryzujące układy adsorbentów z kwasem 2,4-dichloro-2-metylofenoksypropionowym przyjmują niższe wartości, co wynika z braku komplementarności budowy, a tym samym niższego poziomu sorpcji związanego wyłącznie z zatrzymaniem herbicydu w porach.

Udział sorpcji specyficznej określano również w oparciu o wyniki badania sorpcji na adsorbentach Z1 oraz Z2 przed modyfikacją (Z1n, Z2n). Otrzymane wyniki porównano z wartościami sorpcji dla polimerów zmodyfikowanych. W przypadku adsorbentu Z2n, nie zaobserwowano sorpcji. Stężenia herbicydów mimo dodatku adsorbentu nie uległy zmianie. W układach zawierających adsorbent Z1n następowała sorpcja, zarówno atrazyny, jak i kwasu 4,6-dichloro-2-metylofenoksypropionowego. Wielkość sorpcji atrazyny na polimerze przed modyfikacją widocznie zmalała, w porównaniu do sorbentu zawierającego w strukturze grupy karboksylowe. Porównanie wielkości sorpcji herbicydów dla adsorbentów przed (Z1n, Z2n) i po modyfikacji (Z1, Z2) zebrano w tabeli 4. Izotermy sorpcji przedstawiono na rysunku 3.

Tabela 4

Porównanie wartości sorpcji herbicydów (S) przez adsorbenty przed (Z1n, Z2n) i po modyfikacji (Z1, Z2)

Adsorbat	Adsorbent	S [mg/g]
Atrazyna	Z1n	19,50
	Z1	28,02
	Z2n	0
	Z2	5,48
Kwas 2,4-dichloro-2-metylofenoksypropionowy	Z1n	2,63
	Z1	3,95
	Z2n	0
	Z2	0,33



Rys. 3. Izotermy sorpcji atrazyny (A) i kwasu 4,6-dichloro-2-metylofenoksypropionowego (D) na zmodyfikowanym adsorbencie (Z1) oraz na adsorbencie przed modyfikacją (Z1n)

Fig. 3. Sorption isotherms for atrazine (A) 4,6-dichloro-2-methylphenoxypropionic acid (D) on adsorbent before (Z1n) and after modification (Z1)

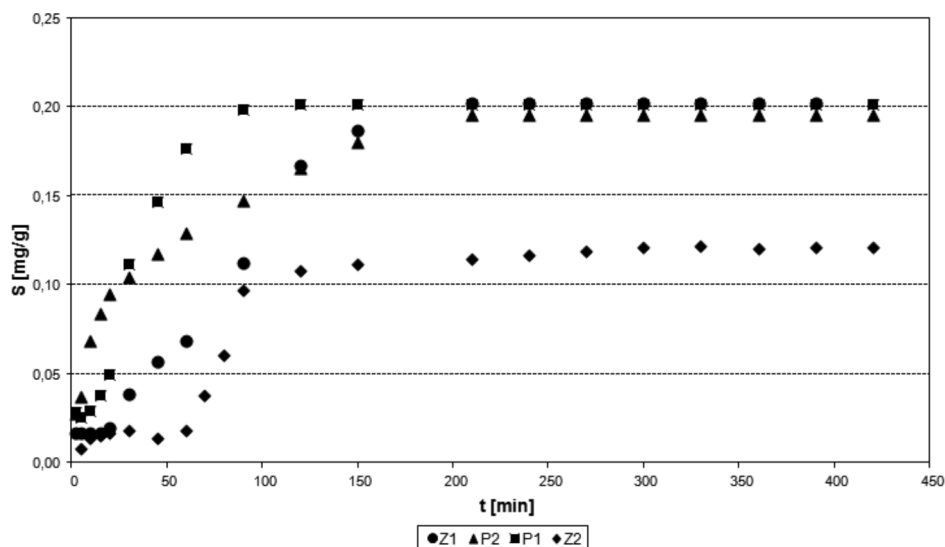
Na podstawie otrzymanych wyników widoczny jest wpływ specyficznych oddziaływań na wielkość sorpcji. W przypadku adsorbentu Z1 poprzez wprowadzenie w strukturę grup karboksylowych wielkość sorpcji znacząco wzrasta. Sorpcja na polimerze przed modyfikacją jest możliwa dzięki zatrzymywaniu cząsteczek atrazyny przez pory sorbentu, zaś w wyniku wytworzenia specyficznych oddziaływań następuje intensyfikacja sorpcji o 8,5 mg/g. Udział sorpcji specyficznej potwierdza fakt, że jest to wartość zbliżona do wielkości sorpcji na zmodyfikowanym polimerze Z2, na którym sorpcja możliwa jest wyłącznie w wyniku wytworzenia wiązań wodorowych z cząsteczkami adsorbentu. Różnice w wielkości sorpcji specyficznej wynikają z niewielkich różnic w zawartości grup kwasowych w adsorbentach Z1 oraz Z2.

Analizę kinetyki sorpcji przeprowadzono w oparciu o pomiary absorbancji roztworu znajdującego się nad adsorbentem, wykonywanych w określonych odstępach czasowych. Z tak otrzymanych danych wykreślono krzywe zależności sorpcji od czasu. Na rysunku 4 przedstawiona jest kinetyka sorpcji z roztworu atrazyny o stężeniu początkowym 1 ppm.

W przypadku czterech przedstawionych zależności widoczne są różnice pomiędzy sorpcją atrazyny na poszczególnych sorbentach. Z otrzymanych wykresów odczytano wartość równowagową sorpcji (S_p) oraz czas po jakim została osiągnięta (t_p). Wyniki umieszczono w tabeli 5.

Czas ustalenia się równowagi sorpcji w znacznej mierze zależy od budowy analizowanego adsorbentu. W przypadku adsorbentu Z2 równowaga została osiągnięta w krótkim czasie (120 min) ze względu na dostępność grup kwasowych, usytuowanych na powierzchni polimeru. Adsorbent ten nie wykazuje porowatości, co sprawia, że nie występuje konieczność wnikania cząsteczek adsorbentu do porów sorbentu. Tym samym możliwe jest szybkie wytworzenie specyficznych oddziaływań pomiędzy centrami aktywnymi a cząsteczkami atrazyny. Czas, po którym osiągnięta jest równowaga dla polimeru P1, jest taki sam jak w przypadku Z2, jednak przyczyna jest zupełnie inna. Adsorbent P1 charakteryzuje się największym śred-

nim rozmiarem oraz objętością porów, spośród analizowanych sorbentów. Powoduje to, że dyfuzja cząsteczek atrazyny w pory sorbentu jest szybka, a tym samym sorpcja zachodzi w krótszym czasie. Osiągnięcie wartości sorpcji równowagowej w przypadku adsorbentów P2 i Z1 następuje po czasie dłuższym niż w przypadku P1 i Z2. Średni rozmiar porów w przypadku adsorbentu Z1 jest około 3-krotnie mniejszy niż w P1. Powoduje to wydłużenie czasu dyfuzji atrazyny do wnętrza sorbentu. Ze względu na rozmiar porów adsorbentu P2 mniejszy niż w przypadku polimeru P1 osiągnięcie stanu równowagi trwa dłużej. Wartość sorpcji równowagowej dla polimerów P1, P2 oraz Z1 jest jednakowa i wynosi 0,20 mg/g. Jest to wartość równoważna z całkowitym zatrzymaniem atrazyny na powierzchni adsorbentu. Wartość sorpcji na adsorbencie Z2 wynosi 0,12 mg/g, co stanowi 60% wprowadzonej ilości atrazyny. Różnica w wielkości sorpcji w przypadku analizowanych adsorbentów wynika z wiązaniem atrazyny za pomocą oddziaływań niespecyficznych, za które odpowiada rozwinięta powierzchnia właściwa polimerów porowatych.



Rys. 4. Kinetyka sorpcji atrazyny na badanych adsorbentach

Fig. 4. Kinetic sorption of atrazine on analyzed adsorbents

Tabela 5

Wartości równowagowej sorpcji oraz czas, po którym została osiągnięta w przypadku poszczególnych sorbentów

Adsorbent	S_r [mg/g]	t_r [min]
Z1	0,20	210
Z2	0,12	120
P1	0,20	120
P2	0,20	210

4. Wnioski

Modyfikacja polidwinylobenzenu bezwodnikiem maleinowym w reakcji Diesla-Alde-
ra oraz zasadowa hydroliza prowadzi do wprowadzenia grup karboksylowych w strukturę
adsorbentu, umożliwiając wytworzenie specyficznych oddziaływań z cząsteczkami adsor-
batu. Potwierdzono intensyfikację sorpcji atrazyny na badanych adsorbentach wynikającą
z komplementarności budowy zmodyfikowanego polidwinylobenzenu i adsorbentu. Zwięk-
szenie wielkości sorpcji jest spowodowane tworzeniem się wiązań wodorowych pomiędzy
sorbentem i sorbatem. Analizowane układy atrazyna–adsorbent należą do izoterm typu IV,
charakterystycznego dla adsorbentów mezoporowatych.

Zmodyfikowany w opisany sposób polidwinylobenzen, charakteryzujący się odpowied-
nimi własnościami fizykochemicznymi mógłby znaleźć zastosowanie jako specyficzny sor-
bent o szerokim zakresie potencjalnych zastosowań, na przykład w oczyszczaniu wody czy
artykułów spożywczych z herbicydów.

Literatura

- [1] Trochimeczuk A.W., Streat M., Malik D.J., *Sorption of Pesticides and Herbicides on Highly Polar Polymeric Sorbents*, Separation Science and Technology, 38, 2003, 1813-1827.
- [2] Kyriakopoulos G. et al., *Adsorption of pesticides on porous polymeric adsorbents*, Chemical Engineering Science 60, 2005, 1177-1186.
- [3] Zheng K., Pan B.C., Zhang Q.J., Zhang W.M., Pan B.J., Han Y.H., Zhang Q.R., Du W., Xu Z.W., Zhang Q.X., *Enhanced adsorption of p-nitroaniline from water by a carboxylated polymeric adsorbent*, Sep. Purif. Technol. 57, 2007, 250-256.
- [4] Li A.M., Cai J.G., Zhang H.Y., Ge J.J., Li Z.B., Long C., Liu F.Q., Zhang Q.X., Chinese patent: CN 1712365A, 2005.
- [5] Mercier A., Deleuze H., Mondain-Monval O., *Preparation and functionalization of (vinyl)polystyrene polyHIPE. Short routes to binding functional groups through a dimethylene spacer*, Reactive & Functional Polymers 46, 2000, 67-79.