

# Daria Podstawczyk

## Streszczenie

Praca doktorska składa się z czterech części. Pierwsza szczegółowo omawia literaturę przedmiotu, czyli możliwości zastosowania produktów ubocznych i odpadów z przemysłu rolnospożywczego jako adsorbentów jonów metali ciężkich, barwników kationowych oraz anionów (w szczególności fosforu fosforanowego). Przedstawiono główne problemy wynikające z obecności wymienionych zanieczyszczeń w wodzie i ściekach oraz aktualne metody oczyszczania roztworów wodnych. Na podstawie aktualnego stanu wiedzy na temat biosorpcji zaproponowano trzy adsorbenty pochodzenia biologicznego do usuwania wybranych zanieczyszczeń z roztworu wodnego. Wnioski wyciągnięte na podstawie piśmiennictwa przedmiotu pozwoliły stwierdzić, że surowa biomasa jest selektywna przede wszystkim względem kationów, natomiast chemiczne modyfikacje biosorbentów prowadzą do zwiększenia pojemności adsorpcyjnej oraz wydajności usuwania również anionów. Część ta przedstawia przegląd patentów dotyczących biosorpcji oraz jej dotychczasowych zastosowań komercyjnych, a także tradycyjne i niekonwencjonalne metody matematycznego modelowania adsorpcji.

Druga część dysertacji podaje cel badań oraz stawia główne hipotezy badawcze; trzecia część dotyczy zaproponowanej metodologii badań oraz materiałów użytych w eksperymentach.

Część czwarta, czyli „Wyniki i dyskusja,” poświęcona jest zasadniczemu tematowi rozprawy doktorskiej. Na podstawie przedstawionego wcześniej piśmiennictwa do badań wybrano tanią i dostępną na rynku polskim odpadową biomasę roślinną (śrutę rzepakową i lnianą) oraz zwierzęcą (skorupki jaj kurzych). W celu zwiększenia pojemności adsorpcyjnej biosorbenty modyfikowano chemicznie nanocząstkami magnetycznymi, nanocząstkami polipirołu oraz uwodnionym tlenkiem żelaza i cyrkonu. Określono wydajność adsorpcji jonów miedzi(II), zieleni malachitowej oraz fosforu fosforanowego przez otrzymane adsorbenty modyfikowane oraz surowe biosorbenty. Największą pojemność adsorpcyjną Langmuira względem jonów Cu(II) miały surowa śruta rzepakowa ( $59,5 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$ ), surowa śruta lniana ( $106 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$ ) oraz śruta rzepakowa modyfikowana nanocząstkami magnetycznymi ( $194 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$ ). Największą skutecznością adsorpcji zieleni malachitowej charakteryzowały się surowe skorupki jaj kurzych ( $267 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$ ) oraz śruta rzepakowa modyfikowana nanocząstkami magnetycznymi ( $836 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$ ). Dużą równowagową pojemność adsorpcyjną miał również kompozyt śruty rzepakowej z polipirołem ( $90,1 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$ ), co skłoniło do dokładniejszego przebadania również tego adsorbentu. Do adsorpcji fosforanów wybrano zmodyfikowane uwodnionym tlenkiem żelaza i cyrkonu ( $16,7 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$  i  $17,2 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$ ) adsorbenty kompozytowe na bazie skorupki jaj. Adsorpcję prowadzono w trybie okresowym.

Do modelowania wpływu warunków procesowych posłużyła metoda powierzchni odpowiedzi (RSM) oraz sztucznych sieci neuronowych (SSN) (śruta lniana). W celu najlepszego odwzorowania warunków rzeczywistych panujących w ściekach przemysłowych i odciekach z pras z miejskiej oczyszczalni ścieków zidentyfikowano parametry procesowe najbardziej wpływające na skuteczność adsorpcji i ustalono ich zakres. Dobrano przede wszystkim zakres pH roztworu, w którym dominującym procesem usuwania zanieczyszczenia była adsorpcja. Dla jonów miedzi(II) pH nie przekraczało wartości 5, natomiast w przypadku zieleni malachitowej maksymalna badana wartość pH wynosiła 6. Takie warunki ograniczały wytrącanie zanieczyszczeń z roztworu bez udziału biomasy. W badanym zakresie parametrów wyznaczono optymalne wartości zmiennych niezależnych, zapewniające największą odpowiedź układu, czyli wydajność usuwania adsorptywu, mierzoną, jako równowagowa pojemność adsorpcyjna lub stopień usunięcia adsorptywu z roztworu wodnego. Eksperymenty zostały przeprowadzone zgodnie z planem Boxa-Behnkena lub planem centralnym kompozycyjnym. Funkcję aproksymującą w modelowaniu RSM stanowił wielomian drugiego stopnia. Aby otrzymać najmniejszą wartość braku dopasowania, równanie kwadratowe zostało rozszerzone o dodatkowe człony kubiczne, zaś metoda RSM posłużyła do zoptymalizowania architektury sieci neuronowej. Do optymalnego wyznaczenia wartości parametrów procesowych z SSN został wykorzystany algorytm genetyczny.

Ponadto scharakteryzowano morfologię powierzchni, określono liczbę i jakość grup funkcyjnych na powierzchni oraz strukturę krystaliczną adsorbentów. Zbadano właściwości

magnetyczne biokompozytu śrutę rzepakowej z nanocząstkami magnetycznymi. Stwierdzono, że nasycenie namagnesowania adsorbentu magnetycznego, wynoszące  $17,6 \text{ emu} \cdot \text{g}^{-1}$  w temperaturze pokojowej, jest wystarczające do skutecznego odseparowania adsorbentu magnetycznego od roztworu wodnego po przyłożeniu zewnętrznego pola magnetycznego. Analiza obrazów z transmisyjnego i skaningowego mikroskopu elektronowego wykazała, że cząstki magnetyczne i polipirolu syntezowane zaproponowanymi metodami miały nanorozmiary. W celu ustalenia mechanizmu wiązania zanieczyszczenia na powierzchni, adsorbenty zostały także scharakteryzowane po zakończeniu adsorpcji.

W trybie okresowym wyznaczono równowagę adsorpcji, którą modelowano za pomocą dwu- i trzyparametrowych równań izoterm adsorpcji w temperaturze pokojowej. Do danych doświadczalnych dopasowano modele Langmuira, Freundlicha, Sipsa i Redlicha-Petersona. Szybkość adsorpcji opisywano za pomocą równań pseudo-1-rzędowego, pseudo-2-rzędowego oraz modelu Rudzińskiego-Płazińskiego uwzględniającego heterogeniczność powierzchni i wpływ stężenia początkowego oraz objętość układu adsorpcyjnego. Do określenia udziału dyfuzyjnego masy w wewnątrzcząstkowym transporcie masy, a w szczególności dyfuzji powierzchniowej, wykorzystano dopasowany model Webera-Morrisa oraz różniczkowy model dyfuzji powierzchniowej.

Mechanizm wiązania zanieczyszczeń na powierzchni materiału adsorpcyjnego został określony na podstawie szczegółowego opisu matematycznego i charakterystyki adsorbentów przed i po adsorpcji. Stwierdzono, że jony miedzi(II) usuwane są przede wszystkim zgodnie z mechanizmem wymiany jonowej pomiędzy mikroelementami obecnymi na powierzchni biomasy a kationami w roztworze. Duża wydajność usuwania zieleni malachitowej wynikała z mikrostrącania barwnika na powierzchni adsorbentów oraz silnych oddziaływań pomiędzy powierzchnią adsorbentów a adsorptywem w roztworze. Fosfor fosforanowy wiązał się z adsorbentami kompozytowymi dzięki obecności uwodnionych tlenków żelaza i cyrkonu, które przy pH 4 przyjmują ładunek dodatni, a zatem przyciągają ujemnie naładowane jony.

Zbadano również desorpcję zanieczyszczeń z powierzchni adsorbentów, stosując jako czynniki desorbujące roztwory o różnym odczynie.

Zbadano możliwość zastosowania biokompozytów skorupki jaj z uwodnionymi tlenkami żelaza i cyrkonu w oczyszczaniu rzeczywistych odcieków z pras filtracyjnych z Wrocławskiej Oczyszczalni Ścieków, a także wydajność usuwania fosforanów metodą biosorpcji oraz jonów amonowych w procesie destylacji membranowej w kontaktorze membranowym.

# Daria Podstawczyk

## Abstract

This doctoral thesis is divided into four main parts. The first part is a detailed literature review summarizing the complete and current state of knowledge on the application of agricultural by-products and wastes as adsorbents of heavy metal ions, cationic dyes and anions (particularly phosphates). I present major problems arising from the presence of these contaminants in water and wastewater as well as the current methods of their treatment. On the basis of the current state of knowledge on biosorption, scientists have proposed three adsorbents of biological origin for selected contaminants removal from aqueous solutions. Literature review led to the conclusion that raw biomass is primarily selective for cations. On the other hand, chemical modifications may improve adsorption capacity, sorbent stability, and efficiency of anion removal. I also examined recent patents and commercial applications. The first part of the dissertation provides description of the traditional and unconventional methods of mathematical modelling for adsorption.

In the second part of the thesis I assess research hypotheses regarding effective removal of contaminants by proposed adsorbents, while in the third part I present the methods that I employed and the list of materials that I used in the experiments.

Chapter four is a major part of the doctoral dissertation. On the basis of the literature review presented in the first chapter, I selected cheap and widely available plant waste (rapeseed and flax meals) and animal (hen eggshells) biomass to be tested. In order to increase their adsorption capacity, biosorbents were chemically modified by magnetic and polypyrrole nanoparticles as well as hydrous ferric and zirconium oxides. I compared and evaluated the contaminants removal efficiencies of the adsorbents. Raw rapeseed ( $59.5 \text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$ ) and flax ( $106 \text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$ ) meals as well as biocomposite of rapeseed meal and magnetic nanoparticles ( $194 \text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$ ) turned out to have the highest adsorption capacity of Cu(II) ions. Eggshells and rapeseed meal modified with magnetic nanoparticles ( $836 \text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$ ) on the other hand were the most efficient adsorbents of malachite green ( $267 \text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$ ). Biocomposite of rapeseed meal and polypyrrole had also a high adsorption capacity of the dye ( $90.1 \text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$ ), and, therefore, this adsorbent was tested for malachite green removal. For the removal of phosphates, I selected eggshells modified with hydrous ferric and zirconium oxides ( $16.7 \text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$  and  $17.2 \text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$ ). The adsorption process was carried out in a batch and continuous modes.

The impact of process conditions was modelled by response surface methodology (RSM) and artificial neural networks (ANN) (flax meal). I identified the parameters most influencing the adsorption process. The range of the parameters was selected to best represent actual conditions in the industrial wastewater and reject water from the municipal wastewater treatment plant. In order to prevent precipitation of the contaminants, the pH of Cu(II) solution was maintained below the value of 5, while the pH of malachite green solution did not exceed 6. The optimum process conditions providing the highest adsorption efficiency (sorption capacity or percent removal) were determined in the selected range of parameters. The experiments were conducted according to either the Box-Behnken or central composite design. The approximation function was a quadratic equation. In order to obtain the lowest value of lack-of-fit, the second order polynomial equation was extended with additional cubic effects. The architecture of the neural network was optimized by RSM. The optimum process parameters were determined by a genetic algorithm.

Additionally, adsorbents were characterized by scanning electron microscopy coupled with energy dispersive spectrometry (SEM-EDS), X-ray diffraction (XRD) and attenuated total reflection Fourier transform infrared spectroscopy (ATR-FTIR). The transmission electron microscopy (TEM) technique coupled with EDX was used to visualize the morphology of the magnetic nanoparticles. I also examined the magnetic properties of the biocomposite of rapeseed meal and magnetite. The saturation magnetization of the magnetic adsorbent ( $17.6 \text{ emu}\cdot\text{g}^{-1}$ ) at room temperature was found to be sufficient to effectively separate the adsorbent from the aqueous solution with an external magnetic field. TEM and SEM images demonstrated that polypyrrole and magnetite particles had dimensions smaller than 100 nm.

The adsorption equilibrium, determined in the batch mode at room temperature, was modelled using two-(Langmuir and Freundlich) and three-(Sips and Redlich-Peterson) parameter equations. The

rate of adsorption was described by pseudo-1-order and pseudo-2-order models as well as heterogeneous Rudzinski-Plazinski model. The contribution of intraparticle diffusion in the mass transport was evaluated by Weber-Morris and the surface diffusion models.

Mathematical description of the adsorption and detailed characterization of the adsorbents allowed for the identification of the binding mechanism of given adsorbate on the adsorbent's surface. Copper(II) ions were removed largely by the ion exchange between the adsorbent's surface and the metal ions present in the aqueous solution. The high removal efficiency of malachite green was due to the strong interactions between the adsorbent's surface and the dye, coupled with the microprecipitation of the adsorbate on the material's surface. Phosphates adsorption was associated with the positive charge of the composite adsorbent's surface due to the presence of hydrous ferric and zirconium oxides, which are positively charged at the pH of 4.

The last objective of the research was to investigate the possibility of eggshell biocomposites application for the treatment of actual reject water from the sludge press provided by Wroclaw Wastewater Treatment Plant. I proposed membrane distillation in the membrane contactor for ammonia removal from actual wastewater, with phosphates being successfully removed by biosorption on eggshells modified with hydrous ferric and zirconium oxides.