

DANIEL OCIŃSKI, ELŻBIETA KOCIOŁEK-BALAWAJDER^{*)}

Uniwersytet Ekonomiczny
Katedra Technologii Chemicznej
ul. Komandorska 118/120, 53-345 Wrocław

Zastosowanie polimerów chelatujących do usuwania z wód związków arsenu

Streszczenie — Artykuł stanowi przegląd literaturowy dotyczący możliwości wykorzystania polimerów chelatujących zawierających różne grupy funkcyjne, w procesach usuwania z wód związków arsenu(III) i (V), które wykazują dużą toksyczność i są poważnym zagrożeniem ekologicznym w wielu rejonach świata. Przedstawiono mechanizmy wiązania arsenianów i arseninów bezpośrednio przez grupy funkcyjne polimerów, jak również na drodze tzw. wymiany ligandowej. Omówiono wpływ warunków prowadzenia procesu, tj. natężenia przepływu roztworu przez złożę, pH oczyszczanej wody oraz obecności innych jonów na efektywność wiązania związków arsenu. Opisano możliwości regeneracji i wielokrotnego wykorzystania polimerów chelatujących.

Słowa kluczowe: polimery chelatujące, wymiana ligandowa, usuwanie arsenu, arseniany, arseniny.

THE APPLICATION OF CHELATING POLYMERS FOR THE REMOVAL OF ARSENIC COMPOUNDS FROM WATER

Summary — A review of the literature on the possibilities of the application of chelating polymers containing various functional groups (Table 1) for the removal of highly toxic and environmentally hazardous arsenic(III) and (V) compounds from water in different parts of the world has been presented. The mechanisms of direct coupling of arsenates and arsenites by the functional groups of the polymers, and also of the so-called ligand exchanging has been discussed (Figs. 1, 2). The influence of factors such as solution flow rate through the polymer bed, water pH value and the presence of other ions on the efficiency of coupling the arsenic compound was evaluated. The possibility of regeneration and multiple use of the chelating polymers was discussed.

Keywords: chelating polymers, ligand exchange, arsenic compound removal, arsenates, arsenites.

Związki arsenu wykazujące silne właściwości toksyczne i kancerogenne są uważane za jedno z największych w skali światowej zagrożeń środowiskowych [1–5]. Ich obecność w wodach naturalnych (podziemnych, gruntowych i powierzchniowych), stanowiących źródła zaopatrzenia ludności, jest problemem ekologicznym także w wielu krajach Europy (w Słowacji, na Węgrzech, w Rumunii, Chorwacji i Grecji). W Polsce niebezpieczeństwo skażenia środowiska arsenem występuje na Dolnym Śląsku i wynika z funkcjonowania Zagłębia Miedziowego, gdzie są przerabiane siarczkowe rudy miedzi zawierające związki arsenu, oraz ze składowania odpadów pozostałych po nieczynnej już kopalni złota i rud arsenu w Złotym Stoku [6–9]. Dopuszczalne stężenie arsenu w wodzie pitnej wynosi obecnie $10 \mu\text{g}/\text{dm}^3$, a utrzymanie tak niskiego poziomu wymaga zastosowania od-

powiednio skutecznych metod oczyszczania wód naturalnych [10]. W tym zakresie prowadzi się intensywne badania obejmujące, m.in. wykorzystanie do tego celu polimerów reaktywnych (wymieniaczy jonowych, polimerów hybrydowych i polimerów chelatujących). Możliwości i przykłady użycia wymieniaczy jonowych (zarówno tradycyjnych mocno zasadowych anionitów, jak i anionitów o specjalnej budowie) w procesach usuwania związków arsenu (arsenianów i arseninów) z wód przedstawiliśmy w pracy [11]. Wskazaliśmy tam ograniczenia związane ze stosowaniem wymieniaczy jonowych w tych procesach oraz możliwości ich przewyższenia (mocno zasadowe anionity skutecznie, ale nieselektywnie wiążą arseniany, pozostają natomiast, praktycznie biorąc, nieaktywne wobec arseninów występujących w wodach podziemnych i gruntowych w znacznie większych stężeniach i z tego względu wykazujących znacznie większą toksyczność niż arseniany). W kolejnej pracy [12] omówiliśmy metody usuwania arsenu z wód, wykorzystujące intensywnie, obecnie badane, polimery hybry-

^{*)} Autor do korespondencji; e-mail: elzbieta.kociolek-balawajder@ue.wroc.pl

dowe. Są to materiały polimeryczno-nieorganiczne otrzymywane na bazie kationitów i anionitów w wyniku trwałego zdyspergowania w ich strukturze wewnętrznej cząstek tlenków i uwodnionych tlenków metali, głównie żelaza. Polimery hybrydowe łączą w sobie cenne właściwości hydrauliczne i mechaniczne jonitów (porowate złożo doskonale nadaje się do wykorzystania w procesach kolumnowych) z wysoką skutecznością sorpcyjną tlenków żelaza wobec związków arsenu (tlenki żelaza są doskonale zdyspergowane w szkielecie kopolimeru, co zapewnia dużą powierzchnię kontaktu reagentów).

W niniejszej pracy dokonano przeglądu literatury dotyczącej usuwania arsenu z wód, z zastosowaniem polimerów chelatujących, w tym tzw. wymiennicy ligandowych, wykazujących szczególnie wysoką selektywność wobec As(III) i As(V). Omówiono istotę wymiany ligandowej, mechanizmy wiązania arsenianów i arseninów, podano przykłady szczególnie efektywnych materiałów polimerowych i najbardziej korzystne warunki ich wykorzystania.

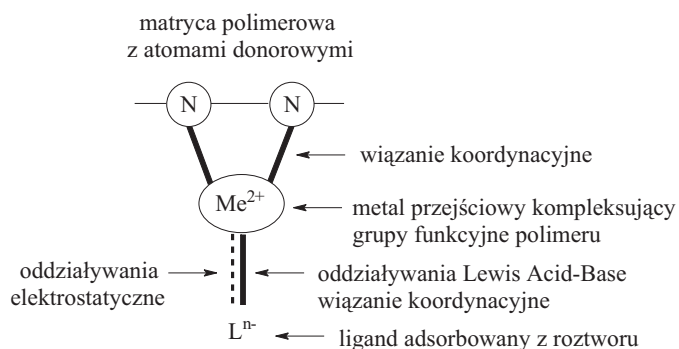
POLIMERY CHELATUJĄCE

Polimery chelatujące zawierają wbudowane w makrocząsteczki grupy funkcyjne, zazwyczaj z udziałem donorowych atomów azotu i/lub siarki, umożliwiające tworzenie połączeń koordynacyjnych z cząsteczkami i jonami o właściwościach ligandowych. Polimery takie wykazują zróżnicowaną zdolność do bezpośredniego wiązania jonów arsenianowych i arseninowych z roztworów, częściej jednak są stosowane do otrzymywania wymiennicy ligandowych, wykazujących większą skuteczność usuwania związków arsenu z wód.

Wymiennicze ligandowe (*Polymeric Ligand Exchangers – PLE*)

Wymiennicze ligandowe, po raz pierwszy opisane przez F. Helffericha w 1961 r., otrzymuje się w wyniku skompleksowania grup funkcyjnych polimerów chelatujących jonami metali przejściowych [m. in. Cu(II), Ni(II), Fe(III), Zr(IV)] [13]. Jony tych metali, będące kwasami Lewisa, mają zdolność selektywnego wiązania z roztworów anionowych ligandów, z których większość jest zasadami Lewisa. Mocno związane ze strukturą polimeru jony metali przejściowych wiążą ligandy obecne w roztworze (cząsteczki wody, grupy wodorotlenowe, chlorki, itp.) tworząc właściwy wymienniczy ligandowy (rys. 1). Obecne w roztworze np.: jony arsenianowe wiążą się z centralnym jonem kompleksu, a jednocześnie uwalnia się słabszy ligand.

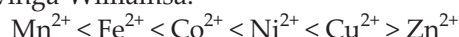
Szczególnie dobre właściwości jako wymiennicze ligandowe wykazują polimery chelatujące, zawierające w grupach funkcyjnych atomy azotu, zwłaszcza obecne w pierścieniach pirydylowych. Pozwalają one na uzyskanie bardzo trwałych kompleksów i dzięki temu na silne wiązanie jonów metali przejściowych w matrycy



Rys. 1. Mechanizm działania grupy funkcyjnej wymienniczy ligandowego [19]

Fig. 1. Mechanism of activity of the functional group of the ligand exchanger

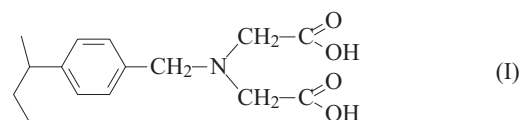
polimeru. Trwałość połączeń kompleksowych jest uzależniona od rodzaju jonu metalu, zgodnie z szeregiem Irvinga-Williamsa:



Co istotne, powinowactwo wymiennicy ligandowych do różnych jonów zależy od charakterystyki ligandowej tych jonów (zasadowości Lewisa), a nie od ładunku jonowego. Odpowiedni dobór metalu przejściowego umożliwia więc selektywne usuwanie z roztworu określonych zanieczyszczeń i prawie całkowite wykorzystanie pojemności sorpcyjnej polimeru, nawet w przypadku dużych stężeń innych jonów. Arseniany, zgodnie z teorią miękkich i twardych kwasów i zasad, są zasadami Lewisa wykazującymi zdolność do tworzenia silnych kompleksów z jonami metali będącymi kwasami Lewisa. Jednocześnie, siarczany i chlorki towarzyszące związkom arsenu w wodach naturalnych (często w wielokrotnie większych stężeniach) wykazują znacznie mniejsze powinowactwo do centralnego jonu metalu. Fakt ten pozwala na selektywne i skuteczne usuwanie arsenu z roztworów zawierających siarczany i chlorki w dużych stężeniach (co jest niemożliwe w procesach wymiany jonowej).

W badaniach procesów usuwania związków arsenu z wód przebiegających z wymianą ligandów najczęściej wykorzystuje się usieciowane polimery o szkielecie poli(styreno-diwinylbenzenowym), zawierające specyficzne grupy funkcyjne skompleksowane jonami metali przejściowych, zazwyczaj Fe(III), Cu(II), Zr(IV) i La(III). W tabeli 1 zestawiono charakterystykę handlowych polimerów z grupami chelatującymi, na bazie których otrzymuje się wymiennicze ligandowe.

Jedną z pierwszych, podstawowych grup funkcyjnych wykorzystanych w wymienniczych ligandowych była grupa iminodioctowa [wzór (I)]:



(I)

T a b e l a 1. Handlowe polimery chelatujące stosowane jako wymiennicze ligandowe w procesach usuwania z wód jonów arsenu
T a b l e 1. Commercial chelating resins used as ligand exchangers in the removal of arsenic compounds from water

Nazwa	Szkielet	Typ grup funkcyjnych	Producent
Chelex 100 Chelex 20	S/DWB*)	imino-dioctowe	Bio-Rad Laboratories
Lewatit TP207	S/DWB – makroporowaty		Lanxess
Toyopearl CM-650M	poliakrylowy – żelowy		Tosoh Bioscience GmbH
Muramac A1			Muromachi Kagaku Kogyo Kaisha
Dow 3N/ DowexM4195	S/DWB – makroporowaty	di-(2-pikolino)-aminowe	Dow Chemical

*) Kopolimer poli(styreno-diwinyllobenzenowy).

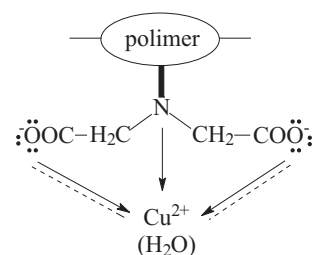
Przeprowadzono m.in. badania nad usuwaniem As(III) i As(V) przy użyciu handlowego kopolimeru styreno-diwinyllobenzenowego Chelex 100 (Bio-Rad Laboratories) zawierającego grupy iminodioctowe skompleksowane jonami Fe(III) [14]. Stwierdzono znaczną selektywność wymiany ligandowej w stosunku do As(III) i As(V) w przypadku dużego stężenia siarczanów i chlorków (100-krotnego w stosunku do stężenia arsenu). Największą skuteczność procesu osiągnięto przy pH ~2 dla As(V) i pH ~10 dla As(III). Wyznaczona maksymalna pojemność sorpcyjna wynosiła 0,6 mmol As(V)/g i 0,93 mmol As(III)/g. Polimer okazał się jednak mało skuteczny w procesie kolumnowym, prowadzonym w optymalnych warunkach pH i z udziałem roztworów As(III) i As(V) o stężeniach 150 µg As/dm³. Mimo małego natężenia przepływu roztworu przez złożę wymiennicza ligandowego, wynoszącego 2 BV/h (BV – *bed volume* – jednostka wyrażająca objętość oczyszczonego roztworu równoważną objętości złoża w kolumnie), stężenie w wycieku zarówno As(III), jak i As(V), już po przepuszczeniu roztworu w ilości równoważnej kilkudziesięciu objętościom złoża, przekroczyło wartość 10 µg/dm³. Ponadto, w trakcie procesu następowało wymywanie znacznej ilości jonów Fe(III), co wymagało późniejszego ich uzupełnienia. Usuwanie zaadsorbowanych arsenianów i arseninów ze złoża prowadzono za pomocą 1 M roztworu NaOH, w ilości równoważnej 4–5 objętościom złoża. W trakcie tego procesu następowało wytrącanie wodorotlenku żelaza, wewnątrz porów polimeru, nadające mu dodatkową zdolność adsorpcyjną [14].

Inne badania, przeprowadzone przy użyciu handlowego polimeru Lewatit TP 207 (Lanxess) z grupami iminodioctowymi skompleksowanymi jonami Fe(III) wykazały, iż optymalne dla adsorpcji jonów arsenianowych pH mieści się w zakresie 1,5–2,0. Maksymalna pojemność sorpcyjna określona dla roztworu o pH 1,7 i stężeniu 1000 mg As(V)/dm³ wyniosła 0,8 mg As(V)/g. W tak

kwaśnym środowisku następowało jednak wymywanie bardzo dużej ilości jonów Fe(III) ze złoża polimeru [15].

Polimery z grupami iminodioctowymi zastosowane w procesach analitycznych umożliwiały wstępne, przed właściwym procesem oznaczania, zażyczenie roztworów. W połączeniu z odpowiednimi technikami analitycznymi pozwoliło to na bardzo precyzyjne oznaczenie stężeń roztworów o śladowej zawartości arsenu. W badaniach wykorzystano, m.in. żelowy polimer Toyopearl CM 650M (Tosoh Bioscience GmbH) z udziałem grup iminodioctowych skompleksowanych jonami Zr(IV). Proces kolumnowy realizowany w środowisku kwaśnym umożliwił ilościową adsorpcję arsenianów, nawet w warunkach dużych stężeń siarczanów, chlorków i fluorków. W środowisku alkalicznym przeprowadzono całkowitą desorpcję arsenianów pozwalającą na ich oznaczenie [16]. W innych badaniach, prowadzonych przy użyciu polimeru z grupami iminodioctowymi – Muramac A1 (Muromachi Kagaku Kogyo Kaisha, Ltd.) skompleksowanymi jonami metali Ce, Fe, Zr i La, stwierdzono szczególnie wysoką skuteczność kompleksów zawierających jony La(III). W tym przypadku zarówno As(III), jak i As(V) ulegały ilościowej sorpcji w zakresie pH 4–9, a ich desorpcja przebiegała łatwo w wyniku przemycania roztworem HCl o stężeniu 2–6 M. W odniesieniu do kompleksów Zr, Fe i Ce obserwowano niepełną sorpcję As(III) i As(V), a także trudności z desorpcją – po przemyciu roztworami HCl lub NaOH odzyskano zaledwie 60–70 % zaadsorbowanego arsenu [17].

Zgodnie z szeregiem Irvinga-Williamsa najsilniejszym kwasem Lewisa są jony Cu(II), powinny zatem tworzyć najmocniejsze kompleksy z chelatującymi grupami funkcyjnymi polimerów. Wymiennicze ligandowe, zawierające jako jon centralny Cu(II), powinny również wykazywać największą skuteczność w stosunku do ligandów będących zasadami Lewisa, m.in. arsenianów bądź fosforanów. Skompleksowanie iminodioctowych grup funkcyjnych polimeru jonami Cu(II), dało jednak w efekcie wymiennicz ligandowy praktycznie biorąc pozbawiony zdolności do wiązania jonów arsenianowych. Przyczyną tego jest, według A. Ramana i A. K. Sengupty, struktura ligandowa grup funkcyjnych. Jony Cu(II) o liczbie koordynacyjnej 4, tworzą trzy wiązania

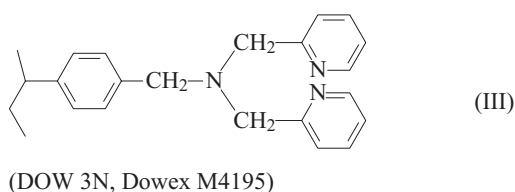
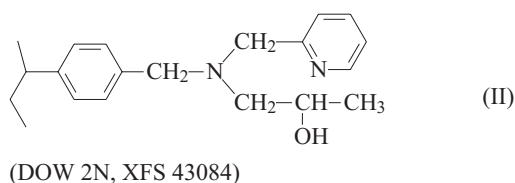


----- oddziaływania elektrostatyczne
 ————— połączenia koordynacyjne

Rys. 2. Grupa iminodioctowa skompleksowana jonem Cu²⁺ [18]
 Fig. 2. Iminodioctyl group complex with copper ions [18]

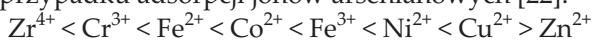
z grupą iminodiectową (dwa z atomami tlenu i jedno z atomem azotu), dodatni ładunek jonu jest neutralizowany wewnątrz grupy funkcyjnej, a ostatnie wolne wiązanie koordynacyjne jest wysycane przez obojętną cząsteczkę wody (rys. 2) [18].

Dwuwartościowe jony miedzi pozwalają natomiast na uzyskanie bardzo skutecznych wymienniczy ligandowych wówczas, gdy w grupach funkcyjnych polimeru są obecne pierścienie pirydylowe [wzory (II) i (III)]:



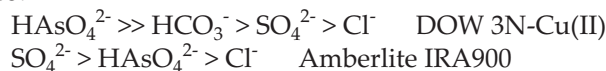
W takim przypadku jon Cu(II) wiąże się koordynacyjnie z atomami azotu pirydylowego (będącego silnym donorem elektronowym), a pozostałe dwa wiązania koordynacyjne i dodatnie ładunki są wykorzystywane do wiązania anionów będących zasadami Lewisa (arseniany, seleniany, fosforany). Atom tlenu obecny w cząsteczkach tych związków pełni rolę donora elektronów uzupełniając deficyt elektronowy, związanego z grupą funkcyjną polimeru, jonu Cu(II). Oddziaływania elektrostatyczne wynikające z ujemnego ładunku anionów są dodatkowym czynnikiem wspomagającym proces wiązania [18]. Istotne jest przy tym, że grupy funkcyjne z udziałem dwóch pierścieni pirydylowych tworzą kompleksy z Cu(II) w stosunku molowym 1:1 (grupy z wbudowanym jednym pierścieniem pirydylowym tworzą kompleksy w stosunku 2:1). Fakt ten znajduje odzwierciedlenie w dwukrotnie wyższej zawartości jonów Cu(II) w strukturze polimerów z grupami di-(2-pikolino)-aminowymi, a tym samym większej pojemności sorpcyjnej w stosunku do jonów arsenianowych [18–22].

W. D. Henry i współpr. wykorzystując kopolimer DOW 3N/Dowex M4195 (Dow Chemical) zbadali wpływ rodzaju jonu centralnego na skuteczność adsorpcji fosforanów z wód. Ze względu na chemiczne podobieństwo fosforanów do arsenianów można przyjąć, iż przedstawiony przez autorów szereg jest prawdziwy również w przypadku adsorpcji jonów arsenianowych [22]:



An B. i współpr. wykorzystali handlowy kopolimer DOW 3N, skompleksowany jonami Cu(II), do usuwania arsenianów z roztworu o składzie zbliżonym do wody naturalnej, zawierającego siarczany, wodorowęglany i chlorki. Badany wymienniczy ligandowy wykazał niezwykle wysoką selektywność w stosunku do jonów arse-

nianowych. Współczynnik podziału $\text{HAsO}_4^{2-}/\text{SO}_4^{2-}$ wyniósł ok. 12, podczas gdy mocno zasadowe aniony, stosowane w procesach usuwania arsenianów, charakteryzuje współczynnik podziału 0,1–0,2. Szeregi powinowactwa polimeru DOW 3N-Cu(II) i anionitu Amberlite IRA900 (Rohm & Haas) do obecnych w roztworze jonów w warunkach prowadzonych badań określono następująco:



Proces wiązania arsenianów z roztworu przebiegał najskuteczniej w zakresie pH 6–8, zanikając poniżej pH 4 i powyżej pH 11. Gwałtowny spadek efektywności procesu przy pH < 4 świadczy, według autorów, o małej selektywności wymiennicza ligandowego w stosunku do jonów arsenianowych H_2AsO_4^- o jednym ładunku ujemnym i wypieraniu ich przez jony siarczanowe. W środowisku alkalicznym natomiast aktywne miejsca polimeru są zajmowane przez jony hydroksylowe. Zastosowanie omawianego polimeru w procesie kolumnowym do usuwania arsenianów z roztworu o stężeniu 75 $\mu\text{g As(V)/dm}^3$, zawierającego również siarczany (ok. 90 mg/dm^3) oraz chlorki i wodorowęglany, pozwoliło na zmniejszenie stężenia As(V) do wartości poniżej 10 $\mu\text{g/dm}^3$, w ilości roztworu równoważnej 6000 objętościom złoza [19].

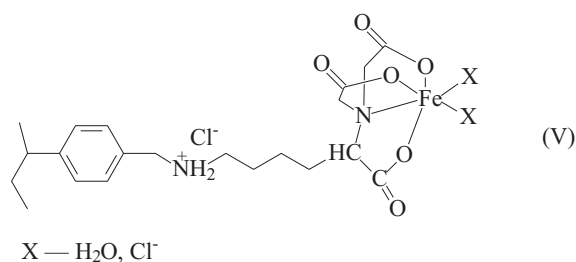
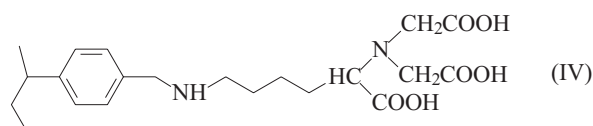
W innych badaniach do usuwania arsenianów z roztworu zawierającego 100 $\mu\text{g As/dm}^3$ i 100 $\text{mg SO}_4^{2-}/\text{dm}^3$ zastosowano kopolimer DOW 3N skompleksowany jonami Cu(II). W warunkach natężenia przepływu rzędu 8 BV/h i pH roztworu wynoszącym 6,8, po przepuszczeniu roztworu w ilości równoważnej 3500 objętościom złoza, stężenie arsenu w wycieku przekroczyło poziom 10 $\mu\text{g/dm}^3$ [22].

Regenerację omawianego sorbentu można przeprowadzić na drodze wymywania arsenianów 4–6-proc. roztworem NaCl. Proces regeneracji prowadzony w warunkach lekko alkalicznych (pH ~9,1) wymaga zużycia roztworu NaCl w ilości równoważnej ok. 22 objętościom złoza [19]. Obniżenie pH do wartości około 4–5, a tym samym przekształcenie jonów HAsO_4^{2-} w słabo adsorbowane jony H_2AsO_4^- , pozwala na ponad dwukrotne zmniejszenie ilości regeneranta [22]. Solanka poregeneracyjna może być łatwo oczyszczona z arsenianów, podobnie jak w przypadku procesów wymiany jonowej, na drodze koagulacji za pomocą FeCl_3 , co pozwala na wielokrotne jej wykorzystanie i zmniejszenie ilości powstających odpadów.

An B. ze współpr. zsyntezowali niedawno nową grupę wymienniczy ligandowych z udziałem grup funkcyjnych z pierścieniami pirydylowymi skompleksowanych jonami Cu(II), stosując handlowe, niefunkcyjnione sorbenty polimerowe: Amberlite XAD1180, XAD16 i XAD7HP (Rohm & Haas). Dwa pierwsze to kopolimery styreno-diwinylbenzenowe różniące się znacznie powierzchnią właściwą, trzeci to polimer akrylowy [23]. Do struktury polimerowej tych materiałów na drodze mody-

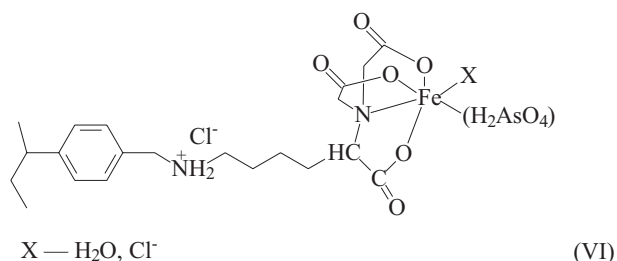
fikacji chemicznej (w przypadku kopolimerów S/DVB poprzedzonej chlorometylowaniem pierścieni aromatycznych obecnych w makrocząsteczce) wprowadzono odpowiednie grupy funkcyjne otrzymując wymiennicze ligandowe o budowie analogicznej do budowy wcześniej omówionych polimerów Dow 3N i Dow 2N, różniące się jedynie matrycą polimerową. Ze względu na wysoki stopień usieciowania makrocząsteczek wprowadzono mniejszą ilość grup funkcyjnych niż do wspomnianych polimerów Dow 3N i Dow 2N. Potwierdzono jednocześnie wysoką selektywność tego rodzaju wymienniczy ligandowych w stosunku do arsenianów w obecności innych jonów, m.in. siarczanów, a także ich przydatność do praktycznego zastosowania w warunkach kolumnowych. Regenerację zużytego sorbentu prowadzono 8-proc. NaCl przy pH 10, nie tracąc przy tym pojemności sorpcyjnej w kolejnych cyklach. Za pomocą polimeru Dow 3N skompleksowanego jonami Fe(III), usuwano z roztworów wodnych arseniany i arseniny, w warunkach różnych pH, a także różnych stężeń siarczanów i chlorków. Stwierdzono, iż w przypadku As(V) proces można prowadzić w warunkach pH 4–7 (optymalnie 5), natomiast w przypadku As(III) odpowiednie pH wynosi 8–11 (optymalnie 10). Obecność siarczanów w roztworze zmniejsza pojemność sorpcyjną wymiennicza ligandowego o 21 i 28 %, odpowiednio, w stosunku do As(V) i As(III), przy stężeniu siarczanów 10-krotnie większym od stężenia As oraz o 35 % [As(V)] i 78 % [As(III)] przy 100-krotnie większym stężeniu siarczanów niż As. Obecność chlorków w roztworze wpływa na pojemność sorpcyjną polimeru w nieznacznie tylko mniejszym stopniu niż obecność siarczanów. Autorzy stwierdzili również możliwość łatwej regeneracji adsorbentu w wyniku wymywania arsenu roztworem NaOH i następnie przemywanie zakwaszonym roztworem FeCl₃. Proces regeneracji powoduje zwiększenie pojemności sorpcyjnej polimeru w wyniku osadzania się wodorotlenku żelaza w porach adsorbentu [24].

Interesujące właściwości, tj. dużą zdolność sorpcyjną w stosunku do jonów H₂AsO₄²⁻ i bardzo małą w stosunku do jonów HAsO₄²⁻, wykazuje wymiennicz ligandowy otrzymany na drodze wprowadzenia do matrycy polistyrenowej N^α,N^α-diacetylolizyny (*Lysine-N^α,N^α-diacetic*



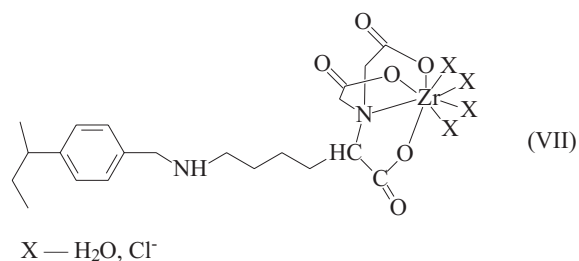
acid — LDA) [wzór (IV)] i skompleksowanie jej jonami Fe(III) [wzór (V)] [25].

Jony żelaza trójwartościowego tworzą silne wiązania z grupami funkcyjnymi polimeru (znacznie silniejsze niż z grupami iminodioctowymi), a sposób wiązania arsenianów pokazuje wzór (VI):



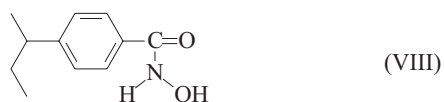
Sorbent charakteryzuje się bardzo dużym powinowactwem do jonów arsenianowych w zakresie pH 2–4, w stosunku do jonów arseninowych wykazuje natomiast średnie właściwości sorpcyjne, z maksymalną skutecznością sorpcji w zakresie pH 8–10. Wskazuje to na możliwość tworzenia połączeń koordynacyjnych z grupami funkcyjnymi jedynie przez aniony o jednostkowym ładunku ujemnym: H₂AsO₄⁻, H₂AsO₃⁻. Różnica w zakresach pH optymalnych dla procesu usuwania arsenianów i arseninów pozwala na skuteczny rozdział tych anionów w warunkach niewielkiego pH. Pojemność sorpcyjną wymiennicza określono na 0,74 mmol As(V)/g i 0,84 mmol As(III)/g.

Zastosowanie omawianego polimeru w warunkach kolumnowych do oczyszczania roztworu zawierającego 10 μg/dm³ As(V)/dm³ (pH ~3,5), pozwoliło na zmniejszenie do poziomu niewykrywalności stężenia arsenianów w objętości równoważnej 2200 BV. Regenerację sorbentu prowadzono przy użyciu 0,1 M roztworu NaOH uzyskując całkowite wymycie zaadsorbowanych anionów z jednoczesnym, pomijalnie małym zmniejszeniem zawartości jonów Fe(III) w grupach funkcyjnych polimeru. Złóżo może być poddawane wielokrotnym cyklom: sorpcja-regeneracja bez istotnej utraty właściwości sorpcyjnych [25].

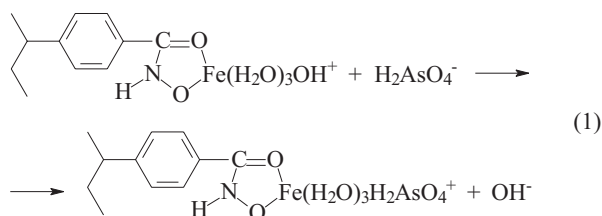


Zastąpienie w omawianym wymienniczu ligandowym jonów Fe(III) jonami Zr(IV) [wzór (VII)] spowodowało nieznaczny spadek skuteczności sorpcji zarówno arsenianów, jak i arseninów [26]. Co ciekawe, szybkość sorpcji jonów arseninowych zmniejszyła się wielokrotnie, a jednocześnie pojemność sorpcyjna wzrosła do 1,18 mmol As(III)/g. Wyznaczona pojemność sorpcyjna

w odniesieniu do arsenianów wyniosła 0,66 mmol As(V)/g. Mechanizm wymiany ligandowej jest analogiczny jak w przypadku omawianego polimeru LDA-Fe(III), a zakresy pH optymalne do usuwania As(III) i As(V) wynoszą, odpowiednio, 2–5 i 7,5–10. Regeneracja sorbentu przebiega trudniej, ilościowe usuwanie zaadsorbowanych arsenianów jest możliwe na drodze przemywania 1M roztworem NaOH, natomiast desorpcja arseninów nie jest całkowita. Obecność w oczyszczanym roztworze jonów SO_4^{2-} , SO_3^{2-} , NO_3^- , NO_2^- , Cl^- nie ma wpływu na efektywność usuwania arsenu, natomiast jony fosforanowe oddziałują na przebieg procesu negatywnie. Istnieje możliwość kilkukrotnego powtórzenia procesów sorpcji-desorpcji bez istotnego pogorszenia jego efektywności. Omawiany wymienniczkowy ligandowy zastosowano z powodzeniem do usuwania As(V) z wód geotermalnych zawierających 1,6 mg As/dm³ [26].



Bardzo dobrymi właściwościami sorpcyjnymi w stosunku do arsenianów charakteryzuje się skompleksowany jonami Fe(III) polimer kwasu hydroksamowego [wzór (VIII)]. Proces usuwania arsenianów przebiega wg równania (1):

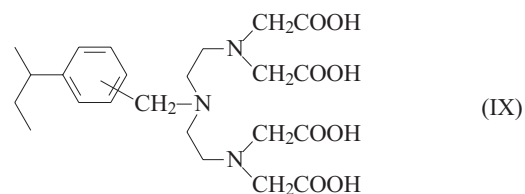


Polimer ten wykazuje silne powinowactwo do arsenianów w zakresie pH 1,5–4,5, jednak ze względu na wymywanie jonów żelaza z polimeru w środowisku mocno kwasowym, optymalny zakres pH wynosi 3,0–4,5. Wyznaczona w tych warunkach pojemność sorpcyjna wyniosła 1,15 mmol As(V)/g. Jony arseninowe adsorbowane były jedynie w nieznacznym stopniu. Wspomniany polimer zastosowano do usuwania arsenianów ze ścieków przemysłu elektronicznego uzyskując, w zależności od warunków, skuteczność od 68 do 98 %. Stwierdzono nieznaczny wpływ na skuteczność procesu obecności w roztworach jonów siarczanowych, chlorkowych i azotanowych, natomiast fosforany, seleniany i fluorki wyraźnie tę skuteczność zmniejszały [27].

Zbadano również możliwość wykorzystania w procesie sorpcji jonów arsenianowych poli(kwasu hydroksamowego) z grupami funkcyjnymi skompleksowanymi jonami La(III). Optymalnym środowiskiem pracy tego wymienniczkowego ligandowego było pH 2–6, ze względu jednak na wymywanie jonów La(III), pH roztworu powinno być nie

mniejsze niż 4. Skuteczność sorpcji arsenianów jest mniejsza niż w przypadku wykorzystania Fe(III) jako centralnego jonu kompleksu, a maksymalną pojemność sorpcyjną określono na 0,62 mmol/g. Również selektywność polimeru okazała się tym razem gorsza, proces zakłóca obecność siarczanów w stężeniach zbliżonych do stężenia arsenianów. Nie przeszkadzała natomiast zawartość w roztworze jonów chlorkowych i azotanowych. Sorbent ten wykorzystano próbnie do usuwania arsenu, chromu i miedzi ze ścieków pochodzących z przemysłu środków do impregnacji drewna. Skuteczność w stosunku do As(V) wyniosła, w zależności od warunków, 62–92 % [28].

Interesującym rozwiązaniem było wprowadzenie do polimeru grup funkcyjnych umożliwiających tworzenie analogów małowymiarowych kompleksów Zr(IV)-EDTA [wzór (IX)] [29].



Kompleksy takie charakteryzują się zdolnością do tworzenia szczególnie silnych połączeń koordynacyjnych z oksoanionami, m.in. z arsenianami i arseninami oraz selenianami. Otrzymany polimer po skompleksowaniu grup funkcyjnych jonami Zr(IV), wykazuje podobne właściwości umożliwiające selektywne wiązanie arsenianów i arseninów na drodze wymiany ligandowej, przy czym polimer zachowuje swą skuteczność w szerokim zakresie pH – w przypadku As(V) efektywność procesu maleje dopiero powyżej pH 8, natomiast arseniny są wiązane w zakresie pH 2–10, z maksymalną skutecznością przy pH powyżej 8. Pojemność sorpcyjną zsyntezowanego wymienniczkowego ligandowego określono na 0,59 mmol As(V)/g (pH ~4) oraz 0,61 mmol As(III)/g (pH ~6,5). Mechanizm procesu powoduje, że obecne w roztworze jony siarczanowe, chlorkowe i azotanowe nie wpływają na skuteczność sorpcji. Jedynie fosforany, ze względu na ich chemiczne podobieństwo do arsenianów, znacznie ograniczają efektywność usuwania arsenu. Zaletą polimeru jest możliwość wielokrotnej regeneracji roztworem NaOH bez zmniejszenia jego skuteczności [29].

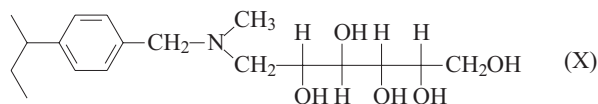
Polimery chelatujące o bardzo interesujących właściwościach, umożliwiających jednoczesne usuwanie jonów Cu(II) i arsenianów, ostatnio zsyntezowali D. Mohanty i S. Samal [30], na drodze kondensacji fenolowych zasad Schiffa (otrzymanych w reakcji *o*-fenylenodiaminy z aldehydem *o*-, *m*- lub *p*-hydroksybenzoesowym) z aldehydem mrówkowym. Na początkowym etapie procesu grupy funkcyjne polimerów wiązały koordynacyjnie jony miedzi Cu(II), dzięki czemu uzyskano właściwy wymienniczkowy ligandowy wykazujący zdolność do usuwania

z wody jonów arsenianowych. Autorzy wykazali, że uzyskane w ten sposób polimery charakteryzuje duża skuteczność eliminowania arsenianów z wody, w warunkach pH ~7. Przeprowadzono również badania nad usuwaniem arsenianów z roztworów wodnych za pomocą polimerów, w których grupy funkcyjne obsadzono jonami Fe(III), w miejsce Cu(II). Stwierdzono w tym przypadku znacznie mniejszą skuteczność usuwania arsenu, co wynika z różnic właściwości ligandowych jonów żelaza i miedzi.

Polimery chelatujące bezpośrednio wiążące związki arsenu

Polimery z grupami *N*-metylo-*D*-glukaminowymi

Obecnie w handlu jest dostępnych kilka rodzajów polimerów reaktywnych, zawierających grupy *N*-metylo-*D*-glukaminowe o właściwościach jonowymiennych oraz kompleksujących. Polimery te charakteryzują się zróżnicowaną skutecznością i niewielką selektywnością w procesie usuwania arsenianów, podobnie jak klasyczne, mocno zasadowe wymiennicze anionowe. L. Dambies i S. D. Aleksandratos wraz ze współpr. zsyntezowali poli(4-chlorometylostyren) usieciowany w nieznanym stopniu diwinylobenzenem (2 % mas.), który po przyłączeniu grup *N*-metylo-*D*-glukaminowych [wzór (X)] wykazuje bardzo dobre właściwości sorpcyjne w stosunku do związków arsenu. Otrzymany materiał odznacza się znacznym powinowactwem do jonów arsenianowych



w zakresie pH 3,5–6,5 oraz, co istotne, bardzo dużą selektywnością w obecności jonów chlorkowych, siarczanowych, a nawet fosforanowych. Zawartość fosforanów w oczyszczanym roztworze czterokrotnie przewyższająca stężenie arsenianów wpłynęła na zmniejszenie skuteczności usuwania arsenu z 99,97 do 99,89 %. Autorzy dokonali porównania właściwości sorpcyjnych zsyntezowanego materiału w stosunku do jonów arsenianowych z właściwościami sorpcyjnymi polimerów handlowych zawierających grupy *N*-metylo-*D*-glukaminowe. Zsyntezowany kopolimer wykazywał większą zdolność sorpcyjną w stosunku do arsenianów (16,4 mg As/g) niż materiały handlowe (7,45–14,9 mg As/g), a ponadto, w obecności siarczanów jego skuteczność zmniejszyła się w znacznie mniejszym stopniu [31, 32]. Według S. Aleksandratos arseniany są wiązane przez grupy hydroksylowe, protonowana amina natomiast zapewnia kwasowe „mikrośrodowisko”, niezbędne do utworzenia trwałego wiązania koordynacyjnego [33]. Istotnym czynnikiem warunkującym tworzenie trwałych wiązań z arsenianami jest też, według autorów, elastyczność łańcuchów

makrocząsteczki. Wraz ze wzrostem stopnia usieciowania polimeru zmniejsza się skuteczność usuwania jonów arsenianowych z wody [31].

Polimery zawierające grupy -SH

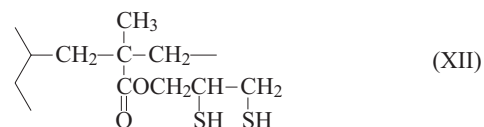
Grupy tiolowe w matrycy polimeru pozwalają na wiązanie związków arsenu w wyniku tworzenia z nimi silnych połączeń kompleksowych lub na drodze tzw. redoksowej sorpcji (*redox sorption*). Polimery takie, w odpowiednich warunkach, umożliwiają jednoczesne usuwanie z roztworów wodnych związków As(III) i As(V).

Do usuwania arseninów z wód wykorzystywanych w elektrowni geotermalnej, H. Egawa ze współpr. zsyntezowali trzy rodzaje polimerów o różnych szkieletach, zawierających w grupach funkcyjnych donorowe atomy siarki [wzory (XI)–(XIII)] [34]:

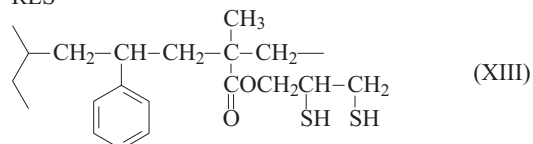
RSS



RGS-KSH



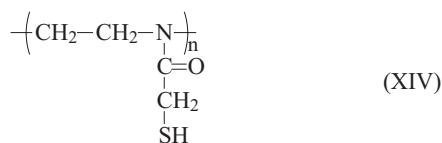
RES



Badania prowadzono przy użyciu roztworów arsenu o stężeniu wynoszącym ok. 3 mg/dm³, w warunkach pH = 6,2 i pH = 8,6, w różnej temperaturze (30, 60 i 90 °C). Zastosowanie polimerów RES i RSG-KSH pozwoliło na zmniejszenie stężenia arsenu poniżej 0,01 mg/dm³, polimer RSS okazał się natomiast mniej skuteczny. Ocena wytrzymałości termicznej wykazała, że jedynie polimery RES i RSS mogą pracować w temp. 90 °C. Dalsze badania prowadzono metodą dynamiczną, wykorzystując polimer RES w roztworze arsenu o stężeniu 2,1 mg As(III)/dm³ i pH = 8,6. Zaobserwowano, że skuteczne usuwanie As(III) z wód o podwyższonej temperaturze (90 °C) jest możliwe metodą kolumnową, nawet przy bardzo dużym obciążeniu złoża. W warunkach natężenia przepływu wynoszącego 60 BV/h, w czasie oczyszczania roztworu w ilości równoważnej 300 objętościom złoża, stężenie w wycieku nie przekroczyło 60 µg As/dm³. Autorzy wykazali również, że zaadsorbowany arsen można wymyć przemywając złożo 2 M roztworem NaOH zawierającym 5 % wodorosiarczku sodowego [34].

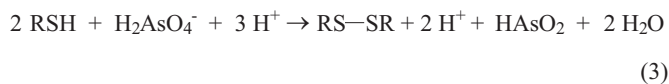
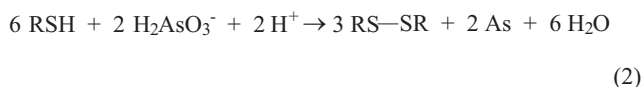
P. M. Styles ze współpr. zsyntezowali polimer o właściwościach hydrofilowych — poli(merkaptacetamid

etylenu), o zawartości grup tiolowych 8,0 mmol/g [wzór (XIV)] [35]:

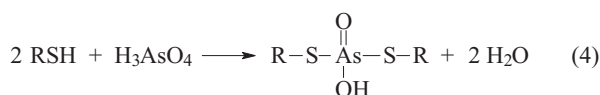


Sorbent ten okazał się skuteczny zwłaszcza w odniesieniu do jonów arsenianowych — jego maksymalna pojemność sorpcyjna wynosiła 1,41 mmol As(V)/g, w stosunku zaś do jonów arseninowych wyznaczona pojemność sorpcyjna była równa jedynie 0,4 mmol As(III)/g. Wadą zsyntezowanego polimeru jest natomiast bardzo wąski zakres pH odpowiadający skutecznej pracy. As(V) sorbowany jest efektywnie przy pH z przedziału 2–3, a optymalne dla adsorpcji As(III) pH roztworu, wynoszące 9–11, przyczynia się do stopniowej hydrolizy polimeru. W związku z tym, proces sorpcji arseninów musi być prowadzony przy pH = 8, a to pozwala na tylko częściowe wykorzystanie potencjalnej pojemności sorpcyjnej polimeru.

Interesujący jest mechanizm usuwania związków arsenu z roztworów przy użyciu omawianego polimeru. Podstawowym, zakładanym przez autorów, mechanizmem jest sorpcja redoksova arsenu:



W przypadku arsenianów mechanizm ten nie wyjaśnia jednak dużej skuteczności procesu. Powstające w jego następstwie arseniny nie ulegają w środowisku kwaśnym dalszej redukcji (niezdysocjowane w tych warunkach cząsteczki arseninu praktycznie biorąc nie reagują z grupami tiolowymi). Według autorów główną rolę w procesie wiązania As(V) odgrywa reakcja kompleksowania anionów arsenu poprzez grupy tiolowe [równanie (4)]:



i, w mniejszym stopniu, reakcja redoksovej sorpcji przebiegająca według nieco odmiennego mechanizmu:



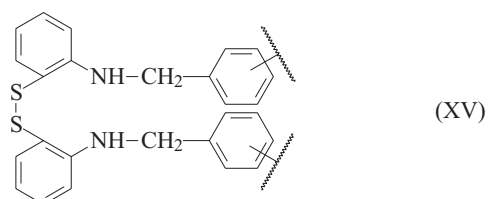
Niewielki udział ma też proces wymiany jonowej na, obecnych w polimerze, protonowanych, trzeciorzędowych grupach aminowych.

Po zakończonym procesie polimer może być poddany regeneracji w wyniku przemywania roztworem NH_4OH , a następnie roztworem wodorosiarczynu(IV) sodu

w celu ponownego przekształcenia grup funkcyjnych w postać zredukowaną.

Polimer zawierający donorowe atomy azotu i siarki

Interesujące właściwości wykazuje polimer otrzymany na drodze reakcji chlorometylowanego kopolimeru styren/diwinylbenzen z disiarczkiem *bis*-2-aminofenylylu [wzór (XV)]:



Charakteryzuje się on dużą odpornością chemiczną — w środowisku 12 M HCl, HNO_3 lub NaOH nie następuje w stopniu istotnym degradacja polimeru, ponadto jest odporny termicznie do temp. 330 °C. Wadą tego sorbentu jest natomiast wąski zakres pH, w którym wykazuje on zdolność sorpcji jonów arsenianowych, oraz bardzo mała pojemność sorpcyjna. Optymalne pH procesu adsorpcji As(III) wynosi 6, natomiast dla procesu adsorpcji As(V) najkorzystniejsze jest środowisko o pH = 4. Zaletą zaś, wynikającą z małej różnicy pomiędzy optymalnymi wartościami pH dla procesów sorpcji arsenianów i arseninów jest możliwość jednoczesnego usuwania As(III) i As(V) z roztworu. Całkowita pojemność sorpcyjna polimeru wynosi jedynie 0,013 mmol As(V)/g lub 0,016 mmol As(III)/g.

Badania kolumnowe prowadzone z wykorzystaniem roztworu zawierającego obie formy arsenu w ilości 5 $\mu\text{g}/\text{dm}^3$, w środowisku o pH = 4,5, pozwoliły na całkowite usunięcie arsenu z roztworu w objętości równoważnej 150 objętościom złoza. Zaadsorbowany arsen usuwano przemywając złoze 1 M HCl. Wielokrotne powtarzanie cyklu: adsorpcja/regeneracja nie spowodowało przy tym pogorszenia właściwości sorbentu [36, 37].

PODSUMOWANIE

Polimery chelatujące, w tym także wymiennicze ligandowe, w przeciwieństwie do wymienniczy jonowych charakteryzują się dużą selektywnością w stosunku do jonów arsenianowych i powinowactwem do arseninów. Jak dotąd, nie zastąpiły one jednak wymienniczy jonowych w procesach uzdatniania wód, mimo że w ostatnich latach wzrosło zainteresowanie tymi materiałami. Dodatkową zaletą tej grupy polimerów stanowi również możliwość kształtowania właściwości otrzymywanego materiału i dostosowywanie ich do konkretnych zastosowań na drodze doboru odpowiednich grup funkcyjnych i obsadzania ich wybranymi jonami metalu. Duża różnorodność grup funkcyjnych bezpośrednio wiążących arseniany lub arseniny, jakie można wprowadzić do matrycy polimerowej, daje także szerokie możliwości wpływania

na końcowy efekt procesu oczyszczania wód. W związku z tym można oczekiwać wzrostu znaczenia polimerów chelatujących, np. w analizie chemicznej lub innych zastosowaniach, w których koszt takich materiałów nie będzie przeszkodą.

LITERATURA

1. Kociołek-Balawejder E., Ociński D.: *Wiad. Chem.* 2005, **59**, 353.
2. Mandal B. K., Suzuki K. T.: *Talanta* 2002, **58**, 201.
3. Celik I., Gallicchio L., Boyd K., Lam T. K., Matanoski G., Tao X., Shiels M., Hammond E., Chen L., Robinson K. A., Caulfield L. E., Herman J. G., Guallar E., Alberg A. J.: *Environ. Res.* 2008, **108**, 48.
4. <http://www.sos-arsenic.net/>
5. Pearce F.: *New Sci.* 2003, **179**, 4.
6. Karczewska A., Bogda A., Szulc A., Czwarciel D., Lizurek S.: *Geophys. Res. Abstr.* 2004, **6**.
7. Przylibski T. A.: *Environ. Radioact.* 2001, **57**, 87.
8. Krysiak A., Karczewska A.: *Sci. Total Environ.* 2007, **379**, 190.
9. Marszałek H., Wąsik M.: *Environ. Geol.* 2000, **39**, 888.
10. Kociołek-Balawejder E., Ociński D.: *Przem. Chem.* 2006, **85**, 19.
11. Ociński D., Kociołek-Balawejder E.: *Przem. Chem.*, przyjęty do druku.
12. Ociński D., Ciechanowska A., Kociołek-Balawejder E.: *Przem. Chem.*, przyjęty do druku.
13. Helfferich F.: *Nature* 1961, **189**, 1001.
14. Chanda M., O'Driscoll K. F., Rempel G. L.: *React. Polym.* 1988, **8**, 85.
15. Rau I., Gonzalo A., Valiente M.: *J. Radioanal. Nucl. Chem.* 2000, **246**, 597.
16. Yuchi A., Ogiso A., Muranaka S., Niwa T.: *Anal. Chim. Acta* 2003, **494**, 81.
17. Trung D. Q., Anh Ch. X., Trung N. X., Yasaka Y., Fujita M., Tanaka M.: *Anal. Sci.* 2001, **17**, 1219.
18. Ramana A., Sengupta A. K.: *J. Environ. Eng.* 1992, **118**, 755.
19. An B., Steinwinder T. R., Zhao D.: *Water Res.* 2005, **39**, 4993.
20. Zhao D., SenGupta A. K.: *Water Res.* 1998, **32**, 1613.
21. Zhao D., SenGupta A. K., Zhu Y.: *Ind. Eng. Chem. Res.* 1995, **34**, 2676.
22. Henry W. D., Zhao D., SenGupta A. K., Lange C.: *React. Funct. Polym.* 2004, **60**, 109.
23. An B., Fu Z., Xiong Z., Zhao D., SenGupta A. K.: *React. Funct. Polym.* 2010, w druku.
24. Chanda M., O'Driscoll K. F., Rempel G. L.: *React. Polym.* 1988, **7**, 251.
25. Matsunaga H., Yokoyama T., Eldridge R. J., Bolto B. A.: *React. Funct. Polym.* 1996, **29**, 167.
26. Balaji T., Yokoyama T., Matsunaga H.: *Chemosphere* 2005, **59**, 1169.
27. Haron M. J., Wan Yunus W. M. Z., Yong N. L., Tokunaga S.: *Chemosphere* 1999, **39**, 2459.
28. Haron M. J., Wan Yunus W. M. Z., Salleh S. H., Ahmed Y. M.: Ion Exchange Technology for Today and Tomorrow, IEX 2004, mat. konf., str. 117.
29. Suzuki T. M., Pacheco Tanaka D. A., Llosa Tanco M. A.: *J. Environ. Monit.* 2000, **2**, 550.
30. Mohanty D., Samal S.: *E-J. Chem.* 2009, **6**, 1035.
31. Dambies L., Salinaro R., Akexandratos S. D.: *Environ. Sci. Technol.* 2004, **38**, 6139.
32. Pat. WO 2005/023409 A2 (2005).
33. Alexandratos S. D.: „Ion exchange resins for the removal of arsenic from water”, International Congress on Production of Safe Water, 21–23 stycznia 2009, Izmir, Turcja.
34. Egawa H., Monaka T.: *Sep. Sci. Technol.* 1985, **20**, 653.
35. Styles P. M., Chanda M., Rempel G. L.: *React. Funct. Polym.* 1996, **31**, 89.
36. Mondal B. Ch., Das A. K.: *Indian J. Chem.* 2002, **41a**, 1821.
37. Mondal B. Ch., Das A. K.: *Indian J. Chem.* 2002, **41a**, 2320.

Otrzymano 18 XI 2009 r.