ISBN: 978-83-63714-70-3

SORPCJA I REDUKCJA JONÓW CHROMU(VI) ZA POMOCĄ JONITÓW I SORBENTÓW RÓŻNEGO TYPU JAKO SKUTECZNA METODA OCZYSZCZANIA ROZTWORÓWWODNYCH ORAZ ZMNIEJSZANIA ICH TOKSYCZNOŚCI

WYDAWNICTWO POLSKIEJ AKADEMII NAUK

MONOGRAFIE KOMITETU INŻYNIERII ŚRODOWISKA

vol. 171

SORPCJA I REDUKCJA JONÓW CHROMU(VI) ZA POMOCĄ JONITÓW I SORBENTÓW RÓŻNEGO TYPU JAKO SKUTECZNA METODA OCZYSZCZANIA ROZTWORÓW WODNYCH ORAZ ZMNIEJSZANIA ICH TOKSYCZNOŚCI

Grzegorz Wójcik

LUBLIN 2020

WYDAWNICTWO POLSKIEJ AKADEMII NAUK

KOMITET INŻYNIERII ŚRODOWISKA

MONOGRAFIE
Nr 171

Wykorzystanie sorpcji i redukcji w procesach oczyszczania roztworów wodnych z jonów chromu(VI)

Grzegorz Wójcik

Lublin 2020

Wydawnictwo Polskiej Akademii Nauk
2020

© Komitet Inżynierii Środowiska PAN
978-83-63714-70-3

Komitet Redakcyjny

prof. Anna Anielak
prof. Kazimierz Banasik
prof. January Bień
prof. Ryszard Błażejewski
prof. Michał Bodzek
dr hab. inż. Andrzej Bogdał
prof. Klaudia Borowiak
prof. Tadeusz Chmielniak
dr hab. inż. Tomasz Ciesielczuk
dr hab. Lidia Dąbek
dr hab. inż. Wojciech Dąbrowski
dr hab. inż. Magdalena Gajewska
dr hab. inż. Marta Gmurek - Członek AMU
prof. Marek Gromiec
dr hab. inż. Katarzyna Ignatowicz
prof. Krzysztof Jóźwiakowski
prof. Katarzyna Juda-Rezler
prof. Radosław Juszczak
dr hab. inż. Tomasz Kałuża
dr. hab. inż. Agnieszka Karczmarczyk
dr hab. inż. Piotr Koszelnik
dr hab. inż. Leszek Książek
prof. Hanna Obarska-Pempkowiak
prof. Małgorzata Pawłowska
prof. Krzysztof Pulikowski
prof. Czesława Rosik-Dulewska
dr hab. inż. Stanisław Rybicki
prof. Mariusz Sojka
dr hab. inż. Izabela Sówka
prof. Kazimierz Szymański
dr hab. inż. Tomasz Tymiński
prof. Józefa Wiater
prof. Mirosław Wiatkowski
prof. Tomasz Winnicki
prof. Maria Włodarczyk-Makuła
dr. hab. inż. Ewa Wojciechowska
prof. Irena Wojnowska-Baryła

Redaktor Naczelny
prof. Lucjan Pawłowski

Recenzenci wydawniczy
Prof. UAM dr hab. Joanna Gościańska
Prof. dr hab. inż. Wojciech Franus

SPIS TREŚCI

1. Wprowadzenie 5
2. Przegląd metod i sposobów usuwania jonów chromu z wód i gleb 7
2.1. Formy chromu i ich charakterystyka 7
2.2. Źródła chromu 8
2.3. Limity zawartości chromu w środowisku 10
2.4. Sposoby usuwania jonów chromu 11
2.4.1. Metody fizykochemiczne i chemiczne 12
2.4.1.1. Sorpcja na biosorbentach 12
2.4.1.2. Techniki membranowe 18
2.4.1.3. Wymiana jonowa 18
2.4.1.4. Koagulacja i współstrącanie 20
2.4.2. Metody biologiczne 22
2.4.2.1. Zastosowanie drobnoustrojów w remediacji gleb i oczyszczaniu ścieków 22
2.4.2.2. Zastosowanie fitoremediacji do oczyszczania gleb z jonów chromu(VI) 28
2.4.2.3. Fitoremediacja wspomagana przez drobnoustroje 31
3. Cel pracy i hipoteza badawcza 33
4. Metodyka badań i charakterystyka sorbentów 34
4.1. Charakterystyka wybranych do badań jonitów i sorbentów różnego typu 34
4.2. Metodyka badań 39
4.3. Analityka jonów chromu 40
5. Wyniki badań i dyskusja 43
5. 1. Jonity silnie zasadowe 43

5.2. Jonit średnio zasadowy 75
5.3. Jonit słabo zasadowy 82
5.4. Jonity chelatujące 88
5.5. Sorbenty impregnowane 109
5.6. Sorbenty węglowe 118
5.7. Ekstrahenty 125
5.8. Sorbent naturalny 127
6. Wnioski 130
7. Literatura 134
Lista akronimów 162

1. Wprowadzenie

Chrom i jego związki posiadają duże znaczenie przemysłowe. Do głównych antropogenicznych źródeł chromu można zaliczyć: produkcję stali, papieru, tekstyliów, nawozów, pestycydów, galwanizację, garbowanie, farbowanie, drukowanie oraz przemysł elektroniczny (Dhal i in., 2013; Narayani i in., 2013; Chen i in., 2016). Biorąc pod uwagę dane statystyczne z ostatniej dekady produkcja chromu z chromitu stale rośnie co wynika z szerokiego zastosowania chromu w przemyśle. W roku 2010 wyprodukowano 23,7 mln ton chromu z chromitu i odnotowano wzrost produkcji do 44 mln ton w 2019 roku. Tak duża podaż chromu powoduje, że gleba i źródła wody mogą być zanieczyszczone chromem(VI) poprzez pozostałości generowane w czasie jego produkcji. Kolejnym źródłem potencjalnie toksycznych pierwiastków, które trafiają do środowiska naturalnego są ścieki zawierające chrom (Sneddon, 2012). Zebrane w skali globalnej dane wskazują, że ilość chromu, która rocznie trafia do gleby wynosi 0,896 mln ton a do wody 0,142 mln ton (Mohan i in., 2006). Chrom może występować na szóstym i trzecim stopniu utlenienia co ma znaczący wpływ na właściwości chemiczne i przekłada się na jego toksyczność. Ponadto, stopień utlenienia ma decydujący wpływ na występowanie w środowisku i łatwość migracji. W tym kontekście chrom(VI) wyróżnia się łatwością transformacji, jak również wysoką zdolnością do migracji w środowisku naturalnym (Shekhawat i in., 2015). Z uwagi na dobrą rozpuszczalność związków chromu(VI) mogą one migrować na znaczną odległość od źródła emisji. Biorąc pod uwagę stopień utlenienia chromu wskazuje się na znacznie większą toksyczność chromu(VI). Istnieje opinia, że chrom(VI) jest stukrotnie bardziej toksyczny dla organizmów żywych niż chrom(III). Wykazano, że chrom(VI) może powodować zmiany mutagenne, rakotwórcze i teratogenne w organizmach żywych, dlatego niebezpieczeństwo jakie powodują związki chromu powinno być wiązane szczególnie z jego formą na szóstym stopniu utlenienia (Saha i in., 2011). Szacuje się, że związki chromu(VI) są jednym z ośmiu najbardziej niebezpiecznych zagrożeń chemicznymi substancjami dla zdrowia ludzi, dlatego wpisano go na listę potencjalnie kancerogennych pierwiastków (Jin i in., 2016). Duża różnica w toksyczności chromu(VI) i (III) powoduje, że dopuszczalne stężenia chromu(III) w wodach i glebach mogą być zdecydowanie większe niż dla chromu(VI). Aby przeciwdziałać temu zagrożeniu, konieczny jest monitoring środowiska naturalnego pod względem emisji zanieczyszczenia związkami chromu na trzecim i szóstym stopniu utlenienia poprzez wykonywanie analizy specjacyjnej. W celu ochrony środowiska naturalnego, a szczególnie zasobów wodnych konieczne jest stosowanie istniejących już metod oczyszczania, jak również nowych rozwiązań. Metody fizyczne, chemiczne i biologiczne mogą być wykorzystane w procesach usuwania chromu(VI). Już w 2003 roku zwrócono uwagę, że jedną z najlepszych dostępnych technologii oczyszczania wód i ścieków z jonów chromu(VI) jest wymiana jonowa (USEPA, 2003).

W trakcie tego procesu może zachodzić redukcja jonów chromu(VI) do chromu(III), co ostatecznie prowadzi do zmniejszenia toksyczności otrzymanych roztworów. Przegląd literaturowy wskazuje, że efekt ten nie jest dostatecznie opisany ze względu na brak stosowania metod pozwalających na określenie specjacji jonów chromu.

W prezentowanej monografii określono przydatność zarówno komercyjnych jak i otrzymanych metodą impregnacji sorbentów do usuwania jonów chromu(VI). Przeanalizowano proces sorpcji z zastosowaniem nowoczesnych metod analizy specjacyjnej np. HPLC-ICP-MS. Opisano szczegółowo proces sorpcji jonów chromu(VI) z uwzględnieniem procesu redukcji na anionitach słabo i mocno zasadowych, jonitach chelatujących o grupach amido-oksymowych, poliaminowych, izotiomocznikowych, iminodioctowych, sorbentach polimerowych impregnowanych Aliquatem 336 oraz węglowych. Zbadano przydatność sorbentów pod kątem możliwości oczyszczania roztworów do stężenia jonów chromu(VI) poniżej 0,05 mg/L, które to określa norma środowiskowa. Przy zastosowaniu metody DRS przeanalizowano również proces redukcji jonów chromu(VI) i ich obecność w formie jonów chromu(III) w fazie stałej dla sorbentów różnego typu. Wykazano, że zjawisko redukcji jonów chromu(VI) zachodzi nie tylko w biosorbentach, ale również dotyczy komercyjnych anionitów, jonitów chelatujących oraz sorbentów różnego typu. Uzyskane wyniki pozwalają na pełny opis zjawisk, jakie następują podczas oczyszczania ścieków zanieczyszczonych jonami chromu(VI) przy zastosowaniu metod jonowymiennych, w szczególności wskazując na proces redukcji jonów chromu(VI) do chromu(III) co pomaga obniżyć toksyczność oczyszczanych roztworów.

Oprócz czysto poznawczych walorów pracy dotyczących wyjaśnienia zjawiska redukcji jonów chromu(VI) uzyskane wyniki mają również znaczenie praktyczne, wynikające z możliwości zastosowania zdobytej wiedzy w celu zwiększenia efektywności oczyszczania ścieków przemysłowych. Działalność przemysłowa człowieka i postępujące zanieczyszczanie wód poprzez emisję związków chromu(VI) stawia przed inżynierią środowiska zadanie zniwelowania tego niekorzystnego wpływu poprzez zastosowanie najlepszych dostępnych metod oczyszczania wód i ścieków. Przedstawione w monografii anionity słabo i mocno zasadowe, jonity chelatujące, polimerowe sorbenty impregnowane Aliquatem 336 oraz węgle aktywne mogą być zastosowane do usuwania jonów chromu(VI) ze ścieków generowanych w produkcji przemysłowej. Zbadane właściwości sorpcyjne ww. sorbentów wskazują na możliwość ich stosowania w roztworach rzeczywistych zawierajacyh jony chromu(VI), w szerokim zakresie wartości pH wahającym się od 1,5 do 10. W procesach galwanotechnicznych związanych z nakładaniem chromowanych warstw technicznych oraz dekoracyjnych pojawia się problem oczyszczania ścieków kwaśnych zawierających jony chromu(VI). W trakcie tego typu procesów często stosuje się proces redukcji jonów chromu(VI) do (III) za pomocą różnych odczynników takich jak: ditlenek siarki lub kwas siarkowy(IV),

wodorosiarczan(IV) sodu lub siarczan(IV) sodu, disiarczan(IV) sodu, które są stosowane nawet w pięciokrotnym nadmiarze. Przeprowadzone badania wykazały, że usuwanie jonów chromu(VI) z roztworów kwaśnych za pomocą anionitów słabo i mocno zasadowych, jonitów chelatujących, polimerowych sorbentów impregnowanych Aliquatem 336 oraz węgli aktywnych nie wymaga stosowania reduktorów, które często wzbogacają roztwór w aniony siarczanowe(VI), a efekt usunięcia jonów chromu(VI) jest skuteczny. Kolejną ważną grupą ścieków zawierającą jony chromu(VI), która pojawia się w produkcji przemysłowej są te o odczynie obojętnym i zasadowym. Aby takie ścieki można było oczyszczać stosując odczynniki redukujące należy je zakwasić, ponieważ redukcja jonów chromu(VI) do (III) wymaga obecności jonów wodorowych. Dlatego zastosowanie w/w jonitów i sorbentów do oczyszczania tego typu ścieków jest uzasadnione. Przeprowadzone badania zaprezentowane w niniejszej monografii dowodzą, że oczyszczanie ścieków obojętnych lub zasadowych zawierających jony chromu(VI) za pomocą badanych metod może być efektywne oraz nie wymaga wprowadzania dodatkowych odczynników. Przedstawione przykłady zastosowania zbadanych jonitów i sorbentów różnego typu do usuwania jonów chromu(VI) spełniają wymagania środowiskowe oraz wpisują się w aspekty inżynierii środowiska dotyczące przywrócenia równowagi w roztworach wodnych, aby otrzymać czystość wymaganą przez restrykcyjne normy środowiska. Dbałość o jakość wód jest szczególnie ważnym zadaniem inżynierii środowiska. Według danych Eurostatu (Eurostat, 2020), Polska znajduje się w grupie ośmiu krajów, w których ilość wody w przeliczeniu na mieszkańca jest najmniejsza w Europie, dlatego należy poszukiwać jak najbardziej efektywnych sposobów poprawy jakości wód, które oprócz charakteru poznawczego będą posiadać możliwości aplikacyjne. Efektywne oczyszczanie ścieków z chromu(VI) powoduje zmniejszenie zanieczyszczenia gleby tym pierwiastkiem, a w konsekwencji również i wód podziemnych, dlatego też istotna jest remediacja gleb, prowdzona pod kątem usuwania chromu, co także zostało omówione w niniejszej monografii.

2. Przegląd metod i sposobów usuwania jonów chromu z wód i gleb

2.1. Formy chromu i ich charakterystyka

Chrom występuje w środowisku na różnych stopniach utlenienia, które osiągają wartości od 0 do VI. W środowisku naturalnym najczęściej spotykaną formą jest chrom(III) oraz chrom(VI), które są stabilne (Landrot i in., 2012). Biorąc pod uwagę chrom(III) i chrom(VI) można stwierdzić, że różnią się one znacząco właściwościami chemicznymi. Chrom(III) tworzy następujące formy Cr^{3+}, $Cr(OH)^{2+}$, $Cr(OH)_2^{+}$, $Cr(OH)_3$, $Cr(OH)_4^{-}$, $Cr(OH)_5^{2-}$, które mogą występować w wodzie lub glebie. Chrom(III) łatwo łączy się z tlenem tworząc wodorotlenki, siarczany, chelatowe połączenia organiczne oraz jest wiązany w koloidalne osady.

Chrom(III) może również występować w minerałach na skutek współstrącania z magnezem, żelazem oraz glinem w postaci tlenków, wodorotlenków, które mogą być sorbowane na cząsteczkach gleby, jak również kompleksowany poprzez organiczne związki (Hsu i in., 2015). Takie zachowanie chromu(III) powoduje jego słabą mobilność i wpływa na to, że biodostępność i toksyczność jest znacząco mniejsza niż chromu(VI) (Saha i in., 2011; Rakhunde i in., 2012). Do głównych form chromu(VI) należą aniony CrO_4^{2-}, $HCrO_4^-$, $Cr_2O_7^{2-}$, czyli chromiany(VI) i dichromiany(VI), które mogą być uznawane jako potencjalnie silne utleniacze. Dodatkowo jony chromu(VI) charakteryzują się dobrą rozpuszczalnością w środowisku, mogą łatwo migrować w glebie i wodzie oraz są trudniej sorbowane przez koloidy glebowe. Te czynniki wpływają na to, że związki chromu(VI) są znacząco bardziej toksyczne niż chrom(III) i mogą stanowić zagrożenie dla organizmów żywych (Mandina i in., 2014; Ashraf i in., 2017).

2.2. Źródła chromu

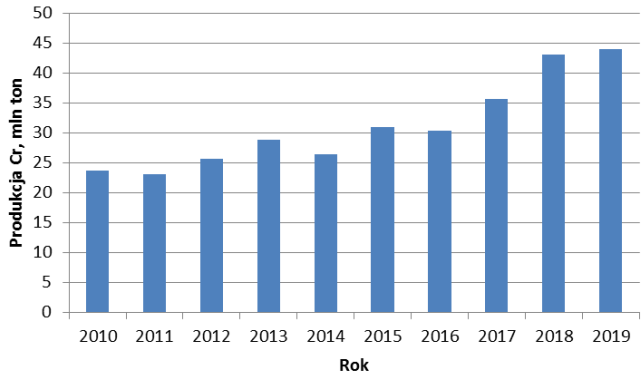
Chrom jest pierwiastkiem, którego obecność można znaleźć w glebie, wodzie i powietrzu (Shanker i in., 2005; Saha i in., 2011). Istnieją dwa główne rodzaje występowania chromu w wodzie, glebie i atmosferze. Pierwszy rodzaj związany jest z naturalną jego obecnością, podczas gdy drugi wiąże się z antropogeniczną działalnością człowieka i wprowadzaniem chromu w trakcie produkcji. Chrom występujący w skałach jest ogólnie silnie związany (Quantin i in., 2008). Średnie stężenie chromu w skałach wynosi ok. 100 mg/kg. W bazaltach wynosi ono 200 mg/kg, w łupkach i glinach 120 mg/kg, w łupkach czarnych 100 mg/kg, 35 mg/kg w piaskowcach, 20 mg/kg w granicie i 10 mg/kg w wapieniach (Ma i in., 2010). Największą ilość chromu zawiera chromit, w którym 68% stanowi tritlenek dichromu a 32% to tlenek żelaza(II). Tritlenek dichromu może być zastępowany przez tlenek glinu, tlenek żelaza, tlenek magnezu, tlenek wapnia oraz ditlenek krzemu. Cr(III) jest najbardziej powszechną formą występującego chromu w wodach naturalnych, którego zawartość jest bardzo niska i zwiększa się, jeśli wartość pH ulega zmniejszeniu, co powoduje znaczące zwiększenie mobilności chromu. W warunkach utleniających chrom występuje w postaci oksoanionów chromianowych(VI) tworząc anionowe formy chromu(VI). Stężenie chromu w świeżej wodzie może wynosić od 0,1–117 µg/L, a w wodzie morskiej 0,2–50 µg/L (Nriagu i in., 1988).

Chrom jest również obecny w atmosferze. Jego emisja związana jest z aktywnością wulkaniczną, jak również lotnymi pyłami. Stężenie chromu w powietrzu w zurbanizowanych obszarach wynosi 0,015–0,03 mg/m^3 podczas gdy poza nimi 0,000059–0,00129 mg/m^3 (Nriagu i in., 1988). Światową emisję chromu do gleby poprzez opad z powietrza szacuje się na 46000 ton na rok (Nriagu i in., 1988). Naturalna zawartość chromu w skorupie ziemskiej wynosi 100–300 mg/kg.

Łączna zawartość Cr w glebie jest silnie uzależniona od jego stężenia w materiale macierzystym gleby (Ma i in., 2010).

Do antropogenicznych źródeł chromu, które wynikają z działalności człowieka można zaliczyć: produkcję stali, papieru, tekstyliów, nawozów, pestycydów, galwanizację, garbowanie, farbowanie, drukowanie oraz przemysł elektroniczny (Dhal i in., 2013; Narayani i in., 2013; Chen i in., 2016). Z wymienionych powyżej źródeł największy wkład ma produkcja żelaza i stali (McGrath i in., 1990). Patrząc na dane statystyczne z ostatniej dekady produkcja chromu z chromitu wzrasta. W 2019 roku wyniosła 44 mln ton, podczas gdy w roku 2010 było to 23,7 mln ton (www.statista.com, 2020).

Do głównych producentów chromu można zaliczyć Kazachstan, Republikę Południowej Afryki, Chiny i Indie (Lukina i in., 2016). Gleba i źródła wody mogą być zanieczyszczone chromem(VI) poprzez pozostałości generowane w czasie jego produkcji.



Rys. 1. Produkcja chromu w latach 2010–2019 (www.statista.com, 2020).

Ścieki zawierające chrom odprowadzane są do środowiska naturalnego i stanowią drugie główne źródło potencjalnie toksycznych pierwiastków (Sneddon, 2012). Jak się szacuje w skali globalnej ilość chromu, która rocznie trafia do gleby wynosi 0,896 mln ton, a do wody 0,142 mln ton (Mohan i in., 2006). Deng i in., (2012) oszacowali stężenia chromu w grupie najważniejszych zanieczyszczeń, które trafiają do środowiska. W procesie produkcji stali żużel wielkopiecowy może zawierać nawet do 2600 mg Cr/kg, szlamy pochodzące z walcowni 271 mg Cr/kg, żużel konwertorowy 72 mg Cr/kg, a pyły z wytopu cynku 42 mg Cr/kg. Oprócz przemysłu stalowego przy produkcji lakierów powstają osady, które mogą zawierać do 1500 mg Cr/kg, osady z produkcji kabli 27,9 mg Cr/kg, osady z drukowania i farbowania 7,2 mg Cr/kg, a osady z garbarni 4,2 mg Cr/kg. Chrom również pojawia się jako zanieczyszczenie odpadów poprodukcyjnych w przemyśle nawozowym i może to być od 4 do 112 mg Cr/kg. Znacząca jest również emisja chromu z przemysłowych wież chłodniczych i pyłu drogowego, gdyż liczba samochodów corocznie zwiększa

się w wielu krajach rozwijających się (Santos i in., 2012). Z perspektywy rolnictwa zainteresowanie zawartością chromu w nawozach i oborniku zwierzęcym jest istotnym zagadnieniem. Zauważono również, że nawozy fosforowe charakteryzują się wyższym stężeniem chromu niż pozostałe, co jest związane z obecnością chromu w minerałach stosowanych do ich produkcji (Sterritt i in., 1981).

Antropogeniczne źródła chromu można podzielić na pięć grup (Ross, 1994): (1) zrzut odpadów przemysłowych, w tym odpadów stałych, ścieków i osadów ściekowych (Vimercati i in., 2017); (2) utylizacja odpadów stałych, węgli oraz popiołów zwłaszcza w okolicach elektrowni węglowych (Dhal i in., 2013); (3) ścieranie się zawierających chrom azbestowych okładzin hamulcowych stosowanych w motoryzacji powodujące zanieczyszczenie chromem gleb na terenach przydrożnych (Saha i in., 2011); (4) emisja chromu do atmosfery z metalurgii i przemysłu chemicznego oraz ze spalania paliw kopalnych (gaz, ropa i węgiel) (Saha i in., 2011); (5) niewłaściwe stosowanie nawozów fosforowych zawierających znaczną ilość chromu, gdzie stężenie chromu może zmieniać się w zakresie 30–3000 mg/kg (Vogel i in., 2015).

2.3. Limity zawartości chromu w środowisku

Chrom może występować na szóstym i trzecim stopniu utlenienia, co ma znaczący wpływ na jego właściwości chemiczne, a to przekłada się na jego toksyczność. Również stopień utlenienia ma decydujący wpływ na występowanie w środowisku i łatwość migracji. W tym kontekście chrom(VI) wyróżnia się łatwością transformacji, jak również wysoką zdolnością do migracji w środowisku naturalnym (Shekhawat i in., 2015). Biorąc pod uwagę chrom(III) i (VI) wskazuje się na znacznie większą toksyczność chromu(VI). Istnieje opinia, że chrom(VI) jest co najmniej stukrotnie bardziej toksyczny dla organizmów żywych niż chrom(III). Chrom(VI) może powodować zmiany mutagenne, rakotwórcze i teratogenne w organizmach żywych, dlatego niebezpieczeństwo jakie powodują związki chromu powinno być wiązane szczególnie z formą chromu na szóstym stopniu utlenienia (Saha i in., 2011). Szacuje się, że związki chromu(VI) są jednym z ośmiu najbardziej niebezpiecznych zagrożeń dla zdrowia ludzi. Spowodowało to, że jest wpisany na listę potencjalnie kancerogennych metali (Jin i in., 2016).

Z uwagi na znacząco różną toksyczność chromu(VI) i (III) przyjmuje się zwykle różne poziomy ich stężeń dopuszczalnych w środowisku. Dopuszczalne stężenia chromu(III) w wodach czy glebach, określane w przepisach różnych krajów mogą być zdecydowanie większe niż dla chromu(VI).

Nie ma jednej ogólnie przyjętej zasady w odniesieniu do sposobu oznaczania chromu. W niektórych krajach limitowany jest tylko chrom całkowity, a wartość jego stężenia dopuszczalnego określana jest w zależności od klasy gleby, ale można wyróżnić kraje, gdzie limity dotyczą zarówno stężenia chromu na trzecim i szóstym stopniu utlenienia.

W Chinach dla gleb o pierwszej klasie czystości jest to zawartość chromu całkowitego poniżej 90 mg/kg dla suchych, jak i mokrych pól ryżowych. W drugiej klasie czystości pod uwagę bierze się wartość pH. Przy pH mniejszym niż 6,5 wartość stężenia chromu ogólnego nie może być większa niż 150 mg/kg, w zakresie pH 6,5 do 7,5 może wzrosnąć do 200 mg/kg, a powyżej pH 7,5 górny limit stężenia chromu to 250 mg/kg. Gleba zaliczana do trzeciej klasy czystości musi zawierać mniej niż 300 mg/kg przy pH większym niż 6,5 dla gleb suchych oraz mniej niż 400 mg/kg przy pH powyżej 6,5 dla pól ryżowych. W Ameryce limit dla chromu(III) wynosi do 1500 mg/kg a w Nowej Zelandii jest to 600 mg/kg i 10 mg/kg dla Cr(VI). W Danii limit chromu(III) ustalono na poziomie 500 mg/kg przy czym dla chromu(VI) jest to tylko 20 mg/kg. W Kanadzie limit ten jest jeszcze mniejszy i wynosi dla chromu(III) 250 mg/kg oraz 8 mg/kg dla chromu(VI). W Niemczech i Francji określono limit dla chromu(III) na poziomie 200 mg/kg oraz 120 mg/kg. Szwecja ma jeszcze niższe limity, które wynoszą 120 mg/kg oraz 5 mg/kg odpowiednio dla Cr(III) i Cr(VI). W krajach Unii Europejskiej jak Serbia, Austria, Czechy i Polska dopuszczalne stężenie chromu(III i VI) w glebach rolniczych może wynosić odpowiednio do 100 mg/kg, 100 mg/kg, 100–200 mg/kg i 150–500 mg/kg (Dz.U., 2016, Shahid i in., 2017).

Oprócz gleby również w wodach i ściekach kontroluje się stężenia jonów chromu(III) i (VI). W Chinach zawartość chromu(VI) w ściekach oczyszczonych nie może przekraczać 0,5 mg/L przy całkowitej jego zawartości wynoszącej 1,5 mg/L. Najbardziej rygorystyczna norma dotyczy USA, gdyż stężenie jonów chromu(VI) w oczyszczonych ściekach wprowadzanych do środowiska nie może przekraczać 0,05 mg/L a chromu(III) 0,1 mg/L. W Tajlandii normy są znacząco wyższe niż w USA i dopuszczalne stężenie jonów chromu(III) wynosi 0,75 mg/L, a chromu(VI) 0,25 mg/L. Chrom(VI) musi być szczególnie limitowany w wodach pitnych przeznaczonych do spożycia. Przepisy dotyczące zawartości chromu(III i VI) są przestrzegane bardzo rygorystycznie, a Światowa Organizacja Zdrowia przyjęła jako górną granicę stężenia całkowitego chromu na poziomie 0,05 mg/L. Taki limit jest respektowany przez Chiny, Kanadę czy Unię Europejską (Shahid i in., 2017; Kurniawan i in., 2006; WHO, 2011).

Chrom(VI) ma niekorzystną cechę, że utrzymuje się w środowisku i jest kumulowany przez organizmy żywe, wchodząc w łańcuch pokarmowy, w efekcie zwiększając swoje stężenie w wyższych poziomach tego łańcucha. Dlatego instytucje i osoby, które zajmują się bezpieczeństwem żywności muszą zwracać szczególną uwagę na to zagrożenie. W tym świetle ważnym staje się usuwanie jonów chromu(VI) z gleby, wód i ścieków (Jobby i in., 2018).

2.4. Sposoby usuwania jonów chromu

W odróżnieniu od związków organicznych, które mogą ulegać w środowisku degradacji naturalnej, pierwiastki potencjalnie toksyczne, w tym chrom, gromadzą się w różnych elementach ekosystemów.

Stąd, największym wyzwaniem dla badaczy jest opracowanie skutecznych metod radzenia sobie z problemem zanieczyszczenia jonami metali. Metody fizyczne, chemiczne i biologiczne mogą być stosowane na potrzeby usuwania jonów chromu(VI). Do metod fizykochemicznych i fizycznych można zaliczyć adsorpcję, wymianę jonową, procesy membranowe, odwróconą osmozę, metody elektrokinetyczne, elektrodializę oraz przemywanie i przesiewanie gleby. Metody te stosuje się w silnie zanieczyszczonych obszarach. W metodach chemicznych stosuje się odczynniki będące donorami elektronów w reakcjach redoks, jak np: siarkowodór, ditionian sodu, wodorosiarczan(IV) sodu, wodorosiarczan(IV) wapnia, polisiarczki wapnia, siarczan(VI) żelaza(II) oraz procesy fotokatalityczne. Do zalet tych metod można zaliczyć ich szybkość, efektywność i łatwy dostęp do takich odczynników. Trzecią grupę metod stanowią te oparte na aktywności organizmów żywych takich jak bakterie, grzyby, glony, rośliny, które wykorzystują następujące procesy: biosorpcja, biotransformacja, bioakumulacja, biomineralizacja względnie wytrącanie zewnątrzkomórkowe (Khalid i in., 2017; Jobby i in., 2018).

2.4.1. Metody fizykochemiczne i chemiczne

2.4.1.1. Sorpcja na biosorbentach

Sorpcja jest jedną z częściej stosowanych metod usuwania zanieczyszczeń nieorganicznych. Oprócz sorpcyjnego usuwania jonów metali również organiczne lub nieorganiczne kompleksy mogą ulegać sorpcji.

Jeśli chodzi o związki chromu(VI), takie jak oksoaniony ta metoda również może być stosowana i ma przewagę nad konwencjonalnymi sposobami (Benjamin i in. 1996). Sorpcja na tlenkach żelaza ma większą efektywność w oczyszczaniu z wielu jonów metali niż metody strąceniowe. Amorficzny tlenek żelaza(III) jest jednym z częściej stosowanych sorbentów w procesach usuwania jonów metali. Piasek pokryty tlenkiem żelaza, który został otrzymany przez powlekanie kwarcu azotanem(V) żelaza(II), jest skuteczny w usuwaniu jonów chromu ze ścieków (Edwards i in., 1989; Bailey i in. 1992). Przeprowadzone badania wykazały również, że sorpcja jonów metali ciężkich na kwarcu pokrytym tlenkiem żelaza to obiecująca metoda o dużym potencjale do usuwania jonów metali ciężkich w tym chromu z wody pitnej (Das, 2004). Oprócz tlenków żelaza, węgiel aktywny jest szeroko stosowany do sorpcyjnego usuwania różnych zanieczyszczeń, w tym jonów metali ciężkich. Przeprowadzono badania na skalę laboratoryjną w celu oceny skuteczności węgla aktywnego do usuwania zarówno Cr(III), jak i Cr(VI) (Sorg, 1979; Beszedits, 1988; Selomulya i in., 1999; Hu i in., 2003; Mohan i in., 2006). Jak dotąd jednak nie ma doniesień o przemysłowym zastosowaniu węgla aktywnego do usuwania jonów chromu o niskim stężeniu ze źródeł wody pitnej. Podjęto próbę oceny skuteczności różnych innych sorbentów do usuwania Cr(VI) z wody metodą statyczną, ze złożem stałym lub złożem fluidalnym. Do badań laboratoryjnych stosowano takie sorbenty jak piryt, kalcynowany hydrotalcyt

(Mg–Al)CO_3 (Zouboulis i in., 1995; Lazaridis i in., 2003), węgiel bitumiczny (Lakatos i in., 2002), węgiel kostny (Dahbi i in., 1999) i piasek pokryty tlenkiem manganu(IV) (Guha i in., 2001). Jednak większość tych badań przeprowadzono wyłącznie w skali laboratoryjnej i istnieje bardzo niewiele przykładów substancji, takich jak żelazo na zerowym stopniu utlenienia, stosowanych w praktyce w procesie oczyszczania wód podziemnych (USEPA, 2000; Melitas i in., 2001).

Biosorbenty stosowane do usuwania jonów chromu

W ostatnich latach prowadzono szereg badań w celu uzyskania wydajnych, ekonomicznych i praktycznych technik zmniejszania zanieczyszczenia związkami chromu(VI). Spośród różnych sposobów remediacji zastosowanie biosorbentów jest uważane za wysoce obiecującą i alternatywną technikę (Saha i in., 2010; Pradhan i in., 2017).

Biosorbenty, takie jak surowce odpadowe z produkcji rolnej i drzewnej oraz biowęgiel są uważane za tanie, naturalne materiały o wysokiej pojemności sorpcyjnej, rozwiniętej powierzchni właściwej, porowatości jak również dużej reaktywności (Barakat, 2011; Yahya i in., 2015; Shaheen i in., 2019). Tego typu surowce odpadowe są aktualnie szeroko badane, a ich korzystne cechy to niska cena, stosunkowo wysoka pojemność, szeroka dostępność oraz to, że nie wykazują toksyczności (Sud i in., 2008; Keng i in., 2014). Wiele prac wskazuje, że odpady takie jak trociny, drewno, rośliny zbożowe (łodygi kukurydzy, słoma z pszenicy i plewy), skorupy orzechów laskowych, kora, liście herbaty i fusy z kawy nadają się do sorpcji i usuwania jonów chromu(VI) w środowisku wodnym (Sud i in., 2008; Saha i in., 2013; Saha i in., 2014; Zafarani i in., 2015; Khaskheli i in., 2016; Maremeni i in., 2018).

Trociny sosnowe zastosowano do wydzielania jonów chromu(VI) z roztworów wodnych. Najlepsze wyniki uzyskano w pH 2 przy dawce 2 g/L i stężeniu 100 mg/L, pojemność sorpcyjna wyniosła 30,49 mg/g. Stwierdzono, że proces jest endotermiczny, a kinetyka zachodzi zgodnie z modelem pierwszego rzędu. Jony chromu są wiązane przez ten biosorbent na zasadzie oddziaływań elektrostatycznych (Uysal i in., 2007). Ziarna z kolb kukurydzianych mogą sorbować jony chromu(VI) z roztworów wodnych. Przy stężeniu początkowym jonów chromu(VI) wynoszącym 50 mg/L i dawce sorbenta 20 g/L usunięto aż 75%. Zaobserwowano redukcyjno-sorpcyjny mechanizm usuwania jonów Cr(VI) (Garg i in., 2007). Również słoma ryżowa wykazuje właściwości sorpcyjne w stosunku do jonów chromu(VI). Przy pH 2 uzyskano stosunkowo niską pojemność sorpcyjną, która wyniosła 3,15 mg/g, a wyniki eksperymentalne dopasowano do modelu Langmuira (Gao i in., 2008). Proces sorpcji jest endotermiczny, a w jego trakcie następuje redukcja jonów chromu(VI) do chromu(III). Materiał odpadowy, jakim są skorupy orzecha kokosowego został wykorzystany jako sorbent. Przy dawce 62,6 g/L i pH 2 jego pojemność sorpcyjna wyniosła 6,3 mg/g. W tym przypadku wykazano również proces redukcji jonów chromu(VI) do (III) (Gonzalez i in., 2008).

Stosując trociny przy dawce 10 g/L i stężeniu jonów chromu(VI) 3 mg/L pojemność sorpcyjna wyniosła 111 mg/g. Izoterma odpowiada modelowi Freundlicha, a kinetykę opisano równaniem pierwszego rzędu. Sorpcja jonów chromu zachodzi poprzez mechanizm jonowymienny oraz kompleksowanie (Meena i in., 2008). Trociny z drzewa Chattim wykazały się dużą pojemnością sorpcyjną ok. 333 mg/g przy pH 2 i dawce 20 g/L. Wskazano na redukcyjno-sorpcyjny mechanizm usuwania jonów chromu(VI) (Saha i in., 2013). Głowy słoneczników potraktowano formaldehydem i zastosowano do usuwania jonów chromu(VI). Przy dawce 4 g/L, pH 2 i stężeniu początkowym 50 mgCr(VI)/L wyznaczono efektywność sorpcji na poziomie 51%. Jako mechanizm sorpcji wskazano oddziaływanie jonów chromu(VI) z grupami funkcyjnymi (Jain i in., 2013). Wytłoczki, powstające przy przerobie trzciny cukrowej zastosowano jako sorbent jonów Cr(VI).

Dla dawki sorbenta 1 g/L przy pH 2 i stężeniu początkowym Cr(VI) 100 mg/L pojemność sorpcyjna wyniosła 52,7 mg/g. Izoterma sorpcji odpowiadała modelowi Langmuira, a kinetykę opisano modelem kinetyki pseudo-drugiego rzędu.

Wykazano, że jony chromu są sorbowane na ściankach komórkowych powodując silne wiązane na powierzchni biomasy (Ullah i in., 2013). Z kolei dla liści mango przy stężeniu początkowym jonów chromu(VI) 200 mg/L dla pH 2 oraz dawce 20 g/L, uzyskano wysoką pojemność sorpcyjną ok. 250,23 mg/g. Sorpcję opisano modelem Langmuira i określono endotermiczny efekt energetyczny. Jako mechanizm usuwania wskazano redukcję połączoną z sorpcją (Saha i in., 2014). Zielone skorupki z orzechów włoskich również wykazują właściwości sorpcyjne w stosunku do jonów chromu(VI). Przy dawce sorbenta 6 g/L i stężeniu początkowym 10 mg/L oraz pH 3,6 efektywność sorpcji wyniosła 95%. Zaobserwowano proces redukcji jonów chromu(VI) do (III) oraz strącanie powierzchniowe (Zafarani i in., 2015). Okra, znana jako piżm jadalny, została zastosowana jako sorbent jonów chromu(VI).

Przy dawce 5 g/L i pH 2 uzyskano pojemność względem jonów Cr(VI) 81,94 mg/g. Proces sorpcji był egzotermiczny, a szybkość odpowiadała modelowi kinetyki pseudo-drugiego rzędu. W trakcie sorpcji zachodziło przyłączanie jonów chromu(VI) przez grupy funkcyjne (Khaskheli i in., 2016). Łuski ryżowe również wykazują właściwości sorpcyjne w stosunku do jonów chromu(VI). Przy dawce 10 g/L i pH 3 pojemność sorpcyjna wyniosła 22,62 mg/g. Proces był egzotermiczny, wskazano na mechanizm przyciągania elektrostatycznego, sorpcji fizycznej, wymiany jonowej oraz powierzchniowego kompleksowania (Altun i in., 2016). Biorąc pod uwagę wymienione biosorbenty powstałe z odpadowych materiałów są one stosowane w remediacji już od dłuższego czasu. Ich zastosowanie wiąże się jednak z utrudnionym, a czasem niemożliwym do przeprowadzenia procesem regeneracji, a także brakiem możliwości odzysku chromu.

Biowęgiel należy do biosorbentów węglowych otrzymanych na drodze pirolizy biomasy w warunkach ograniczonego dostępu tlenu (Wu i in., 2012;

Zhang i in., 2013; Niazi i in., 2018). Charakteryzuje się wysoką zawartością węgla, wysoką porowatością i rozwiniętą powierzchnią właściwą (Mohan i in., 2014; Qi i in., 2017; Yang i in., 2017b). Aktualnie wiele prac poświęca się otrzymywaniu biowęgla z materiałów roślinnych (Dong i in., 2015; Deng i in., 2017; Li i in., 2018) i zwierzęcych (Yang i in., 2017a; Qin i in., 2018). Tego typu biosorbenty mogą być stosowane do sorpcji związków organicznych (He i in., 2015, 2018; Huang i in., 2018; Luo i in., 2018) i nieorganicznych (Wu i in., 2016, 2017; Yang i in., 2016; Nie i in., 2018) oraz chromu(VI) (Mohan i in., 2005; Agrafioti i in., 2014; Shaheen i in., 2018). W niektórych przypadkach można wskazać na wysoką pojemność sorpcyjną w stosunku do jonów chromu. I tak biowęgiel otrzymany z odpadów z buraków cukrowych posiadał pojemność sorpcyjną 123 mg/g w pH 2. Biowęgle poddaje się również modyfikacjom za pomocą polietylenoiminy (Ma i in., 2014), nanocząstkami żelaza (Su i in., 2016), β-cyklodekstryną oraz poli(kwasem L-glutaminowym) (Jiang i in., 2017), metylokarboksycelulozą z nanocząstkami siarczku żelaza(II) (Lyu i in., 2018). Przeprowadzone modyfikacje powodują, że zwiększa się pojemność sorpcyjna i wydajność usuwania jonów chromu, a także ułatwione jest operowanie sorbentem na skutek właściwości magnetycznych.

Mechanizmy sorpcji jonów chromu na biosorbentach

W przypadku zastosowania biosorbentów mechanizm usuwania jonów chromu może wynikać z różnego typu oddziaływań, a mianowicie: oddziaływań elektrostatycznych, procesu utleniania-redukcji, kompleksowania czy wymiany jonowej.

Jony chromu(VI) mogą być sorbowane przez grupy funkcyjne obecne na powierzchni sorbentów poprzez oddziaływania elektrostatyczne (Mohan i in., 2006; Janoš i in., 2009; Shaheen i in., 2018, Xu i in., 2018).

Ze względu na wysoki dodatni potencjał jonów chromu(VI) +1,3V mogą przebiegać reakcje redoks i taki mechanizm również jest brany pod uwagę (Choppala i in., 2012, Choppala i in., 2016; Mohan i in., 2014). W większości przypadków mechanizm sorpcyjno-redukcyjny został uznany jako właściwy do opisu sorpcji jonów chromu(VI) na biosorbentach szczególnie w środowisku kwaśnym (Park i in., 2007; Gao i in., 2008; Janoš i in., 2009; Li i in., 2017). Ten rodzaj mechanizmu może składać się z kilku etapów:

a) chrom(VI) może być redukowany do chromu(III) za pomocą elektronów bezpośrednio na powierzchni biosorbenta, a następnie chrom(III) może być wiązany przez grupy funkcyjne sorbenta, względnie jony chromu(III) mogą być uwalniane do roztworu,

b) mechanizm pośredniej redukcji, który składa się z następujących etapów:

1) chrom(VI) łączy się z dodatnio naładowanymi grupami obecnymi na powierzchni sorbenta,

2) chrom(VI) jest redukowany do chromu(III),

3) chrom(III) jest uwalniany do roztworu na skutek obecności dodatnio naładowanych grup funkcyjnych, względnie może być skompleksowany poprzez inne sąsiednie

grupy obecne w biosorbencie (Park i in., 2005; Zhou i in., 2016).

Dlatego redukcja chromu(VI) do chromu(III), a następnie skompleksowanie jonów chromu(III) jest jednym z najważniejszych mechanizmów immobilizacji jonów chromu na biosorbentach (Choppala i in., 2016; Mandal i in., 2017).
Jednak czy jest to mechanizm bezpośredni lub pośredni zależy od biosorbenta oraz czynników takich jak: wartość pH układu, temperatura, stężenie jonów chromu(VI) (Miretzky i in., 2010; Ahmad i in., 2014), siła jonowa, domieszkowanie różnymi jonami metali (Fomina i in., 2014; Aranda-García i in., 2014), dawki sorbenta, czy czasu kontaktu faz (Di i in., 2007).
Sorpcja jonów chromu(VI) jest uzależniona od wartości pH roztworu, gdyż wpływa na obecność różnych form jonowych chromu. Takie zachowanie jonów chromu często odróżnia je od innych jonów metali, które nie zmieniają formy.

Z drugiej strony zmiana wartości pH powoduje różny stopień dysocjacji grup funkcyjnych np. karboksylowych czy aminowych będących na powierzchni sorbenta (Miretzky i in., 2010). Biorąc pod uwagę prezentowane w literaturze wyniki można zauważyć, że sorpcja jonów chromu(VI) wzrasta wraz z obniżeniem wartości pH, a maksimum sorpcji przypada na wartość 2.

W warunkach kwasowych dominującymi formami chromu są $HCrO_4^-$ oraz $Cr_2O_7^{2-}$ jednak ze wzrostem wartości pH w kierunku zasadowym dominującą formą będzie CrO_4^{2-} (Alvarez-Ayuso i in., 2007; Shahid i in., 2017). Tak więc protonowanie w środowisku kwasowym grup funkcyjnych obecnych na powierzchni biosorbenta powoduje oddziaływanie elektrostatyczne pomiędzy ujemnie naładowanymi anionami chromu(VI) a grupami funkcyjnymi, które w tych warunkach posiadają ładunek dodatni (Abdel-Fattah i in., 2015; Shaheen i in., 2018). Ze wzrostem wartości pH powyżej 6 następuje znaczące zmniejszenie pojemności sorpcyjnej. Takie zachowanie może być tłumaczone poprzez konkurencyjną sorpcję anionów wodorotlenkowych w stosunku do jonów chromu(VI), które w tych warunkach są znacznie słabiej sorbowane (Miretzky i in., 2010). Z badań wynika, że temperatura ma również wpływ na sorpcję jonów chromu(VI). Ze wzrostem temperatury wzrasta pojemność sorpcyjna biosorbentów w stosunku do jonów chromu(VI), co świadczy o spontanicznym i endotermicznym charakterze sorpcji (Uysal i Ar, 2007). Szybkość dyfuzji oraz prawdopodobieństwo kontaktu z centrami aktywnymi wzrasta ze wzrostem aktywności powierzchni i energii kinetycznej, co powoduje poprawę efektywności sorpcji (Mohan i in., 2011), jednak wyższa temperatura może również doprowadzić do uszkodzenia struktury biosorbenta (Park i in., 2010). Biosorbenty różnią się między sobą różną zawartością celulozy, centrów adsorpcyjnych oraz rodzajem grup funkcyjnych a szybkość sorpcji zmniejsza się gdy centra adsorpcyjne są stopniowo zajmowane (Pehlivan i Altun, 2008; Deveci i Kar, 2013), a stan równowagi zależy od stężenia początkowego, naważki sorbenta i czasu kontaktu faz (Barakat, 2011; Jain i in., 2013; Ullah i in., 2013). Zatem można wprowadzać centra sorpcyjne poprzez modyfikację chemiczną lub fizyczną w celu zwiększenia efektywności usuwania jonów chromu(VI).

Próbki biowęgli różnią się zawartością węgla, strukturą powierzchni i porów, rodzajem grup funkcyjnych w zależności od temperatury i czasu pirolizy oraz rodzaju prekursora, z którego jest otrzymywany. Wykazano, że sorpcja jonów chromu(VI) jest bardziej efektywna stosując biowęgiel karbonizowany w niskiej temperaturze ze względu na obecność grup karboksylowych i hydroksylowych (Zhou i in., 2016). Modyfikacja biowęgla może spowodować wzrost właściwości redukujących i pojemności jonowymiennej poprzez wprowadzenie grup funkcyjnych na powierzchni biowęgla (Mandal i in., 2017; Huang i in., 2016). W próbkach, które nie miały kontaktu z jonami chromu(VI) wyższa siła jonowa może powodować zmniejszanie sorpcyjnych właściwości w kierunku zanieczyszczeń poprzez konkurencję adsorbatu o centra sorpcyjne obecne na powierzchni. W skażonnych glebach, zwiększenie stężenia konkurujących zanieczyszczeń zwykle zmniejsza biosorpcję, a więc usunięcie docelowego zanieczyszczenia.

Wpływ jonów metali na biosorpcję zależy od ich formy specjacyjnej, a także obecności innych jonów metali oraz formy biosorbenta. Zatem można uszeregować wpływ anionów na pogorszenie sorpcji jonów chromu zgodnie z następującym szeregiem: $NO_3^- > Cl^- > SO_4^{2-}$ dla Cr(VI) oraz $SO_4^{2-} > Cl^- \approx NO_3^-$ dla Cr(III) (Michalak i in., 2013). Dodatkowo również czynniki fizyczne mogą wpływać na proces sorpcji. Rozmiar cząsteczek biosorbenta wpływa na szybkość sorpcji z powodu większej powierzchni, ale małe cząsteczki mogą powodować zatkanie złoża w kolumnie z powodu niskiej wytrzymałości mechanicznej (Han i in., 2016). Czas i prędkość mieszania mogą wpływać na szybkość usuwania jonów chromu, jednak intensywne długie mieszanie może powodować uszkodzenie postaci fizycznej biosorbenta. Zastosowanie biomateriałów na glebach skażonych chromem może powodować wzrost zawartości materii organicznej w glebie, zwiększając w ten sposób sorpcję jonów Cr(VI) (Antoniadis i in., 2017b, 2018). Do głównych mechanizmów działania materii organicznej zalicza się: pierwszy – materia organiczna wspomaga wzrost drobnoustrojów, stymulując w ten sposób biotyczną redukcję Cr(VI) (Banks i in., 2006; Wang i in., 2018); drugi – materia organiczna zwiększa produkcję rozpuszczonego węgla organicznego, który może działać jako donor w reakcji redukcji Cr(VI) (Schindler i in., 1992); trzeci - materia organiczna stwarza warunki redukujące i zmienia potencjał redoks poprzez namnażanie drobnoustrojów (Bolan i in., 2003), co ułatwia redukcję jonów chromu(VI) do (III) (Banks i in., 2006; Shaheen i in., 2014; Rinklebe i in., 2016). Materiały pochodzenia biologicznego mają stosunkowo wysokie zdolności sorpcyjne i można je zastosować przy stosunkowo niskich kosztach. Zatem biomateriały mają duże znaczenie praktyczne dla remediacji gleb lub gruntów zanieczyszczonych jonami Cr(VI) (Xie i in., 2015; Zama i in., 2018).

W porównaniu z surowcami pochodzącymi z rolnictwa i leśnictwa, biowęgiel można stosunkowo łatwo zregenerować po sorpcji jonów chromu (jeśli nie zachodzi redukcja), co czyni go idealnym materiałem do usuwania zanieczyszczeń Cr(VI) ze ścieków.

Wykazano, że zastosowanie biowęgla w środowiskach wrażliwych na reakcje redoks, takich jak środowiska wodne, w tym tereny podmokłe może być skuteczną metodą redukcji i detoksykacji potencjalnie toksycznych jonów takich jak m.in. Cr(VI) (Yuan i in., 2017).

Wadą biomateriałów jest to, że nie są one tak łatwo regenerowane po adsorpcji Cr(VI) z zanieczyszczonych gleb jak biowegiel, zaś wadą biowęgla jest wysoka energochłonność procesu pirolizy, w którym jest on produkowany. Dlatego też jego szerokie zastosowanie w wielu aplikacjach obecnie jest nierealne i wciąż pozostaje w fazie badań laboratoryjnych.

2.4.1.2. Techniki membranowe

Technologia membranowa, a w szczególności odwrócona osmoza, również jest uważana za jedną z lepszych dostępnych metod do usuwania jonów chromu (Faust i in., 1998; Hafiane i in., 2000; USEPA 2003; Peng i in., 2020). Odwrócona osmoza może usuwać wszystkie formy chromu.

Według Hamann i in. (1990) skuteczność odwróconej osmozy w usuwaniu jonów chromu jest oceniana, jako dobra, na poziomie 60–90%. Odwrócona osmoza została już zastosowana w przypadku usuwania jonów chromu i innych metali ciężkich ze ścieków (Beszedits, 1988). Nanofiltracja jest skuteczna w usuwaniu Cr(VI) i często łączona z wymianą jonową (Hafiane i in., 2000, Peng i in., 2020). Ponadto, wprowadzono różne modyfikacje technologii membranowej zbadane pod kątem ich skuteczności w usuwaniu jonów chromu. Należą do nich między innymi: (i) ultrafiltracja wzmocniona micelarnie z zastosowaniem kationowych środków powierzchniowo czynnych (Gzara i in., 2001), (ii) zastosowanie polimerowych membran inkluzyjnych (Kozłowski i in., 2002), (iii) membrany jonowymienne (Tor i in., 2004). Dostępne są również informacje o zastosowaniu elektrodializy w usuwaniu Cr(III) z wody i ścieków (Brandhuber i in., 2004; Mohammadi i in., 2005; Lambert i in., 2006).

Mimo, że odwrócona osmoza jest jednym z możliwych sposobów usuwania obu form jonów chromu z wody pitnej, proces ochrony membrany przed zatruwaniem jest dość ważną kwestią, która może generować koszty inwestycyjne i operacyjne. Ważne jest, aby unikać dostępu powietrza, które mogłoby powodować utlenianie związków żelaza i siarki, powodując poważne zanieczyszczenie membran. Należy chronić elementy instalacji przed korozją, poprzez stosowanie takich materiałów jak: stal nierdzewna, polichlorek winylu i włókno szklane. Ponadto należy stosować pionowe pompy turbinowe z uszczelnieniami mechanicznymi lub pompy zatapialne, aby zapewnić szczelność całej instalacji (Conlon, 1990).

2.4.1.3. Wymiana jonowa

Wymiana jonowa jest jedną z „najlepszych dostępnych technologii” zgodnie z zaleceniem USEPA (Agencja Ochrony Środowiska Stanów Zjednoczonych)

dotyczącym usunięcia jonów chromu (USEPA, 2003). Jest to sprawdzona metoda usuwania niskich stężeń chromu (Sengupta i in., 1986; Rengaraj i in., 2001; Korngold i in. 2003; Galan i in., 2005). Kationity są skuteczne w procesie usuwania kationów chromu(III), podczas gdy anionity są odpowiednie do usuwania anionów chromu(VI). Do usuwania anionowych form Cr(VI) można zastosować anionit silnie zasadowy w formie chlorkowej. Spośród mieszaniny jonów obecnych w wodzie to aniony chromu(VI) są selektywnie usuwane przez anionit, dlatego wymianię jonową uważa się za idealny sposób ich usuwania (Galan i in., 2005).

Kilka żywic jonowymiennych, w tym silnie zasadowe anionity (np. Amberlit IRA–900, DOWEX 1), słabo zasadowe anionity (np. Amberlit IR 67RF, Amberlit IRA–94) i kationity (np. Amberlit IR–120, IRN77 i SKN1) badano w celu usuwania jonów chromu z wody (Rengaraj i in., 2001; Galan i in., 2005; Rees-Novak i in., 2005). Z powodu dodatniego ładunku kationów chromu(III) i ujemnego ładunku chromu(VI), zaproponowano dwuetapowy proces wymiany jonowej, w którym stosuje się kationit do usuwania jonów Cr(III), a następnie anionit do usuwania Cr(VI). W systemie wymiany jonowej zainstalowanym na linii chromowania firmy Illinois, ścieki najpierw przechodzą przez kolumnę zawierającą kationit Amberlit IR-120 celem usunięcia jonów żelaza(III), niklu(II), chromu(III), a następnie poprzez drugą kolumnę wypełnioną anionitem Amberlit IRA–402, na której usuwane są jony chromu(VI), fluorki i inne aniony (Beszedits, 1988).

W trakcie procesu sorpcji zachodzą reakcje:

$2R\text{-}OH + CrO_4^{2-} \rightleftarrows R_2CrO_4 + 2OH^-$
$2R\text{-}Cl + CrO_4^{2-} \rightleftarrows R_2CrO_4 + 2Cl^-$
$R\text{-}Cl + HCrO_4^- \rightleftarrows RHCrO_4 + Cl^-$

Podczas desorpcji następuje odwrócenie reakcji (Korngold i in., 2003):

$R_2CrO_4 + 2OH^- \rightleftarrows 2R\text{-}OH + CrO_4^{2-}$

Słabo zasadowe anionity mogą być również stosowane do usuwania jonów chromu(VI) z wody w środowisku kwaśnym. Anionity tego typu regeneruje się stechiometryczną ilością wodorotlenku sodu. Do usuwania śladowych ilości jonów chromu(VI) z wody o obojętnym pH można polecić mocno zasadowe anionity. Żywice te są regenerowane (5–8%) roztworem chlorku sodu. Wydajność regeneracji można poprawić poprzez dodanie wodorotlenku sodu do roztworu regeneracyjnego, który przekształca aniony $HCrO_4^-$ w formę CrO_4^{2-}. Główne ograniczenia tej metody to wymagania dotyczące regularnej regeneracji, potencjalne zanieczyszczenie jonitów i wpływ innych jonów obecnych w wodzie na wydajność usuwania jonów chromu.

W przedstawionych powyżej metodach brak jest informacji o procesie redukcji jonów chromu(VI) do chromu(III). Moje badania wskazują, że proces ten może zachodzić na jonitach różnego typu, jednak nie był dotychczas ujawniany z powodu braku dostatecznej wiedzy na temat tego zjawiska.

Wiele interesujących prac dotyczących problemu usuwania jonów chromu(VI) było prowadzonych przez grupę prof. Pawłowskiego z Politechniki Lubelskiej. Do oczyszczania kąpieli galwanicznych można stosować kationity. Zastosowano do tego celu kationity makroporowate: Amberlit 200, Wofatit KS–10 oraz żelowy Wofatit KPS (Pawłowski i in., 1977).

Badania wykazały, że spośród ocenianych kationitów najbardziej odporny na działanie kąpieli galwanicznych jest Amberlit 200. Dlatego może być on z powodzeniem stosowany do oczyszczania stężonych chromianowych(VI) kąpieli galwanicznych. Mniej odpornym kationitem jest Wofatit KS-10. Odporność na utlenianie żelowego Wofatitu KPS jest jednak niewystarczająca do zastosowania go w oczyszczaniu stężonych kąpieli galwanicznych.

W przypadku słabo zasadowego anionitu Wofatit AD 41 (Pawłowski i in, 1981) badania skupiono na poprawie efektywności desorpcji przy zastosowaniu 45% roztworu wodorotlenku sodu. Wykazano, że roztwór otrzymany z desorpcji można podzielić na dwie części tj. tą środkową o najwyższym stężeniu oraz czołową i ogonową o niższym stężeniu chromu(VI), którą można zawrócić do obiegu. Podobne wyniki otrzymano przy zastosowaniu słabo zasadowego anionitu Amberlit IRA 67, przy czym stężenie jonów chromu(VI) w roztworze po regeneracji wyniosło nie więcej niż 56 g/L (Pawłowski i in. 1981a).

Pawłowski i współpracownicy wskazali również na zastosowanie anionitów do utylizacji odpadów zawierających jony chromu(III) (Pawłowski i in., 1984). Kluczowym elementem tego procesu jest utlenianie jonów chromu(III) do (VI) metodą mokrą lub suchą. Utleniony chrom(VI) może być odzyskany w postaci np. chromianu sodu. Metody redukcyjne były proponowane do oczyszczania wody z wież chłodzących, które zawierały chrom(VI) jako inhibitor korozji w ilości od 10 mg/L do 100 mg/L. Bolto i in. zaproponowali redukcję jonów chromu(VI) za pomocą jonów żelaza(II) przy wartości pH 8, w tych warunkach uzyskano stężenie jonów chromu(VI) wynoszące 0,1 mg/L. Dodatek magnetytu powodował poprawę usunięcia jonów chromu(VI) oraz możliwość separacji magnetycznej otrzymanego osadu (Bolto i in. 1984).

2.4.1.4. Koagulacja i współstrącanie

W procesach usuwania zanieczyszczeń koagulacja może być stosowana do usuwania jonów chromu(III) z wody. W czasie tego procesu stosuje się koagulanty na bazie żelaza i glinu, które w trakcie strącania wodorotlenków żelaza i glinu współstrącają wodorotlenek chromu(III). Fatoki i in., (2002) badali usuwanie jonów chromu(III) o stężeniu 0,46 mg/L z rzeki. Stosując siarczan(VI) żelaza(III) w ilości 13 mg/L o pH 7,4 uzyskał efektywność wydzielania na poziomie 89,6% podczas gdy dla siarczanu(VI) glinu efektywność była

nieznacznie niższa 85,4% przy dawce 10 mg/L i pH 7,7. Oba zastosowane koagulanty nie są efektywne w odniesieniu do chromu(VI). Aby móc strącić jony chromu(VI) konieczny jest wcześniejszy etap redukcji do chromu(III). Jako reduktory można zastosować siarczan(VI) żelaza(II), żelazo metaliczne, ditlenek siarki czy wodorosiarczan(IV) sodu. Usuwanie jonów chromu(VI) zachodzi z wysoką wydajnością, w trakcie tego procesu jony żelaza(II) powodują redukcję jonów chromu(VI) do (III) i dalsze wytrącanie w postaci osadu wodorotlenku chromu(III) (Faust i in., 1998; Lee i in., 2003; Qin i in., 2005).

Redukcja jonów chromu(VI) należy do szybkich procesów i zachodzi w ciągu godziny, jednak wymagana dawka powinna być 3–5 razy większa niż stężenie chromu(VI) (Beukes i in., 1999; Lee i in., 2003).

W literaturze można znaleźć doniesienia, że wystarczy 50% nadmiar odczynnika redukującego aby spełnić standardy oczyszczania (Barrera-Diaz i in. 2003). Zaproponowano metodę elektrochemicznego uwalniania żelaza(II) z czystej elektrody żelaznej bezpośrednio do roztworu zawierającego jony chromu(VI) (Mukhopadhyay i in., 2007). Zaleta stosowania soli żelaza(II) polega na tym, że przy redukcji związków Cr(VI) jony Fe(II) są utleniane do związków Fe(III). Powstające in situ związki Fe(III) są doskonałymi środkami koagulującymi. Wodorotlenki żelaza(III) powstające podczas jednoczesnego procesu utleniania i redukcji powodują powstanie słabo rozpuszczalnego w wodzie związku Cr(III) zdolnego do koagulacji tak, że staje się możliwa agregacja wodorotlenków Fe(III) – Cr(III) łatwych do wydzielenia (Zotter i in., 1992). Przy pH wyższym niż 6,5 reakcje redukcji mogą być opisane następującymi równaniami (Lee i in., 2003) :

$$CrO_4^{2-} + 3Fe^{2+} + 8H_2O \rightleftarrows 4Fe_{3/4}Cr_{1/4}(OH)_{3(s)} + 4H^+$$

$$CrO_4^{2-} + 3Fe^{2+} + 8H_2O \rightleftarrows 3Fe(OH)_3 + Cr(OH)_3 + 4H^+$$

Usuwanie jonów chromu przez koagulację i wytrącanie zależy od wartości pH roztworu. Zasadniczo redukcję Cr(VI) do Cr(III) wykonuje się w roztworach kwaśnych, a następnie wytrącenie uwodnionego tlenku chromu uzyskuje się przez podniesienie pH za pomocą wodorotlenku sodu lub wapna. Czasami, gdy chrom jest obecny tylko jako Cr(III), jego usunięcie zostaje osiągnięte przez podniesienie pH za pomocą NaOH. Dodanie NaOH lub $Ca(OH)_2$ może skutecznie usuwać Cr(III), poprzez jego wytrącanie (Sorg, 1979; USBR 2001). Wytrącony osad wodorotlenku chromu(III) musi być skutecznie odfiltrowany od roztworu.

Biorąc pod uwagę prezentowaną metodę strącania i koagulacji należy wskazać na jej ograniczenia i trudności: a) metoda ta może być nieskuteczna w odniesieniu do skompleksowanych metali lub występujących w postaci anionów takich jak CrO_4^{2-}; b) metoda ta pozwala na usunięcie jonów metali tylko do

określonego limitu, który związany jest bezpośrednio z rozpuszczalnością tworzonego osadu, c) wytrącone osady mogą tworzyć małe cząsteczki, które niezbyt łatwo sedymentują.

W rezultacie może być wymagany duży osadnik do zbierania osadów związków metali, zwykle po nim następuje duża jednostka filtrująca. W takich warunkach rozdział ciało stałe-ciecz jest dość trudny (Benjamin i in., 1996). Ponadto, powstaje duża ilość szlamu zawierającego związki chromu, który należy usunąć.

2.4.2. Metody biologiczne

Jednym ze sposobów usuwania jonów chromu ze środowiska jest użycie organizmów żywych, ponieważ są tanie, nieinwazyjne i w określonych warunkach mogą być trwałe. Bakterie, grzyby, glony i rośliny są przykładami organizmów żywych stosowanych do usuwania jonów metali (Vendruscolo i in., 2017; Pradhan i in., 2017).

2.4.2.1. Zastosowanie drobnoustrojów w remediacji gleb i oczyszczaniu ścieków

Mikroorganizmy odgrywają istotną rolę w kontroli obiegu biogeochemicznego chromu w zanieczyszczonej glebie i ściekach (Fernández i in., 2018). Remediacja gleb zanieczyszczonych chromem za pomocą drobnoustrojów odnosi się do sorpcji, akumulacji, zmian aktywności drobnoustrojów w celu usunięcia jonów Cr(VI) unieruchomionych w fazie stałej (Bolan i in.,2013a; Imandi i in., 2014; Jayakumar i in., 2014; Wang i in., 2015; Kafilzadeh i Saberifard, 2016; Sivakumar, 2016).

Mikrobiologiczne usuwanie jonów Cr(VI) z gleb i ścieków

Ze względu na zalety remediacji mikrobiologicznej pod względem niskich kosztów i małego ryzyka wtórnego zanieczyszczenia, opisano zastosowanie tej metody do usuwania Cr(VI) (Thatoi in., 2014). Mikroorganizmy odporne na jony chromu w skażonych nimi glebach lub ściekach mogą osłabić jego toksyczność poprzez różne mechanizmy. W wielu opracowaniach przedstawiono konkretne metody z wykorzystaniem różnych mikroorganizmów, w tym analizy ich zdolności do remediacji jonów chromu i czynników, które wpływają na proces remediacji jak: początkowe stężenie, rodzaj biomasy i pH (Jayakumar i in., 2014; Vale i in., 2016; Bharagava i in., 2018). Zbadano usuwanie chromu(VI) za pomocą bakterii *Aeromonas caviae* w zakresie stężenia jonów chromu(VI) 5–350 mg/L oraz dawce bakterii 1 g/L.

Przy wartości pH 2,4 uzyskano pojemność wiązania jonów chromu 124,46 mg/g. Wskazano na mechanizm biosorpcji, który zachodził zgodnie z kinetyką pseudo-drugiego rzędu oraz modelem Langmuira (Loukidou i in., 2004). *Pseudomonas aeruginosa* oraz *Serratia marcescens* zastosowano w zakresie

stężeń początkowych chromu 25–150 mg/L i uzyskano efektywność redukcji jonów chromu(VI) do (III) od 66 do 100% dla *Pseudomonas aeruginosa* przy pH 8 oraz od 50 do 100% dla *Serratia marcescens*, potwierdzając mechanizm redukcji (Kafilzadeh i in., 2016). Kolejną bakterią, którą badano była *Cellulosimicrobium sp*. W zakresie stężeń początkowych jonów chromu(VI) 50–300 mg/L uzyskano efektywność usuwania od 66,28 do 99,33%.
W tym przypadku wskazano, że jony chromu(III) po redukcji mogą się strącać lub być wiązane przez komórki bakterii (Bharagava i in., 2018). Bakterie o nazwie *Arthrobacter rhombi-RE* zastosowano do wiązania jonów chromu(VI) o stężeniu 10-860 μmol/L przy dawce 170 mg/L i o pH 5,5. Jako mechanizm sorpcji wskazano na redukcję chromu(VI) do (III) (Elangovan i in., 2010). Bakterie *E.coli ASU 7* użyto jako sorbenta jonów chromu(VI) w zakresie stężeń 0-150 mg/L przy dawce 1 g/L w środowisku kwaśnym o pH 2.

Z izotermy Langmuira oszacowano pojemność sorpcyjną na 64,36 mg/g, a jako mechanizm wiązania wskazano na oddziaływania elektrostatyczne i tworzenie kompleksów pomiędzy jonami metalu a centrami na ściankach komórkowych bakterii (Gabr i in., 2009). Do sorpcji jonów chromu(VI) o stężeniu 4,5–80 mg/L i wartości pH 3–7 zastosowano bakterie *Sphaerotilus natans.* Uzyskano efektywność redukcji na poziomie 75% i wskazano na redukcję jako mechanizm sorpcji (Caravelli i in., 2008). Z roztworów jonów chromu(VI) o stężeniu 50 mg/L dokonano 97% usunięcia w czasie 12 godzin za pomocą bakterii *Bacillus cereus strain XMCr–6* przy wartości pH 7.

W produktach końcowych przeanalizowano jony chromu(III), co wskazywało na enzymatyczny proces redukcji Cr(VI) (Dong i in., 2013). Podobny efekt redukcji jonów chromu(VI) uzyskano przy zastosowaniu bakterii *Bacillus sp.* Z roztworu jonów chromu(VI) o stężeniu 10 mg/L i pH 6 uzyskano redukcję na poziomie 95% w czasie 24 godzin przy dawce bakterii 0,7–0,8 mg/L (Elangovan, 2006). Oprócz bakterii również grzyby o nazwie *Aspergillus Niger* zastosowano do usuwania jonów chromu(VI) przy stężeniu 50 mg/L i dawce 10 g/L. Przy wartości pH 2,5 uzyskano pojemność sorpcyjną 4,99 mg/g wyznaczoną w oparciu o izotermę Freundlicha, podczas gdy kinetyka odpowiadała modelowi pseudo-pierwszego rzędu (Vale i in., 2016). Grzyby *Coriolus versicolor* zastosowano do roztworów o stężeniu Cr(VI) 50–1000 mg/L.

W roztworach o pH 2 wyznaczono izotermę Langmuira i określono pojemność sorpcyjną, która wyniosła 62,89 mg/g. Kinetykę sorpcji jonów chromu opisano równaniem pseudo-drugiego rzędu, a jako mechanizm zaproponowano redukcję połączoną z kompleksowaniem (Sanghi i in., 2009).
Biosorpcję wykazano podczas usuwania jonów chromu(VI) z roztworów o pH 2,5 za pomocą grzybów *Pleurotus ostreatus*. Przy ilości grzybów 0,8 g/L pojemność sorpcyjna wyniosła 10,75 mg/g (Javaid i in., 2011). Drożdże mogą być stosowane do usuwania jonów chromu(VI) przy stężeniu 10–120 mg/L. Z izotermy Freundlicha ustalono pojemność sorpcyjną na 86,95 mg/g przy pH 4 i dawce sorbenta 10 g/L (Lokeshwari i in., 2009).

Oprócz grzybów i bakterii również glony o nazwie *Cladophora albida* zastosowano do usuwania jonów chromu(VI) o stężeniu 20–154 mg/L. Dawka glonów wyniosła 2 g/L a pH roztworu 0,5. W takich warunkach pojemność sorpcyjna wyniosła 47,1 mg/g, a mechanizm sorpcji był wspomagany poprzez redukcję (Deng i in., 2009). Sorpcja na powierzchni glonów *Halimeda gracilis* powoduje, że jony chromu(VI) mogą być usuwane z roztworów o pH 4,9.
Na podstawie izotermy Langmuira wykazano, że pojemność sorpcyjna może wynosić nawet 55,5 mg/g, a kinetyka sorpcji zachodzi zgodnie z modelem pseudo-drugiego rzędu (Jayakumar i in., 2014).

Jak widać z powyższych przykładów mechanizm wiązania jonów chromu(VI) może się różnić w zależności od mikroorganizmu. Bakterie mogą zmniejszać stopień utlenienia chromu, co prowadzi do obniżenia jego toksyczności (Elangovan i in., 2010). Ponadto wykazano, że grzyby ze względu na ich wysokie powinowactwo do jonów chromu mogą obniżać ich toksyczne działanie (Lokeshwari i in., 2009; Herath i in., 2014). Co ciekawe, wykazano, że wysoką wydajność bioremediacji mieszanego mikrobiologicznego układu *Geotrichum sp.* i *Bacillus sp.* można przypisać ich alternatywnemu modelowi wzrostu oraz efektowi uzupełniającemu, co prowadzi do wzmocnienia bioremediacji i poprawia wydajność w miejscach zanieczyszczonych przez Cr(VI). Zastosowanie glonów do oczyszczania ścieków zanieczyszczonych jonami chromu(VI) jest aktywnie badane w ostatniej dekadzie. Glony to fotosyntetyczne autotrofy, które mają wysoką zdolność do biosorpcji wielu potencjalnie toksycznych pierwiastków (He i in., 2014; Jayakumar i in., 2014). Jednak w porównaniu z bakteriami i grzybami, znacznie mniej badań dotyczyło usuwania Cr(VI) ze ścieków z wykorzystaniem glonów (Urbańska, 2013). Badania koncentrowały się na wodorostach i brązowych glonach, które mają wysoką zdolność sorpcyjną w stosunku do jonów metali potencjalnie toksycznych (Kumar i in., 2015).

Dlatego konieczne jest wyselekcjonowanie konkretnych gatunków bakterii, grzybów i glonów, które należy zastosować do gleb i ścieków zanieczyszczonych jonami chromu z powodu różnic w rodzaju gleby, warunków hydrogeologicznych, przeznaczenia gleby i zasobów wodnych, także od formy i stężenia chromu oraz jego rozmieszczenia przestrzennego w miejscach zanieczyszczonych.

Mechanizmy i techniki wykorzystania mikroorganizmów do usuwania Cr(VI) ze środowiska

Istnieją dwie główne metody kontroli zanieczyszczenia jonami Cr(VI) przy użyciu mikroorganizmów: biologiczne wiązanie w celu zmniejszenia zanieczyszczenia Cr(VI) w glebie i ściekach poprzez sorpcję i akumulację przez mikroorganizmy (Javaid i in., 2011; Wang i in., 2013); biotransformacja w celu zmniejszenia biodostępności Cr(VI) poprzez zmianę formy chemicznej z wykorzystaniem mikroorganizmów (Elangovan i in., 2010; Tekerlekopoulou i in., 2013; Bolan i in., 2013b).

Biologiczne wiązanie Cr(VI) przez mikro-organizmy zachodzi głównie poprzez kompleksowanie zewnątrzkomórkowe, sorpcję na powierzchni komórki i akumulację wewnątrzkomórkową (Deng i in., 2012). Ze względu na silne powinowactwo sorpcyjne jonów chromu(VI) do mikroorganizmów, Cr(VI) może być sorbowany w różnych miejscach komórki lub związany z macierzą zewnątrzkomórkową lub chelatowany na rozpuszczalnym lub nierozpuszczalnym biopolimerze (Alam i in., 2011).

Konkretne mechanizmy są następujące:
a) Cyjanobakterie oraz bakterie redukujące siarczany(VI), niektóre glony i grzyby mogą wytwarzać polisacharydy, glikoproteiny, lipopolisacharydy i inne polimery zewnątrzkomórkowe z wieloma grupami (takimi jak: amidy, grupy aminowe, karboksylowe i hydroksylowe). Takie aktywne ligandy są ułożone na powierzchni komórki ze względu na porowatą strukturę ściany komórkowej drobnoustrojów, a atomy N, O, P i S w tych grupach funkcyjnych można zastosować jako ugrupowania do koordynacji jonów Cr(VI) w celu utworzenia kompleksów (Cheung i in., 2007; Chai i in., 2009; Fomina i in., 2014; Vale i in., 2016).
b) Cześć białek np. metalotioneiny, fitochelatyny i polipeptydy wiążące jony metali uwalniane z powierzchni komórki mogą zwiększać zdolność mikroorganizmów do wchłaniania Cr(VI). Pochłonięty Cr(VI) jest rozprowadzany i znajduje się głównie w wakuolach, następuje zmniejszenie jego toksyczności poprzez tworzenie połączeń z białkami wiążącymi (Benazir i in., 2010).
c) Większość mikroorganizmów może produkować nośniki żelaza w odpowiedzi na niską zawartość żelaza w ryzosferze, które mogą wiązać pierwiastki potencjalnie toksyczne w wyniku reakcji kompleksowania i tworzyć stabilne kompleksy z pierwiastkami potencjalnie toksycznymi (Christiano i in., 2009).
d) Niektóre mikroorganizmy mogą wydzielać związki o właściwościach chelatujących (np. kwasy organiczne i kwasy polifosforowe), które mogą wiązać jony metali potencjalnie niebezpiecznych (np. fosforan metalu i siarczek metalu) (Najeeb i in., 2009).

Procesy odpowiedzialne za biotransformację pierwiastków potencjalnie niebezpiecznych, takich jak Cr(VI) przez mikroorganizmy obejmują głównie utlenianie i redukcję, metylację i demetylację (Finocchio i in., 2010; Bolan i in., 2013b) oraz rozpuszczanie połączone z kompleksowaniem, które przekształca substancje toksyczne w słabo lub nietoksyczną formę. Bakterie to największa grupa mikroorganizmów wykorzystywanych do usuwania chromu(VI) (Kanmani i in., 2012; Wang i in., 2015; Silver, 1991), co wskazuje na to, że reakcje redukcji zachodzące w trakcie wiązania Cr(VI) przez bakterie są obiecującym sposobem na obniżenie jego stężenia w ściekach. Redukcja jonów Cr(VI) obejmuje dwa sposoby redukcji: bezpośrednią i pośrednią. Po pierwsze bezpośrednia redukcja Cr(VI) dotyczy drobnoustrojów bezpośrednio przenoszących elektrony przez reakcje enzymatyczne lub białka funkcjonalne,

którą można podzielić na redukcję beztlenową oraz tlenową (Maqbool i in, 2015).

Redukcja tlenowa obejmuje redukcję wewnątrzkomórkową, która wymaga NADH (forma zredukowana dinukleotydu nikotynoamidoadeninowego) jako dawcy elektronów do udziału w redukcji. Redukcja beztlenowa występuje na błonie komórkowej, a substancje redukujące wykorzystują chrom jako akceptor elektronów podczas redukcji Cr(VI) (Pradhan i in., 2017).

Drugi, pośredni mechanizm redukcji Cr(VI) występuje w bakteriach redukujących siarczany(VI) (SRB) i bakteriach redukujących jony żelaza(III) (IRB) (Beller i in., 2013; Peng i in., 2015; Qian i in., 2016; Zeng i in., 2016). Podczas redukcji grupy te wytwarzają produkty uboczne metabolizmu, takie jak siarkowodór oraz jony żelaza(II) (Kim i in., 2001; Barrera-Diaz i in., 2012; Qian i in., 2016). Redukcja chromu(VI) przez siarkowodór obejmuje trzy etapy: (a) redukcja siarczanów(VI), (b) redukcja chromianu przez siarczki, (c) wytrącanie chromu(III) przez siarczki. Redukcja Cr(VI) przez Fe(II) występuje, gdy bakterie zdolne do redukcji jonów żelaza(III) redukują je do Fe(II), powstałe jony żelaza(II) następnie redukują Cr(VI) do Cr(III) (Singh i in., 2007; Ksheminska i in., 2005; Pal i in., 2005; Krishna i in., 2005; Thacker i in., 2007).

Pierwsze wzmianki o zastosowaniu drobnoustrojów do redukcji jonów chromu(VI) pojawiły się w latach siedemdziesiątych ubiegłego wieku. W 1977 roku przeprowadzono redukcję jonów chromu(VI) za pomocą bakterii wyizolowanych z osadu ściekowego w warunkach beztlenowych (Romanenko i in., 1977) .

W ostatnich ośmiu latach w literaturze pojawiło się kilka doniesień na temat szczepów bakterii zdolnych do redukcji jonów chromu(VI): *Arthrobacter sp*. (Rosales i in., 2012), *Intrasporangium sp.* (Liu i in., 2012), *Microbacterium sp.* (Soni i in., 2014), *Bacillus TE9 and TE5* (Thilakarathne i Rathnayake, 2016), *Pseudomonas GT2, GT3, and GT7* (Zhang i in., 2016), *Pseudomonas putida* (Kamran i in., 2017), *Sporosarcina saromensis* (Zhao i in., 2016), *Bacillus sp. MNU16* (Upadhyay i in., 2017), *Bacillus sp. FY1* (Xiao i in., 2017), *Cellulosimicrobium sp.* (Bharagava i in., 2018) i *Serratia sp. S2* (He i in., 2018). Można zastosować wymienione powyżej bakterie o wysokiej wydajności redukcji jonów chromu(VI) w celu remediacji gleby i oczyszczania ścieków skażonych jonami Cr(VI). Remediacja za pomocą drobnoustrojów obejmuje remediację w miejscu (*in situ*) i poza miejscem (*ex-situ*) powstania zanieczyszczenia.

Remediacja *in situ* nie niszczy pierwotnej struktury gleby i może zmniejszyć koszty remediacji, podczas gdy remediacja *ex-situ* wymaga przeniesienia zanieczyszczonej gleby do określonego miejsca (Barrera-Díaz i in., 2012). Silnie toksyczny Cr(VI) jest redukowany do znacznie mniej toksycznego Cr(III), który jest wtedy wiązany przez mikroorganizmy *in vivo* i ostatecznie gromadzi się w glebie kiedy obumierają mikroorganizmy. Agregaty mikroorganizmów z Cr(III) mogą być stabilne w glebie i nie rozpuszczają się, co znacznie zmniejsza ryzyko zanieczyszczenia gleby (Cheung i in., 2007).

Skupia to uwagę badaczy oraz przedsiębiorców, którzy chcą stosować taki sposób remediacji. Takie działanie usuwające zanieczyszczenia Cr(VI) zależy od aktywności i tolerancji mikroorganizmów na obecność chromu.

Na ich zdolności reprodukcyjne i aktywność biologiczną ma wpływ: temperatura, wilgotność, obecność tlenu, pH, stężenie Cr(VI), i inne zanieczyszczenia. Czynniki wpływające na skuteczność usuwania jonów chromu(VI) przez bakterie różnią się znacznie w zależności od szczepu drobnoustroju oraz jego początkowego stężenia. Wykazano, że pH bliskie 7 i temperatura 303 K są optymalne dla usuwania Cr(VI) przez większość drobnoustrojów (Nguema i in., 2012; Joutey i in., 2016). Optymalne warunki remediacji uzyskano w laboratorium, gdyż zastosowane mikroorganizmy wymagały ciagłego utrzymywania środowiska optymalnego dla wzrostu mikroorganmzów.

W porównaniu z innymi technikami remediacji, remediacja mikrobiologiczna zanieczyszczonej przez Cr(VI) gleby wymaga stosunkowo długiego czasu, ponieważ warunki zewnętrzne nie są łatwe do kontrolowania. Jeśli warunki te ulegną znacznej zmianie, to mikrobiologiczna aktywność może zostać zmniejszona (Fernández i in., 2018). Ponadto, gdy stężenie Cr(VI) jest zbyt wysokie zmniejszy się zdolność reprodukcyjna drobnoustrojów lub nawet całkowicie może zaniknąć (Choppala i in., 2013).

Wchłaniany przez drobnoustroje Cr(VI) może zostać uwolniony do środowiska w wyniku przemian metabolicznych lub w skutek śmierci mikroorganizmów. Dlatego remediacja mikrobiologiczna nie jest odpowiednia dla jonów Cr(VI) w miejscach zanieczyszczonych wysokimi stężeniami, chyba że tolerancyjne szczepy bakteryjne mogą zredukować Cr(VI) do Cr(III) w silnie skażonych glebach i ściekach.

Remediacja oparta na biomineralizacji prowadzonej poprzez drobnoustroje

Oprócz biosorpcji, bioakumulacji i biotransformacji, biomineralizacja to kolejna metoda remediacji mikrobiologicznej, która obejmuje konwersję jonowych form pierwiastków potencjalnie toksycznych w minerały w fazie stałej w określonych częściach drobnoustrojów pod wpływem materii organicznej (Dong i in., 2012; Qian i in., 2013).

Biogeniczne tlenki manganu i żelaza są ważnymi biogeochemikaliami, które odgrywają rolę w remediacji pierwiastków potencjalnie toksycznych (Chang i in., 2012; Bai i in., 2016). Bakterie, drożdże, glony i grzyby mogą utleniać rozpuszczalne jony manganu(II) przekształcając je w nierozpuszczalne tlenki manganu (Mn), ogólnie uważa się, że mają pierwotne działanie biogenne w obrębie naturalnych systemów. Powstałe w ten sposób tlenki manganu są słabo krystaliczne, mają mniejszy rozmiar cząsteczek, wyższy stopień utlenienia manganu, więcej struktur wnękowych w oktaedrze i większe powierzchnie właściwe niż otrzymywane metodami chemicznymi (Liao i in., 2013).

Dlatego mogą adsorbować różne jony metali w tym potencjalnie toksyczne, takie jak np. chrom kontrolując ich migrację i transformację jonów metali

w środowisku. Dowiedziono, że zdolność biogenicznych tlenków manganu do utleniania Cr(III) jest trzykrotnie wyższa niż chemicznie zsyntetyzowanego tlenku manganu, osiągając pojemność sorpcyjną 0,24 mmol/g (Tang i in., 2014; He i in., 2010). Cr(VI) jest wysoce mobilny i toksyczny w glebach i wodach, więc biogenne tlenki manganu mogą zwiększać ryzyko środowiskowe związane z chromem.

W odniesieniu do biogennych tlenków manganu, tlenki żelaza występują w różnych środowiskach, w tym w wodach powierzchniowych, drenach, terenach podmokłych, jaskiniach, wodach gruntowych, źródłach i kopalniach. Powstawanie biogennych tlenków żelaza jest powszechne tam, gdzie bogate w żelazo beztlenowe wody mieszają się z natlenionymi roztworami. Biogenne tlenki żelaza mogą wpływać na zachowanie i transport Cr(VI) poprzez reakcje sorpcyjne zachodzące w glebach i wodach i mogą zwiększać adsorpcję i redukcję Cr(VI) ze względu na swoje słabo uporządkowane struktury, duże pole powierzchni i włączenie komórek pochodzących z materii organicznej (And i in., 1988; Whitaker i in., 2018), co powoduje obniżenie stężenia jonów chromu(VI) w wodach i glebie.

2.4.2.2. Zastosowanie fitoremediacji do oczyszczania gleb z jonów chromu(VI)

Fitoremediacja to zastosowanie roślin wykazujących zdolność do akumulacji i tolerancji pierwiastków potencjalnie toksycznych. Jest to skuteczny sposób usuwania tych pierwiastków z zanieczyszczonych miejsc (Antoniadis i in., 2017a). Fitoremediacja jest obiecującą metodą łagodzenia problemu związanego z zanieczyszczeniem gleby, która przyciąga uwagę wielu naukowców i przedsiębiorców jako tania, łatwo dostępna, nie niszcząca struktury gleb, łatwa do wykorzystania na dużą skalę i przyjazna dla środowiska zielona technika (Mahar i in., 2016; Antoniadis i in., 2017a). Hiperakumulatory są niezbędne do fitoremediacji, ponieważ mogą wiązać duże ilości jonów metali w tkankach pędów, bez wykazywania oznak toksyczności. Hiperakumulatory mają czynniki bioakumulacji i translokacji większe niż jeden, przy dobrej produkcji biomasy i wysokiej zdolności do tolerowania pierwiastków potencjalnie toksycznych (Sabir i in., 2015). Dlatego hiperakumulatory są idealnymi kandydatami do fitoremediacji jonów metali (Foucault i in., 2013; Khalid i in., 2017).

Podstawowe rośliny hiperakumulacyjne mogą osiągać wysokie stężenia krytyczne w tkankach pędów 1 mg/kg dla Au, 100 mg/kg dla Cd, 1000 mg/kg dla Pb, Cu, Cr, Ni, Co i As oraz 10 000 mg/kg dla Zn i Mn (Baker i in., 1989).

Niektóre rośliny mogą akumulować chrom w ilości 1000 mg/kg suchej masy (Reeves i in., 2000). Szacuje się, że obecnie na świecie znanych jest ponad 400 hiperakumulatorów (Zhang i in., 2007). Jako przykłady można wskazać następujące: *Convolvulus arvensis* (Gardea-Torresdey i in., 2004), *Pluchea indica* (Sampanpanish i in., 2006), *Leersia hexandra* (Zhang i in., 2007), *Prosopis laevigata* (Buendía-González i in., 2010), *Callitriche cophocarpa*

(Augustynowicz i in., 2010), *Dyera costulata* (Ghafoori i in., 2011), *Spartina argentinensis* (Redondo-Gómez i in., 2011), *Amaranthus dubius* (Mellem i in., 2012), *Ricinus communis* (Liao i in., 2013), *Nopalea cochenillifera* (Adki i in., 2013), *Pteris vittata* (de Oliveira i in., 2016) i *Origanum vulgare* (Antoniadis i in., 2018). Oprócz akumulacji wysokich stężeń jonów chromu, niektóre rośliny mogą przekształcić bardziej toksyczne i mobilne formy Cr w mniej toksyczne i nieruchome formy poprzez redukcję Cr(VI) do Cr(III). Proces detoksykacji prawdopodobnie występuje w korzeniach i może być katalizowany przez reduktazy w podobny sposób jak w bakteriach. W celu oceny rozkładu stężenia jonów chromu pomocny jest współczynnik translokacji (TF). Jest to stosunek stężenia jonu metalu w pędach do jego stężenia w korzeniach. Jony metali gromadzone przez rośliny w dużej mierze przechowywane są w korzeniach, wtedy współczynnik translokacji przybiera wartości mniejsze niż jeden, przy wartościach większych niż jeden wskazuje na translokację chromu do pędów rośliny (Mellem i in., 2012). Roślina *Leersia hexandra* przy początkowym stężeniu chromu(VI) 10 mg/L wykazała wysoką akumulację wynoszącą 2467 mg/kg, w korzeniu stężenie wyniosło 1124 mg/kg, a w pędach 1343 mg/kg. Współczynnik translokacji miał wartość 1,19 (Zhang i in., 2007). *Typha angustifolia* była badana przy początkowym stężeniu chromu(VI) w osadzie wynoszącym 172,3 mg/kg, wyznaczona wartość akumulacji wyniosła 30356 mg/kg. Chrom głównie był obecny w korzeniu 20210 mg/kg, dlatego współczynnik translokacji był mniejszy niż jeden i wyniósł 0,5 (Bareen i in., 2008). Do akumulacji jonów chromu o stężeniu 40,1 mg/kg z zasolonej gleby zastosowano *Phragmites australis*. Akumulacja związków chromu wyniosła 9,58 mg/kg, z czego 6,97 mg/kg przypadało na korzenie, 2,61 mg/kg było w łodygach. Dlatego współczynnik translokacji był niższy niż jeden 0,37 (Bonanno i in., 2010). Wysoką wartość akumulacji jonów chromu 13551 mg/kg odnotowano dla rośliny *Prosopis laevigata*, większość chromu była akumulowana w korzeniu tj. 8090 mg/kg, dlatego współczynnik translokacji był mniejszy od jedności 0,68 (Buendía-González i in., 2010). Odmienną akumulację chromu obserwowano dla dwóch roślin *Phragmites cummunis* i *Cyperus esculentus*. W obu przypadkach współczynniki translokacji były większe od jedności tj. 1,66 i 1,88. Takie zachowanie roślin było związane z faktem, że główny ładunek jonów chromu był akumulowany w pędach roślin. Całkowita akumulacja jonów chromu wyniosła odpowiednio 75,75 mg/kg dla *Phragmites cummunis* oraz 47,87 mg/kg w przypadku *Cyperus esculentus* (Chandra i in., 2011). Do grupy roślin o współczynniku akumulacji większym niż jeden – 1,13 można również zaliczyć *Amaranthus dubius*. Całkowita wartość akumulacji wyniosła 64 mg/kg, co wskazuje na zawartość jonów chromu 34 mg/kg w pędach rośliny (Mellem i in., 2012). Można również znaleźć przykłady roślin o bardzo niskiej wartości współczynnika akumulacji 0,09 tj. *Helianthu annuus* oraz 0,33 dla *Phragmites australis* (Ranieri i in., 2013).

Wykazano, że roślina *Halimione portulacoides* posiada zdolność do akumulacji jonów chromu praktycznie tylko przez korzenie.

Przy stężeniu początkowym chromu(VI) 15 mg/L współczynnik akumulacji wynosi 0,01 a całkowita zdolność do akumulacji jest wysoka tj. 874 mg/kg (Duarte i in., 2012). Na podstawie przedstawionych wyników można zauważyć, że większość roślin jest zdolna do akumulacji chromu(VI), a zakres i miejsce akumulacji silnie zależy od rodzaju rośliny. Jedyne rośliny akumulujące jony chromu o współczynniku translokacji większym niż jeden to *Leersia hexandra Swartz, Phragmites cummunis, Cyperus esculentus i Amaranthus dubius*. Jony chromu(VI) są słabo przenoszone w kierunku pędów (Jaison i in., 2017), dlatego są głównie zatrzymywane w korzeniach przez większość roślin. Prawdopodobnie spowodowane jest to akumulacją w wakuolach komórek korzeniowych, co zmniejsza toksyczność, oraz jest naturalnym mechanizmem tolerancji (Shanker i in., 2004; Singh i in., 2013). Ponadto zmniejszony transport jonów chromu na pędy przypisuje się konwersji Cr(VI) do Cr(III) w ryzosferze roślinnej oraz tendencji Cr(III) do wiązania się ze ścianami komórkowymi (Kabata-Pendias, 2011; Liu i in., 2011). Dodatkowo, niektóre grupy funkcyjne, takie jak karboksylowa (-COOH) mogą hamować szybkość transportu chromu(VI), ponieważ pobieranie Cr(VI) przez rośliny jest procesem aktywnym (zwykle za pośrednictwem transporterów fosforanów lub siarczanów), gdzie zapotrzebowanie na energię jest stosunkowo małe, a szybkość jest niska, a zatem ilość Cr(VI) przenoszona z korzeni na pędy jest mała (Oliveira i in., 2014; Oliveira i in., 2016). Wskaźniki adsorpcji jonów chromu do roślin zależą głównie od: (a) wiązanie jonów metali poprzez wydzielanie kwasów organicznych i chelatów, które tworzą rozpuszczalne kompleksy z chromem w roślinnej ryzosferze (Shahid i in., 2012; Shaheen i in., 2015; Antoniadis i in., 2017a); (b) zwiększone wchłanianie i transport do pędów poprzez łatwiejsze przenoszenie w ksylemie; (c) chelatacja i detoksykacja pierwiastków potencjalnie toksycznych w komórkach roślinnych (Shahid i in., 2014a), tak jak redukcja Cr(VI) do Cr(III), tym samym zmniejszając jego toksyczność lub unieruchomienie w wakuolach komórek korzeniowych (Antoniadis i in., 2017a), gdzie jony metali są kompleksowane ligandami organicznymi (np. aminokwasami, kwasami organicznymi, peptydami i polipeptydami) (Shahid i in., 2014b). Mimo to, fitoremediacja charakteryzuje się niskimi kosztami i brakiem wtórnych zanieczyszczeń. Ostatnio zgłoszono również wiele rozwiązań związanych z hiperakumulacją chromu w roślinach. Zaproponowano mokradła, które z powodzeniem stosowane są jako skuteczna i tania metoda remediacji do wtórnego oczyszczania ścieków przemysłowych zawierających jony chromu (Wu i in., 2016; Ge i in., 2016). Wykazano, że chrom jest gromadzony głównie w korzeniach i jest słabo transportowany do części nadziemnych, co utrudnia stosowanie w instalacjach do usuwania jonów chromu z zanieczyszczonych matryc glebowych i ścieków (Shahandeh i in., 2000). Należy również zaznaczyć, że chrom jest toksyczny dla większości roślin przy wyższych stężeniach 5,2 mg/kg suchej masy (Davies i in., 2002).

Gdy w roślinach nagromadzi się nadmiar jonów chromu mogą one więdnąć a wtedy chrom zawarty w korzeniach może zostać uwolniony do gleby.

Hiperakumulatory jonów chromu wolno wzrastają i produkują mało biomasy, więc czas remediacji jest względnie długi. Ponadto w większości badań uwzględniono tylko płytkie gleby o niskim poziomie zanieczyszczenia jonami chromu.

Można stwierdzić, że ten sposób remediacji jest jeszcze w fazie testów. Nadal konieczne jest ustalenie, czy fitoremediacja jest odpowiednią techniką rekultywacji dla gleb i ścieków skażonych jonami chromu. Powodzenie w stosowaniu tej metody zależy od wydajności wybranych gatunków roślin, jeśli chodzi o zgromadzenie wysokiego stężenia jonów chromu w pędach i produkcję dużej ilości biomasy (Mahmoud i in., 2017).

Ponadto egzogenne substancje mogą być dodawane w celu przyspieszenia wzrostu i zmniejszenia ilości Cr(VI) dostępnego dla roślin. Przy zastosowaniu rośliny *Cichorium spinosum*, wyniki wykazały, że dodanie obornika skutecznie obniżyło biodostępność Cr(VI), co spowolniło również proces fitoremediacji Cr(VI). Dlatego bardzo ważne jest zidentyfikowanie dodatkowych czynników, które będą wpływać na remediację chromu.

2.4.2.3. Fitoremediacja wspomagana przez drobnoustroje

Remediacja za pomocą roślin i drobnoustrojów oparta jest na fitoremediacji w połączeniu z mikroorganizmami symbiotycznymi lub niesymbiotycznymi w ten sposób w pełni wykorzystując różne zalety w rekultywacji zanieczyszczonej gleby i ścieków. Remediacja za pomocą drobnoustrojów wykorzystuje biodegradowalność metabolitów drobnoustrojowych, ich niską toksyczność, ale znaczący wpływ na nią mają zewnętrzne warunki środowiskowe (Dhal i in., 2013). Ponadto fitoremediacja sama w sobie może być ograniczona tempem wzrostu rośliny, ilością biomasy, właściwościami fizykochemicznymi gleby oraz rozmieszczeniem i biodostępnością pierwiastków potencjalnie toksycznych w glebie i ściekach (Cameselle i in., 2013). Połączenie drobnoustrojów z fitoremediacją może pomóc w usuwaniu zanieczyszczenia pierwiastkami potencjalnie toksycznymi podczas rekultywacji gleby (Khan i in., 2015; Ahemad, 2015; Kamran i in., 2017). Zbadano wpływ grzybów na fitoremediację za pomocą mniszka lekarskiego oraz trawy bermuda. Dodatkowo rośliny były zaszczepione przez grzyby (*Rhizophagus irregularis*) w przypadku narażenia na chrom. Ilość suchej masy wzrosła o 232 % oraz 83% dla obu roślin. Badania te dowiodły arbuskularnej symbiozy mikoryzowej, wykazując w ten sposób ochronny wpływ grzyba mikoryzowego na rośliny żywicielskie w warunkach zanieczyszczenia jonami chromu (Wu i in., 2014). Ponadto *Chlorella* była stosowana do oczyszczania ścieków skażonych jonami chromu za pomocą roślin o dużej powierzchni korzeni, które zapewniły wystarczającą przestrzeń do tworzenia mikrofilmów.

Pojemność sorpcyjna Cr(VI) wyniosła 2,119 mg/g przy stężeniu 10 mg/L (Choo i in., 2006). Bolan i in. (2013b) stwierdzili, że redukcja Cr(VI) w środowisku glebowym ryzosfery jest 5,1 razy wyższa niż w masie glebowej.

Ponadto znacząca była korelacja między indukowanym przez ryzosferę wzrostem aktywności drobnoustrojów oraz współczynnikiem redukcji Cr(VI), wskazując w ten sposób zwiększoną aktywność drobnoustrojów w glebie ryzosfery. Mechanizmy odpowiedzialne za remediację gleby za pomocą roślin wzmocnioną przez drobnoustroje obejmują zarówno skutki bezpośrednie, jak i pośrednie.

Po pierwsze, bezpośrednie skutki obejmują mikroorganizmy i ich metabolity (np. hormony roślinne) wspomagając wchłanianie składników odżywczych i poprawę tolerancji na stres u roślin spowodowany jonami chromu tak aby zapewnić maksymalny wzrost w warunkach zanieczyszczenia chromem(VI).

Główne ścieżki są następujące:

(a) niektóre mikroorganizmy ze specjalnymi strzępkami mogą zwiększyć powierzchnię kontaktu między mikroorganizmami oraz glebą w celu wchłonięcia większej ilości składników odżywczych (takich jak fosforany oraz śladowe pierwiastki) z matrycy gleby, poprawiając w ten sposób stan odżywienia rośliny i poprawę jej wzrostu, co może wzmocnić akumulację jonów chromu przez rośliny (Rajkumar i in., 2012),

(b) zaszczepienie grzybów ryzosfery może pozwolić pierwiastkom na związanie się ze strzępkami grzybiczymi lub unieruchomić je w ryzosferze w celu zmniejszenia toksycznego wpływu pierwiastków potencjalnie toksycznych na rośliny i promowanie ich wzrostu (Meharg i in., 2002; Meier i in., 2012),

(c) bakterie z grupy *Rizobia* mogą być stosowane do biologicznego wiązania azotu w celu poprawy wchłaniania składników pokarmowych przez rośliny (Wani i in., 2007; Stambulska i in., 2018), (d) mikroorganizmy wydzielają hormony roślinne (np. cytokinina (CK), kwas giberelinowy (GA), kwas indolooctowy (IAA)) do środowiska gleby podczas procesów metabolicznych, które mogą promować wzrost komórek, podział komórek, inicjacje korzenia i ogólny wzrost rośliny oraz zwiększenie adsorpcji pierwiastków (Malhotra i in., 2009), (e) niektóre drobnoustroje ryzosferowe wydzielają deaminazę, która hydrolizuje prekursor etylenu, a to zmniejsza zawartość etylenu w roślinach *in vivo* podczas nadzwyczajnych warunków stresowych, tym samym opierając się hamowaniu wzrostu roślin spowodowanym wysokim poziomem etylenu wytwarzanego w niesprzyjających warunkach (Hontzeas i in., 2004).

Po drugie, pośrednie działanie drobnoustrojów, ich metabolitów oraz reakcje utleniania i redukcji mogą zmienić biodostępność pierwiastków i ich stężenie w ryzosferze roślinnej, co wzmacnia adsorpcję pierwiastków przez korzenie roślin.

Główne procesy mechanizmu pośredniego są następujące:

(a) biosurfaktanty są wytwarzane pozakomórkowo lub jako mikrobiologiczne błony komórkowe, w tym glikolipidy, lipoproteiny i obojętne pochodne lipidowe (Mulligan, 2005). Biosurfaktanty znacznie zmniejszają napięcie międzyfazowe pomiędzy glebą – wodą oraz opór płynów.

Kiedy ich stężenie przekracza krytyczne stężenie micelizacji, tworzą się micele w roztworze i szybko łączą się z pierwiastkami, aby promować desorpcję

pierwiastków z matrycy glebowej do roztworu glebowego, co poprawia rozpuszczalność i biodostępność pierwiastków w glebie (Mulligan i in., 1999), (b) pozakomórkowe substancje polimerowe jak mukopolisacharydy i białka odgrywają ważną rolę w kompleksowaniu pierwiastków toksycznych i zmniejszają ich mobilność w glebie (Rajkumar i in., 2012), tym samym zwiększając stężenie pierwiastków toksycznych w ryzosferze roślinnej w celu poprawy wchłaniania oraz wiązania przez rośliny.

Nie jest jednak jasne, w jaki sposób pozakomórkowe substancje polimerowe, mukopolisacharydy i białka wpływają na pobieranie pierwiastków przez rośliny, (c) mikrobiologiczne nośniki jonów żelaza mogą również zwiększać biodostępność pierwiastków toksycznych w glebie ryzosferycznej i poprawiać wzbogacanie roślin w te pierwiastki (Machuca i in., 2007). Nie jest wiadomo, jak drobnoustroje i nośniki jonów wpływają na wchłanianie i utrwalanie pierwiastków przez rośliny,
(d) kwasy organiczne wydzielane przez drobnoustroje ryzosfery, takie jak: kwas glukonowy, kwas szczawiowy i kwas cytrynowy mogą aktywować pierwiastki poprzez dekompleksację i prowadzić do ich uwalniania (Machuca i in., 2007). Niedostępną formę chromu w glebie można przekształcić w dostępną dla roślin w celu poprawy wchłaniania i transportu jonów chromu (Rajkumar i in., 2012), (e) Cr(VI) jest redukowany do Cr(III) przez drobnoustroje, zmieniając w ten sposób jego aktywność i biodostępność dla roślin (Zhao i in., 2016).
Zaszczepianie roślin drobnoustrojami może poprawić wchłanianie jonów chromu do pewnego stopnia, ale zaobserwowano to tylko w laboratorium i w pilotażowych doświadczeniach polowych (Wu i in., 2006; Zaidi i in., 2006). Rośliny mogą tworzyć ekosystemy, gdzie podłoże rośliny i związane z nimi kolonie drobnoustrojów działają jednocześnie w środowisku (Chyan i in., 2016). Tak więc, używając roślin i drobnoustrojów związanych z ryzosferą do usuwania pierwiastków z umiarkowanie zanieczyszczonych gleb i ścieków można ją uznać jako tanią i łatwą technikę remediacji zanieczyszczonych obszarów.

Na tle zaprezentowanego przeglądu literaturowego dotyczącego usuwania jonów chromu(VI) z wód oraz gleby można zauważyć znaczące zainteresowanie biometodami. Jednak dokładna analiza tych metod wskazuje na udział procesów redoks w trakcie usuwania jonów chromu(VI) z wód czy gleby. Dlatego zainteresowanie procesami redoks, które będzie przedstawione w części eksperymentalnej pracy jest koniecznym i znaczącym rozwinięciem dotychczas znanego stanu wiedzy na temat sorpcji i redukcji jonów chromu(VI) przez anionity o różnej zasadowości grup funkcyjnych, jonity chelatujące, sorbenty impregnowane i węgle, a także ekstrahenty.

3. Cel pracy i hipoteza badawcza

Hipoteza badawcza: Wszystkie dostępne jonity oraz sorbenty różnego typu, zdolne do usuwania jonów chromu(VI) wykazują właściwości redukujące w stosunku do nich.

Na potrzeby dowiedzenia tej hipotezy postawiono za cel zbadanie komercyjnie dostępnych na rynku jonitów i sorbentów, które nadają się do usuwania jonów chromu(VI) z roztworów wodnych o różnej wartości pH.
Zakres prac:

1. Wyselekcjonowanie odpowiednio szerokiej grupy jonitów i sorbentów zdolnych do sorpcji jonów chromu(VI).
2. Wykonanie badań kinetyki sorpcji jonów chromu(VI).
3. Wyznaczenie parametrów kinetycznych.
4. Wykonanie analizy specjacyjnej form chromu(VI) i (III) w roztworach wodnych.
5. Określenie pojemności sorpcyjnej jonitów i sorbentów.
6. Wyznaczenie wpływu redukcji jonów chromu(VI) na pojemność sorpcyjną jonitów i sorbentów.
7. Przeprowadzenie badań metodą DRS w celu potwierdzenia obecności jonów chromu(III) w fazie stałej jonitów i sorbentów różnego typu.

4. Metodyka badań i charakterystyka sorbentów

4.1. Charakterystyka wybranych do badań jonitów i sorbentów różnego typu

Do badań wyselekcjonowano jonity i sorbenty różnego typu sugerując się różnorodnością grup funkcyjnych, które są zdolne do sorpcji anionowych form jonów chromu(VI). Stosowane jonity i sorbenty podzielono ze względu na ich właściwości na: jonity silnie, średnio i słabo zasadowe, jonity chelatujące (selektywne) oraz polimerowe sorbenty impregnowane i węgle.

Jonity silnie zasadowe:

- Amberlit IRA 910
- Dowex PSR-2
- Dowex PSR-3
- Lewatit MonoPlus SR 7
- Varion AP

Jonit średnio zasadowy:

- P1

Jonit słabo zasadowy:

- Purolit A 830

Jonity chelatujące:

- Chelit N
- Diaion CR 20
- Purolit S 920
- Wofatit MC 50

Sorbenty impregnowane:

- Amberlit XAD 7 HP impregnowany Aliquatem 336
- Amberlit XAD 16 impregnowany Aliquatem 336

Sorbenty węglowe:

- Purolit AC 20
- Lewatit AF 5

Dodatkowo do badań włączono ekstrahenty: komercyjny Aliquat 336 oraz zsyntetyzowany DH2PIA.

Tabela 1. Właściwości fizykochemiczne jonitu Amberlit IRA 910.

Właściwość	
Forma fizyczna	Jasnożółte, nieprzeźroczyste kulki
Szkielet	Makroporowaty usieciowany polistyren
Rodzaj grup funkcyjnych	Dimetyloetanoloamoniowe
Pojemność jonowymienna val/L	1
Wilgotność %	54–61
Gęstość złożowa g/L	700
Współczynnik niejednorodności	<1,9
Rozmiar ziarna [mm]	0,53–0,8
Temperatura pracy [K]	<308
Producent	Rohm & Haas

Tabela 2. Właściwości fizykochemiczne jonitu Dowex PSR–2.

Właściwość	
Forma fizyczna	Beżowe kulki
Szkielet	Żelowy, polistyren usieciowany DVB
Rodzaj grup funkcyjnych	Tri-n-butyloamoniowe
Pojemność jonowymienna val/L	0,65
Wilgotność %	40–47,5
Gęstość złożowa g/L	670
Współczynnik niejednorodności	Brak danych
Rozmiar ziarna [mm]	0,3–1,2
Temperatura pracy [K]	<333
Producent	DOW Chemical Company

Tabela 3. Właściwości fizykochemiczne jonitu Dowex PSR–3.

Właściwość	
Forma fizyczna	Beżowe kulki
Szkielet	Makroporowaty, polistyren usieciowany DVB
Rodzaj grup funkcyjnych	Tri-n-butyloamoniowe
Pojemność jonowymienna val/L	0,6
Wilgotność %	50–65
Gęstość złożowa g/L	Brak danych
Współczynnik niejednorodności	Brak danych
Rozmiar ziarna [mm]	0,3–1,2
Temperatura pracy [K]	<373
Producent	DOW Chemical Company

Tabela 4. Właściwości fizykochemiczne jonitu Lewatit MonoPlus SR–7.

Właściwość	
Forma fizyczna	Białe, nieprzeźroczyste kulki
Szkielet	Polistyren usieciowany
Rodzaj grup funkcyjnych	Czwartorzędowe amoniowe
Pojemność jonowymienna val/L	0,6
Wilgotność %	59–64
Gęstość złożowa g/L	630
Współczynnik niejednorodności	1,1
Rozmiar ziarna [mm]	0,57–0,67
Temperatura pracy [K]	293–313
Producent	Lanxess

Tabela 5. Właściwości fizykochemiczne jonitu Varion AP.

Właściwość	
Forma fizyczna	Żółte kulki
Szkielet	Polistyren usieciowany DVB
Rodzaj grup funkcyjnych	Pirydynowe
Pojemność jonowymienna val/L	1,6
Wilgotność %	Brak danych
Gęstość złożowa g/L	Brak danych
Współczynnik niejednorodności	Brak danych
Rozmiar ziarna [mm]	0,8–1,2
Temperatura pracy [K]	Brak danych
Producent	Nitrokemia

Tabela 6. Właściwości fizykochemiczne jonitu Purolit A 830.

Właściwość	
Forma fizyczna	Beżowe kulki
Szkielet	Makroporowaty, poliakrylowy usieciowany DVB
Rodzaj grup funkcyjnych	Trzeciorzędowe aminowe
Pojemność jonowymienna val/L	2,75
Wilgotność %	47–53
Gęstość złożowa g/L	690–725
Współczynnik niejednorodności	1,7
Rozmiar ziarna [mm]	0,3–1,2
Temperatura pracy [K]	<308
Producent	Purolite

Tabela 7. Właściwości fizykochemiczne jonitu Chelit N.

Właściwość	
Forma fizyczna	Beżowe, nieprzeźroczyste kulki
Szkielet	Makroporowaty, polistyren usieciowany DVB
Rodzaj grup funkcyjnych	Amidooksymowe
Pojemność jonowymienna val/L	0,65
Wilgotność %	Brak danych
Gęstość złożowa g/L	Brak danych
Współczynnik niejednorodności	Brak danych
Rozmiar ziarna [mm]	0,1–0,2
Temperatura pracy [K]	<313
Producent	Serva Feinbiochemica

Tabela 8. Właściwości fizykochemiczne jonitu Purolit S 920.

Właściwość	
Forma fizyczna	Beżowobiałe, nieprzeźroczyste kulki
Szkielet	Makroporowaty, polistyren usieciowany DVB
Rodzaj grup funkcyjnych	Izotiomocznikowe
Pojemność jonowymienna val/L	1,6
Wilgotność %	48–54
Gęstość złożowa g/L	700–730
Współczynnik niejednorodności	Brak danych
Rozmiar ziarna [mm]	0,3–1,2
Temperatura pracy [K]	<333
Producent	Purolite

Tabela 9. Właściwości fizykochemiczne jonitu Diaion CR 20.

Właściwość	
Forma fizyczna	Beżowe, nieprzeźroczyste kulki
Szkielet	Makroporowaty, polistyren usieciowany DVB
Rodzaj grup funkcyjnych	Poliaminowe
Pojemność jonowymienna val/L	0,4
Wilgotność %	50–60
Gęstość złożowa g/L	640
Współczynnik niejednorodności	1,1
Rozmiar ziarna [mm]	0,4
Temperatura pracy [K]	<373
Producent	Mitsubishi

Tabela 10. Właściwości fizykochemiczne jonitu Wofatit MC 50.

Właściwość	
Forma fizyczna	Beżowe, nieprzeźroczyste kulki
Szkielet	Makroporowaty, polistyren usieciowany DVB
Rodzaj grup funkcyjnych	Iminodioctowe
Pojemność jonowymienna val/L	Brak danych
Wilgotność %	Brak danych
Gęstość złożowa g/L	Brak danych
Współczynnik niejednorodności	Brak danych
Rozmiar ziarna [mm]	0,3–1,2
Temperatura pracy [K]	Brak danych
Producent	VEB Farbenfabrik Wolfen

Tabela 11. Właściwości fizykochemiczne sorbenta węglowego Purolit AC 20.

Właściwość	
Forma fizyczna	Czarne granulki
Szkielet	Granulowany węgiel aktywny
Rodzaj grup funkcyjnych	Brak
Gęstość złożowa g/L	470–490
Współczynnik niejednorodności	1,7–1,8
Rozmiar ziarna [mm]	0,4–1,4
Powierzchnia właściwa [m^2/g]	759,9*
Objętość porów [cm^3/g]	0,42*
Średnica porów średnia [nm]	5,57*
Producent	Purolite

*(Kołodyńska i in.,2017)

Tabela 12. Właściwości fizykochemiczne sorbenta węglowego Lewatit AF5.

Właściwość	
Forma fizyczna	Czarne kulki
Szkielet	Węglowy
Rodzaj grup funkcyjnych	Brak
Gęstość złożowa g/L	550–650
Współczynnik niejednorodności	1,7–1,8
Rozmiar ziarna [mm]	0,4–0,8
Powierzchnia właściwa [m^2/g]	1200
Objętość porów [cm^3/g]	0,15
Średnica porów średnia [nm]	8
Producent	Lanxes

Tabela 13. Właściwości fizykochemiczne sorbenta Amberlit XAD 7 HP.

Właściwość	
Forma fizyczna	Półprzeźroczyste kulki
Szkielet	Ester akrylowy
Rodzaj grup funkcyjnych	Brak
Powierzchnia właściwa [m^2/g]	450
Współczynnik niejednorodności	2
Rozmiar ziarna [mm]	0,3–09
Temperatura pracy [K]	Brak danych
Producent	Rohm & Haas

Tabela 14. Właściwości fizykochemiczne sorbenta Amberlit XAD 16.

Właściwość	
Forma fizyczna	Białe, nieprzeźroczyste kluki
Szkielet	Polistyren
Rodzaj grup funkcyjnych	Brak
Powierzchnia właściwa [m^2/g]	900–1000
Wilgotność %	Brak danych
Gęstość złożowa g/L	720
Współczynnik niejednorodności	2
Rozmiar ziarna [mm]	0,56–0,71
Temperatura pracy [K]	<150
Producent	Rohm & Haas

4.2. Metodyka badań

Do przygotowania roztworu podstawowego zastosowano $K_2Cr_2O_7$ cz.d.a POCh Gliwice. Badania kinetyki sorpcji jonów Cr(VI) prowadzono przy stężeniu wyjściowym jonów chromu(VI) wynoszącym 100 mg/L i pH roztworów w zakresie 1,5–10. Wartość pH ustalano za pomocą roztworów 0,1 M NaOH oraz 0,1 M H_2SO_4 o czystości cz.d.a.

Stosunek objętości roztworu do masy jonitu /sorbenta wynosił 100:1. W celu wyznaczenia izoterm sorpcji przygotowano roztwory w zakresie stężeń 100–2000 mg/L i wartości pH 1,5; 3,5; 7 i 10. Wytrząsanie prowadzono przy czasie kontaktu faz 72 godziny.

4.3. Analityka jonów chromu

Sumaryczne stężenie jonów chromu(III +VI) oznaczano metodą absorpcyjnej spektroskopii atomowej AAS (SpectrAA 240 FS, Varian). Aparat wyposażony był w automatyczny system rozcieńczania próbek SIPS. Oprócz metody AAS do analizy sumarycznego stężenia jonów chromu(III +VI) stosowano technikę ICP–OES (spektrometria emisyjna z plazmą indukcyjnie sprzężoną) przy użyciu spektrometru ICP–OES 720 ES, Varian.

Obie metody polegają na wzbudzeniu próbki ciekłej i pomiarze emisji w przypadku spektrometru ICP–OES lub absorpcji promieniowania w aparacie AAS. Spektrometria ICP–OES pozwala na oznaczanie jonów chromu w roztworach o stężeniu 5 µg/L podczas gdy dla metody AAS jest to 500 µg/L. Oprócz zalet metody ICP–OES należy zaznaczyć wadę jaką są wysokie koszty zakupu oraz analiz ze względu na znaczące zużycie argonu ok. 25 L/min. Parametry pracy spektrometrów AAS oraz ICP–OES przedstawiono w poniższych tabelach.

Tabela 15. Parametry pracy spektrometru ICP-OES.

Moc generatora	**1 kW**
Przepływ główny argonu	15 L/min
Przepływ ochronny argonu	1,5 L/min
Przepływ argonu przez nebulizer	0,75 L/min
Czas odczytu	1 s
Czas stabilizacji	15 s
Stabilizacja poboru próbki	17 s
Szybkość pompy	15 obr/min
Czas płukania	10 s
Ilość powtórzeń	3
Długość fali dla chromu	267,716 nm

Tabela 16. Parametry pracy spektrometru AAS.

Tryb pomiaru	**Integracja**
Ilość powtórzeń wzorzec / próbka	3
Precyzja	1%
Czas pomiaru	2s
Prąd lampy	6 mA
Długość fali	357,9 nm
Szerokość szczeliny	0,2 nm
Podawanie próbki	SIPS
Algorytm kalibracji	Liniowy

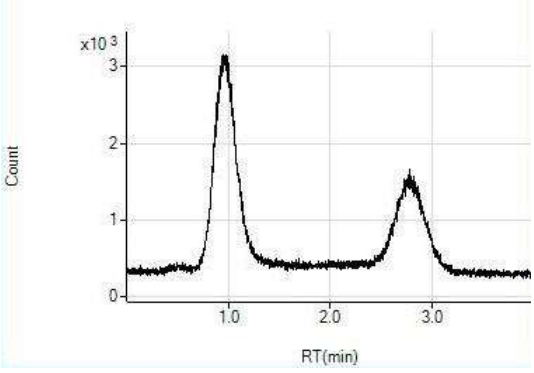
Do analizy roztworów chromu(VI) zastosowano metodę spektrofotometryczną. Zawartość jonów chromu(VI) kontrolowano stosując metodę difenylokarbazydową. Oznaczanie polega na utworzeniu różowego kompleksu przez jony chromu(VI) z 0,2% roztworem difenylokarbazydu w acetonie i środowisku kwasu siarkowego(VI). Metoda ta jest powszechnie stosowana do analizy zawartości jonów chromu(VI) i umożliwia oznaczanie o stężeniu 20 µg/L w kuwecie szklanej o długości 10 mm.

Tabela 17. Parametry pracy spektrofotometru UV-Vis.

Długość fali	**541 nm**
Szerokość szczeliny	1 nm
Czas integracji	1 s
Zakres absorbancji	0 – 1

Do analizy niskich stężeń jonów chromu(III+ VI) zastosowano układ sprzężony wysokosprawnej chromatografii cieczowej połączonej z plazmą indukcyjnie sprzężoną z detektorem mas (HPLC-ICP-MS).

Metoda polega na kompleksowaniu kationów chromu(III) za pomocą EDTA i utworzeniu formy anionowej zdolnej do zatrzymania w kolumnie anionowymiennej. Obie formy chromu (III i VI) są rozdzielanie w kolumnie i analizowane w czasie 4 min. W czasie elucji pierwsza opuszcza kolumnę anionowa forma chromu(III), a następnie jony chromu(VI). Przykładowy chromatogram przedstawiono na rysunku 2.



Rys. 2. Przykładowy chromatogram oznaczania specjacji form chromu (III i VI) za pomocą układu HPLC-ICP-MS (HPLC Agilent 1200 Infinity + Agilent 7700 ICP–MS).

Metoda ta umożliwia oznaczanie jonów chromu(III + VI) przy limicie detekcji 200 ng/L. Może być stosowana do oznaczania specjacji form chromu w wodach pitnych o znaczącej zawartości anionów siarczanowych(VI) – 1121 mg/L oraz sodu – 11 mg/L, wapnia – 468 mg/L, magnezu – 74,5 mg/L oraz potasu – 6,2 mg/L. Parametry pracy układu HPLC-ICP-MS stosowanego podczas analizy zaprezentowano w tabeli 18.

Tabela 18. Parametry pracy układu sprzężonego HPLC-ICP-MS.

Moc generatora	**1550 W**
Napięcie prądu	1,98V
Przepływ argonu	1,01 L/min
Przepływ helu	4 mL/min
Tryb zliczania	TRA
Czas odpowiedzi	239,9 sec
Objętość nastrzyku	100µL
Faza ruchoma	5 mM Na_2EDTA – 5 mM NaH_2PO_4/15 mM Na_2SO_4, pH = 7,0 ustalane za pomocą NaOH
Przepływ eluenta	1,2 mL/min
Typ kolumny	Agilent anion exchange, p/n G3268–80001 4.6 mm x 30 mm

Metoda ta wymaga stosowania odczynników o specjalnej czystości. W celu sporządzenia roztworów standardowych chromu(III i VI) do metody HPLC-ICP-MS zastosowano wzorce o stężeniu 1000 mg/L (ISO Guide 34) firmy Romil. Roztwory chromu były certyfikowane metodą ICP-MS. Do sporządzenia fazy ruchomej stosowano bezwodny siarczan(VI) disodu 99,99 Suprapur (Merck), bezwodny diwodorofosforan sodu 99,99 Suprapur (Merck), wodorotlenek sodu 99,99%, oczyszczony od jonów metali śladowych (Sigma-Aldrich) oraz $Na_2EDTA \cdot 2H_2O$ (Fluka) o czystości do metody HPLC-ICP-MS. Roztwory o wysokim stopniu czystości są kosztowne, dlatego biorąc pod uwagę również wysoką cenę zakupu aparatury, jednostkowy koszt analizy jest duży, co można uznać za wadę. Jednakże na tle wymienionych metod oznaczania takich jak: ICP–OES, AAS oraz metoda spektrofotometryczna, zaletą techniki HPLC-ICP-MS jest możliwość jednoczesnej analizy specjacyjnej form chromu(III i VI) w próbkach roztworów. Oprócz roztworów po procesie sorpcji analizie poddawano fazę stałą sorbentów i jonitów różnego typu za pomocą metody DRS w zakresie długości fali 200–900 nm. Analiza DRS UV–Vis umożliwia stwierdzenie obecności chromu(III), który jest produktem przebiegającej reakcji redukcji jonów chromu(VI). Analizy DRS UV–Vis wykonywano za pomocą spektrofotometru Jasco V 660 wyposażonego w sferę całkującą PIV–756 produkcji japońskiej. Widma rejestrowano w temperaturze pokojowej w zakresie długości fali 200–900 nm. Kalibrację tła aparatu prowadzono na siarczanie(VI) baru. Naczynie pomiarowe miało średnicę 20 mm i głębokość 3 mm. Próbki umieszczano bezpośrednio w naczyniu bez specjalnego przygotowania. Widma rejestrowano z rozdzielczością 1 nm i szybkością 400 nm/min. Metody odbiciowe UV–Vis do analizy próbek jonitów i sorbentów mogą być wykonywane w naczynkach przepływowych. Specjalnie dla analiz próbek jonitów i sorbentów od czasu, skonstruowano i opatentowano naczynie przepływowe (Wójcik i in., 2014W).

Naczynie to umożliwia pomiary *in-situ* w czasie rzeczywistym procesu sorpcji, co jest niezwykle ważne w aspekcie badań specjacji jonów chromu(III i VI).

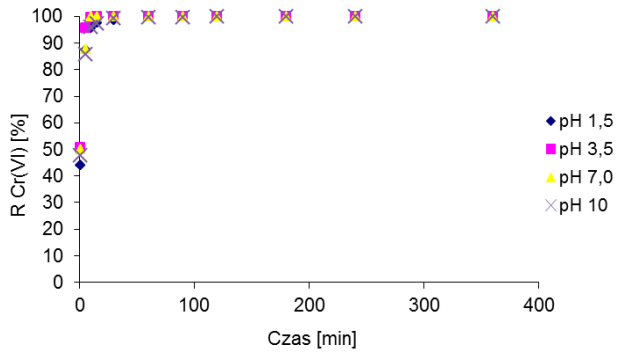
5. Wyniki badań i dyskusja
5. 1. Jonity silnie zasadowe

W grupie anionitów silnie zasadowych w badaniach zastosowano następujące jonity:

- Amberlit IRA 910
- Dowex PSR – 2
- Dowex PSR – 3
- Lewatit MonoPlus SR7
- Varion AP

Anionit Amberlit IRA 910

Wyniki badań kinetyki sorpcji dla anionitu Amberlit IRA 910 przedstawiono na rysunku 3.



Rys. 3. Wpływ czasu kontaktu faz na proces sorpcji jonów chromu(VI) w zakresie wartości pH 1,5–10 na anionicie Amberlit IRA 910.

W grupie anionitów mocno zasadowych do usuwania jonów chromu(VI) zastosowano anionit Amberlit IRA 910. Anionit ten zbudowany jest ze szkieletu polistyrenowego usieciowanego diwinylobenzenem, który charakteryzuje się makroporowatą strukturą. Makroporowata struktura nie powoduje spowolnienia dyfuzji wewnątrzcząstkowej, dlatego kinetyka sorpcji jonów chromu(VI) może być bardzo szybka. Do opisu procesu sorpcji jonów chromu(VI) zastosowano dwa modele kinetyczne. Pierwszy to model pseudo-pierwszego rzędu (PFO). Model ten można opisać następującym równaniem kinetycznym:

$$\frac{dq_t}{d_t} = k_1(q_1 - q_t)$$

gdzie: k_1 - stała szybkości pseudo-pierwszego rzędu (1/min), q_1 - ilość jonów Cr(VI) zasorbowanych w stanie równowagi (mg/g), q_t - ilość jonów Cr(VI) zasorbowanych po czasie t (mg/g).

Równanie to można sprowadzić do formy linowej:

$$\ln(q_1 - q_t) = \ln q_1 - k_1 \cdot t$$

co pozwala na wyliczenie pojemności q_1 oraz stałej szybkości pseudo-pierwszego rzędu k_1.

Drugi zastosowany model to pseudo-drugiego rzędu (PSO).

$$\frac{dq_t}{d_t} = k_2(q_2 - q_t)^2$$

gdzie: k_2 - stała szybkości pseudo-drugiego rzędu (g/(mg·min)), q_2 - ilość jonów Cr(VI) zasorbowanych w stanie równowagi (mg/g), q_t - ilość jonów Cr(VI) zasorbowanych po czasie t (mg/g).

Równanie to można sprowadzić do formy linowej:

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_2 \cdot {q_2}^2} + \frac{1}{q_2} \cdot t$$

Dodatkowo określono szybkość początkową sorpcji, którą wyznaczono z równania:

$$h = k_2 \cdot {q_2}^2$$

gdzie: h jest początkową szybkością sorpcji (mg/(g·min)).

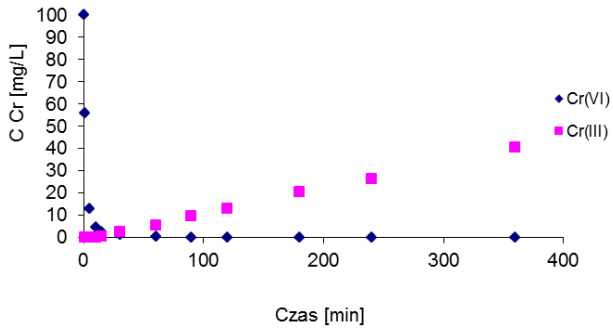
W celu oceny wpływu czasu kontaktu faz jak również wartości pH na proces sorpcji jonów chromu(VI) na Amberlicie IRA 910 wyznaczono zależności procentu wydzielenia od czasu. Procent wydzielenia jonów chromu(VI) określano według następującego równania:

$$R_{Cr(VI)} = \frac{C_{Cr(VI)}}{C_i} \cdot 100\%$$

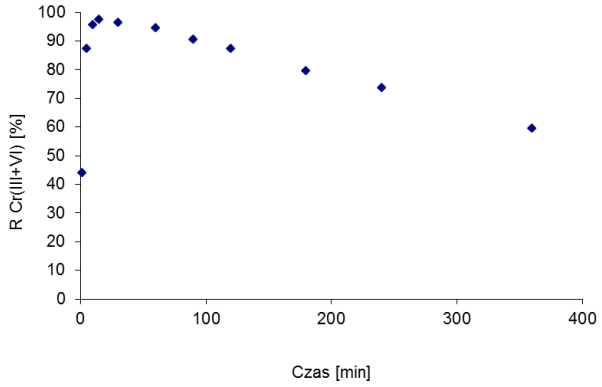
gdzie, $C_{Cr(VI)}$ jest to stężenie jonów Cr(VI) w anionicie (obliczone jako różnica stężenia jonów chromu(VI) (mg/L) w roztworze przed i po procesie sorpcji jonów chromu(VI)); C_i jest to stężenie początkowe jonów chromu(VI) (mg/L) w roztworze przed procesem sorpcji.

Tabela 19. Wyznaczone parametry kinetyczne dla anionitu Amberlit IRA 910.

	PFO			PSO			
pH	k_1	q_1	R^2	k_2	q_2	h	R^2
1,5	0,00310	0,54100	0,3905	0,19415	10,02	19,49	0,9999
3,5	0,00190	0,26816	0,1708	0,49900	10,01	50,00	0,9999
7,0	0,00220	0,31412	0,1911	0,35899	10,01	35,97	0,9999
10	0,00240	0,48051	0,2108	0,06140	10,03	6,18	0,9995



Rys. 4. Zmiany stężenia jonów chromu(III) oraz jonów chromu(VI) w trakcie usuwania z roztworu o pH 1,5 na anionicie Amberlit IRA 910.



Rys. 5. Wpływ czasu kontaktu faz na proces sorpcji jonów chromu(VI) z uwzględnieniem stężenia jonów chromu(III) w roztworze o pH 1,5 na anionicie Amberlit IRA 910.

Silnie zasadowy anionit Amberlit IRA 910 charakteryzuje się wysokimi wartościami procentu wydzielenia (%R) jonów chromu(VI). W badanym zakresie pH od 1,5 do 10 uzyskano wartości procentu wydzielenia ok 99%. Jak wynika z wykresu 3 równowaga ustala się bardzo szybko i po czasie 60 min procent wydzielenia wynosi 99,83% przy pH 1,5. Równowaga ustala się jeszcze szybciej przy pH 3,5, gdyż już po czasie 15 min procent wydzielenia osiąga wartość 99,9%. Ze wzrostem wartości pH do 7 czas potrzebny do osiągnięcia procentu wydzielenia 99,9% wynosi 90 min a przy pH 10 dopiero po 180 min wynosi 99,8%. Zatem anionit Amberlit IRA 910 dobrze nadaje się do wydzielania jonów chromu(VI) z roztworów w zakresie pH 1,5–10.

Wysokie wartości procentu wydzielenia osiągane są dla stężenia początkowego jonów chromu(VI), które wynosiło 100 mg/L przy stosunku anionitu do roztworu wynoszącym 1:100. Biorąc, jako kryterium środowiskowe stężenie jonów chromu(VI) (0,05mg/L) anionit ten usuwa jony chromu(VI) poniżej tej wartości w zakresie pH 1,5–7. Wzrost wartości pH do 10 powoduje, że w stanie równowagi stężenie jonów chromu(VI) wynosi 160 µg/L, co znacznie odbiega od ogólnie przyjętych norm środowiskowa (stężenie 0,05mg/L).

Na podstawie otrzymanych wyników wyznaczono parametry kinetyczne procesu sorpcji jonów chromu(VI) dla anionitu Amberlit IRA 910 stosując równania kinetyczne pseudo-pierwszego rzędu (PFO) oraz pseudo-drugiego rzędu (PSO). Wyznaczone parametry kinetyczne zaprezentowano w tabeli 19. Biorąc pod uwagę wartości współczynników determinacji dopasowano dane eksperymentalne do modelu pseudo-pierwszego rzędu oraz pseudo-drugiego rzędu, wartości te są niskie 0,19–0,39 dla modelu pseudo-pierwszego rzędu oraz wysokie dla modelu pseudo-drugiego rzędu i wynoszą 0,999–1,000 w zakresie wartości pH 1,5–10. Tak, więc model pseudo-drugiego rzędu znacznie lepiej opisuje kinetykę sorpcji jonów chromu(VI) na anionicie Amberlit IRA 910 niż model pseudo-pierwszego rzędu.

Stała szybkości sorpcji k_2 osiąga najwyższą wartość przy pH 3,5, co jest związane z szybkim procesem sorpcji jonów chromu(VI). Dodatkowo model pseudo-drugiego rzędu umożliwia wyznaczenie szybkości początkowej procesu sorpcji jonów chromu(VI). W roztworach o pH 3,5 szybkość sorpcji jest największa i wynosi 50 mg/(g·min) a następnie zmniejsza się do 39 mg/(g·min) przy pH 7. Na podstawie tych wyników można stwierdzić, że jonit usuwa jony chromu(VI) z dobrą efektywnością oraz wysoką szybkością w zakresie pH 1,5–7. Podczas badań sorpcji jonów chromu(VI) przeprowadzono analizę specjacyjną jonów chromu w roztworach uzyskanych po procesie sorpcji jonów chromu(VI). Analiza specjacyjna jonów chromu jest konieczna, aby poznać szczegółowo właściwości redukujące anionitu Amberlit IRA 910 w stosunku do jonów chromu. Redukcja jonów chromu(VI) do chromu(III) zachodzi zgodnie z równaniem:

$$Cr_2O_7^{2-} + 14H^+ + 6e^- \rightleftarrows 2Cr^{3+} + 7H_2O$$

W roztworach o pH 1,5 efektywność redukcji powinna być największa gdyż oprócz jonów chromu(VI) obecne są kationy wodorowe, które w powyższym równaniu występują po stronie substratów, dlatego ich obecność powoduje przesunięcie równowagi reakcji na prawą stronę i tworzenie się kationów chromu(III). Kationy chromu(III) mogą istnieć w roztworach kwaśnych w postaci Cr^{3+} dlatego ich analiza specjacyjna daje informację na temat zjawiska redukcji w roztworach kwaśnych. Na rysunku 4 przedstawiono zależność stężenia jonów chromu(VI) oraz chromu(III) w trakcie procesu sorpcji jonów chromu(VI) na anionicie Amberlit IRA 910 przy wartości pH 1,5. Jak widać po ok. 360 min stężenie jonów chromu(III) wynosi 40 mg/L. Stężenie jonów chromu(III) wzrasta niemal liniowo, co może świadczyć, że proces redukcji zachodzi zgodnie z reakcją zerowego rzędu.

Z wykresu można również odczytać, że stężenie jonów chromu(VI) zmniejsza się bardzo szybko co jest spowodowane kinetyką sorpcji. Wykazano zatem, że prosty proces sorpcji jonów chromu(VI) współistnieje z procesem redukcji tych jonów do chromu(III). Tak więc sorpcja zachodzi zgodnie z mechanizmem wymiany jonowej oraz redoks. W badaniach tego typu, gdzie jony po procesie redukcji nie są zatrzymywane w fazie stałej sorbenta, konieczne jest ich uwzględnienie w ostatecznym bilansie. Do tego celu zaproponowano procent wydzielenia jonów chromu(VI) i (III) $R_{Cr(III+VI)}$ który uwzględnia proces redukcji oraz analizę specjacyjną jonów chromu(III) i (VI) w roztworze po sorpcji jonów chromu(VI).

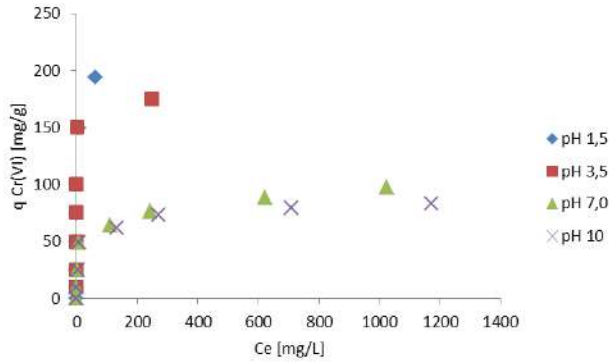
$$R_{Cr\,(III+VI)} = \frac{C_{Cr\,(III+VI)}}{C_i} \cdot 100\%$$

gdzie: $C_{Cr(III+VI)}$ jest to stężenie jonów Cr(VI) i (III) w anionicie (obliczone jako różnica stężenia jonów chromu(VI) (mg/L) w roztworze przed procesem sorpcji jak i stężeniem jonów chromu(III+VI) po procesie sorpcji. C_i jest to stężenie początkowe jonów chromu(VI) (mg/L) w roztworze przed procesem sorpcji.

Na rysunku 5 przedstawiono zależność %R Cr(III+VI) od czasu kontaktu faz. Wartości procentu wydzielenia początkowo szybko wzrastają do ok. 97% przy czasie kontaktu faz wynoszącym 15 min. Po tym czasie następuje wzrost stężenia jonów chromu(III) w roztworze i ostatecznie efektywność usunięcia jonów chromu zmniejsza się. Należy jednak zaznaczyć, że w miejsce toksycznych jonów chromu(VI) w roztworze pojawiają się jony chromu(III). Zależność ta bardzo dobrze nadaje się do opisu zarówno właściwości sorpcyjnych jak i redukujących dając rzeczywisty obraz usuwania jonów chromu(VI) w warunkach pracy anionitu Amberlit IRA 910.

Oprócz badań kinetycznych, które pozwalają na ocenę szybkości usuwania jonów chromu(VI) bardzo ważna jest pojemność sorpcyjna, dlatego przeprowadzono ocenę pojemności sorpcyjnej anionitu Amberlit IRA 910

w stosunku do Cr(VI) poprzez wyznaczenie izoterm sorpcji. Izotermy sorpcji jonów chromu(VI) przedstawiono na rysunku 6.



Rys. 6. Zależność pojemności sorpcyjnej jonów chromu(VI) od stężenia równowagowego dla anionitu Amberlit IRA 910.

Jak wynika z danych zaprezentowanych na wykresie 6 pojemność sorpcyjna jonów chromu(VI) zmienia się w zależności od wartości pH roztworu. Największą pojemność sorpcyjną uzyskano przy pH 1,5 i wyniosła ona dla Cr(VI) 196 mg/g. Następnie przy pH 10 osiąga wartość 82,64 mg/g. Zmniejszanie pojemności sorpcyjnej dla anionitu mocno zasadowego jest związane głównie ze zmianami składu form specjacyjnych jonów chromu(VI) w roztworze. Aby lepiej opisać tą zależność przeprowadzono analizę form chromu(VI) za pomocą programu komputerowego Medusa. Analizę prowadzono w zakresie stężeń jonów chromu od 100 do 2000 mg/L (Tabela 20).

W roztworach kwasowych o pH 1,5 dominującą formą jest $HCrO_4^-$ – 86% przy stężeniu 100 mg/L ze wzrostem stężenia jonów chromu(VI) do 2000 mg/L zmniejsza się udział tej formy do 34,5% a zaczyna dominować $Cr_2O_7^{2-}$ – 64,5%, która przy stężeniu 100 mg/L stanowi tylko 12%. Wraz ze wzrostem stężenia w roztworze zwiększa się udział procentowy formy $Cr_2O_7^{2-}$.

Rozpatrując proces wymiany jonowej wzrost ładunku anionu do dwóch powoduje zobojętnienie ładunku dwóch dimetyloetanoloamoniowych grup funkcyjnych zawartych w szkielecie anionitu. Bardzo zbliżone wartości udziału poszczególnych form można obserwować przy pH 3,5. Podczas zwiększania wartości pH do 7 następuje największa zmiana w udziale form jonowych chromu(VI). Przy pH 7 i stężeniu jonów chromu(VI) 100 mg/L udział formy $HCrO_4^-$ to tylko 22%. Dominującą formą w tych warunkach jest CrO_4^{2-} – 77%. Wzrost stężenia jonów chromu(VI) do 2000 mg/L powoduje zwiększenie udziału jonów CrO_4^{2-} do 80% i zmniejszenie udziału formy $HCrO_4^-$ do 12%. Dalsze podwyższanie wartości pH do 10 powoduje, że w roztworze obecna jest tylko forma CrO_4^{2-} w całym zakresie stężenia jonów chromu(VI) od 100 do 2000 mg/L.

Zrozumienie tych zależności bardzo dobrze tłumaczy fakt, dlaczego pomimo stałego ładunku grup funkcyjnych w zakresie pH 1,5–10 następuje zmniejszenie pojemności sorpcyjnej anionitu Amberlit IRA 910.

Tabela 20. Rozkład form jonów chromu(VI) w zależności od stężenia 100–2000 mg/L i wartości pH.

Forma Cr(VI)	**Cr(VI) 100 mg/L**				**Cr(VI) 500 mg/L**			
	pH				**pH**			
	1,5	3,5	7	10	1,5	3,5	7	10
CrO_4^{2-}	0%	0%	77%	100%	0%	0%	79%	100%
$HCrO_4^-$	86%	87%	22%	0%	60,5%	61%	18%	0%
$Cr_2O_7^{2-}$	12%	13%	1%	0%	38,5%	39%	3%	0%
H_2CrO_4	2%	0%	0%	0%	1%	0%	0%	0%
	Cr(VI) 1000 mg/L				**Cr(VI) 2000 mg/L**			
	pH				**pH**			
	1,5	3,5	7	10	1,5	3,5	7	10
CrO_4^{2-}	0%	0%	80%	100%	0%	0%	80%	100%
$HCrO_4^-$	47,5%	48%	15%	0%	34,5%	35%	12%	0%
$Cr_2O_7^{2-}$	51,5%	52%	5%	0%	64,5%	65%	8%	0%
H_2CrO_4	1%	0%	0%	0%	%1	0%	0%	0%

Uzyskane wyniki zależności pojemności sorpcyjnej od stężenia równowagowego pozwalają na wyliczenie parametrów izotermy Langmuira oraz Freundlicha. Izotermę Langmuira obliczono z następującego równania:

$$\frac{C_e}{q_e} = \frac{1}{K_L \cdot Q_0} + \frac{C_e}{Q_0}$$

gdzie: q_e jest ilością jonów chromu zasorbowanych w jonicie (mg/g); C_e jest stężeniem równowagowym (mg/L); K_L stałą Langmuira (L/mg); Q_0 to maksymalna pojemność monowarstwy (mg/g). Izoterma Langmuira pozwala na wyznaczenie parametru R_L, który informuje o tym czy proces adsorpcji jest uprzywilejowany.
R_L można wyznaczyć z następującego równania:

$$R_L = \frac{1}{1 + K_L \cdot C_0}$$

gdzie: C_o to początkowe stężenie jonów chromu (mg/L)

Izotermę Freundlicha wyznaczono z równania:

$$\log q_e = \log K_F + \frac{1}{n} \log C_e$$

gdzie: q_e jest to ilość jonów chromu sorbowanych w jonicie (mg/g); K_F stała związana z pojemnością (L/g); n jest to intensywność adsorpcji; C_e stężenie równowagowe (mg/L).

Wyznaczone wartości parametrów izoterm Langmuira i Freundlicha dla sorpcji jonów chromu(VI) przedstawiono w tabeli 21. Biorąc pod uwagę współczynniki determinacji można jednoznacznie stwierdzić, że model Langmuira opisuje lepiej proces sorpcji jonów chromu(VI) niż model Freundlicha.

Takie dopasowanie do modelu Langmuira związane jest z procesem sorpcji gdzie dodatnia grupa funkcyjna przyciąga jednoujemny anion $HCrO_4^-$. Powoduje to tworzenie monowarstwy co jest zgodne z założeniami modelu Langmuira. Biorąc pod uwagę pojemność sorpcyjną przy pH 1,5, która wynosi 196,08 mg/g i jest dwukrotnie wyższa niż przy pH 7 (97,04 mg/g) świadczy to o stosunku ilości grup funkcyjnych koniecznych do zobojętnienia ładunku jednego anionu wynoszącym 2:1 przy pH 7, podczas gdy przy pH 1,5 jest to 1:1. Model Langmuira umożliwia wyznaczenie parametru R_L. Parametr ten mówi o tym czy proces sorpcji jest uprzywilejowany (wartości tego parametru są bliskie zero). Jednak, gdy proces sorpcji nie jest uprzywilejowany to wartości osiągają 1. Tak więc wartości jakie może przyjmować R_L zawierają się w zakresie od 0 do 1. W przypadku anionitu Amberlit IRA 910 wartości te są małe i zawierają się w przedziale od 0,0011 do 0,0408, co potwierdza uprzywilejowany proces sorpcji jonów chromu(VI) na grupach dimetyloetanoloamoniowych.

Tabela 21. Parametry izoterm Langmuira i Freundlicha wyznaczone dla anionitu Amberlit IRA 910 w zakresie pH 1,5–10.

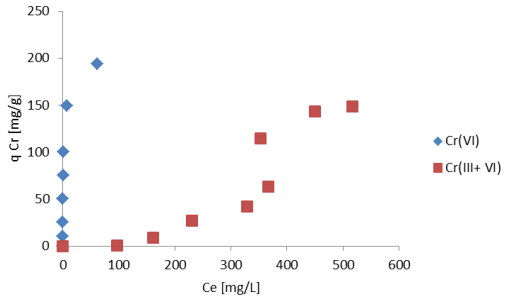
	Freundlich			Langmuir			
pH	n	K_F	R^2	Q_0	K_L	R_L	R^2
1,5	2,866	70,63	0,8760	196,08	1,21429	0,00111	0,9980
3,5	3,617	70,03	0,6800	175,44	2,59091	0,00107	1,0000
7,0	4,156	20,26	0,9530	97,09	0,03468	0,07032	0,9930
10	2,677	8,17	0,6057	82,64	0,06208	0,04085	0,9981
1,5 R	0,277	4,61318E-08	0,9130	-1,76	-0,0025	-0,1979	0,4060

W trakcie badań kinetyki sorpcji jonów chromu(VI) w roztworach o pH 1,5 stwierdzono pojawianie się jonów chromu(III) w roztworze. Proces redukcji zachodzi również ze wzrostem stężenia jonów chromu(VI). Dlatego badania stężenia jonów chromu(III) są konieczne, aby wykreślić izotermę sorpcji, która faktycznie opisuje stan jonów chromu w fazie anionitu Amberlit IRA 910. Izoterma wykreślona w oparciu o stężenia chromu(III+VI) jest zupełnie inna niż wyznaczona dla jonów chromu(VI) i zaprezentowano ją na rysunku 7. Jak widać ma ona kształt litery S.

Rozpatrując przebieg tej izotermy widać, że proces redukcji jest bardzo silny i przy stężeniu początkowym do 250 mg/L Cr(VI) prawie wszystkie jony są redukowane i przenoszone do roztworu. Takie zachowanie powoduje, że model Langmuira nie nadaje się do opisu sorpcji, a model Freudnlicha jest w tym przypadku lepszy.

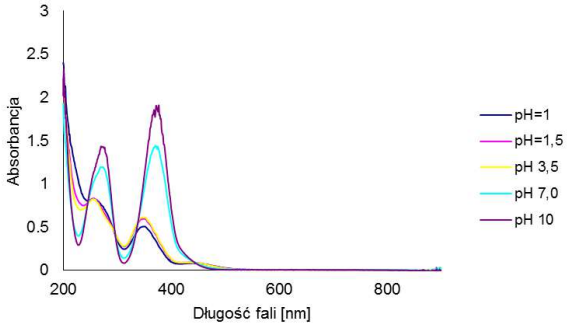
Dopiero taka izoterma sorpcji uwzględniająca specjację jonów chromu(III) i (VI) daje prawdziwy obraz równowagi jaka ustala się między anionitem Amberlit IRA 910 a roztworem, w którym obecne są jony chromu(VI) oraz chromu(III) (Wójcik i in., 2011a). Anionity zawierające jako grupy funkcyjne czwartorzędowe sole amoniowe mogą być stosowane jako reduktory jonów chromu(VI) w roztworach wodnych szczególnie kwasowych o pH 1–2.

Taki sposób został opatentowany (Wójcik i in., 2016P) gdyż nie wymaga stosowania dodatku żadnych innych odczynników redukujących, które często są dodawane w nadmiarze i powodują dodatkowe zanieczyszczenie.



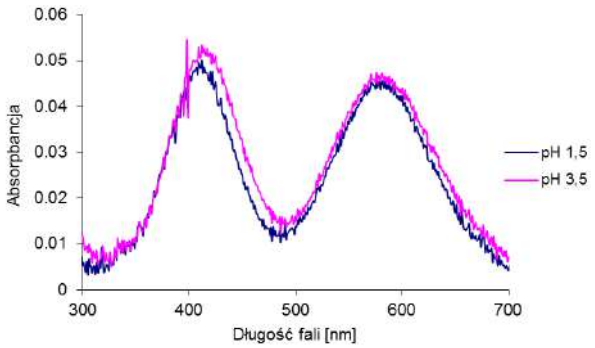
Rys. 7. Zależność pojemności sorpcyjnej jonów chromu(VI) od stężenia równowagowego z uwzględnieniem jonów chromu(III) powstających w wyniku redukcji przy pH 1,5 dla anionitu Amberlit IRA 910.

Faza jonitu została zbadana na obecność jonów chromu(III) za pomocą metody DRS. W celu określenia obecności jonów chromu(III) zastosowano metodę odbiciową ze sferą całkującą. Taki sposób jest dokładniejszy od metody odbiciowej, gdyż wszystkie sygnały są rejestrowane przez detektor. Analiza form specjacyjnych chromu(III) jest możliwa dzięki braku obecności pasm pochodzących od jonów chromu(VI) powyżej 500 nm. Aby tego dowieść przeanalizowano widma w roztworze wodnym zarówno dla chromu(VI) przy wartościach pH 1; 1,5; 3,5; 7; 10 oraz dla chromu(III) w zakresie pH 1,5–3,5.



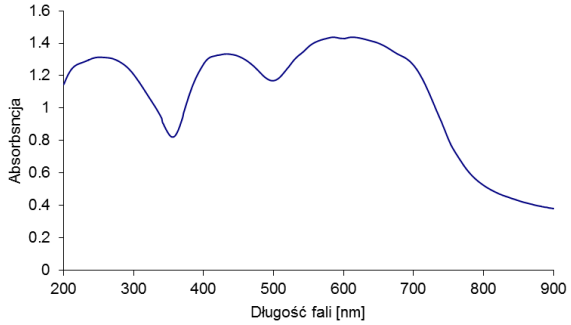
Rys. 8. Widma jonów chromu(VI) w roztworze wodnym o stężeniu 10 mg/L w zakresie pH 1–10.

Na rysunku 8 zaprezentowano widma transmisyjne w zakresie 200–900 nm rejestrowane dla roztworów jonów chromu(VI) o stężeniu 10 mg/L i pH 1–10. Analiza tych widm wskazuje na różnice w składzie form chromu(VI) szczególnie dla pH 7–10 względem roztworów w zakresie pH 1,5–3,5. W zakresie pH 7–10 można wyróżnić dwa charakterystyczne maksima przy długości fali 273 nm oraz 372 nm. W roztworach kwaśnych o pH 1,5–3,5 maksima te wynoszą odpowiednio 256 nm oraz 347 nm. Opisane przesunięcia pasm jonów chromu(VI) dobrze korelują z analizą form chromu(VI), która została opisana w tabeli 20. Jednym z ważniejszych wniosków jest również fakt, że powyżej 500 nm widmo nie ma pasm pochodzących od jonów chromu(VI), dlatego można wnioskować o obecności formy zredukowanej chromu(III) w zakresie długości fali od 500 do 900 nm.



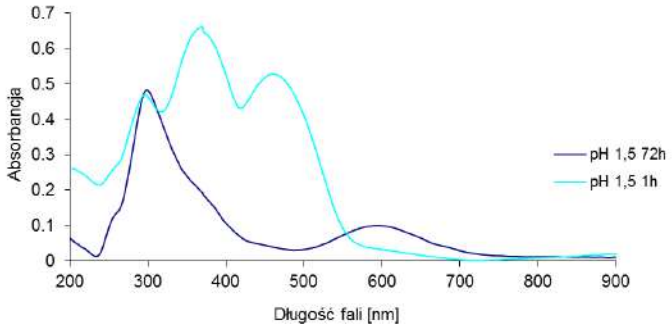
Rys. 9. Widma jonów chromu(III) w roztworze wodnym o stężeniu 100 mg/L w zakresie pH 1,5–3,5.

Aby można było potwierdzić obecność jonów chromu(III) w fazie anionitu przeanalizowano widma jonów chromu(III) w roztworze wodnym w zakresie wartości pH 1,5–3,5 które przedstawiono na rysunku 9. W zakresie wartości pH 1,5–3,5 na widmie UV–Vis jonów chromu(III) można obserwować dwa charakterystyczne maksima, pierwsze występuje przy długości fali 412 nm oraz drugie przy 600 nm. Powyżej wartości pH 3,5 może rozpoczynać się proces wytrącania wodorotlenku chromu(III). Dlatego widma DRS wykonano dla strąconego wodorotlenku chromu(III). Widmo wodorotlenku chromu(III) przedstawiono na rysunku 10.

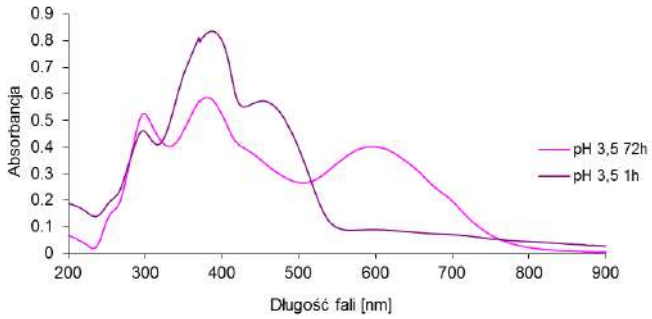


Rys. 10. Widmo DRS wodorotlenku chromu(III).

Analiza widma DRS wodorotlenku chromu(III) w zakresie 200–900 nm ujawniła trzy charakterystyczne pasma. Pierwsze występuje zakresie UV o długości fali 251 nm a pozostałe dwa w zakresie 433 nm oraz szerokie pasmo przy 610 nm. Reasumując analizę widm zarówno jonów chromu(VI) jak i (III) można wyciągnąć wniosek, że możliwe jest oznaczanie obecności jonów chromu(III) w fazie stałej jonitów i sorbentów w zakresie Vis powyżej długości 500 nm z charakterystycznym maksimum przy 600 nm. Poniżej 500 nm występujące pasma są sumą form pochodzących zarówno od jonów chromu(III) jak i chromu(VI).



Rys. 11. Widma DRS anionitu Amberlit IRA 910 po sorpcji jonów chromu(VI) o pH 1,5 i czasach kontaktu faz 1 i 72 godzin.



Rys. 12. Widma DRS anionitu Amberlit IRA 910 po sorpcji jonów chromu(VI) o pH 3,5 i czasach kontaktu faz 1 i 72 godzin.

Korzystając z metody odbiciowej DRS dokonano analizy fazy anionitu Amberlit IRA 910 w trakcie procesu sorpcji jonów chromu(VI). Analizę wykonano przy wartościach pH 1,5 oraz 3,5 i czasach kontaktu faz 1 i 72 godziny. W obu przypadkach stwierdzono obecność jonów chromu(III), który powstaje już w pierwszej godzinie kontaktu anionitu Amberlit IRA 910 z anionami chromu(VI). Zarówno przy pH 1,5 jak i 3,5 wydłużenie czasu kontaktu faz do 72 godzin powoduje wzrost stężenia jonów chromu(III) w anionicie.

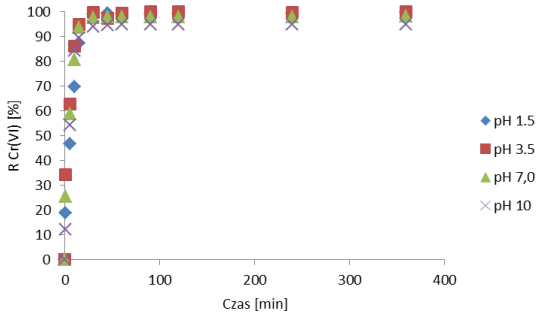
Otrzymane wyniki analizy fazy stałej jonitu potwierdzają obecność jonów chromu(III) w roztworze wodnym, które uzyskano w trakcie badań kinetycznych jak i izoterm sorpcji. W roztworze o pH 1,5 dochodzi do silniejszej redukcji a jony chromu(III) są uwalniane do roztworu, podczas gdy wzrost pH do 3,5 powoduje, że redukcja jest mniejsza, ale zatrzymywane w fazie anionitu jony chromu(III) dają intensywne szerokie pasmo przy długości fali 600 nm.

Biorąc pod uwagę reakcje redukcji jonów chromu(VI) do chromu(III), która zachodzi w fazie anionitu Amberlit IRA 910 należy zwrócić uwagę na możliwość utleniania grup funkcyjnych. W anionicie Amberlit IRA 910 obecne są dimetyloetanoloamoniowe grupy w których budowie znajdują się łańcuchy etanolowe zakończone grupą hydroksylową $–CH_2-CH_2-OH$. Obecność kwasu siarkowego(VI) oraz jonów chromu(VI) daje warunki, które umożliwiają utlenianie grup hydroksylowych do aldehydów a nawet kwasów z dobrymi wydajnościami. Etanol można utlenić za pomocą dichromianu sodu w obecności kwasu siarkowego(VI) z wydajnością 70% (Cainelli i in. 1984). Utlenianie 1-fenyloetanolu do acetofenonu również przeprowadzono za pomocą za pomocą kwasu chromowego. Reakcję tą wykonano z zastosowaniem anionitu Amberlit IRC-178 jako nośnika kwasu chromowego. Wyznaczona kinetyka utleniania 1-fenyloetanolu była zerowego rzędu wobec jonów chromu(VI) oraz alkoholu (Sonawane i in., 2016). Liniowy wzrost stężenia jonów chromu(III) w roztworze o pH 1,5 może wskazywać za zerowy rząd reakcji redukcji oraz na podobieństwo zachodzącej reakcji utleniania grup hydroksylowych podczas

sorpcji jonów chromu(VI) za pomocą anionitu Amberlit IRA 910. W chwili obecnej istnieje duże zainteresowanie zastosowaniem chromu(VI) w chemii organicznej do utleniania alkoholi, aminokwasów, policyklicznych arenów, węglowodanów, antybiotyków, kwasów karboksylowych czy aldehydów (Katre Sangita, 2020).

Anionit Dowex PSR-2

Wyniki badań kinetyki sorpcji jonów chromu(VI) dla anionitu Dowex PSR–2 przedstawiono na rysunku 13.



Rys. 13. Wpływ czasu kontaktu faz na proces sorpcji jonów chromu(VI) na anionicie Dowex PSR-2 w zakresie wartości pH 1,5–10.

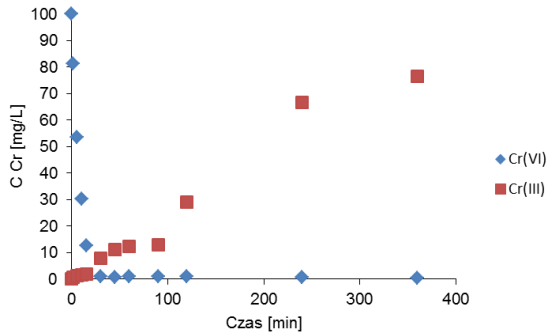
Tabela 22. Wyznaczone parametry kinetyczne dla anionitu Dowex PSR–2.

	PFO			PSO			
pH	k_1	q_1	R^2	k_2	q_2	h	R^2
1,5	0,09557	6,67	0,8818	0,02557	10,63	2,89	0,9920
3,5	0,08360	4,16	0,7475	0,06390	10,18	6,63	0,9981
7,0	0,07277	4,68	0,8283	0,04843	10,18	5,02	0,9973
10	0,10041	5,28	0,9347	0,03182	10,10	3,25	0,9904

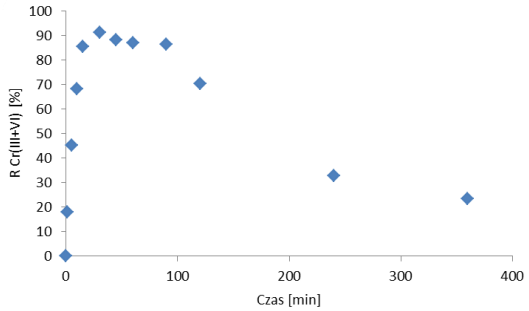
Kolejnym badanym anionitem w grupie jonitów silnie zasadowych jest Dowex PSR2. Jest to żelowy anionit zawierający tri-n-butyloamoniowe grupy funkcyjne. Grupy te charakteryzują się stałym dodatnim ładunkiem na atomie azotu, co warunkuje ich dobrą dysocjację w zakresie pH 1,5–10. Grupy te charakteryzują się większym rozmiarem w porównaniu do anionitu Amberlit IRA 910 o dimetyloetanoloamoniowych grupach. Wpływ wartości pH na proces sorpcji jonów w zakresie pH 1,5–10 przedstawiono na rysunku 13. Badania wpływu wartości pH na proces sorpcji dowiodły, że anionit Dowex PSR–2 charakteryzuje się wysokimi wartościami procentu wydzielenia jonów chromu(VI) w zakresie pH 1,5–10. Uzyskano wartości 99,7% po czasie 360 min przy pH 1,5, jednak wzrost wartości pH do 3,5 powoduje, że procent wydzielenia wzrasta do 99,88% już po 90 minutach. Dalszy wzrost wartości pH od 7 do 10 wpływa na zmniejszenie procentów wydzielenia do 98,22 % oraz 94,82%.

Biorąc pod uwagę stężenia równowagowe jonów chromu(VI) po sorpcji wykazano, że były one wyższe od 0,05 mg/L i wyniosły odpowiednio: 0,28 mg/L – pH 1,5, 0,1 mg/L – pH 3,5, 1,77 mg/L – pH 7 oraz 5,18 mg/L –pH 10. Na podstawie przeprowadzonych badań zmian stężenia jonów chromu(VI) w czasie określono dopasowanie wyników sorpcji jonów do modelu kinetyki pseudo-pierwszego i pseudo-drugiego rzędu. Podobnie jak dla anionitu Amberlit IRA 910 również w przypadku Dowexu PSR–2 model pseudo-drugiego rzędu lepiej opisuje kinetykę sorpcji jonów chromu(VI). Współczynniki determinacji zawierają się w przedziale 0,990–0,998. Pozostałe parametry takie jak stała szybkości k_2 0,06390 g/(mg·min) oraz szybkość początkowa h 6,63 mg/(g·min), wskazują na najszybszy proces sorpcji przy wartości pH 3,5.

Badania specjacji jonów chromu(III i VI) w trakcie sorpcji jonów chromu(VI) wskazują na obecność jonów chromu(III) w roztworze o pH 1,5. Po czasie 60 minut stężenie jonów chromu(VI) wynosi 0,88 mg/L, w tym samym czasie stężenie jonów chromu(III) wynosi już 12,2 mg/L i wzrasta do 76,2 mg/L po czasie 360 min. Ponadto proces redukcji zachodzi szybciej niż dla anionitu Amberlit IRA 910.

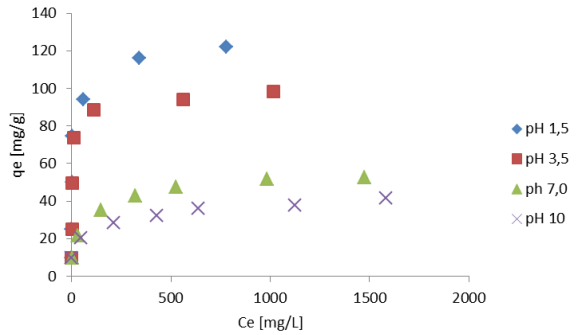


Rys. 14. Zmiany stężenia jonów chromu(III) oraz jonów chromu(VI) w trakcie usuwania z roztworu o pH 1,5 na anionicie Dowex PSR–2.



Rys. 15. Wpływ czasu kontaktu faz na proces sorpcji jonów chromu(VI) z uwzględnieniem stężenia jonów chromu(III) w roztworze o pH 1,5 na anionicie Dowex PSR–2.

Na podstawie analizy specjacyjnej jonów chromu przy pH 1,5 wyznaczono procent wydzielenia $R_{Cr(III+VI)}$ uwzględniający redukcję. Analizując przebieg krzywej procentu wydzialania zaobserwowano obecność płaskiego maksimum, wynoszące ok. 90% w czasie od 15 do 90 min. Taki przebieg krzywej wskazuje, że w tym przedziale czasu proces sorpcji jonów chromu jest najbardziej efektywny. Po czasie 90 min o stężeniu jonów chromu(III) w roztworze wodnym decyduje już tylko proces redukcji i desorpcji do roztworu. Izotermy sorpcji jonów chromu(VI) dla anionitu Dowex PSR–2 przedstawiono na rysunku16.



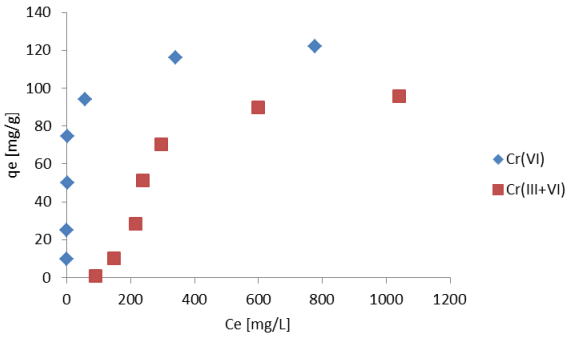
Rys. 16. Zależność pojemności sorpcyjnej jonów chromu(VI) od stężenia równowagowego na anionicie Dowex PSR–2.

Na podstawie przeprowadzonych badań pojemności sorpcyjnej jonów chromu(VI) w anionicie Dowex PSR–2 od stężenia równowagowego w roztworze wyznaczono izotermy sorpcji w zakresie wartości pH 1,5–10. Przeprowadzone badania dowiodły, że wzrost wartości pH powoduje zmniejszenie pojemności sorpcyjnej. Biorąc pod uwagę uzyskane wartości dopasowano je do modeli Langmuira i Freundlicha. Współczynniki determinacji, z uwagi na wyższą wartość wskazują na przewagę modelu Langmuira w dopasowaniu danych eksperymentalnych w zakresie wartości pH 1,5–10. Uzyskane wartości pojemności sorpcyjnych są mniejsze niż w przypadku Amberlitu IRA 910 i wynoszą odpowiednio 121,95 mg/g – pH 1,5, 98,04 mg/g – pH 3,5, 54,05 mg/g – pH 7 oraz 41,84 mg/g – pH 10.

Podobnie jak w przypadku mocno zasadowego anionitu Amberlit IRA 910 zmniejszanie się wartości pojemności sorpcyjnej spowodowane jest przewagą formy CrO_4^{2-} w pH 7 nad formą $HCrO_4^-$. Pojemność sorpcyjna przy pH 7 jest niemal dwa razy mniejsza niż dla pH 1,5 co świadczy o stosunku zawartości jonów chromu do grup funkcyjnych w jonicie wynoszącym 1:2. Dodatkowo wyznaczone wartości parametru R_L wskazują, że sorpcja jonów chromu(VI) jest bardziej uprzywilejowana przy pH 1,5 i 3,5 niż przy wartościach pH 7 i 10.

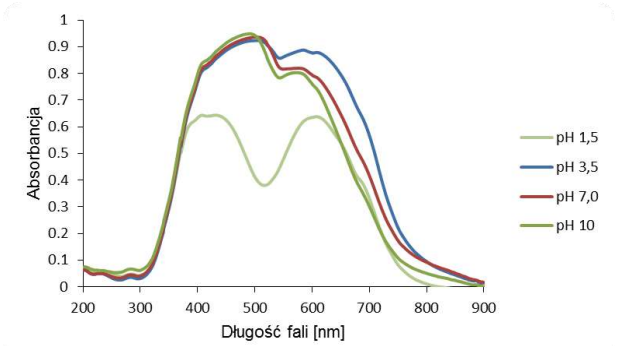
Tabela 23. Parametry izoterm Langmuira i Freundlicha jonów chromu wyznaczone na anionicie Dowex PSR–2 przy wartości pH 1,5–10.

	Freundlich			Langmuir			
pH	n	K_F	R^2	Q_0	K_L	R_L	R^2
1,5	4,28	33,7443	0,8365	121,95	0,17711	0,01519	0,9992
3,5	3,95	23,0515	0,8014	98,04	0,14468	0,01846	0,9995
7,0	3,55	7,7553	0,9645	54,05	0,01766	0,11936	0,9749
10	5,35	10,3872	0,989	41,84	0,01349	0,40065	0,9917
1,5R	0,59	0,0018	0,7048	-27,25	-0,0010	-1,3900	0,1278



Rys. 17. Zależność pojemności sorpcyjnej jonów chromu(VI) od stężenia równowagowego z uwzględnieniem jonów chromu(III) powstających w wyniku redukcji przy wartości pH 1,5 dla anionitu Dowex PSR–2.

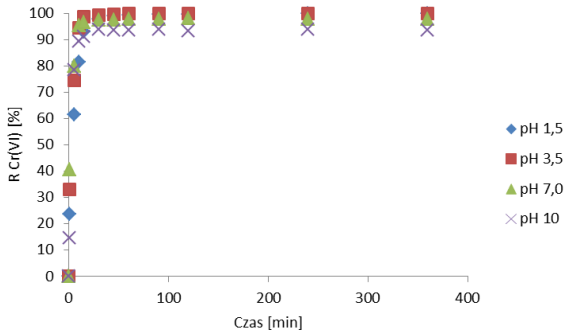
Biorąc pod uwagę stężenie jonów chromu(III) w roztworze podczas sorpcji jonów chromu(VI) o pH 1,5 na anionicie Dowex PSR–2 wyznaczono zależność pojemności sorpcyjnej od stężenia równowagowego jonów chromu(III+VI) w roztworze. Kształt tej krzywej przypomina literę S a wykres jest przesunięty w prawą stronę. Jednocześnie należy stwierdzić, że model Langmuira nie pasuje do takiego przebiegu wyników, ponieważ przy małych wartościach stężeń równowagowych znaczna część jonów chromu jest zredukowana i pozostaje w roztworze a nie w fazie anionitu przy wartości pH 1,5. W tym przypadku model Freundlicha daje lepsze dopasowanie wyników eksperymentalnych, które uwzględniają redukcję Cr(VI do III) i desorpcję jonów chromu(III) (Wójcik i in., 2018). Faza anionitu Dowex PSR–2 została zbadana pod względem obecności jonów chromu(III) za pomocą metody DRS. Badania ujawniły, że w anionicie Dowex PSR–2 zachodzi proces redukcji a zredukowane jony chromu(III) można obserwować w widmie DRS powyżej 500 nm (Rys. 18). Pasma pochodzące od zredukowanej formy chromu(III) przy ok. 600 nm dowodzą, że redukcja następuję w fazie anionitu. Takie zachowanie anionitu Dowex PSR–2 jest podobne do Amberlitu IRA 910.



Rys. 18. Widmo DRS anionitu Dowex PSR–2 po sorpcji jonów chromu(VI) w zakresie pH 1,5–10.

Anionit Dowex PSR-3

Wyniki badań kinetyki sorpcji jonów chromu(VI) na anionicie Dowex PSR–3 przedstawiono na rysunku 19.



Rys. 19. Wpływ czasu kontaktu faz na proces sorpcji jonów chromu (VI) na anionicie Dowex PSR–3 w zakresie wartości pH 1,5–10.

Tabela 24. Wyznaczone parametry kinetyczne dla anionitu Dowex PSR–3.

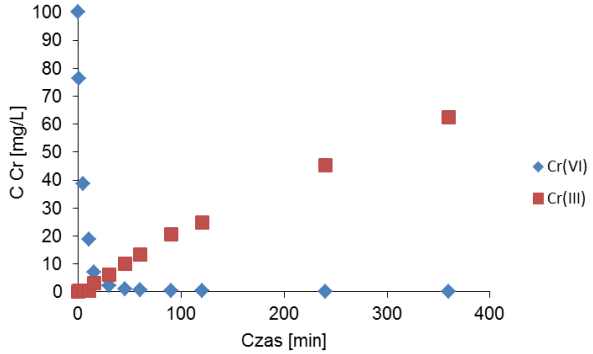
	PFO			PSO			
pH	k_1	q_1	R^2	k_2	q_2	h	R^2
1,5	0,08268	5,30	0,9086	0,04496	10,33	4,80	0,9975
3,5	0,10824	3,41	0,8695	0,09371	10,19	9,74	0,9990
7,0	0,08636	2,40	0,7616	0,14670	9,91	14,41	0,9996
10	0,08360	2,65	0,6926	0,05930	9,71	5,59	0,9940

Bardzo zbliżonym do anionitu Dowex PSR–2 jest Dowex PSR–3. Oba anionity posiadają tri-n-butyloamoniowe grupy jednak Dowex PSR–3 ma makroporowatą strukturę szkieletu w porównaniu do Dowexu PSR–2, który jest żelowy.

Żelowe anionity w porównaniu do makroporowatych charakteryzują się mniejszym rozmiarem porów rzędu kilku nm, podczas gdy makroporowate do kilkudziesięciu nm.

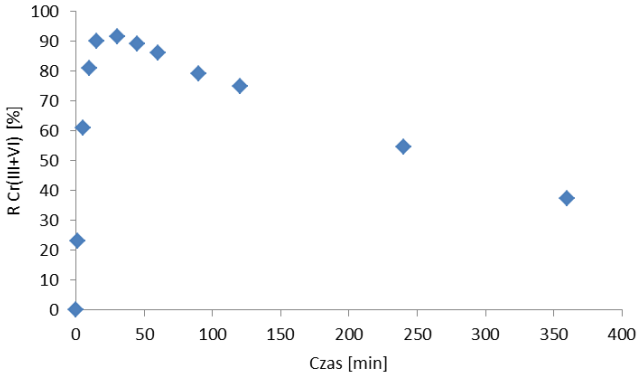
W celu sprawdzenia przydatności anionitu Dowex PSR–3 do usuwania jonów chromu(VI) z roztworów wodnych zbadano wpływ wartości pH oraz czasu kontaktu faz na proces sorpcji. W tym celu wyznaczono zmiany procentu wydzielenia jonów chromu(VI) w zależności od wartości pH jak również czasu kontaktu faz. W zakresie wartości pH 1,5 do 10 anionit Dowex PSR–3 charakteryzuje się wysokimi wartościami procentu wydzielenia, które osiągają najwyższą wartość w roztworach o pH 3,5 – 99,97% oraz 99,91% przy pH 1,5. Ze wzrostem wartości pH do 7 procent wydzielenia zmniejszył się do wartości 97,8%, stan równowagi ustalił się po 60 minutach. Dalszy wzrost wartości pH roztworu do 10 zapewnia procent usunięcia jonów chromu(VI) na poziomie 93,8%. Biorąc pod uwagę graniczne stężenie dla jonów chromu(VI) wynoszące 0,05 mg/L poniżej tej wartości można oczyszczać jedynie roztwory o pH 3,5 gdyż stężenie równowagowe jonów chromu(VI) wyniosło 0,044 mg/L po czasie 240 min i 0,029 mg/L po czasie kontaktu 360 minut. W roztworach o pH 1,5 stężenie jonów chromu(VI) przekracza wartość progową i wynosi 0,0899 mg/L. Dla roztworów obojętnych i zasadowych o pH 10 są to już znaczące wartości i wynoszą odpowiednio 2,18 mg/L oraz 6,54 mg/L. Dlatego w tych warunkach nie jest możliwe oczyszczenie do założonego poziomu poniżej 0,05 mg/L. Na podstawie zmian stężenia jonów chromu(VI) w czasie sorpcji na anionicie Dowex PSR-3 wyliczono parametry kinetyczne w zakresie pH 1,5–10. Parametry wyznaczono w oparciu o modele pseudo-pierwszego rzędu oraz pseudo-drugiego rzędu. Otrzymane wartości eksperymentalne znacznie lepiej pasują do modelu pseudo-drugiego rzędu niż pseudo-pierwszego rzędu o czym świadczą wartości współczynników determinacji, które wynoszą od 0,994 do 0,999 w zakresie pH 1,5–10. W przypadku anionitów mocno zasadowych jak Amberlit IRA 910 i Dowex PSR–2 model PSO lepiej pasuje do opisu kinetyki niż model PFO. Dodatkowo na przykładzie dwóch anionitów Dowex PSR–2 i Dowex PSR–3, które mają odpowiednio strukturę żelową i makroporowatą widać różnice w wartościach parametrów szybkości początkowej h: 2,89 mg/(g·min) – pH 1,5; 6,63 mg/(g·min) dla pH 3,5; 5,02 mg/(g·min) – pH 7 oraz 3,25 mg/(g·min) w pH 10 dla Dowexu PSR-2, podczas gdy dla Dowexu PSR–3 wynoszą 4,80 mg/(g·min) – pH 1,5, 9,74 mg/(g·min) – pH 3,5, 14,41 mg/(g·min) – pH 7, 5,59 mg/(g·min) – pH 10. Na podstawie tego porównania można wyciągnąć wniosek, że makroporowata struktura szkieletu jonitu warunkuje większą szybkość początkową procesu sorpcji jonów chromu(VI) niż ma to miejsce przy zastosowaniu jonitu o strukturze żelowej.

Do podobnego wniosku można dojść analizując stałą szybkości k_2, której wartości dla Dowexu PSR–2 wynoszą 0,02557 g/(mg·min) – pH 1,5, 0,06390 g/(mg·min) – pH 3,5, 0,04843 g/(mg·min) – pH 7, 0,03182 g/(mg·min) – pH 10 oraz 0,04496 g/(mg·min) – pH 1,5, 0,09371 g/(mg·min) – pH 3,5, 0,14670 g/(mg·min) – pH 7 i 0,05930 g/(mg·min) – pH 10 dla Dowexu PSR–3.



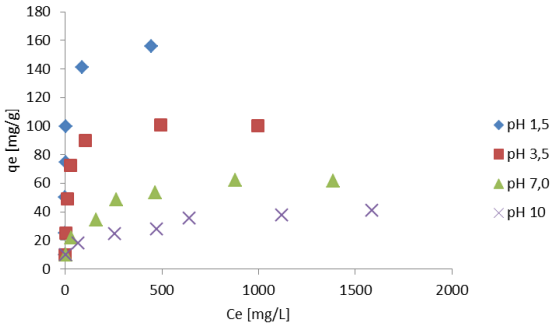
Rys. 20. Zmiany stężenia jonów chromu(III) oraz jonów chromu(VI) w trakcie usuwania z roztworu o pH 1,5 na anionicie Dowex PSR–3.

Stosując analizę specjacyjną w roztworze o pH 1,5 stwierdzono obecność jonów chromu(III). Po 45 minutach stężenie Cr(VI) wynosi 0,95 mg/L a jonów Cr(III) wynosi 10,16 mg/L czyli jest około dziesięć razy większe niż chromu(VI). Pozwala to wykreślić procent wydzielenia jonów chromu w oparciu o stężenia chromu(III+VI). Przebieg tej krzywej gwałtownie wzrasta i osiąga maksimum wynoszące 91,48% po czasie 30 minut. Dla porównania z anionitem Dowex PSR-3 jest ono węższe bardziej ostre, co może świadczyć o szybszej wymianie jonów chromu(III) powstających w procesie redukcji. Biorąc pod uwagę obie formy jonów chromu(III+VI) można stwierdzić, że maksymalna efektywność usuwania jonów chromu zachodzi w przedziale czasu od 15 do 45 minut.



Rys. 21. Wpływ czasu kontaktu faz na proces sorpcji jonów chromu(VI) na anionicie Dowex PSR–3 z uwzględnieniem stężenia jonów chromu(III) w roztworze o pH 1,5.

Izotermy sorpcji jonów chromu(VI) dla anionitu Dowex PSR–3 przedstawiono na rysunku 22.

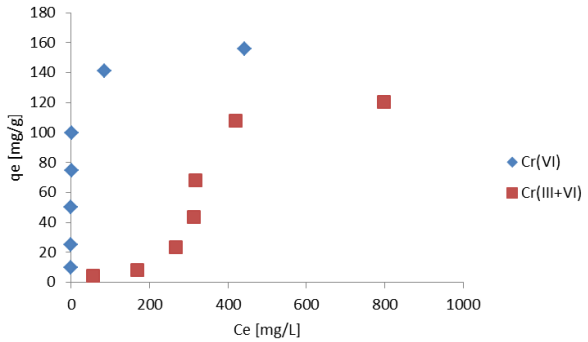


Rys. 22. Zależność pojemności sorpcyjnej jonów chromu(VI) od stężenia równowagowego na anionicie Dowex PSR–3.

Wykreślając zależność ilości zasorbowanych jonów Cr(VI) w stanie równowagi od wartości stężenia równowagowego jonów chromu(VI) można wyznaczyć pojemność sorpcyjną. Pojemność sorpcyjna anionitu Dowex PSR–3 jest uzależniona od wartości pH roztworu. Przy zachowaniu dodatniego ładunku tri-n-butyloamoniowych grup funkcyjnych w zakresie pH 1,5–10, zmniejszenie pojemności sorpcyjnej związane jest ze zmianami form jonów chromu(VI) ($HCrO_4^-$ oraz CrO_4^{2-}). W środowisku obojętnym i zasadowym ilość grup funkcyjnych, które są jednododatnie, potrzebnych do zobojętnienia ładunku anionów chromu(VI) jest dwukrotnie większa niż w środowisku kwasowym. Jest to przyczyną zmniejszenia pojemności sorpcyjnej anionitu Dowex PSR–3. Jednocześnie anionit ten charakteryzuje się wysoką pojemnością sorpcyjną, która zmniejsza się wraz ze wzrostem wartości pH i wynosi odpowiednio: 156,25 mg/g przy pH 1,5, 101,01 mg/g przy pH 3,5, 64,94 mg/g przy pH 7 i 42,92 mg/g przy pH 10. Porównując otrzymane wartości pojemności sorpcyjnej dla anionitu Dowex PSR–3 są one wyższe niż w przypadku Dowexu PSR–2, może to być spowodowane lepszą dostępnością grup funkcyjnych w makroporowatym niż żelowym szkielecie. W przypadku anionitu Dowex PSR–3 również model Langmuira znacznie lepiej opisuje proces sorpcji jonów chromu(VI), co świadczy o uporządkowaniu jonów w anionicie w postaci monowarstwy.

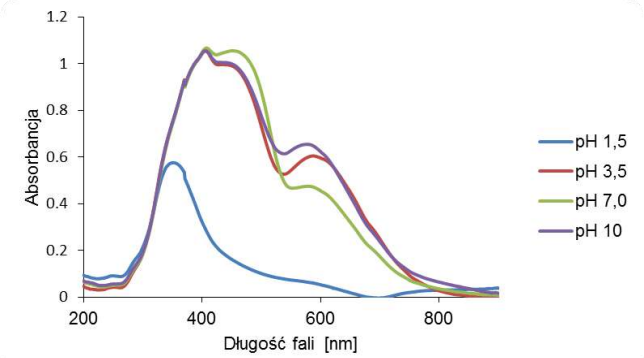
Tabela 25. Parametry izoterm Langmuira i Freundlicha wyznaczone dla anionitu Dowex PSR-3 w zakresie pH 1,5–10.

	Freundlich			Langmuir			
pH	n	K_F	R^2	Q_0	K_L	R_L	R^2
1,5	3,77	46,302	0,8231	156,25	0,47059	0,0058	0,9997
3,5	3,60	20,441	0,8788	101,01	0,12741	0,0208	0,9999
7,0	3,22	7,468	0,9820	64,94	0,01350	0,1464	0,9934
10	4,74	8,234	0,9708	42,92	0,00783	0,2143	0,9799
1,5 R	0,69	0,010	0,8652	-71,43	-0,00098	7,8569	0,3000



Rys. 23. Zależność pojemności sorpcyjnej jonów chromu(VI) od stężenia równowagowego z uwzględnieniem jonów chromu(III) powstających w wyniku redukcji przy pH 1,5 dla anionitu Dowex PSR–3.

Stwierdzono pojawianie się jonów chromu(III) przy pH 1,5, które znacząco wpływają na jego całkowite usuwanie. Izoterma sorpcji jonów chromu(VI) wykreślona z uwzględnieniem redukcji powoduje, że stężenie chromu(III+VI) w fazie anionitu Dowex PSR-3 jest znacząco mniejsze niż bez uwzględniania jonów chromu(III). Tak wyznaczona izoterma przybiera kształt litery S, który jest charakterystyczny dla procesu redukcji jonów chromu(VI). Taki kształt nie jest zgodny z modelem Langmuira, dlatego model Freundlicha lepiej opisuje ten kształt (R^2 – 0,8652). Dodatkowo można również zauważyć, że izoterma jonów chromu w przypadku anionitu Dowex PSR–3 jest przesunięta bardziej w prawo niż dla anionitu Dowex PSR–2, co jest związane z łatwiejszym uwalnianiem jonów chromu(III) do roztworu równowagowego.



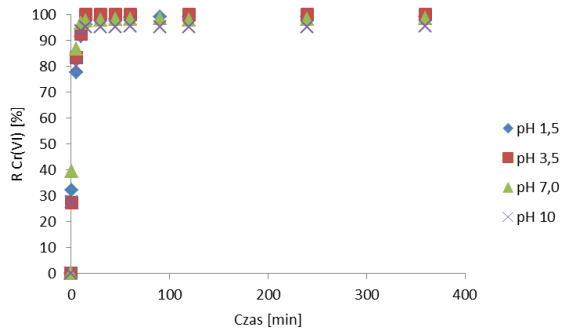
Rys. 24. Widmo DRS anionitu Dowex PSR-3 po sorpcji jonów chromu(VI) w zakresie pH 1,5–10.

Faza stała jonitu Dowex PSR-3 została zbadana pod względem obecności jonów chromu(III) za pomocą metody DRS po procesie sorpcji jonów chromu(VI). W zakresie pH 1,5–10 zaobserwowano obecność jonów chromu(III) potwierdzoną istnieniem pasm przy długości fali 600 nm.

Jednocześnie dla roztworu o pH 1,5 pasmo jonów chromu(III) jest mniej intensywne co jest związane z ich ułatwionym transportem z fazy anionitu Dowex PSR–3 do roztworu równowagowego. Balan i in (2013) zbadała dwa silnie zasadowe anionity polistyrenowy Purolit A 400 oraz akrylowy Purolit A 850 zawierające czwartorzędowe grupy amoniowe. W obu przypadkach przy uwzględnieniu stężenia jonów chromu(VI) dopasowanie izotermy do modelu Langmuira było lepsze niż Freundlicha, co jest zgodne z obserwacją dla zbadanych anionitów Dowex PSR–2 i Dowex PSR–3. Maksymalne pojemności, jakie uzyskano to 120,55 mg/g dla Purolitu A 400 oraz 95,82 mg/g dla Purolitu A 850. Wykazano również znaczne różnice w kinetyce sorpcji. Zbadano dopasowanie do modelu pseudo-pierwszego i pseudo-drugiego rzędu. Podobnie do Dowexu PSR–2 i Dowexu PSR-3 również w przypadku polistyrenowego Purolitu A 400 oraz akrylowego Purolitu A 850 kinetyka była lepiej opisana przez model pseudo-drugiego rzędu, na co wskazywały współczynniki determinacji. Również szybkość początkowa była większa dla anionitu polistyrenowego Purolit A 400 i wyniosła 1,69 mg/(g·min) niż dla akrylowego Purolitu A 850–1,39 mg/(g·min). Należy zwrócić uwagę na analizę stężenia jonów chromu, która była wykonana tylko metodą AAS, co uniemożliwiło obserwację procesu redukcji, który jest możliwy w przypadku tych anionitów.

Anionit Lewatit MonoPlus SR-7

Wyniki badań kinetyki sorpcji jonów chromu(VI) dla anionitu Lewatit MonoPlus SR–7 przedstawiono na rysunku 25.



Rys. 25. Wpływ czasu kontaktu faz na proces sorpcji jonów chromu(VI) dla anionitu Lewatit MonoPlus SR–7 w zakresie wartości pH 1,5–10.

W grupie mocno zasadowych anionitów do badań wytypowano również anionit Lewatit MonoPlus SR–7 selektywny na jony azotanowe(V). Jest to typowy anionit o czwartorzędowych grupach amoniowych i polistyrenowym szkielecie. W celu oceny wpływu pH na proces sorpcji jonów chromu(VI) na w/w anionicie wyznaczono procenty wydzielenia w czasie od 1do 360 minut.

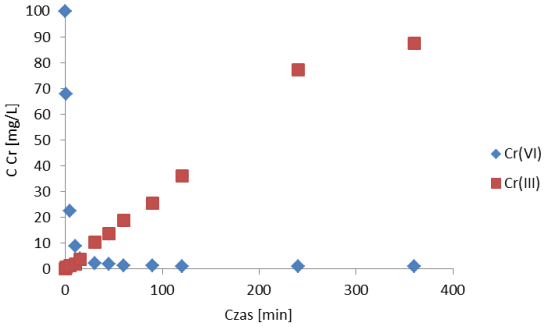
Anionit ten charakteryzował się wysokimi wartościami procentu wydzielenia jonów chromu(VI), które wyniosły 99,01 % – pH 1,5, 99,99% – pH 3,5, 98,27% –pH 7 oraz 95,3% – pH 10. Na podstawie tych wartości można stwierdzić, że anionit Lewatit MonoPlus SR–7 usuwa jony chromu(VI) ze zdecydowanie większą efektywnością w środowisku kwaśnym (pH 1,5–3,5) niż w obojętnym i zasadowym. Podobne wyniki zaobserwowano dla anionitów mocno zasadowych jak Amberlit IRA 910, Dowex PSR–2 oraz Dowex PSR–3. Jednak pod względem ochrony środowiska ważne jest usunięcie jonów chromu(VI) poniżej stężenia 0,05 mg/L. W roztworach o pH 1,5 stężenie jonów przy czasie kontaktu faz 360 min wyniosło 0,98 mg/L jednak ze wzrostem wartości pH do 3,5 udało się obniżyć stężenie tych jonów do wartości 0,029 mg/L już po 120 minutach tak, więc roztwór taki spełnia założoną normę czystości. Ze wzrostem wartości pH do 7 stężenie równowagowe jonów chromu(VI) wynosiło 1,65 mg/L a przy pH 10 było jeszcze wyższe i osiągało wartość 4,7 mg/L.

Otrzymane dane eksperymentalne dopasowano do modelu kinetycznego pseudo-pierwszego rzędu oraz pseudo-drugiego rzędu. Biorąc pod uwagę uzyskane wartości współczynników determinacji, które zawierają się w przedziale 0,4395–0,7774 dla modelu pseudo-pierwszego rzędu oraz 0,9973–0,9992 dla modelu pseudo-drugiego rzędu można zauważyć, że model pseudo-drugiego rzędu w tym przypadku lepiej opisuje kinetykę sorpcji jonów chromu(VI) na anionicie Lewatit MonoPlus SR–7.

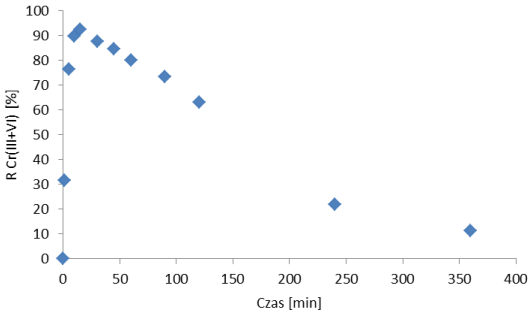
Na podstawie wyznaczonych wartości szybkości początkowej, które wynoszą od 8,95 mg/(g·min) do 16,47 mg/(g·min) można zauważyć, że są one wyższe niż dla anionitu Dowex PSR–2 2,89 mg/(g·min) – pH 1,5; 6,63 mg/(g·min) – pH 3,5; 5,02 mg/(g·min) – pH 7; 3,25 mg/(g·min) – pH 10, co pozwala stwierdzić, że struktura żelowa anionitu Dowex PSR-2 powoduje wolniejszą kinetykę sorpcji niż makroporowata anionitu Lewatit MonoPlus SR-7 w grupie anionitów mocno zasadowych. Również analiza porównawcza stałych szybkości k_2 dla anionitu Dowex PSR-2 które wynoszą 0,02557 g/(mg·min) - pH 1,5, 0,06390 g/(mg·min) – pH 3,5, 0,04843 g/(mg·min) – pH 7, 0,03182 g/(mg·min) – pH 10 wskazuje, że wyznaczone wartości są wyższe dla anionitu Lewatit MonoPlus SR–7 0,09103 g/(mg·min) – pH 1,5; 0,08423 g/(mg·min) – pH 3,5; 0,16607 g/(mg·min) – pH 7; 0,10768 g/(mg·min) – pH 10 co również potwierdza, że szkielet makroporowaty ułatwia sorpcję jonów chromu(VI) w porównaniu do żelowego szkieletu.

Tabela 26. Wyznaczone parametry kinetyczne dla anionitu Lewatit MonoPlus SR–7.

	PFO			PSO			
pH	k_1	q_1	R^2	k_2	q_2	h	R^2
1,5	0,08475	4,05	0,77740	0,09103	10,08	9,25	0,99840
3,5	0,15845	3,33	0,75230	0,08423	10,31	8,95	0,99730
7,0	0,09235	2,49	0,64730	0,16607	9,96	16,47	0,99920
10	0,05781	1,10	0,43950	0,10768	9,78	10,31	0,99750

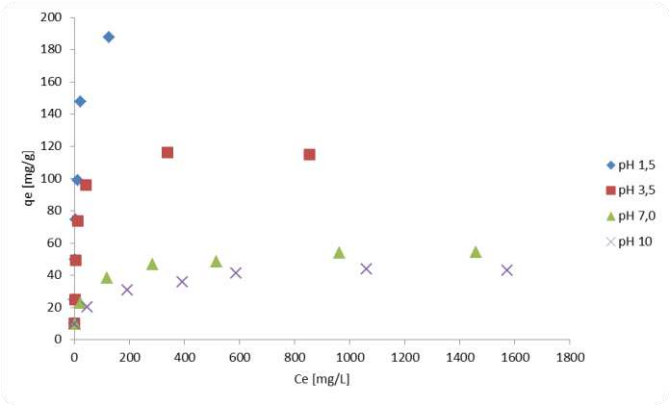


Rys. 26. Zmiany stężenia jonów chromu(III) oraz jonów chromu(VI) w trakcie sorpcji na anionicie Lewatit MonoPlus SR–7 z roztworu o pH 1,5.



Rys. 27. Wpływ czasu kontaktu faz na proces sorpcji jonów chromu(VI) z uwzględnieniem stężenia jonów chromu(III) w roztworze o pH 1,5 na anionicie Lewatit MonoPlus SR–7.

Szczegółowa analiza specjacyjna roztworów po procesie sorpcji jonów chromu(VI) wykazała obecność jonów chromu(III) w roztworach o pH 1,5. Analizując otrzymane wyniki można zauważyć, że po 60 minutach w roztworze równowagowym pozostaje 1,28 mg/L jonów chromu(VI), ale równocześnie na skutek redukcji w roztworze stężenie jonów chromu(III) wynosi 18,93 mg/L. Dlatego można powiedzieć, że w tych warunkach proces redukcji następuje szybko, co ma znaczący wpływ na całkowitą skuteczność usuwania jonów chromu(III+VI). W tym celu określono procent sorpcji w oparciu o analizę specjacyjną jonów chromu(III+VI) w roztworze będącym w kontakcie anionitem Lewatit MonoPlus SR–7. Analizując przebieg tej zależności rysuje się wyraźne maksimum, które wynosi 92,36% w czasie kontaktu faz wynoszącym 15 min. Dlatego jeśli priorytetem ma być usunięcie całkowitej zawartości jonów chromu(III+VI) to 15 min będzie czasem optymalnym. Wydłużanie kontaktu faz do 30 min powoduje uzyskanie procentu wydzielenia 87,42%, podczas gdy po 360 minutach wynosi 11.38%. Anionit ten powoduje redukcję jonów chromu(VI) do (III). Izotermy sorpcji jonów chromu(VI) dla anionitu Lewatit MonoPlus SR–7 przedstawiono na rysunku 28.



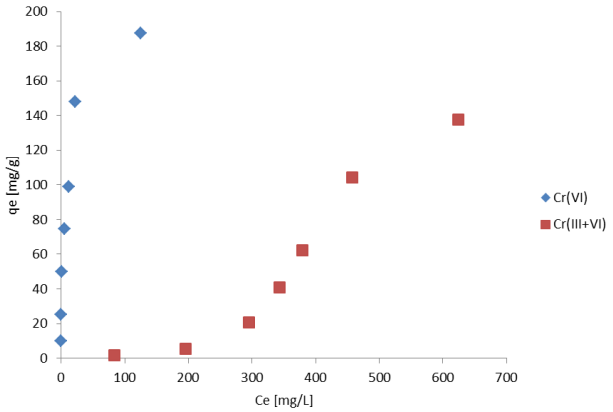
Rys. 28. Zależność pojemności sorpcyjnej jonów chromu(VI) od stężenia równowagowego na anionicie Lewatit MonoPlus SR–7.

Tabela 27. Parametry izoterm Langmuira i Freundlicha wyznaczone dla anionitu Lewatit MonoPlus SR–7 w zakresie pH 1,5–10.

	Freundlich			Langmuir			
pH	n	K_F	R^2	Q_0	K_L	R_L	R^2
1,5	3,21	47,33	0,9326	192,31	0,21053	0,01285	0,99120
3,5	3,59	25,19	0,9009	116,28	0,19770	0,10924	0,99980
7,0	3,77	9,23	0,9558	55,25	0,02507	0,09015	0,99850
10	5,47	11,76	0,9781	44,64	0,01914	0,11207	0,99650
1,5 R	0,42	2,95E-05	0,9568	-11,07	-0,00187	1,99138	0,75720

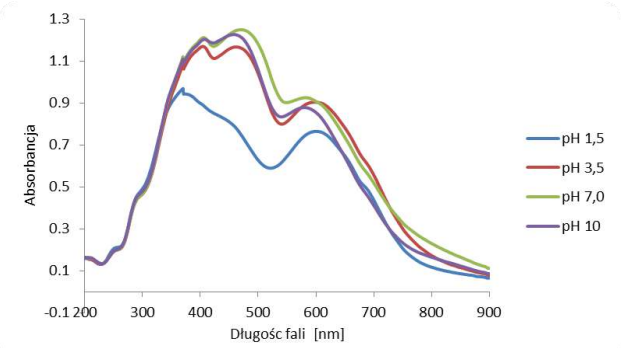
Dla anionitu mocno zasadowego Lewatit MonoPlus SR–7 określono wpływ stężenia równowagowego jonów chromu(VI) na pojemność sorpcyjną. Podobnie jak w przypadku anionitów mocno zasadowych Dowex PSR–2, Dowex PSR–3 oraz Amberlit IRA 910 pojemność sorpcyjna zmniejsza się ze wzrostem wartości pH roztworu. W roztworze o pH 1,5 jest ona największa i wynosi 192,31 mg/g. Wykazano, że pojemność soprcyjna zmniejsza się przy pH 3,5 do 116,28 mg/g w środowisku obojętnym i zasadowym wynosi 55,25 mg/g przy pH 7 i 44,64 mg/g przy pH 10. W grupie anionitów mocno zasadowych uzyskana pojemność sorpcyjna przy pH 1,5 jest zbliżona do Amberlitu IRA 910, podczas gdy w zakresie pH 3,5–10 te wartości są podobne jak dla Dowexu PSR–2 oraz Dowexu PSR–3. Stosunkowo wysoka wartość pojemności sorpcyjnej przy pH 1,5 jest związana z redukcją jonów chromu(VI), która została potwierdzona za pomocą testów kinetycznych. Analiza specjacyjna roztworów o wyższych stężeniach pozwoliła na rzeczywistą ocenę wpływu redukcji na pojemność anionitu Lewatit MonoPlus SR–7. Kształt tej izotermy podobnie jak w przypadku makroporowatego anionitu Dowex PSR–3 przypomina literę S. Oznacza to, że w zakresie małych stężeń jonów chromu większość jonów jest w postaci chromu(III) a pojemność sorpcyjna jest mała 5,54 mg/g dopiero

wzrost stężenia równowagowego powyżej 295 mg/Lpowoduje stopniowe zwiększanie pojemności aby przy stężeniu równowagowym 624 mg/L osiągnąć pojemność 137,6 mg/g. Taki przebieg izotermy znacznie lepiej koreluje z modelem Freundlicha niż Langmuira, co ma odzwierciedlenie we współczynnikach determinacji odpowiednio 0,9568 i 0,75720. W układach gdzie pod uwagę brany jest tylko chrom(VI) współczynniki determinacji (0,9912 – 0,9998) wskazują na lepszy opis sorpcji za pomocą modelu Langmuira niż Freundlicha (0,9009–0,9781). Wyznaczone wartości parametru R_L (od 0,01285 przy pH 1,5 do 0,11207 przy pH 10) wskazują na uprzywilejowany proces sorpcji jonów chromu(VI) na anionicie Lewatit MonoPlus SR–7. Podobnie stała Langmuira K_L odzwierciedla zmiany pojemności od wartości pH i maleje od 0,21053 L/mg przy pH 1,5 do 0,01914 L/mg przy pH 10 (Wójcik i in., 2014).



Rys. 29. Zależność pojemności sorpcyjnej jonów chromu(VI) od stężenia równowagowego z uwzględnieniem jonów chromu(III) powstających w wyniku redukcji przy wartości pH 1,5 na anionicie Lewatit MonoPlus SR–7.

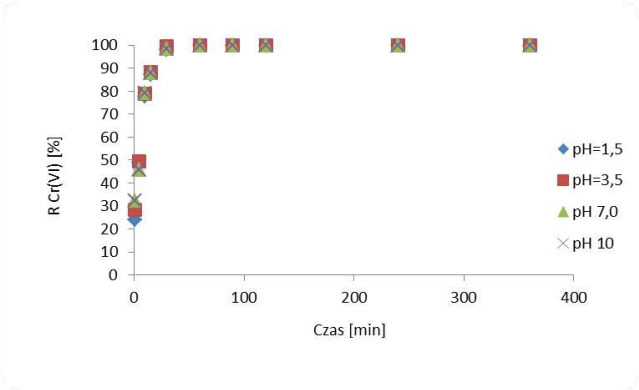
Faza stała jonitu została zbadana pod względem obecności jonów chromu(III) za pomocą metody DRS. Również w przypadku anionitu Lewatit MonoPlus SR–7 można zaobserwować pasmo pochodzące od zredukowanej formy chromu(III). Pasmo to jest mniej intensywne przy pH 1,5 co potwierdza, że redukcja następuje a jony chromu(III) są desorbowane do roztworu równowagowego na skutek odpychania dodatnio naładowanych grup funkcyjnych anionitu oraz dodatnich kationów chromu(III).



Rys. 30. Widmo DRS anionitu Lewatit MonoPlus SR–7 po sorpcji jonów chromu(VI) w zakresie wartości pH 1,5–10.

Anionit Varion AP

Wyniki badań kinetyki sorpcji jonów chromu(VI) na anionicie Varion AP przedstawiono na rysunku 31.



Rys. 31. Wpływ czasu kontaktu faz na proces sorpcji jonów chromu (VI) na anionicie Varion AP w zakresie wartości pH 1,5–10.

Tabela 28. Wyznaczone parametry kinetyczne dla anionitu Varion AP.

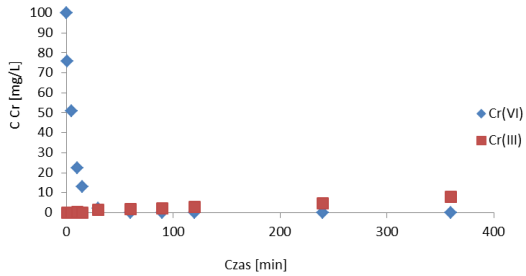
	PFO			PSO			
pH	k_1	q_1	R^2	k_2	q_2	h	R^2
1,5	0,07632	6,40	0,9250	0,07036	10,00	7,03	0,99990
3,5	0,07759	5,79	0,8420	0,07748	10,00	7,75	0,99900
7,0	0,07505	6,03	0,8830	0,07449	10,00	7,45	0,99990
10	0,01704	1,54	0,7141	0,03144	10,11	3,21	0,99980

Jednym z bardziej interesujących anionitów jest Varion AP. Jest to anionit, który zawiera w swojej budowie grupy pirydynowe. Pirydyna jest słabą zasadą, której stała dysocjacji wynosi 10^{-9}.

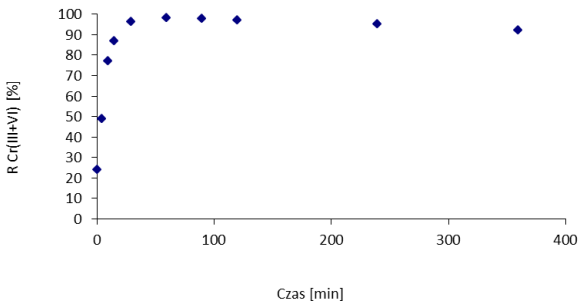
Pirydyna może ulegać w środowisku kwaśnym reakcji protonowania pirydynowego atomu azotu. Atom azotu odznacza się obecnością wolnej pary elektronowej zdolnej do utworzenia wiązania koordynacyjnego. W środowisku kwaśnym dodatni ładunek na sprotonowanym atomie azotu jest zdolny do przyciągania ujemnych anionów chromu(VI). Jednak ze wzrostem wartości pH dochodzi do deprotonacji i wtedy ładunek dodatni znika a grupa pirydynowa staje się obojętna. Taki anionit traci możliwość sorpcji jonów chromu(VI) w środowisku zasadowym. Obecność tego typu grup powoduje przynależność do grupy anionitów słabo zasadowych. Jednak w czasie syntezy anionitu możliwe przyłączenie jest grupy alkilowej do pirydynowego atomu azotu. Reakcja chemiczna powoduje, że pirydynowy atom azotu uzyskuje dodatni ładunek, co umożliwia sorpcję ujemnych anionów chromu(VI). Trwały ładunek na pirydynowym atomie azotu umożliwia jego zastosowanie również w środowisku zasadowym. Anionit pirydynowy o takiej budowie można zaliczyć do anionitów silnie zasadowych i porównywać jego właściwości sorpcyjne do takich jonitów jak: Amberlit IRA 910, Dowex PSR–2, Dowex PSR–3, Lewatit SR7, które zawierają grupy amoniowe typu: I, II oraz III. W celu określenia wpływu czasu kontaktu faz jak również wartości pH na proces sorpcji jonów chromu(VI) wyznaczono zależności procentu wydzielenia od czasu kontaktu faz. Jak wynika z przeprowadzonych badań uzyskano bardzo wysokie wartości procentów wydzielenia w całym analizowanym zakresie pH, wartości wyniosły odpowiednio 99,95% – pH 1,5; 99,98% – pH 3,5; 99,97% – pH 7 oraz 99,94% – pH 10. W porównaniu do silnie zasadowych anionitów Amberlit IRA 910, Dowex PSR–2, Dowex PSR–3, Lewatit SR7 są to najlepsze wartości co można wiązać z obecnością pirydynowych grup funkcyjnych. Jeśli chodzi o zastosowanie tego anionitu do oczyszczania roztworów wodnych poniżej rygorystycznego limitu stężenia jonów chromu(VI) wynoszącego 0,05mg/L uzyskano 0,043 mg/L – pH 1,5; 0,014 mg/L – pH 3,5; 0,029 mg/L – pH 7 oraz 0,058 mg/L – pH 10. Jedynie przy pH 10 stężenie jonów chromu(VI) przekraczało wartość 0,05 mg/L o 0,008 mg/L. Tak więc anionit Varion AP wykazuje najlepsze właściwości sorpcyjne w grupie zbadanych anionitów silnie zasadowych takich jak Amberlit IRA 910, Dowex PSR–2, Dowex PSR–3 oraz Lewatit SR7. Na podstawie otrzymanych wyników wyznaczano parametry kinetyczne obliczone na podstawie modeli pseudo-drugiego oraz pseudo-pierwszego rzędu. W przypadku modelu kinetycznego pseudo-drugiego rzędu wartości współczynnika determinacji są wysokie (0,999–0,9999) podczas gdy dla modelu pseudo-pierwszego rzędu mieszczą się w przedziale (0,7141–0,9250) co oznacza, że model pseudo-drugiego rzędu znacznie lepiej dopasowuje dane eksperymentalne. Wyliczone wartości szybkości początkowej są najwyższe przy pH 3,5–7,75 mg/(g·min) i osiągają podobne wartości przy pH 1,5–7,03 mg/(g·min) oraz przy pH 7–7,45 mg/(g·min). Wykazano, że przy wartości pH 10 szybkość sorpcji zmniejsza się i wynosi 3,21 mg/(g·min). W porównaniu do anionitu Amberlit IRA 910, który charakteryzuje się największą wartością szybkości początkowej można wskazać

fakt, że rozmiar ziaren Varionu AP jest zdecydowanie większy (0,8–1,2 mm) niż pozostałych anionitów, co może mieć wpływ na zmniejszenie szybkości sorpcji. Równoczesna analiza specjacyjna wykazała obecność jonów chromu(III) w środowisku kwaśnym o pH 1,5. Z uwagi na bardzo dobre właściwości sorpcyjne po czasie 60 min stężenie jonów chromu w roztworze równowagowym wyniosło 0,043 mg/L a chromu(III) 1,7 mg/L ze wzrostem czasu kontaktu faz do 360 min stężenie chromu(III) zwiększa się do 7,92 mg/L. Świadczy to o powolnym procesie redukcji. Na podstawie analizy specjacyjnej wyznaczono procenty wydzielenia jonów chromu(III+VI).

W przypadku anionitu Varion AP po czasie kontaktu faz wynoszącym 60 min osiągnięto maksymalną wartość, która wyniosła 98,25%. W przypadku tego anionitu zaobserwowano bardzo powolne zmniejszanie się tej wartości w czasie, po 360 min wyniosła 92%. Jest to najlepszy wynik uzyskany w grupie anionitów silnie zasadowych takich jak Amberlit IRA 910, Dowex PSR–2, Dowex PSR–3, Lewatit SR7. Dlatego, w przypadku anionitu Varion AP można stwierdzić, że obecność pirydynowych grup powoduje, że proces redukcji jest znacząco słabszy niż w przypadku silnie zasadowych anionitów takich jak Amberlit IRA 910, Dowex PSR–2, Dowex PSR–3, Lewatit SR7 zawierających grupy amoniowe typ I, II oraz III.

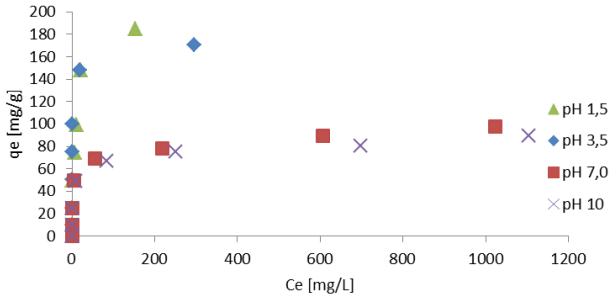


Rys. 32. Zmiany stężenia jonów chromu(III) oraz jonów chromu(VI) na anionicie Varion AP w trakcie usuwania z roztworu o pH 1,5.



Rys. 33. Wpływ czasu kontaktu faz na proces sorpcji jonów chromu(VI) na anionicie Varion AP z uwzględnieniem stężenia jonów chromu(III) w roztworze o pH 1,5.

Izotermy sorpcji jonów chromu(VI) na anionicie Varion AP przedstawiono na rysunku 34.



Rys. 34. Zależność pojemności sorpcyjnej jonów chromu(VI) od stężenia równowagowego dla anionitu Varion AP.

Tabela 29. Parametry izoterm Langmuira i Freundlicha wyznaczone dla anionitu Varion AP w zakresie pH 1,5–10.

	Freundlich			Langmuir			
pH	n	K_F	R^2	Q_0	K_L	R_L	R^2
1,5	3,386	47,4242	0,9560	188,68	0,19203	0,01405	0,9780
3,5	4,488	70,2101	0,6404	169,49	1,73529	0,00160	0,9650
7,0	5,730	31,4774	0,9188	97,09	0,05879	0,04293	0,9960
10	2,786	9,5016	0,5687	87,72	0,06470	0,03923	0,9954
1,5 R	0,302	3,707E–06	0,7354	-9,35	-0,00456	0,07261	0,2416

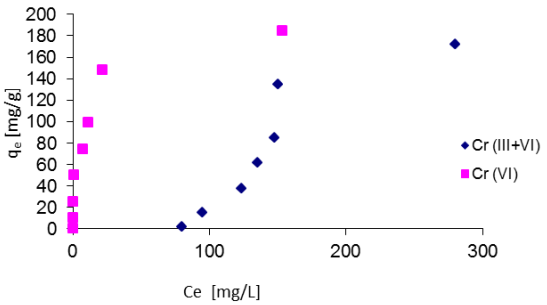
Dla silnie zasadowego anionitu Varion AP wyznaczono wpływ stężenia równowagowego na pojemność sorpcyjną jonów chromu(VI). W przypadku tego anionitu również zaobserwowano zmniejszanie się pojemności sorpcyjnej anionitu Varion AP w stosunku do jonów chromu(VI) ze wzrostem wartości pH. Taka tendencja zmian jest z typowa i podobna do anionitów silnie zasadowych takich jak: Amberlit IRA 910, Dowex PSR–2, Dowex PSR–3 czy Lewatit SR7.

Na podstawie otrzymanych wyników dokonano dopasowania danych eksperymentalnych sorpcji jonów chromu(VI) do modelu Langmuira oraz Freundlicha. Biorąc pod uwagę współczynniki determinacji, są one wyższe dla modelu Langmuira (0,965–0,996) niż dla modelu Freundlicha (0,5687–0,9560) co świadczy, że proces wymiany jonowej anionów chromu(VI) zachodzi w sposób uporządkowany tworząc monowarstwę.

Anionit Varion AP charakteryzuje się wysokimi wartościami pojemności w stosunku do jonów chromu(VI). Wartości te wynoszą odpowiednio: 188,68 mg/g – pH 1,5; 169,49 mg/g – pH 3,5; 97,09 mg/g – pH 7 oraz 87,72 mg/g – pH 10.

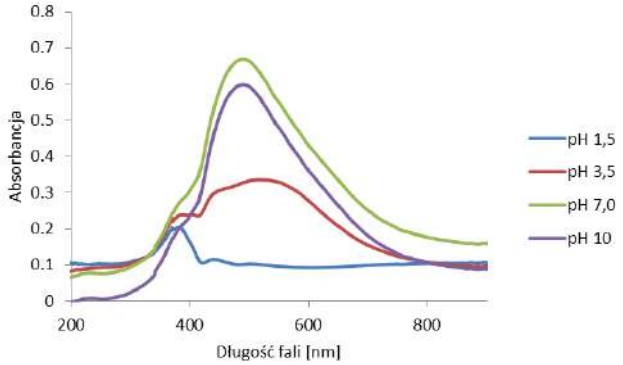
Wykazano, że oprócz wysokich wartości pojemności sorpcyjnych w środowisku kwaśnym, anionit ten ma największą pojemność sorpcyjną w środowisku zasadowym w grupie anionitów silnie zasadowych. Takie zachowanie anionitu Varion AP świadczy o wysokim powinowactwie pirydynowych grup funkcyjnych w stosunku do jonów chromu(VI). W przypadku anionitu Varion AP również zaobserwowano powstawanie jonów chromu(III) w procesie redukcji chromu(VI) przy pH 1,5. Wyznaczona izoterma z uwzględnieniem jonów chromu(III) jest przesunięta w prawą stronę w mniejszym stopniu niż w przypadku pozostałych anionitów silnie zasadowych Amberlit IRA 910, Dowex PSR–2, Dowex PSR–3, Lewatit SR7. Obecność grup pirydynowych wskazuje na słabszą i wolniejszą redukcję jonów chromu(VI).

W przypadku opisu procesu sorpcji z uwzględnieniem redukcji uzyskane dane eksperymentalne lepiej dopasowują się do modelu Freundlicha R^2–0,7354 niż Langmuira R^2–0,2416. Problem dopasowania modelu Langmuira polega na tym, że w niskich stężeniach początkowych jest większy udział stężenia jonów chromu(III) niż chromu(VI) w roztworze równowagowym (Wójcik i in., 2013a).



Rys. 35. Zależność pojemności sorpcyjnej jonów chromu(VI) od stężenia równowagowego z uwzględnieniem jonów chromu(III) powstających w wyniku redukcji przy pH 1,5 dla anionitu Varion AP.

Faza stała jonitu Varion AP została zbadana pod względem obecności jonów chromu(III) za pomocą metody DRS.



Rys. 36. Widmo DRS anionitu Varion AP po sorpcji jonów chromu(VI) w zakresie pH 1,5–10.

W celu scharakteryzowania fazy stałej anionitu Varion AP po procesie sorpcji jonów chromu(VI) zastosowano pomiary techniką DRS w zakresie UV–Vis. Otrzymane widma DRS dla anionitu Varion AP dowiodły, że proces redukcji następuje, jednak przebieg tych widm wskazuje, że stężenie jonów chromu(III) jest mniejsze niż w przypadku pozostałych anionitów silnie zasadowych. Dlatego wyniki otrzymane metodą DRS dobrze potwierdzają uzyskane obserwacje na podstawie badań przeprowadzonych z roztworu.

Kilka anionitów silnie zasadowych zostało opisanych w literaturze. Gode i in. (2005) zbadali sorpcję jonów Cr(VI) na makroporowatym silnie zasadowym anionicie Lewatit M 610. Maksymalna pojemność sorpcyjna wyznaczona z modelu Langmuira wyniosła 0,41 mmol/g przy pH 5. Dalszy wzrost wartości pH powoduje powolne zmniejszanie pojemności sorpcyjnej, co jest zgodne z obserwacją dla silnie zasadowych anionitów jak Dowex PSR–2, Dowex PSR–3 czy Amberlit IRA 910. Autorzy nie podjęli jednak prób w celu ilościowego określenia zawartości zredukowanego Cr(III) przy niskim pH. Do oznaczania jonów chromu zastosowali tylko metodę ICP–AES, więc redukcja jonów nie została wykryta. Patrząc na przebieg wpływu pH jest niemal pewne, że redukcja na anionicie Lewatit M 610 następowała. Neagu (2009) otrzymała silnie zasadowy pirydynowy jonit.

Wykazano, że w zakresie pH 3–8 o stężeniu jonów chromu(VI) 270 mg/L zmniejszanie pojemności następowało od pH 6. Również w tym przypadku Autorka zastosowała do oznaczania metodę AAS i nie potwierdziła redukcji jonów chromu(VI). Warto zaznaczyć, że parametr R_L wyniósł 0,003, jest to niska wartość podobnie jak dla anionitu Varion AP–0,0016, co świadczy o uprzywilejowanej sorpcji jonów chromu(VI). Do grupy silnie zasadowych jonitów można zliczyć anionit o czwartorzędowych grupach poliwinylopirydynowych, który został otrzymany przez Chowdhury i in., (2013). Jonit ten wykazywał wysoką selektywność względem jonów Cr(VI) wyższą niż dla siarczanowych(VI) i chlorkowych.

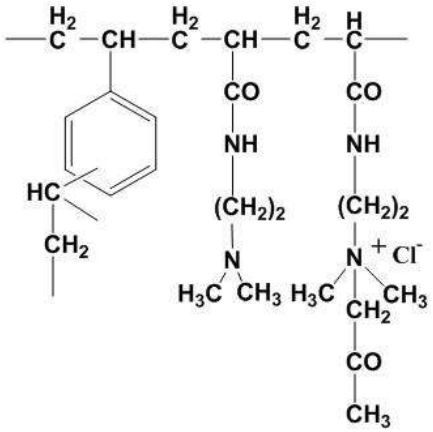
Ponadto, ze wzrostem wartości pH pojemność sorpcyjna zmniejszała się. Autorzy zastosowali do oznaczania jonów chromu(VI) metodę spektrofotometryczną, co również nie pozwoliło na wykrycie procesu redukcji w środowisku kwasowym o wartości pH 1–2.

Biorąc pod uwagę zachowanie czwartorzędowych soli amoniowych w literaturze można znaleźć informacje na temat ich właściwości. Czwartorzędowe sole amoniowe mogą ulegać czterem podstawowym reakcjom: eliminacji, substytucji, przegrupowania oraz wymiany jonowej (Bureš, 2019). W reakcjach eliminacji, substytucji oraz przegrupowania produktami przemiany czwartorzędowych soli amoniowych są trzeciorzędowe aminy. Anion chromianowy może być traktowany jako czynnik nukleofilowy (Cardillo i in., 1976) dlatego podczas sorpcji jonów chromu(VI) oprócz reakcji wymiany jonowej może dochodzić do reakcji substytucji nukleofilowej, której skutkiem jest powstanie aminy trzeciorzędowej. Ujemny efekt indukcyjny powodowany przez grupę amoniową powoduje wzrost kwasowości atomów wodoru na atomie węgla alfa związanym z tą grupą. Właściwość ta powoduje, że możliwie są reakcje z zasadami /nukleofilami prowadzące do eliminacji lub podstawienia alkilu.

W przeciwieństwie do amin, grupa $(R)_4N^+$ może służyć jako odszczepiająca będąca źródłem alkilu. Migracja Stevensa 1,2 następuje po α-deprotonacji jako reakcja konkurencyjna. To przegrupowanie okazało się także przydatną metodą w otrzymywaniu niesymetrycznych trzeciorzędowych amin. Podobna migracja Sommeleta–Hausera 1,2 jest obserwowana w solach amoniowych zawierających ugrupowanie benzylowe (Bureš, 2019). Ponadto czwartorzędowe sole amoniowe jak Aliquat 336 były badane pod kątem możliwości degradacji w trakcie redukcji jonów chromu(VI). Przeprowadzone badania metodą ESI dowiodły obecności trzeciorzędowych amin oraz produktów alkilowych będących składnikami soli amoniowych (Wójcik i in., 2020). Dlatego biorąc pod uwagę powyżej opisane reakcje soli amoniowych, możliwość ich zachodzenia w fazie silnie zasadowych anionitów jest związana z redukcją jonów chromu(VI) do chromu(III). Redukcja jonów chromu(VI) została potwierdzona w grupie anionitów silnie zasadowych jak: Dowex PSR–2, Dowex PSR-3, Lewatit MonoPlus SR–7 oraz Varion AP.

5.2. Jonit średnio zasadowy
Anionit P1

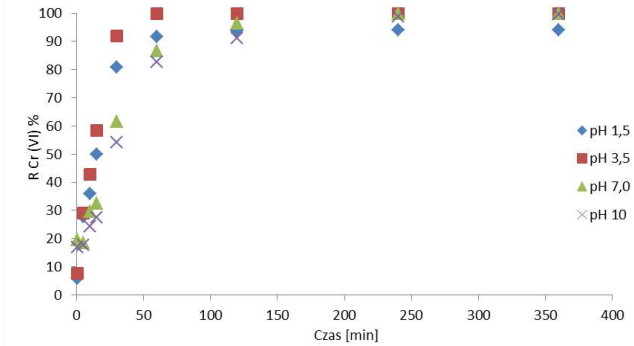
W ramach prowadzonych badań nad zastosowaniem jonitów i sorbentów różnego typu dokonano syntezy nowego jonitu zawierającego w swojej budowie grupy o charakterze silnie i słabo zasadowym. Taki jonit łączy obecność stałego ładunku na czwartorzędowych grupach amoniowych, jak i trzeciorzędowe grupy aminowe, które zostały przyłączone do szkieletu poprzez amidowy atom azotu. Budowa tego anionitu została przedstawiona na rysunku 37.



Rys. 37. Budowa anionitu P1.

Otrzymany anionit P1 zawierał 2,83 mval/g silnie zasadowych czwartorzędowych grup funkcyjnych oraz 0,33 mval/g słabo zasadowych trzeciorzędowych aminowych grup funkcyjnych.

Wyniki badań kinetyki sorpcji jonów chromu(VI) dla anionitu P1 przedstawiono na rysunku 38.



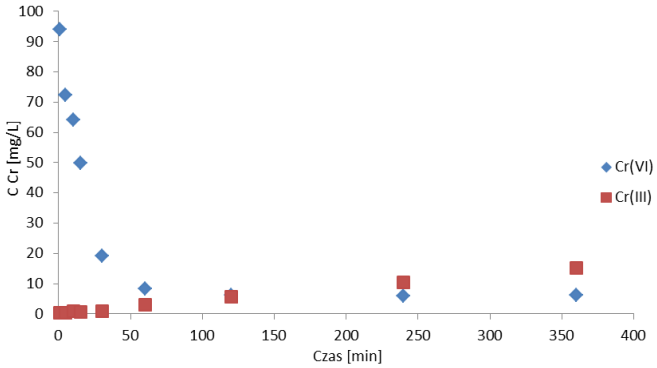
Rys. 38. Wpływ czasu kontaktu faz na proces sorpcji jonów chromu(VI) na anionicie P1 w zakresie wartości pH 1,5–10.

Otrzymany anionit P1 kontaktowano z roztworami jonów chromu(VI) w celu określenia wpływu pH w zakresie 1,5–10 oraz czasu kontaktu faz na proces usuwania jonów chromu(VI). Na podstawie otrzymanych wyników stwierdzono, że przy czasie kontaktu faz 360 min procent wydzielenia jonów chromu(VI) wyniósł 95,33% – pH 1,5 i był niższy niż przy wyższych wartościach pH. Przy wartości pH 3,5 procent wydzielenia wyniósł 99,95% i zmniejszał się do 99,88% – pH 7 oraz 99,63% – pH 10. Wysokie wartości procentów wydzielenia w zakresie pH 3,5–10 przekładają się na niskie stężenia jonów chromu(VI) w roztworze równowagowym.

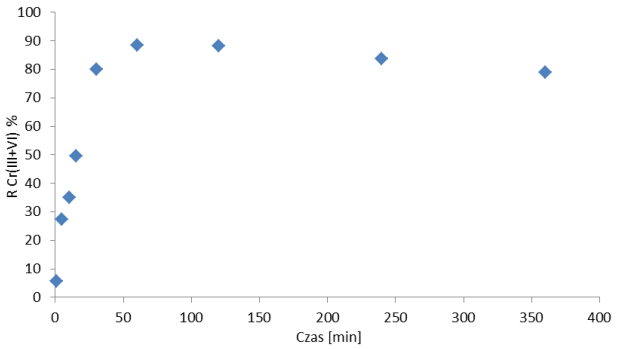
Najlepsze wyniki uzyskano w roztworze o pH 3,5 gdyż stężenie jonów chromu(VI) wyniosło 0,0439 mg/L, co jest niższą wartością niż wymagane 0,05 mg/L. Nieco wyższe wartości uzyskano przy pH 7–0,102 mg/L oraz 0,365mg/L – pH 10. Otrzymane wyniki pozwoliły na opis kinetyki sorpcji jonów chromu(VI) na anionicie P1 przy zastosowaniu modeli pseudo-pierwszego rzędu oraz pseudo-drugiego rzędu. Biorąc pod uwagę współczynniki determinacji otrzymane z dopasowania danych eksperymentalnych do modelu pseudo-drugiego rzędu (0,9927–0,9985) oraz pseudo-pierwszego rzędu (0,6303–0,9770) można uznać, że model pseudo-drugiego rzędu lepiej nadaje się do opisu sorpcji jonów chromu(VI) na anionicie P1. Określenie szybkości początkowej h dla anionitu P1 pozwala na porównanie szybkości sorpcji z anionitami silnie zasadowymi. Największą szybkość początkową uzyskano przy pH 3,5 i wyniosła ona 2,83 mg/(g·min). Dla pH 1,5 była nieco wolniejsza 2,18 mg/(g·min), podczas gdy pH wzrastało do 7 i 10 szybkość zmalała odpowiednio do 1,35 mg/(g·min) i 1,05 mg/(g·min). Wartości te są mniejsze niż w przypadku całej badanej grupy anionitów silnie zasadowych takich jak Amberlit IRA 910, Dowex PSR–2, Dowex PSR–3, Lewatit SR7 oraz Varion AP. Podobnie uzyskano niższe wartości stałej szybkości pseudo-drugiego rzędu k_2. Wolniejsza kinetyka sorpcji odzwierciedla się również w zmianach stężenia jonów chromu(III), które stwierdzono wykonując analizę specjacyjną roztworów w trakcie sorpcji jonów chromu(VI). Jak można zauważyć z przebiegu profili stężenia jonów chromu(III) oraz chromu(VI) w roztworze o pH 1,5 przy czasie kontaktu 120 minut stężenia jonów chromu(VI) i (III) są podobne i wynoszą odpowiednio 6,56 mg/L oraz 5,65 mg/L. Przy czasie 360 min stężenie jonów chromu(III) wzrasta powoli i wynosi 15,12 mg/L. Oznacza to, że jony chromu(III) bardzo wolno pojawiają się w roztworze równowagowym. Ma to znaczące odzwierciedlenie, gdy pod uwagę weźmie się procent wydzielenia jonów chromu(III+VI). Jak wyznaczano z przebiegu tej zależności maksimum wydzielenia jonów chromu można obserwować przy czasie kontaktu faz 60 min, który wynosi 88,58%. A następnie bardzo powoli zmniejsza się w czasie i po 360 min wynosi 78,8%. Biorąc pod uwagę grupę anionitów silnie zasadowych podobny przebieg zaobserwowano w przypadku anionitu Varion AP o pirydynowych grupach funkcyjnych. Podsumowując anionit P1 w czasie do 360 min utrzymuje procent wydzielenia jonów chromu(VI) na wysokim poziomie.

Tabela 30. Wyznaczone parametry kinetyczne dla anionitu P1.

	PFO			PSO			
pH	k_1	q_1	R^2	k_2	q_2	h	R^2
1,5	0,00947	8,99	0,6303	0,00363	24,49	2,18	0,9985
3,5	0,02315	4,35	0,6346	0,00424	25,85	2,83	0,9987
7,0	0,02232	17,45	0,9310	0,00189	26,67	1,35	0,9950
10	0,01589	18,53	0,9770	0,00145	26,95	1,05	0,9927

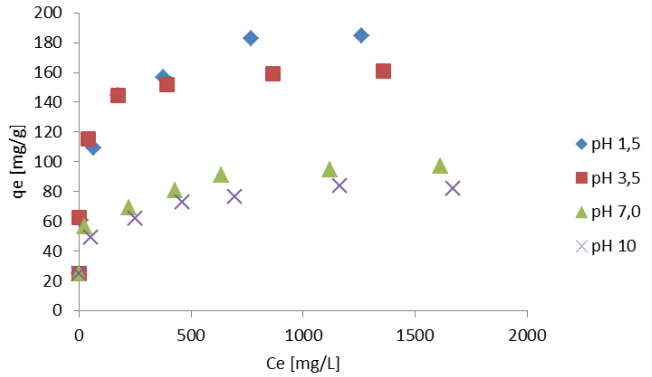


Rys. 39. Zmiany stężenia jonów chromu(III) oraz jonów chromu(VI) w trakcie usuwania z roztworu o pH 1,5 na anionicie P1.



Rys. 40. Wpływ czasu kontaktu faz na proces sorpcji jonów chromu(VI) na anionicie P1 z uwzględnieniem stężenia jonów chromu(III) w roztworze o pH 1,5.

Izotermy sorpcji jonów chromu(VI) dla anionitu P1 przedstawiono na Rys. 41.



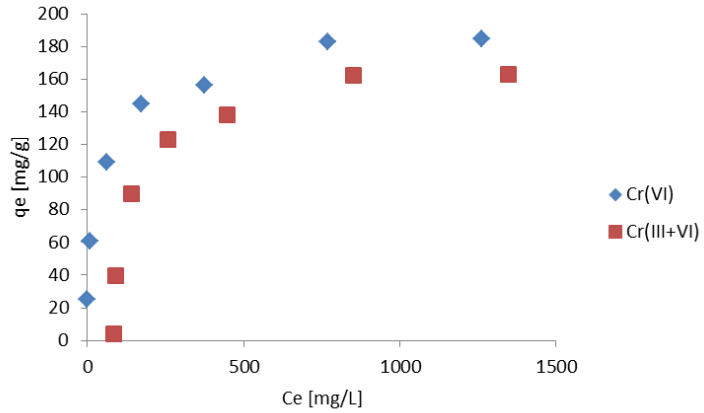
Rys. 41. Zależność pojemności sorpcyjnej jonów chromu(VI) od stężenia równowagowego dla anionitu P1.

Tabela 31. Parametry izoterm Langmuira i Freundlicha wyznaczone dla anionitu P1 w zakresie pH 1,5–10.

	Freundlich			Langmuir			
pH	n	K_F	R^2	Q_0	K_L	R_L	R^2
1,5	3,83	33,37	0,9784	188,68	0,0288	0,08040	0,9973
3,5	5,43	50,06	0,9276	161,29	0,0854	0,04637	0,9997
7,0	6,83	33,70	0,9911	99,01	0,0213	0,10292	0,9964
10	7,55	31,36	0,9893	84,75	0,0206	0,10580	0,9969
1,5 R	1,09	0,38	0,5385	-2000,0	-7,5E–05	1,07825	0,0011

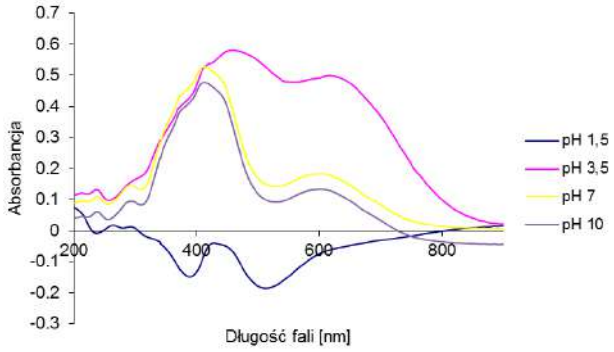
Oprócz pomiarów kinetycznych ważna jest pojemność sorpcyjna, jaką może osiągnąć jonit lub sorbent. Na podstawie badań zależności pojemności sorpcyjnej od stężenia jonów chromu(VI) w roztworze ustalono, że anionit P1 osiąga wysokie wartości pojemności sorpcyjnej jonów chromu(VI), które wynoszą odpowiednio: 188,68 mg/g – pH 1,5, 161,29 mg/g – pH 3,5, 99,01 mg/g – pH 7, 84,75 mg/g – pH 10. Otrzymane wartości są zbliżone do anionitów Amberlit IRA 910 oraz Varion AP. Analiza współczynników determinacji dopasowania do modeli Langmuira (0,9964–0,9997) i Freundlicha (0,9276–0,991) wskazuje, że wartości eksperymentalne zależności pojemności sorpcyjnej jonów chromu(VI) od stężenia równowagowego lepiej korelują z modelem Langmuira. Nie jest to tak duża różnica jak w przypadku anionitów silnie zasadowych takich jak: Amberlit IRA 910, Dowex PSR–2, Dowex PSR–3, Lewatit SR7 oraz Varion AP. Obliczenia pozwoliły ustalić wartości parametru R_L, których wartości są niskie i wynoszą od 0,04637 przy pH 3,5 do 0,1058 przy pH 10, co wskazuje na uprzywilejowany charakter sorpcji jonów chromu(VI). Dzięki analizie specjacyjnej jonów chromu(III+VI) określono w tym przypadku rzeczywisty przebieg pojemności sorpcyjnej jonów chromu od stężenia równowagowego.

Dopasowanie tak wyznaczonej izotermy do modelu Langmuira jest gorsze niż do modelu Freundlicha. W okolicach grup funkcyjnych następuje proces redukcji jonów chromu(VI), co wpływa na taki efekt. Jednocześnie należy zauważyć, że szczególnie przy małych stężeniach procent zredukowanych jonów jest większy niż przy wyższych stężeniach, dlatego izotermy Langmuira nie można dopasować do danych eksperymentalnych (Wójcik i in., 2011).

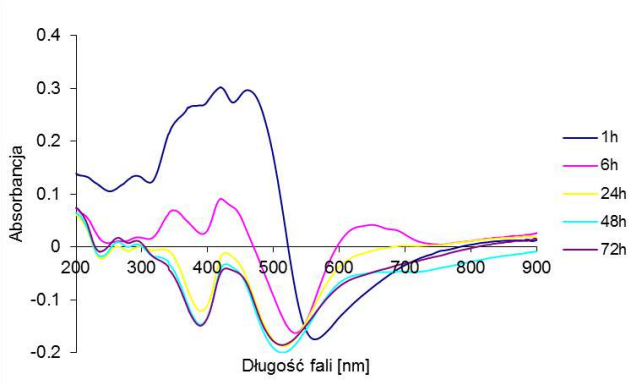


Rys. 42. Zależność pojemności sorpcyjnej jonów chromu(VI) od stężenia równowagowego z uwzględnieniem jonów chromu(III) powstających w wyniku redukcji przy pH 1,5 dla anionitu P1.

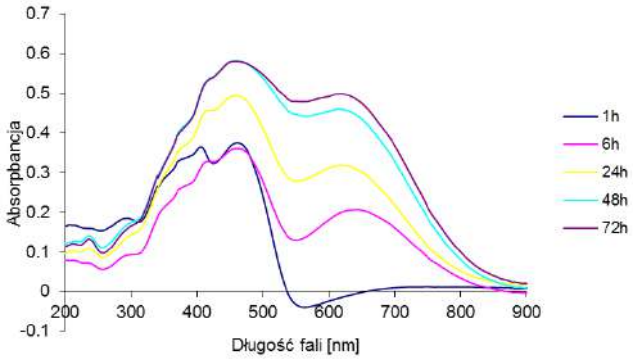
Faza stała jonitu została zbadana pod względem obecności jonów chromu(III) za pomocą metody DRS.



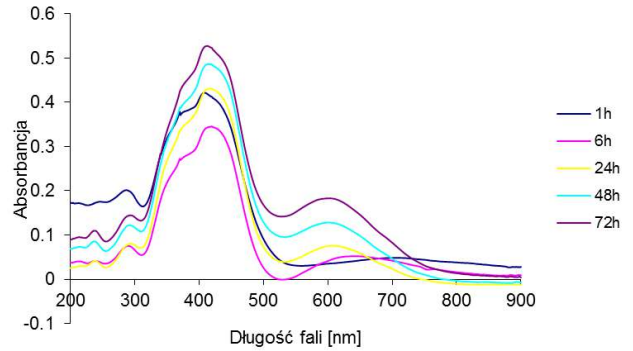
Rys. 43. Widmo DRS anionitu P1 po sorpcji jonów chromu(VI) w zakresie pH 1,5–10.



Rys. 44. Widma DRS anionitu P1 po sorpcji jonów chromu(VI) przy pH 1,5 i czasie od 1do 72 godzin.



Rys. 45. Widma DRS anionitu P1 po sorpcji jonów chromu(VI) przy pH 3,5 i czasie od 1do 72 godzin.

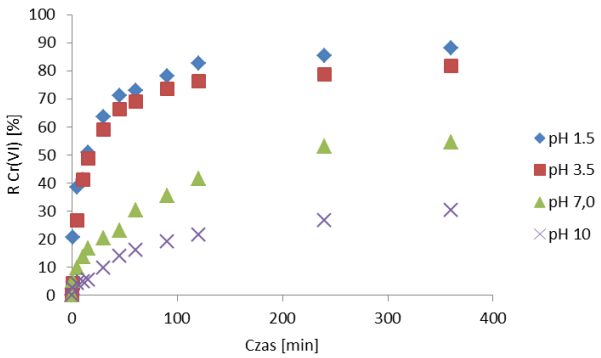


Rys. 46. Widma DRS anionitu P1 po sorpcji jonów chromu(VI) przy pH 7,0 i czasie od 1do 72 godzin.

Również faza stała anionitu P1 została zbadana pod względem redukcji jonów chromu(VI do III). Uzyskane widma przy różnych czasach kontaktu faz potwierdzają, że w roztworach o pH 1,5 następuje wzrost stężenia jonów chromu(III) w fazie stałej, a następnie po 360 min kontaktu faz ich stężenie zmniejsza się. W przypadku wartości pH w zakresie od 3,5-7 analiza wskazuje, że stężenie jonów chromu(III) w fazie stałej anionitu P1 wzrasta w czasie, na skutek procesu redukcji. W przypadku, gdy w roztworze nie są obecne jony chromu(III) ze względu na ich wytrącanie w fazie stałej przy wyższych wartościach pH analiza DRS powinna być zastosowana, aby potwierdzić ich obecność.

5.3. Jonit słabo zasadowy
Anionit Purolit A 830

Wyniki badań kinetyki sorpcji jonów chromu(VI) na anionicie Purolit A 830 przedstawiono na rysunku 47.



Rys. 47. Wpływ czasu kontaktu faz na proces sorpcji jonów chromu(VI) na anionicie Purolit A 830 w zakresie wartości pH 1,5–10.

Tabela 32. Wyznaczone parametry kinetyczne dla anionitu Purolit A 830.

	PFO			PSO			
pH	k_1	q_1	R^2	k_2	q_2	h	R^2
1,5	0,00599	4,88	0,7469	0,01233	8,93	0,98299	0,9985
3,5	0,00829	4,23	0,7990	0,01088	8,35	0,75953	0,9986
7,0	0,00760	4,90	0,9683	0,00424	6,06	0,15568	0,9554
10	0,00967	2,70	0,9858	0,00624	3,29	0,06733	0,9541

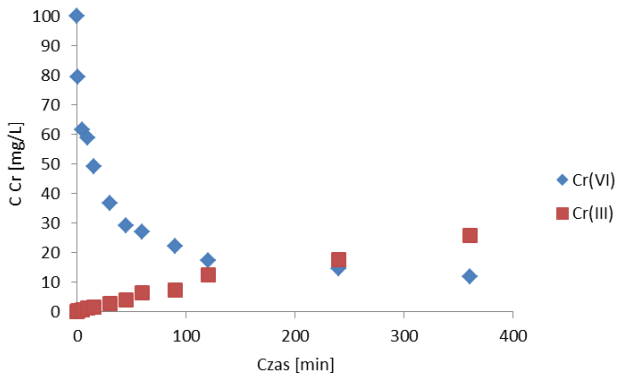
Oprócz anionitów silnie zasadowych dostępne w są w handlu anionity słabo zasadowe. W celu zbadania przydatności tego typu anionitów do usuwania jonów chromu(VI) wytypowano anionit Purolit A 830.

Jest on makroporowatym anionitem zawierającym trzeciorzędowe aminowe grupy funkcyjne. Makroporowata struktura warunkuje łatwy i szybki dostęp jonów do grup funkcyjnych obecnych w szkielecie anionitu Purolit A 830. Kluczowa wydaje się obecność słabo zasadowych grup funkcyjnych, które różnią się od silnie zasadowych anionitów obecnością sprotonowanej grupy aminowej w środowisku kwaśnym podczas, gdy grupy silnie zasadowe posiadają stały ładunek w całym zakresie pH. Trzeciorzędowe aminowe grupy funkcyjne posiadają na atomie azotu wolną parę elektronową zdolną do koordynacyjnego wiązania kationu wodorowego. Na sprotonowanej formie możliwa jest sorpcja poprzez oddziaływanie ujemnych anionów chromu(VI) z dodatnimi sprotonowanymi grupami funkcyjnymi anionitu Purolit A 830. Przeprowadzono badania wpływu czasu kontaktu faz i wartości pH na wydzielanie jonów chromu(VI).

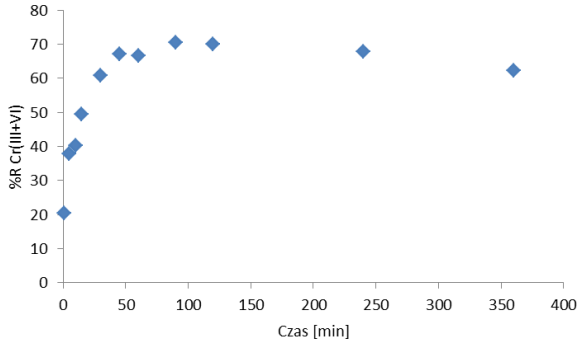
Na podstawie uzyskanych wyników wyznaczono wartości procentów wydzielenia w zależności od czasu kontaktu faz jak również wartości pH. W przypadku anionitu Purolit A 830 wzrost wartości pH powodował znaczące zmniejszenie wartości procentu wydzielenia. Uzyskane wartości są największe przy pH 1,5 i wynoszą 88,01% przy czasie kontaktu faz 360 min. Ze wzrostem wartości pH do 3,5, procent wydzielenia zmniejsza się do 81,76% jednak przy pH 7 jest to już tylko 54,65% a dalszy wzrost wartości pH do 10 powoduje zmniejszenie tego parametru do 30,4%. Tak silne zmniejszenie wartości procentu wydzielenia jonów chromu(VI) dla Purolitu A 830 ma wpływ na wartości stężenia równowagowego jonów chromu(VI) jakie otrzymano w trakcie ich usuwania. Należy pamiętać, że ze względów ochrony środowiska stężenie 0,05 mg/L jest wymagane przez normy podczas oczyszczania roztworów różnego typu.W przypadku słabo zasadowego anionitu Purolit A830 norma jest przekroczona gdyż stężenia równowagowe po czasie kontaktu faz wyniosły odpowiednio: 11,98 mg/L – pH 1,5, 18,23 mg/L – pH 3,5, 45,34 mg/L – pH 7 oraz 69,6 mg/L – pH 10. Porównując te wartości stężeń do w/w anionitów silnie zasadowych oraz anionitu P1 o grupach słabo i silnie zasadowych są one wysokie, co wskazuje na brak możliwości spełnienia ostrych norm czystości dla Purolitu A 830, podczas gdy za pomocą anionitów silnie zasadowych jest to możliwe. W celu dopasowania uzyskanych wartości stężenia jonów chromu(VI) od czasu kontaktu faz do modelu pseudo-pierwszego oraz pseudo-drugiego rzędu określono wartości współczynników determinacji.

W zakresie pH 1,5–3,5 współczynniki te wyniosły 0,9985–0,9986 i były wyższe dla modelu pseudo-drugiego rzędu, podczas gdy w przedziale pH 7,0–10 były wyższe dla modelu pseudo-pierwszego rzędu 0,9683–0,9858. W środowisku kwaśnym model pseudo-drugiego rzędu lepiej opisuje proces sorpcji, podczas gdy w środowisku obojętnym i zasadowym jest to model pseudo-pierwszego rzędu. Takie zachowanie nie było obserwowane dla anionitów silnie zasadowych i może być związane z tym, że trzeciorzędowe grupy aminowe, które są słabymi zasadami ulegają deprotonacji przy zmianie środowiska z kwaśnego na zasadowe.

Na podstawie modelu pseudo-drugiego rzędu wyznaczono szybkość początkową procesu sorpcji jonów chromu(VI) w anionicie Purolit A 830. Wartości szybkości początkowej zmniejszają się ze wzrostem pH i wynoszą: 0,9829 mg/(g·min) – pH 1,5; 0,7595 mg/(g·min) – pH 3,5; 0,1556 mg/(g·min) – pH 7 oraz 0,06733 mg/(g·min) – pH 10. Analizując te wartości widać, że znacząca zmiana szybkości sorpcji następuję pomiędzy pH 3,5 i 7 a wyznaczone wartości są zdecydowanie mniejsze niż dla badanych anionitów silnie zasadowych. Może to świadczyć o słabszym powinowactwie trzeciorzędowych grup aminowych do jonów chromu(VI) niż czwarto-rzędowych grup amoniowych różnego typu zawartych w anionitach takich jak: Amberlit IRA 910, Dowex PSR–2, Dowex PSR–3, Lewatit SR7 oraz Varion AP. Analiza specjacyjna wykonana w trakcie usuwania jonów chromu(VI) pozwoliła na wykazanie obecności jonów chromu(III) w roztworze o pH 1,5. Przy czasie kontaktu faz wynoszącym 120 min stężenie jonów chromu(VI) wyniosło 17,37 mg/L a chromu(III) 12,56 mg/L, wydłużenie czasu kontaktu faz powodowało obniżenie stężenia jonów chromu(VI) do 11,98 mg/L i dalszy wzrost stężenia jonów chromu(III) do 25,67 mg/L. Na podstawie stężeń chromu(III i VI) oszacowano procent wydzielenia który osiąga maksymalną wartość 70,58% przy czasie kontaktu faz wynoszącym 90 min i zmniejsza się powoli do 62,34% po 360 minutach. Z uwagi na wolną kinetykę sorpcji oraz zachodzący proces redukcji jonów chromu(VI) efektywność usuwania jest mniejsza niż w przypadku anionitów silnie zasadowych takich jak: Amberlit IRA 910, Dowex PSR–2, Dowex PSR–3, Lewatit MonoPlus SR7 oraz Varion AP.

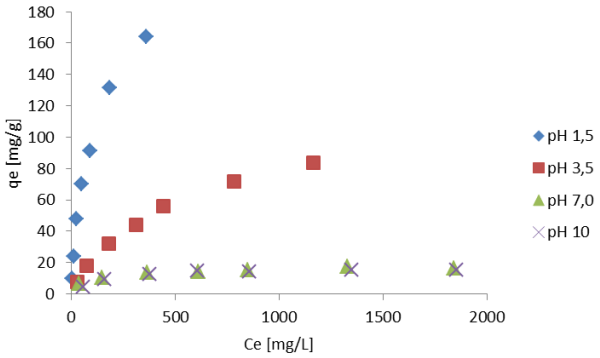


Rys. 48. Zmiany stężenia jonów chromu(III) oraz jonów chromu(VI) w trakcie usuwania z roztworu o pH 1,5 na anionicie Purolit A 830.



Rys. 49. Wpływ czasu kontaktu faz na proces sorpcji jonów chromu(VI) z uwzględnieniem stężenia jonów chromu(III) w roztworze o pH 1,5 na anionicie Purolit A 830.

Izotermy sorpcji jonów chromu(VI) dla anionitu Purolit A 830 przedstawiono na rysunku 50.



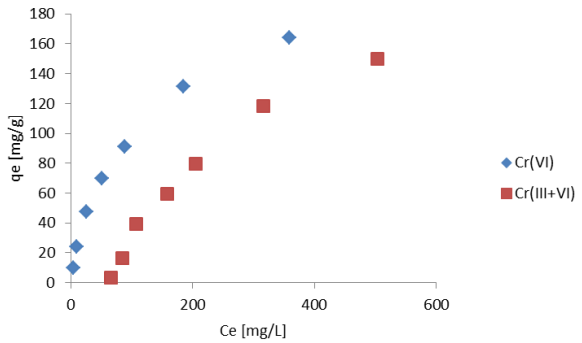
Rys. 50. Zależność pojemności sorpcyjnej jonów chromu(VI) od stężenia równowagowego dla anionitu Purolit A 830.

Tabela 33. Parametry izoterm Langmuira i Freundlicha wyznaczone dla anionitu Purolit A 830 w zakresie pH 1,5–10.

	Freundlich			Langmuir			
pH	n	K_F	R^2	Q_0	K_L	R_L	R^2
1,5	1,64	5,58	0,9733	196,08	0,01219	0,15780	0,9906
3,5	1,56	1,58	0,9846	113,64	0,00233	0,42429	0,9906
7,0	4,09	2,89	0,9578	17,42	0,01021	0,17891	0,9950
10	2,92	1,38	0,8732	16,26	0,00834	0,20547	0,9979
1,5 R	0,62	0,01	0,8141	-63,69	-0,00183	1,42000	0,1767

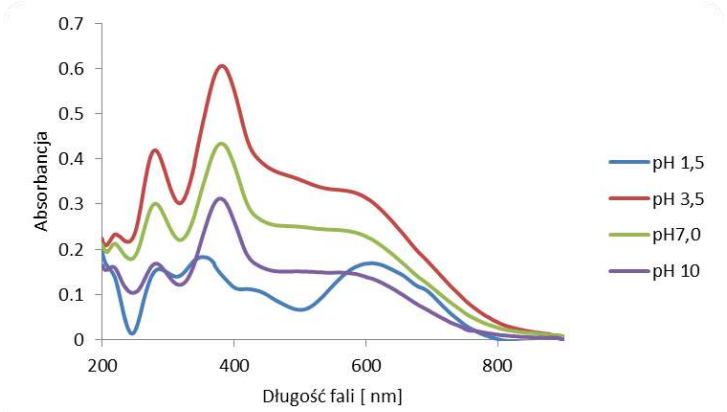
Dla anionitu słabo zasadowego Purolit A 830 wyznaczono wpływ stężenia równowagowego na pojemność sorpcyjną jonów chromu(VI) w zakresie pH 1,5–10.

Największą pojemność uzyskano przy wartości pH 1,5, która wynosi 196,08 mg/g i jest zbliżona do pojemności, które uzyskano dla anionitów silnie zasadowych jak Varion AP czy Amberlit IRA 910. Wzrost wartości pH do 3,5 powoduje obniżenie pojemności do 113,64 mg/g, ale największa różnica następuję przy pH 7 gdzie pojemność zmniejsza się do 17,42 mg/g a w przypadku pH 10 wynosi 16,26 mg/g. Tak duże zmniejszenie pojemności związane jest nie tylko ze zmianą form chromu(VI) w zależności od pH ale szczególną rolę odgrywają tu trzeciorzędowe grupy aminowe, które są sprotonowane w środowisku kwaśnym i tracą ładunek dodatni przy zmianie wartości pH na obojętne i zasadowe. Wynika to między innymi z faktu, że anionity słabo zasadowe wykazują silne powinowactwo do anionów OH^-. Otrzymane dane eksperymentalne dopasowano do modelu Langmuira i Freundlicha. Uzyskane wartości współczynników determinacji dla modelu Langmuira (0,9979–0,9906) wskazują na jego przewagę nad modelem Freundlicha do opisu procesu sorpcji jonów chromu(VI) na anionicie Purolit A 830. Z modelu Langmuira wyliczono parametry R_L, które mieszczą się w przedziale (0,1578–0,4242) i mają większe wartości niż dla anionitów silnie zasadowych. Analiza specjacyjna ujawniła redukcję jonów chromu(VI), dlatego wykreślono izotermę z uwzględnieniem obecności jonów chromu(III) w roztworze. Izoterma ta jest przesunięta w prawą stronę ze względu na większy udział formy zredukowanej przy niskich stężeniach równowagowych co ostatecznie wpływa na zmniejszenie pojemności gdyż część jonów, które uległy redukcji jest obecna w roztworze wodnym a nie w fazie stałej anionitu Purolit A 830 (Wójcik i in. 2016). Przy niskich stężeniach jonów chromu(VI) po procesie sorpcji można zastosować proces redukcji do desorpcji jonów chromu w postaci chromu(III). Zmniejszenie pH roztworu z zasadowego lub obojętnego do kwaśnego powoduje, że następuje redukcja a jony chromu(III) przechodzą do roztworu. Taki sposób ma tę zaletę, że zmniejsza toksyczność jonów chromu (VI) przez jego redukcję (Wójcik i in., 2015P).



Rys. 51. Zależność pojemności sorpcyjnej jonów chromu(VI) od stężenia równowagowego z uwzględnieniem jonów chromu(III) powstających w wyniku redukcji przy pH 1,5 na anionicie Purolit A 830.

Faza stała jonitu została zbadana pod względem obecności jonów chromu(III) za pomocą metody DRS.



Rys. 52. Widmo DRS anionitu Purolit A 830 po sorpcji jonów chromu(VI) w zakresie pH 1,5–10.

Przeprowadzono analizę fazy stałej anionitu Purolit A 830 po procesie sorpcji jonów chromu(VI) metodą DRS. Otrzymane widma UV–Vis DRS wykazują pasma przy długości fali 600 nm co jest dowodem na obecność jonów chromu(III). Pasmo przy pH 1,5 jest mniej intensywne niż przy pH 3,5, ponieważ jony chromu(III) po redukcji przy pH 1,5 są uwalniane do roztworu równowagowego. Uzyskane widma potwierdzają również redukcję przy pH 7 i 10.

W literaturze dostępne są informacje na temat sorpcji jonów Cr(VI) na makroporowatym słabo zasadowym anionicie Lewatit MP 62 zawierającym trzeciorzędowe grupy aminowe (Gode i in., 2005). Maksymalna pojemność sorpcyjna wyznaczona z modelu Langmuira wyniosła 0,40 mmol/g przy wartości pH 4,5. Dalszy wzrost wartości pH powodował zmniejszanie pojemności sorpcyjnej, co jest zgodne z obserwacją dla słabo zasadowego anionitu Purolit A 830. Autorzy nie podjęli jednak prób w celu ilościowego określenia stężenia zredukowanego Cr(III) i Cr(VI) przy niskim pH. Do oznaczania jonów chromu zastosowano tylko metodę ICP-AES, więc redukcja jonów nie została wykryta.

Po analizie procesu redukcji za pomocą specjacji w roztworze wodnym anionity silnie i słabo zasadowe można uszeregować w następujący sposób: Lewatit MonoPlus SR7>Amberlit IRA 910>Dowex PSR–3>Dowex PSR–2>Purolit A 830>Varion AP>P1. Widać, że anionity silnie zasadowe o czwartorzędowych grupach amoniowych mają silniejszą tendencję do redukcji niż trzeciorzędowe aminowe oraz pirydynowe grupy funkcyjne. W literaturze jest jedno potwierdzenie tego faktu, które zostało opublikowane przez Xiao i in., (2016).

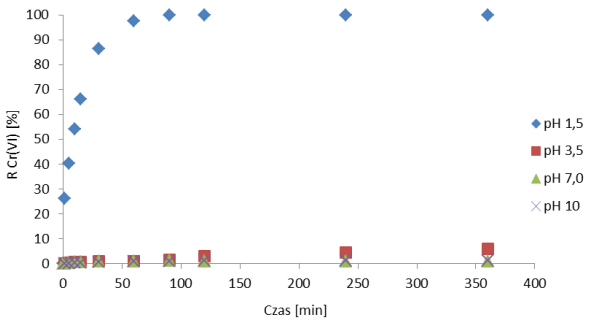
Jest to jeden z nielicznych artykułów gdzie autorzy zastosowali analizę jonów chromu(III) i (VI) w trakcie usuwania jonów chromu(VI) przy pH 2. Do badań zastosowano dwa silnie zasadowe anionity D713 i 213 oraz dwa słabo zasadowe 312 i D314. Zawierały one czwartorzędowe trimetyloamoniowe (D713 i 213) oraz trzeciorzędowe dimetyloaminowe (312 i D314) grupy funkcyjne. Badania wykazały redukcję we wszystkich przypadkach: dwa silnie zasadowe anionity D713 i 213 oraz dwa słabo zasadowe 312 i D314. Jednak silniejszą redukcję zaobserwowano dla jonitów silnie zasadowych w porównaniu ze słabo zasadowymi, co wskazuje, że redukcja jest bezpośrednio związana z charakterem chemicznym grup funkcyjnych.

Podobnie jak w przypadku Purolitu A 830 zawierającego trzeciorzędowe aminy również tego typu grupy obecne są w biosorbentach otrzymanych z biomasy. Parki in., (2005) zbadali sorpcję jonów chromu(VI) za pomocą biosorbenta otrzymanego z biomasy. Dowiedziono, że grupy aminowe są odpowiedzialne za usuwanie jonów chromu(VI). Wykazano, że w trakcie tego procesu zachodzi redukcja jonów chromu(VI) do chromu(III). Autorzy wskazali, że redukcja jonów chromu(VI) do (III) zachodzi na grupach aminowych obecnych na powierzchni biosorbenta. Zbadano również proces utleniania trimetyloaminy oraz *N,N*-dimetylo-p-anizydyny za pomocą peroksotlenku chromu(VI). Badania dowiodły, że obie trzeciorzędowe aminy mogą ulegać reakcjom utleniania. Zaobserwowano, że w przypadku alkiloaminy En_3N dochodziło do tworzenia tlenków En_3N^+-O^- z wydajnością 85–95% podczas gdy dla *N,N*-dimetylo-p-anizydyny wydajność była niższa i wyniosła 70–80%. Oprócz tworzenia się N-tlenków możliwa jest reakcja utleniającej dealkilacji prowadząca do powstania N-metylo-p-anizydyny z wydajnością 5–18% (Ciminale i in., 1989).

5.4. Jonity chelatujące

Jonit Chelit N

Wyniki badań kinetyki sorpcji jonów chromu(VI) na jonicie Chelit N przedstawiono na rysunku 53.



Rys. 53. Wpływ czasu kontaktu faz na proces sorpcji jonów chromu(VI) na jonicie Chelit N w zakresie wartości pH 1,5–10.

Kolejną grupą jonitów są jonity chelatujące, których grupy funkcyjne mogą sorbować jony nie tylko poprzez wymianę jonową, ale również poprzez mechanizm koordynacyjny.

Do badań zastosowano makroporowaty jonit zawierający amidooksymowe grupy funkcyjne. Amidooksymowe grupy funkcyjne mogą ulegać w roztworach kwaśnych protonowaniu, przez co uzyskują ładunek dodatni na amidowym atomie azotu. Zapewnia to większą pojemność sorpcyjną w roztworach kwaśnych (Wójcik i in., 2012).

Tabela 34. Wyznaczone parametry kinetyczne dla jonitu Chelit N.

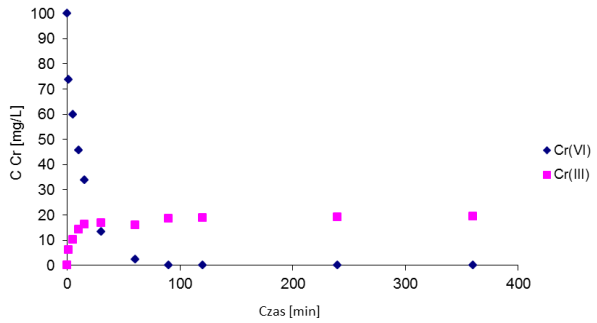
	PFO			PSO			
pH	k_1	q_1	R^2	k_2	q_2	h	R^2
1,5	0,00106	0,7090	0,2300	0,012288	24,989	7,6734	0,9999
3,5	0,00123	2,5694	0,8600	0,001164	2,652	0,0081	0,9700
7,0	0,00071	0,6301	0,8400	0,006002	0,672	0,0027	0,9020
10	0,00438	0,2892	0,8375	0,100788	0,341	0,0117	0,9914

Dla jonitu Chelit N wyznaczono wpływ czasu kontaktu faz na procent wydzielenia jonów chromu(VI) w zależności od wartości pH. Jonit ten charakteryzuje się znaczącym wpływem wartości pH na proces usuwania jonów chromu(VI). Procent wydzielenia jonów chromu(VI) bardzo silnie zmniejsza się ze wzrostem wartości pH. W środowisku kwaśnym o pH 1,5 procent wydzielenia jest bardzo wysoki i osiąga wartość 99,95% co jest dobrym wynikiem porównywalnym z jonitami silnie zasadowymi. Przy pH 3,5 procent wydzielenia wyniósł 5,93% i zmniejszał się do ok 1% w środowisku obojętnym i zasadowym.

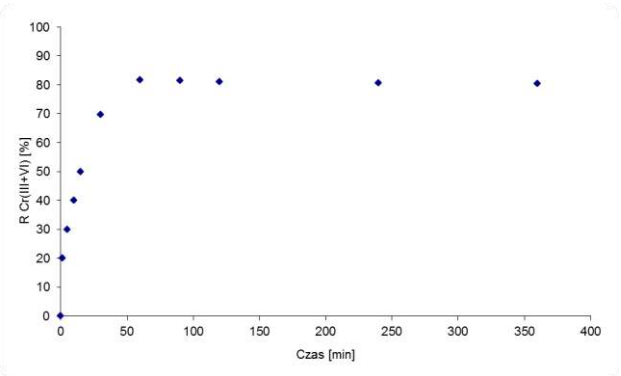
Takie zachowanie można tłumaczyć poprzez protonowanie grupy amidooksymowej i możliwość sorpcji jonów chromu(VI) z roztworów o pH 1,5. Dodatkowo określono stężenie jonów chromu(VI) w roztworze równowagowym o wartości pH 1,5, które wyniosło 0,044 mg/L co jest bardzo dobrym wynikiem i pozwala usunąć jony chromu(VI) do wymaganego stężenia poniżej 0,05 mg/L. Analizując te dane można stwierdzić, że jonit chelatujący Chelit N nadaje się do usuwania jonów chromu(VI) z roztworów kwaśnych. Jednak w roztworze o pH 1,5 wykryto jony chromu(III), co wskazuje na proces redukcji. Już po 60 minutach kontaktu faz stężenie jonów chromu(VI) wynosi 2,33 mg/L a chromu(III) 16 mg/L. Dlatego biorąc pod uwagę analizę specjacyjną roztworu równowagowego maksymalny procent wydzielenia jonów chromu wynosi 81,6% po czasie 60 minut i powoli maleje do 80,4% po 360 minutach, wskazuje to na powolną kinetykę procesu redukcji.

Dane eksperymentalne również dopasowano do modeli pseudo-pierwszego oraz pseudo-drugiego rzędu. Współczynniki determinacji wyniosły (0,9020–0,9999) dla modelu pseudo-drugiego rzędu i są wyższe niż dla modelu pseudo-pierwszego rzędu (0,23–0,86) co wskazuje na lepsze dopasowanie danych eksperymentalnych do modelu pseudo-drugiego rzędu.

W roztworze o pH 1,5 początkowa szybkość sorpcji wynosi 7,67 mg/(g·min) co jest wartością porównywalną do anionitów silne zasadowych jednak ze wzrostem pH w zakresie 3,5–10 zmniejsza się znacząco (0,00271 mg/(g·min) – 0,01174 mg/(g·min)).

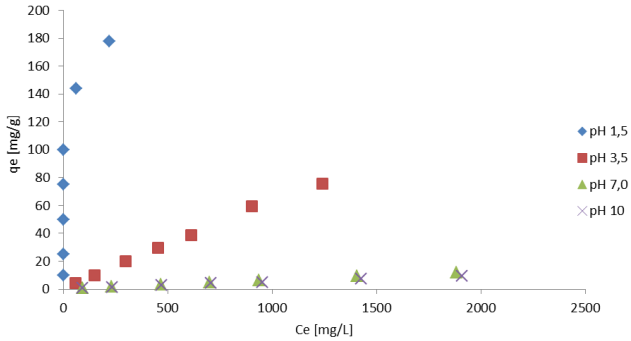


Rys. 54. Zmiany stężenia jonów chromu(III) oraz jonów chromu(VI) w trakcie usuwania z roztworu o pH 1,5 na jonicie Chelit N.



Rys. 55. Wpływ czasu kontaktu faz na proces sorpcji jonów chromu(VI) z uwzględnieniem stężenia jonów chromu(III) w roztworze o pH 1,5 na jonicie Chelit N.

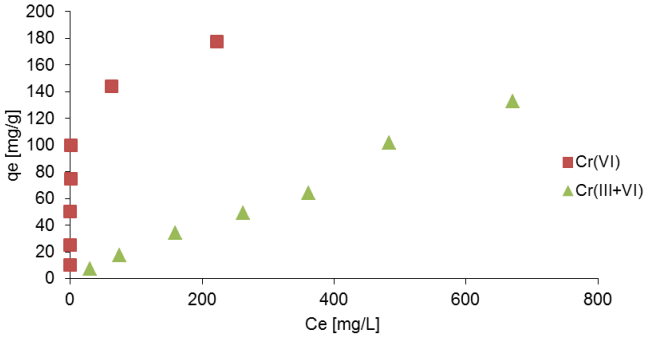
Izotermy sorpcji jonów chromu(VI) na jonicie Chelit N przedstawiono na rysunku 56.



Rys. 56. Zależność pojemności sorpcyjnej jonów chromu(VI) od stężenia równowagowego dla jonitu Chelit N.

Tabela 35. Parametry izoterm Langmuira i Freundlicha wyznaczone dla jonitu Chelit N w zakresie pH 1,5–10.

	Freundlich			Langmuir			
pH	n	K_F	R^2	Q_0	K_L	R_L	R^2
1,5	3,79	55,36050	0,7070	172,41	0,43284	0,00634	0,9958
3,5	1,04	0,08321	0,9993	71,42	0,00095	0,89782	0,6207
7,0	1,08	0,01167	0,9995	57,47	0,00014	0,89921	0,8477
10	1,10	0,01001	0,9940	34,24	0,00019	0,86853	0,7349
1,5 R	1,08	0,30241	0,9948	769,23	0,00029	0,81484	0,2997

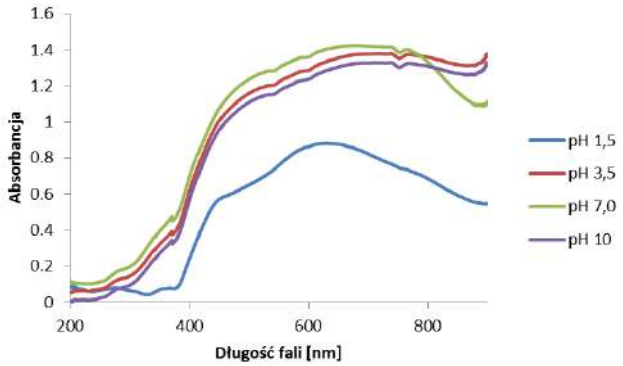


Rys. 57. Zależność pojemności sorpcyjnej jonów chromu(VI) od stężenia równowagowego z uwzględnieniem jonów chromu(III) powstających w wyniku redukcji przy pH 1,5 dla jonitu Chelit N.

W trakcie badań sorpcji jonów chromu(VI) za pomocą jonitu chelatującego Chelit N wyznaczono wpływ stężenia równowagowego na pojemność sorpcyjną. Otrzymane dane eksperymentalne dopasowano do modelu Langmuira i Freundlicha. Współczynniki determinacji wskazują, że model Langmuira (0,9958) lepiej dopasowuje sorpcję jonów chromu(VI) przy pH 1,5 podczas gdy w zakresie pH 3,5–10 sorpcja jest opisywana modelem Freundlicha (0,9940–0,9993).

Sorpcja jonów chromu(VI) przy pH 3,5–10 jest związana z mechanizmem chelatowania jonów chromu poprzez amidooksymowe grupy funkcyjne. Jednocześnie w roztworze o pH 1,5 wyznaczono izotermę w oparciu o analizę specjacyjną form chromu(III+VI) w roztworze równowagowym. Jak można zauważyć redukcja jonów chromu(VI) powoduje obniżenie pojemności sorpcyjnej z 172 mg/g do 132 mg/g. W roztworach o pH 3,5 pojemność sorpcyjna wyniosła 71,2 mg/g i zmniejsza się do 11,87 mg/g przy pH 7 oraz 9,18 mg/g – pH 10. Zmniejszenie pojemności w roztworach zasadowych związane jest również z konkurencyjnym wpływem anionów wodorotlenkowych.

Na podstawie przeprowadzonych badań można wskazać trzy rodzaje mechanizmów: jonowymienny i redoks w roztworach kwaśnych oraz chelatujący w roztworach obojętnych i zasadowych. Faza stała jonitu została zbadana pod względem obecności jonów chromu(III) za pomocą metody DRS.

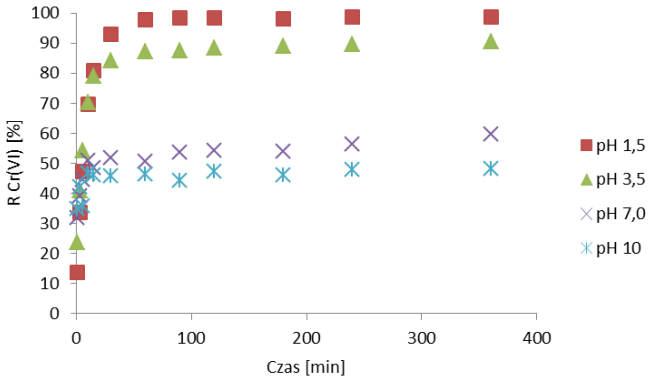


Rys. 58. Widmo DRS jonitu Chelit N po sorpcji jonów chromu(VI) w zakresie pH 1,5–10.

Równocześnie badaniom poddano fazę stałą jonitu chelatującego Chelit N po sorpcji jonów chromu(VI). W zakresie pH 1,5–10 wykazano obecność pasma przy długości fali 600 nm, co jest dowodem na obecność chromu(III). Analiza DRS dowiodła, że ilość jonów chromu(III) jest mniejsza przy pH 1,5 gdyż są one uwalnianie do roztworu równowagowego. Intensywność tego pasma jest mniejsza niż przy wyższych wartościach pH.

Jonit Diaion CR 20

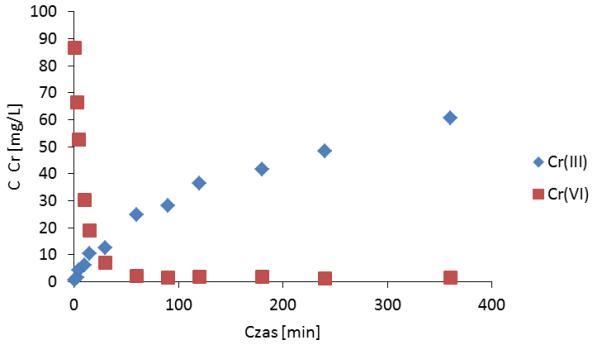
Wyniki badań kinetyki sorpcji jonów chromu(VI) na jonicie Diaion CR 20 przedstawiono na rysunku 59.



Rys. 59. Wpływ czasu kontaktu faz na proces sorpcji jonów chromu (VI) na jonicie Diaion CR 20 w zakresie wartości pH 1,5–10.

Tabela 36. Wyznaczone parametry kinetyczne dla jonitu Diaion CR 20.

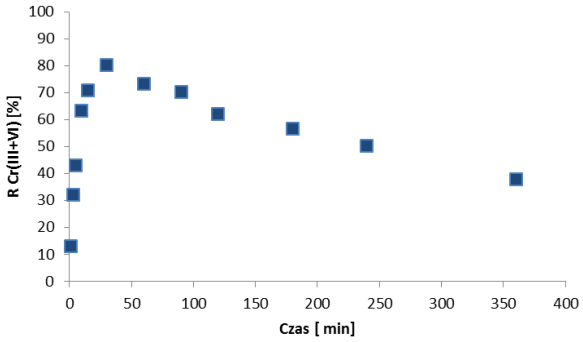
	PFO			PSO			
pH	k_1	q_1	R^2	k_2	q_2	h	R^2
1,5	0,0567	5,75	0,9431	0,0168	10,58	1,8793	0,9989
3,5	0,0341	3,52	0,8014	0,0373	9,10	3,0883	0,9997
7,0	0,0117	1,66	0,5601	0,1716	5,34	4,9019	0,9990
10	0,0094	1,78	0,1507	0,3300	5,15	8,7412	0,9995



Rys. 60. Zmiany stężenia jonów chromu(III) oraz jonów chromu(VI) w trakcie usuwania z roztworu o pH 1,5 na jonicie Diaion CR 20.

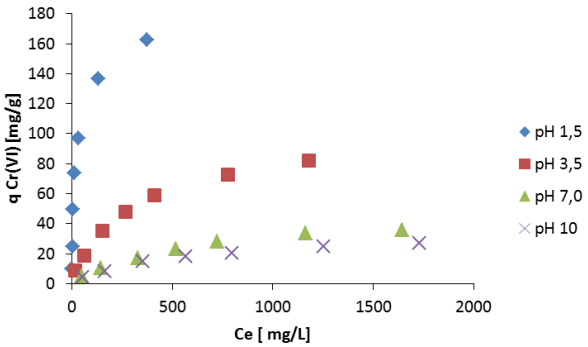
Do grupy jonitów chelatujących zalicza się jonit Diaion CR 20. Jest to makroporowaty jonit zawierający poliaminowe grupy funkcyjne. Grupy poliaminowe mogą oddziaływać z jonami poprzez mechanizm chelatujący, ale również ulegać protonowaniu w środowisku kwaśnym. Dodatkowo grupy poliaminowe mogą chelatować kationy chromu(III). W układach o pH 1,5–10 sprawdzono właściwości sorpcyjne jonitu Diaion CR 20 wyznaczając wpływ czasu kontaktu faz na procent wydzielenia jonów chromu(VI). Na podstawie przeprowadzonych badań można zauważyć, że procent wydzielenia jonów chromu(VI) silnie zależy od wartości pH roztworu, wzrost pH powoduje zmniejszenie procentu wydzielenia. W środowisku kwaśnym o pH 1,5 uzyskano procent wydzielenia wynoszący 99,1%, wzrost pH do 3,5 zmniejsza jego wartość do 90,36%. W roztworach obojętnych i zasadowych następuje większe zmniejszenie procentu wydzielenia do 59,71% przy pH 7 i 48,28% – pH 10. Biorąc pod uwagę stężenia równowagowe w roztworach po czasie 360 min uzyskano następujące wartości 0,89 mg/L – pH 1,5; 9,63 mg/L – pH 3,5; 40,28 mg/L – pH 7 oraz 52,12 mg/L – pH 10. Wartości stężeń równowagowych wskazują, że obniżenie stężenia jonów chromu(VI) do 0,05 mg/L nie zostało osiągnięte. Otrzymane dane dopasowano do modelu pseudo-pierwszego i pseudo-drugiego rzędu. Wyliczone współczynniki determinacji, które dla modelu pseudo-pierwszego rzędu wynoszą (0,1507–0,94) są niższe niż dla modelu pseudo-drugiego rzędu (0,9989–0,9997), co świadczy o lepszym dopasowaniu danych eksperymentalnych do modelu pseudo-drugiego rzędu. Z modelu pseudo-drugiego rzędu wyznaczono wartości szybkości początkowej, które wzrastają ze zwiększaniem wartości pH i wynoszą 1,8793 mg/(g·min) – pH 1,5; 3,0883 mg/(g·min) – pH 3,5; 4,9019 mg/(g·min) – pH 7 oraz 8,7412 mg/(g·min) – pH 10. Wskazuje to na wzrost szybkości sorpcji jonów chromu(VI) ze wzrostem wartości pH, co może wynikać z chelatującego charakteru grup poliaminowych.

W roztworze o pH 1,5 wykazano obecność jonów chromu(III), które pojawiają się w czasie sorpcji jonów chromu(VI). Przy czasie kontaktu faz wynoszącym 60 min stężenie jonów chromu(III) wyniosło 24,7 mg/L i było większe niż chromu(VI) – 2,09 mg/L. Ze wzrostem czasu kontaktu faz do 360 min stężenie jonów chromu(III) zwiększyło się do 61,1 mg/L a chromu(VI) zmniejszyło się do 0,89 mg/L. Uwzględniając powyższe wartości można zauważyć, że największą efektywność usuwania jonów chromu osiągnięto w czasie 30 minut, wtedy wartość procentu wydzielenia $R_{Cr(III+VI)}$ wyniosła 80,34%, ze wzrostem czasu kontaktu do 360 minut zmniejsza się do 38%. Dlatego kinetyka procesu redukcji jest szybsza niż dla chelatującego jonitu Chelit N i zbliżona do anionitów silnie zasadowych jak Dowex PSR–2 oraz Dowex PSR–3 (Wójcik, 2019).



Rys. 61. Wpływ czasu kontaktu faz na proces sorpcji jonów chromu(VI) na jonicie Diaion CR 20 z uwzględnieniem stężenia jonów chromu(III) w roztworze o pH 1,5.

Izotermy sorpcji jonów chromu(VI) dla jonitu Diaion CR 20 przedstawiono na rysunku 62.

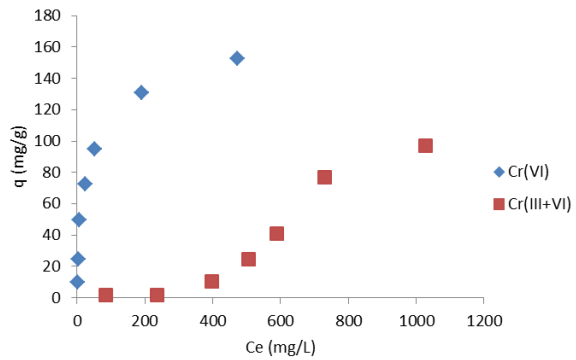


Rys. 62. Zależność pojemności sorpcyjnej jonów chromu(VI) od stężenia równowagowego dla jonitu Diaion CR 20.

Tabela 37. Parametry izoterm Langmuira i Freundlicha wyznaczone dla jonitu Diaion CR 20 w zakresie pH 1,5–10.

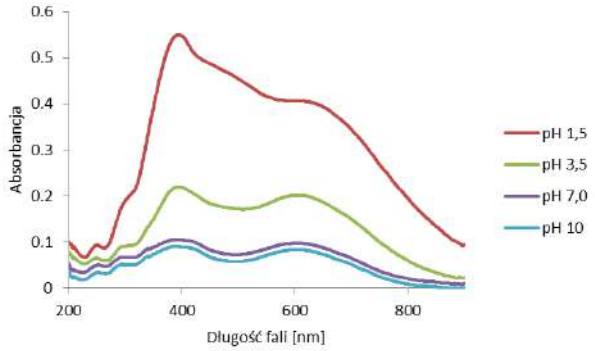
	Freundlich			Langmuir			
pH	n	K_F	R^2	Q_0	K_L	R_L	R^2
1,5	17,42	2,33	0,8287	169,49	0,0537	0,0183	0,9970
3,5	1,50	1,66	0,9813	97,09	0,0041	0,1944	0,9901
7,0	0,58	1,74	0,9841	46,30	0,0021	0,3266	0,9920
10	0,60	1,90	0,9850	33,22	0,0023	0,3046	0,9925
1,5 R	86,96	2,14	0,8218	16,53	0,0011	0,4683	0,3081

W celu oceny pojemności sorpcyjnej jonitu Diaion CR 20 wyznaczono izotermy sorpcji jonów chromu(VI) w zakresie pH 1,5–10. Wyznaczone dane pozwoliły na dopasowanie danych eksperymentalnych do modeli Langmuira i Freundlicha. Osiągnięto lepsze dopasowanie dla modelu Langmuira (0,9901 –0,9970) o czym świadczą większe wartości współczynników determinacji niż dla modelu Freundlicha (0,8287–0,9850). Podobnie do badań kinetycznych zaobserwowano zmniejszanie się pojemności sorpcyjnej jonów chromu(VI) ze wzrostem wartości pH. Przy pH 1,5 wyznaczona pojemność sorpcyjna wyniosła 169,49 mg/g, co można uznać za wysoką wartość, a wzrost pH do 3,5 powodował jej zmniejszenie do 97,09 mg/g. W roztworze obojętnym pojemność sorpcyjna jonów chromu(VI) wynosiła 46,3 mg/g, zmniejsza się do 33,22 mg/g w środowisku zasadowym o pH 10. W badanych układach wyznaczono również parametr R_L, który wyniósł 0,0183 przy pH 1,5 i zwiększał się do 0,1944 przy pH 3,5; 0,3266 – pH 7 oraz 0,3046 – pH 10. Taki wzrost świadczy o tym, że przy pH 1,5 sorpcja jest uprzywilejowana a ze wzrostem pH maleje. Wartości parametru R_L są mniejsze dla Diaionu CR 20 niż dla Chelitu N, co świadczy o większym powinowactwie grup poliaminowych niż amidooksymowych. Równoczesna analiza specjacyjna chromu(III i VI) wykazała, że przy pH 1,5 w roztworze równowagowym obecne są jony chromu(III). Świadczy to o właściwościach redukujących jonitu Diaion CR 20. W przypadku tego jonitu izoterma przybiera kształt rozciągniętej litery S. Wyznaczona pojemność sorpcyjna wynosząca 169,49 mg/g jest w rzeczywistości mniejsza i wynosi 97,2 mg/g. Tak znaczące zmniejszenie pojemności wynika z silnego procesu redukcji co powoduje, że przy małych stężeniach równowagowych 235 mg/L, pojemność jest bardzo niska i wynosi 1,35 mg/g. Podobny efekt obserwowano dla dwóch anionitów silnie zasadowych jak Lewatit MonoPlus SR–7 oraz Dowex PSR–3. Dla zredukowanej izotermy podjęto próbę dopasowania do modelu Langmuira i Freundlicha. Model Freundlicha lepiej dopasowuje izotermę do danych eksperymentalnych, gdyż w obrębie grup funkcyjnych następuje redukcja.



Rys. 63. Zależność pojemności sorpcyjnej jonów chromu(VI) od stężenia równowagowego z uwzględnieniem jonów chromu(III) powstających w wyniku redukcji przy pH 1,5 na jonicie Diaion CR 20.

Jonit został zbadany pod względem obecności jonów chromu(III) za pomocą metody DRS.



Rys. 64. Widmo DRS jonitu Diaion CR 20 po sorpcji jonów chromu(VI) w zakresie pH 1,5–10.

Zastosowana w badaniach dla jonitu Diaion CR20 metoda DRS potwierdza proces redukcji. Z uwagi na wolną kinetykę sorpcji oraz silną redukcję przy pH 1,5 stężenie jonów chromu(III) jest wyższe niż w pH 3,5, 7 i 10. Intensywność pasm pochodzących od chromu(III) jest zgodna ze zmniejszaniem się stężenia jonów chromu(VI) w fazie jonitu ze wzrostem wartości pH. Przeprowadzone badania dowiodły, że jonit Diaion CR 20 wykazuje możliwość sorpcji jonów chromu(III) przy pH 3,5. Po czasie kontaktu faz 360 min procent wydzielenia jonów chromu(III) wynosił 56%. Tak, więc jonit Diaion CR 20 zawierający chelatujące grupy poliaminowe może przy pH 3,5 sorbować nie tylko jony chromu(VI), ale również kationy chromu(III). Taka właściwość nie była obserwowana w przypadku anionitów silnie zasadowych. Dega i Bai (2004) otrzymali aminowane włókna poliakrylonitrylowe APANFs.

Porównując ten sorbent do Diaionu CR 20 nasuwa się podobieństwo obecności poliaminowych grup. Wykazano podobnie jak dla Diaionu CR 20 możliwość usuwania zarówno jonów chromu(VI) jak i (III) za pomocą APANFs. Sorpcja jonów Cr(III) wzrastała, a zawartość Cr(VI) zmniejszyła się wraz ze wzrostem wartości pH roztworu podobnie jak dla Diaionu CR 20. Adsorpcję Cr(III) na APANF przypisano powstawaniu na powierzchni kompleksów między atomami azotu na APANF-ach a Cr^{3+} lub $Cr(OH)^{2+}$. Z drugiej strony sorpcję jonów chromu Cr(VI) na APANF opisano poprzez elektrostatyczne przyciąganie i kompleksowanie na powierzchni. Redukcji jonów chromu(VI) niestety nie wykazano, ponieważ do analityki stosowano tylko metodę ICP-OES.

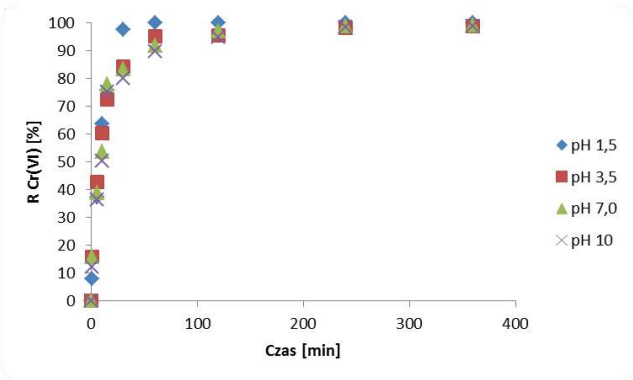
Diaion CR 20 zawiera poliaminowe grupy funkcyjne, które mogą być odpowiedzialne za proces redukcji jonów chromu(VI) do (III). W poliaminowych grupach funkcyjnych zawarte są drugo i pierwszorzędowe aminy. Z literatury znane są przykłady utleniania pierwszo i drugorzędowych amin za pomocą nadtlenku wodoru czy kwasów peroksotlenowych. W wyniku utleniania etyloaminy można uzyskać N-etyloazanol czyli N-etylohydroksyloamine.

Produktem pośrednim jest tlenek aminy. Podobnie drugorzędowa amina dietyloamina utlenia się poprzez tlenek jako produkt pośredni do N,N – dietyloazanolu. Jednak utlenianie przebiega w bardziej skomplikowany sposób, ponieważ same azanole są łatwo utleniane, a w przypadku pierwszorzędowych amin utlenianie zachodzi aż do związków nitrowych, z dobrą wydajnością. Propanoamina jest utleniana do nitropropanu z wydajnością 33% oraz 2,4,4 trimetylopentano-2-amina jest utleniana do 2,4,4 trimetylo-2-nitropentanu przy wydajności 77% stosując manganian(VII) potasu. Przy utlenianiu aromatycznych amin stosuje się dichromian(VI) sodu otrzymując nitrozwiązki Robert i in., (1977).

Jonit Purolit S 920

Wyniki badań kinetyki sorpcji jonów chromu(VI) dla jonitu Purolit S 920 przedstawiono na rysunku 65.

Do grupy jonitów chelatujących można również zaliczyć Purolit S 920. Jest to makroporowaty jonit chelatujący o izotiomocznikowych grupach funkcyjnych. Grupy izotiomocznikowe posiadają tę właściwość, że mogą ulegać protonowaniu w środowisku kwaśnym, wtedy sprotonowana grupa będzie posiadała dodatni ładunek, co wpłynie na możliwość oddziaływania z ujemnymi anionami chromu(VI).



Rys. 65. Wpływ czasu kontaktu faz na proces sorpcji jonów chromu(VI) na jonicie Purolit S 920 w zakresie wartości pH 1,5–10.

Tabela 38. Wyznaczone parametry kinetyczne dla jonitu Purolit S 920.

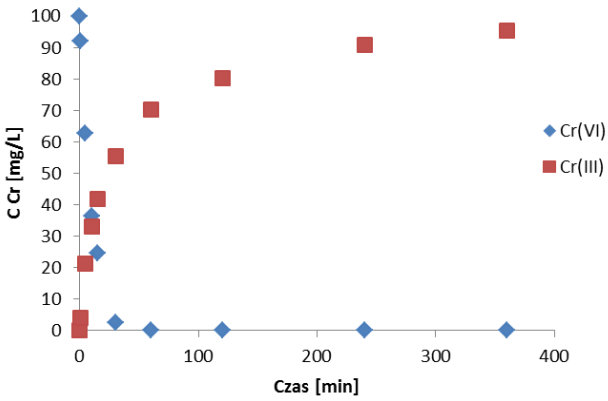
	PFO			PSO			
pH	k_1	q_1	R^2	k_2	q_2	h	R^2
1,5	0,01773	1,14	0,5327	0,02093	10,17	2,17	0,9991
3,5	0,00967	2,70	0,7183	0,02069	9,99	2,06	0,9997
7,0	0,01082	2,82	0,7590	0,01859	10,05	1,88	0,9996
10	0,01013	3,16	0,7629	0,01519	10,04	1,53	0,9995

Wykonane badania kinetyczne pozwoliły na ocenę szybkości sorpcji jonów chromu(VI) w zakresie pH 1,5–10. Wyznaczone wartości procentów wydzielenia są wysokie i wynoszą odpowiednio 99,96% przy pH 1,5 i 99,95% przy pH 3,5. W środowisku obojętnym i zasadowym następuję zmniejszenie procentu wydzielenia do 99,11% przy pH 7 oraz 98,59% przy pH 10. Tak wysokie wartości procentów wydzielenia przekładają się na niskie stężenia jonów chromu(VI) w roztworach równowagowych, co powoduje obniżenie stężenia jonów chromu(VI) do poziomu mniejszego niż 0,05 mg/L. Jest ono możliwe w roztworach kwaśnych o pH 1,5 – 0,037 mg/L oraz 0,047 mg/L o pH 3,5. W roztworach obojętnych i zasadowych stężenia te są większe i wynoszą 0,88 mg/L – pH 7 i 1,4 mg/L – pH 10. Na podstawie tych wyników można uznać, że przy niskich wartościach pH jonit będzie usuwał jony chromu(VI) do granicznego stężenia 0,05 mg/L. Uzyskane dane eksperymentalne pozwoliły na oszacowanie modelu kinetyki sorpcji jonów chromu(VI).

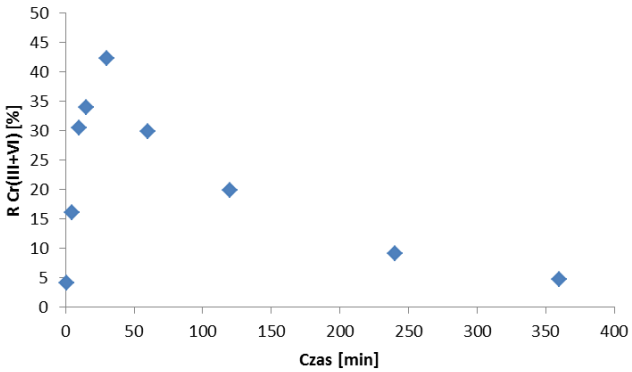
Wartości współczynników determinacji dla modelu pseudo-drugiego rzędu mieszczą się w przedziale 0,9991–0,9997 a dla modelu pseudo-pierwszego rzędu 0,5327 – 0,7629, co wskazuje na lepsze dopasowanie wyników do modelu pseudo-drugiego rzędu. Wyznaczono również początkowe szybkości sorpcji, które zmniejszają się ze wzrostem wartości pH i wynoszą odpowiednio 2,17 mg/(g·min) – pH 1,5; 2,06 mg/(g·min) – pH 3,5; 1,88 mg/(g·min) – pH 7 oraz 1,53 mg/(g·min) – pH 10. Otrzymane wartości wskazują, że proces sorpcji jonów chromu(VI) przez izotiomocznikowe grupy funkcyjne jest szybszy niż dla anionitu słabo zasadowego Purolit A 830 i porównywalny z anionitem P1 o słabo i mocno zasadowych grupach funkcyjnych jednak wolniejszy niż w przypadku jonitów silnie zasadowych. W czasie procesu sorpcji badano stężenie jonów chromu(III) w roztworze, które rosło bardzo szybko. Przy czasie kontaktu faz wynoszącym 60 min stężenie jonów chromu(VI) wyniosło 0,104 mg/L a dla chromu(III) 70,13 mg/L, po czasie 360 min stężenie jonów chromu(VI) zmniejszyło się do 0,037 mg/L a chromu(III) wzrosło do 95,28 mg/L.

W porównaniu do zbadanych już anionitów silnie zasadowych, słabo zasadowych oraz chelatujących jonit Purolit S 920 odznacza się największą efektywnością redukcji jonów Cr(VI). Jest to spowodowane obecnością grup izotiomocznikowych, które są w tym przypadku łatwiej utleniane. Jeśli otrzymane wyniki specjacji zostaną przeliczone na procent wydzielenia jonów chromu(III+VI) to maksymalna wartość jaką można osiągnąć wynosi 42,16% przy czasie 30 minut wartość ta zmniejsza się i w czasie 360 min wynosi 4,68%.

Ostatecznie można stwierdzić, że jonit ten działa jak reduktor a mechanizm sorpcji w środowisku kwaśnym jest mieszany jonowymienny i redukujący (Wójcik i in., 2013).

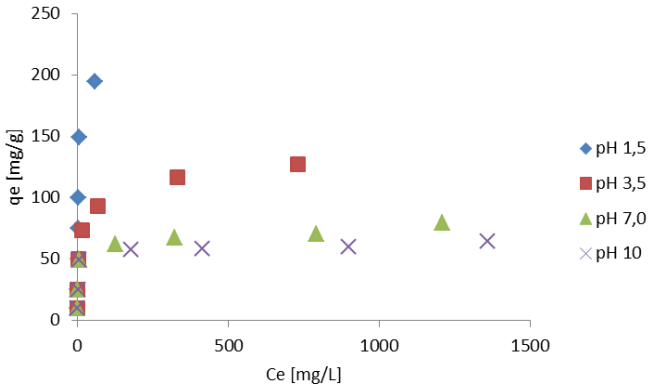


Rys. 66. Zmiany stężenia jonów chromu(III) oraz jonów chromu(VI) w trakcie usuwania z roztworu o pH 1,5 na jonicie Purolit S 920.



Rys. 67. Wpływ czasu kontaktu faz na proces sorpcji jonów chromu(VI) na jonicie Purolit S 920 z uwzględnieniem stężenia jonów chromu(III) w roztworze o pH 1,5.

Izotermy sorpcji jonów chromu(VI) na jonicie Purolit S 920 przedstawiono na rysunku 68.



Rys. 68. Zależność pojemności sorpcyjnej jonów chromu(VI) od stężenia równowagowego dla jonitu Purolit S 920.

Tabela 39. Parametry izoterm Langmuira i Freundlicha wyznaczone dla Purolitu S920 w zakresie pH 1,5–10.

	Freundlich			Langmuir			
pH	n	K_F	R^2	Q_0	K_L	R_L	R^2
1,5	2,30	49,65	0,9045	204,08	0,408333	0,006713	0,9970
3,5	4,30	33,28	0,8990	126,58	0,108516	0,024361	0,9981
7,0	6,06	24,83	0,6551	77,52	0,054707	0,045827	0,9948
10	5,95	22,00	0,7898	63,29	0,085544	0,080879	0,9983
1,5 R	0,66	5,5E-05	0,4831	5,20	9,53E-05	0,926133	0,0030

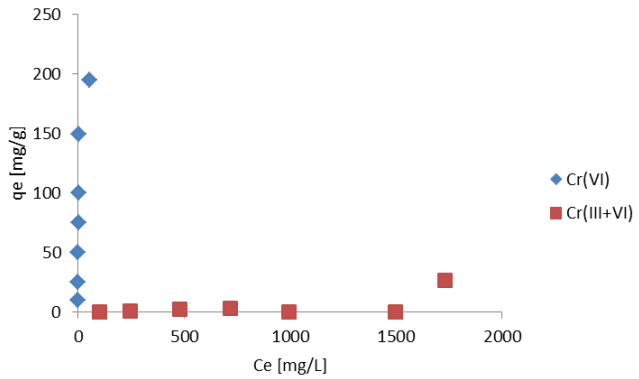
W celu określenia pojemności sorpcyjnej jonitu Purolit S 920 wyznaczono wpływ stężenia równowagowego na pojemność sorpcyjną jonów chromu(VI) w układach o pH 1,5–10. Uzyskane wyniki pojemności sorpcyjnej wskazują na jej zmniejszanie ze wzrostem pH roztworu. Największą pojemność sorpcyjną wykazywał jonit Purolit S 920 przy pH 1,5 – 204,08 mg/g. Jest to najwyższa wartość ze wszystkich anionitów silnie zasadowych, słabo zasadowych oraz chelatujących stosowanych w przeprowadzonych badaniach. Tak duża wartość jest wynikiem redukcji oraz możliwości tworzenia produktu zdolnego do dalszej sorpcji jonów chromu. Wzrost wartości pH do 3,5 powoduje zmniejszenie pojemności sorpcyjnej do 126,58 mg/g, co stanowi korzystną wartość gdyż tylko trzy jonity mają większą pojemność w tych warunkach, są to silnie zasadowe Amberlit IRA 910 i Varion AP oraz średnio zasadowy anionit P1. Wzrost wartości pH do 7 i 10 powoduje że jonit Purolit S 920 osiąga następujące pojemności sorpcyjne: 77,52 mg/g oraz 63,29 mg/g co można wiązać z chelatującym charakterem grup izotiomocznikowych. Porównując uzyskane wartości pojemności sorpcyjnych, jonit Purolit S 920 charakteryzuje się największą pojemnością w całej badanej grupie jonitów chelatujących tj. Chelit N, Diaion CR 20 oraz Wofatit MC 50.

Na podstawie wyników pojemności sorpcyjnej i stężenia równowagowego jonów chromu(VI), przeprowadzono korelację do równań Langmuira oraz Ferundlicha.

Współczynniki determinacji wyznaczone dla modelu Langmuira są wysokie i wynoszą 0,9948–0,9983, podczas gdy dla modelu Freundlicha zawierają się w przedziale 0,6551–0,9045. Takie zachowanie jest typowe dla jonitów, które posiadają w swojej budowie grupy funkcyjne zdolne do sorpcji jonów chromu(VI).

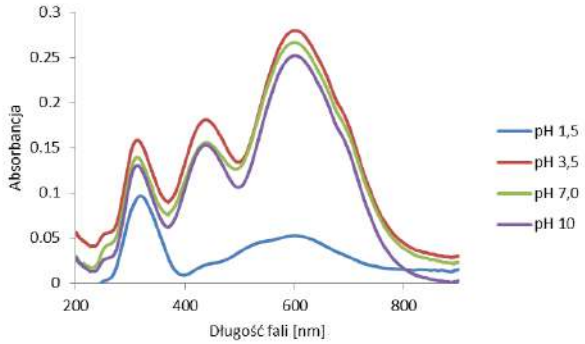
Wyznaczone bardzo niskie wartości parametru R_L 0,006713 – pH 1,5; 0,024361 – pH 3,5; 0,045827 – pH 7 i 0,080879 – pH 10 świadczą o uprzywilejowanym procesie sorpcji jonów chromu(VI).

Z uwagi na pojawiające się jony chromu(III) w roztworze o pH 1,5 dokonano przeliczenia izotermy z uwzględnieniem procesu redukcji. Uzyskane wyniki wskazują, że proces redukcji jest bardzo silny i przy stężeniu równowagowym jonów chromu(III+VI) wynoszącym 1730 mg/L pojemność sorpcyjna wyniosła 26,92 mg/g. Wykonanie analizy specjacyjnej dowiodło, że rzeczywista pojemność w przypadku jonitu Purolit S 920 zmniejsza się o blisko 90%. Dlatego mechanizm w roztworze kwaśnym jest jonowymienny i redukujący.



Rys. 69. Zależność pojemności sorpcyjnej jonów chromu(VI) od stężenia równowagowego z uwzględnieniem jonów chromu(III) powstających w wyniku redukcji przy pH 1,5 dla jonitu Purolit S 920.

Jonit Purolit S 920 został zbadany pod względem obecności jonów chromu(III) za pomocą metody DRS.

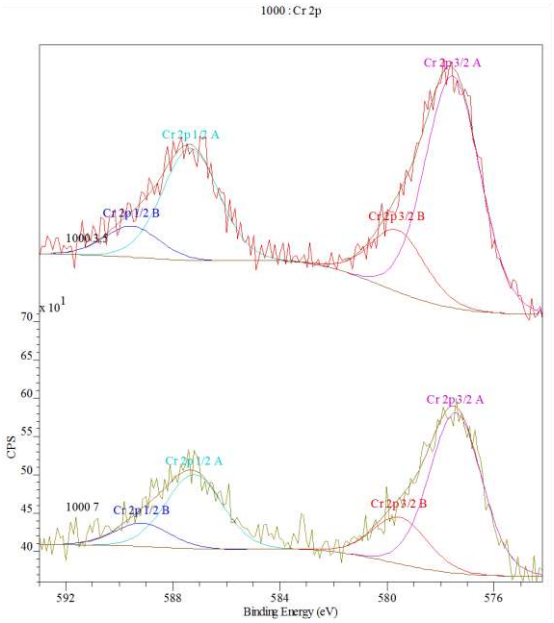


Rys. 70. Widmo DRS jonitu Purolit S 920 po sorpcji jonów chromu(VI) w zakresie pH 1,5–10.

Jonit Purolit S 920 poddano analizie porównawczej dwoma metodami XPS oraz DRS. Metoda XPS jest bardzo ważna i pomocna w analizie stopni utlenienia jonów chromu w fazie stałej sorbenta. Widma XPS pozwalają z łatwością oszacować czy proces redukcji następuję w fazie anionitu, jonitu chelatujacego czy sorbenta. Analizie porównawczej poddano trzy próbki otrzymane po sorpcji jonów chromu(VI) przy pH 1,5, 3,5 i 7, stężeniu początkowym wynoszącym 1000 mg/L i czasie kontaktu faz 72 godziny. Dla roztworu o pH 1,5 stężenie równowagowe jonów Cr(III+VI) wyniosło 996 mg/L a pojemność sorpcyjna 0,4 mg/g, oznacza to, że niemal cała ilość jonów chromu przeszła do roztworu w postaci Cr(III), dlatego pojemność jest mała. Przy tak małym stężeniu analiza XPS próbki nie potwierdziła obecności chromu a widmo DRS wskazuje na bardzo małą jego zawartość.

Dlatego porównanie tych metod wskazuje, że w tym przypadku metoda DRS okazała się bardziej czuła niż XPS. Biorąc pod uwagę koszty zakupu i użytkowania aparatu XPS w porównaniu do DRS różnica jest bardzo duża na korzyść metody DRS. Większość spektrofotometrów może zostać wyposażona w sferę całkującą, która umożliwia badanie widm próbek jonitów i sorbentów różnego typu. W próbkach o pH 3,5 i 7 analiza XPS dała już dobre rezultaty i pozwoliła na potwierdzenie obecności jonów chromu(III). Analizowano pasma pochodzące od chromu(VI) przy energii 579,6eV oraz chromu(III) – 577,5eV.

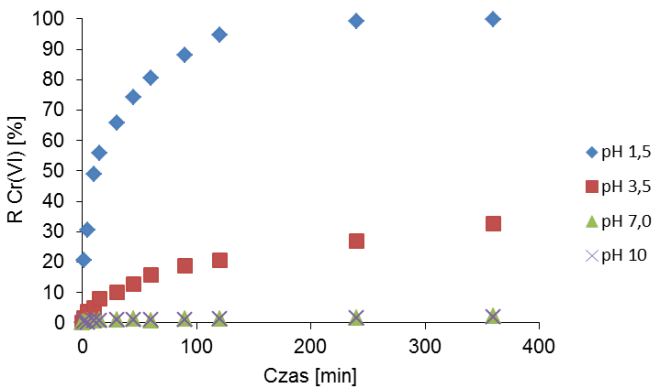
W przypadku próbek z roztworu o pH 3,5 udział procentowy chromu wyniósł Cr(III) – 79,06% i Cr(VI) – 20,94% a w pH 7 był następujący: Cr(III) – 76,75% i Cr(VI) – 23,25%. Otrzymane wyniki są zgodne z zasadą, że redukcja jonów chromu(VI) jest największa przy pH 1,5 i zmniejsza się ze wzrostem wartości pH. Widma DRS bardzo dobrze korelują z metodą XPS i mogą być stosowane do oceny właściwości redukujących jonitów i sorbentów różnego typu.



Rys. 71. Widma XPS jonitu Purolit S920 wykonane po sorpcji jonów chromu(VI) przy pH 3,5 i 7.

Jonit Wofatit MC 50

Wyniki badań kinetyki sorpcji jonów chromu(VI) na jonicie Wofatit MC 50 przedstawiono na rysunku 72.



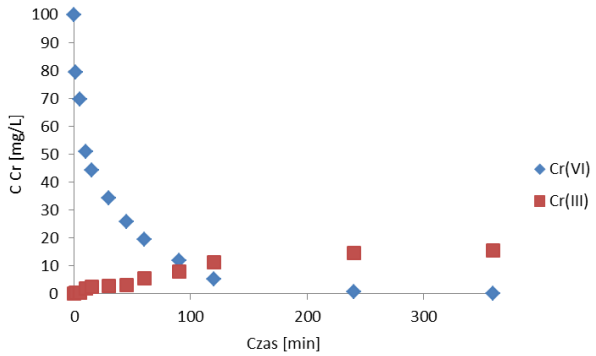
Rys. 72. Wpływ czasu kontaktu faz na proces sorpcji jonów chromu(VI) na jonicie Wofatit MC 50 w zakresie wartości pH 1,5–10.

Tabela 40. Wyznaczone parametry kinetyczne dla jonitu Wofatit MC 50.

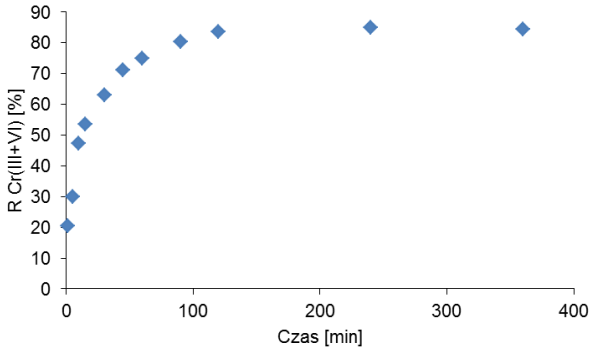
	PFO			PSO			
pH	k_1	q_1	R^2	k_2	q_2	h	R^2
1,5	0,01865	6,63	0,9906	0,00942	10,08	0,9577	0,9999
3,5	0,00392	3,85	0,9580	0,00227	4,46	0,0452	0,9912
7,0	0,00322	0,23	0,8910	0,04146	0,29	0,0035	0,9750
10	0,00645	0,17	0,9047	0,10111	0,21	0,0046	0,9259

Ostatnim w grupie jonitów chelatujących był Wofatit MC 50. Jest to makroporowaty polistyrenowy jonit o iminodioctowych grupach funkcyjnych. Iminodioctowe grupy funkcyjne mogą działać jak słabo kwasowy kationit, jako słabo zasadowy anionit poprzez trzeciorzędowy atom azotu zdolny do protonowania w środowisku kwaśnym oraz jako jonit chelatujący. Dlatego taka budowa grup funkcyjnych stwarza możliwość sorpcji zarówno jonów chromu(VI) oraz (III). W celu określenia wpływu wartości pH na proces sorpcji jonów chromu(VI) wyznaczono procent wydzielenia jonów chromu(VI) w funkcji czasu kontaktu faz (Rys.72.). Otrzymane wyniki wskazują, że procent wydzielania zależy bardzo silnie od wartości pH roztworu i zmniejsza się. Wartości te przy czasie kontaktu faz 360 minut wynoszą: 99,95% – pH 1,5; 32,66% – pH 3,5; 2,21% – pH 7 oraz 2,08% – pH 10. Podobnie bardzo silne zmniejszenie procentu wydzielenia w środowisku obojętnym i zasadowym następuje w przypadku jonitu chelatującego Chelit N o amidooksymowych grupach funkcyjnych. Jednocześnie w roztworze kwaśnym o pH 1,5 stężenie równowagowe wynosi 0,045 mg/L i spełnia normę środowiskową zakładającą stężenie poniżej 0,05 mg/L. W układach o pH od 3,5–10 są to już duże wartości stężeń i wynoszą dla Cr(VI): 67,33 mg/L – pH 3,5; 97,78 mg/L – pH 7 oraz 97,92 mg/L – pH 10. Ze względu na duże wartości stężeń równowagowych jonit chelatujący Wofatit MC 50 nie może być polecany do usuwania jonów chromu(VI) w zakresie pH 3,5–10. Uzyskane dane kinetyczne dopasowano do modeli pseudo-pierwszego oraz pseudo-drugiego rzędu i wyznaczono współczynniki determinacji, które są wyższe dla modelu pseudo-drugiego rzędu (0,9259–0,9999) niż dla modelu pseudo-pierwszego rzędu (0,8910–0,9906). Jednakże różnice współczynników determinacji nie są aż tak duże jak w przypadku innych jonitów chelatujących. Oznacza to, że udział modelu pseudo-pierwszego rzędu jest większy niż w przypadku pozostałych jonitów chelatujacych, co można wiązać z obecnością grup iminodioctowych. Również wyznaczone wartości szybkości początkowej wskazują na wolną kinetykę sorpcji i wynoszą: 0,9577 mg/(g·min) – pH 1,5, 0,0452 mg/(g·min) - pH 3,5; 0,0035 mg/(g·min) – pH 7 oraz 0,0046 mg/(g·min) – pH 10. Są to najniższe wartości w grupie jonitów chelatujących i niższe niż dla anionitu słabo zasadowego Purolit A 830. Wykonana analiza specjacyjna jonów chromu ujawniła proces redukcji w roztworze o pH 1,5. Przy czasie kontaktu faz 60 minut stężenie jonów chromu(VI) wyniosło 19,44 mg/L a chromu(III) 5,49 mg/L, ze wzrostem czasu kontaktu faz do 360 min stężenie jonów chromu(VI)

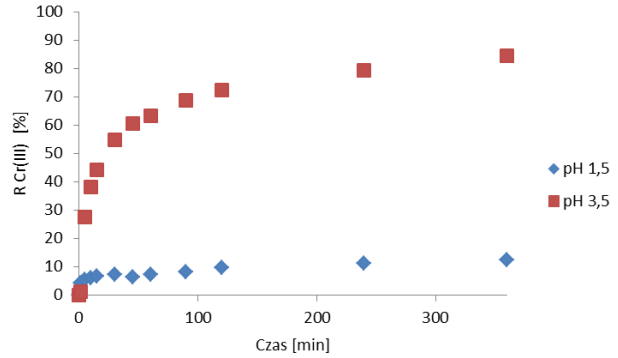
było bardzo małe 0,045 mg/L a chromu(III) wzrosło do 15,51 mg/L (Rys.73.). Powolny wzrost stężenia jonów chromu(III) i wolna kinetyka sorpcji jonów chromu(VI) powoduje, że procent wydzielenia jonów chromu(III+VI) wzrasta powoli i osiąga maksimum 84,9% dopiero po czasie 240 minut (Rys.74.). Przy wzroście czasu kontaktu faz do 360 min nieznacznie zmniejsza się i wynosi 84,44%. Takie zachowanie odróżnia ten jonit chelatujący od innych gdzie można było obserwować ostro zarysowane maksimum procentu wydzielenia jonów chromu(III+VI). Aby dokładniej wytłumaczyć takie zachowanie jonitu Wofatit MC 50 sprawdzono czy grupy iminodioctowe mogą sorbować jony chromu(III) z roztworów o pH 1,5 i 3,5. Jak wykazały badania procentu wydzielenia jonów chromu(III) (Rys. 75) jony chrom(III) mogą być sorbowane w zakresie pH 1,5–3,5. Wzrost wartości pH powoduje wzrost procentu wydzielenia. Przy czasie kontaktu faz 360 min procent wydzielenia jonów chromu(III) przy pH 1,5 wynosi 12,58% a przy pH 3,5 – 84,59%. Takie zachowanie jonitu chelatującego potwierdza, że grupy iminodioctowe są aktywne i biorą udział w wiązaniu jonów chromu(III) (Wójcik, 2019a).



Rys. 73. Zmiany stężenia jonów chromu(III) oraz jonów chromu(VI) w trakcie usuwania z roztworu o pH 1,5 na jonicie Wofatit MC 50.

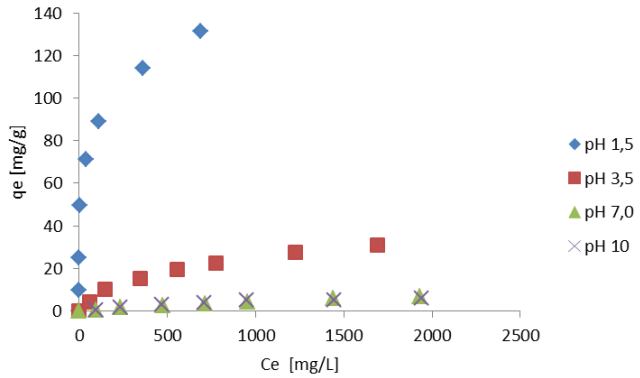


Rys. 74. Wpływ czasu kontaktu faz na proces sorpcji jonów chromu (VI) na jonicie Wofatit MC 50 z uwzględnieniem stężenia jonów chromu(III) w roztworze o pH 1,5.



Rys. 75. Wpływ czasu kontaktu faz na proces sorpcji jonów chromu(III) w roztworze o pH 1,5 i 3,5 na jonicie Wofatit MC 50.

Izotermy sorpcji jonów chromu(VI) dla jonitu Wofatit MC 50 przedstawiono na rysunku 76.

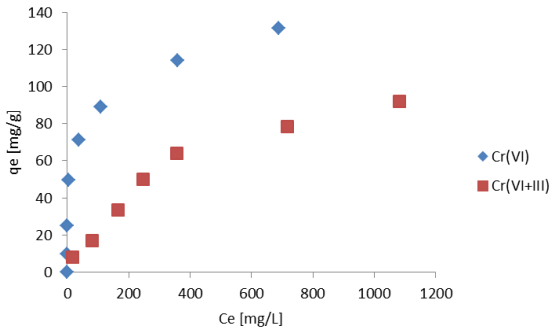


Rys. 76. Zależność pojemności sorpcyjnej jonów chromu(VI) od stężenia równowagowego dla jonitu Wofatit MC 50.

Tabela 41. Parametry izoterm Langmuira i Freundlicha wyznaczone dla jonitu w zakresie pH 1,5–10.

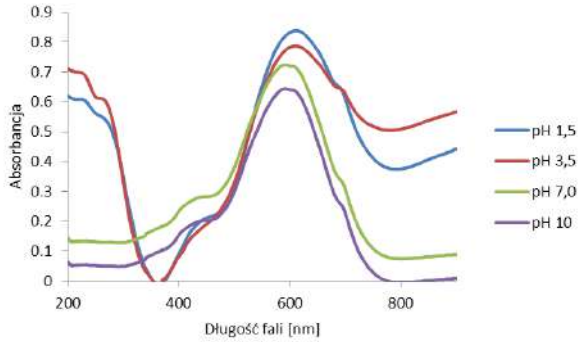
	Freundlich			Langmuir			
pH	n	K_F	R^2	Q_0	K_L	R_L	R^2
1,5	4,125	28,8470	0,9454	131,58	0,04869	0,05089	0,9914
3,5	1,769	0,5164	0,9683	38,91	0,00202	0,48618	0,9908
7,0	1,344	0,0214	0,9931	13,62	0,00053	0,72095	0,9649
10	1,322	0,0238	0,9616	9,94	0,00083	0,67890	0,9466
1,5 R	1,604	1,3549	0,9709	123,46	0,00262	0,40065	0,9833

Dla jonitu chelatującego Wofatit MC 50 wyznaczono wpływ stężenia równowagowego na pojemność sorpcyjną jonów chromu(VI) w układach o pH 1,5–10. Badania dowiodły, że pojemność sorpcyjna jonów chromu(VI) silnie zmniejsza się ze wzrostem wartości pH. Wyznaczone wartości pojemności sorpcyjnej wyniosły odpowiednio: 131,58 mg/g – pH 1,5; 38,91 mg/g – pH 3,5; 13,62 mg/g – pH 7; 9,94 mg/g – pH 10. Zmniejszenie pojemności sorpcyjnej wynika zarówno ze zmian form chromu(VI) ale również z właściwości grupy iminodioctowej i możliwości jej protonowania w środowisku kwaśnym. Na podstawie modelu Langmuira wyznaczono parametr R_L, który w środowisku kwaśnym o pH 1,5 wyniósł 0,05089 i świadczy o uprzywilejowanym charakterze sorpcji jonów chromu(VI). W układach o pH 3,5–10 wartość tego parametru wynosi od 0,48618 do 0,72095 co koreluje ze zmniejszaniem pojemności sorpcyjnej poprzez iminodioctowe grupy funkcyjne jonitu Wofatit MC 50. W celu oceny zdolności redukujących wykonano analizę specjacyjną, która potwierdziła przypuszczenia o możliwości redukcji jonów chromu(VI). Przy wartości pH 1,5 i uwzględnieniu obecności jonów chromu(III) pojemność sorpcyjna wyniosła 123,46 mg/g i była niższa od wyznaczonej na podstawie stężenia jonów chromu(VI) –131,58 mg/g. Wartość R_L z tak wyznaczonej izotermy wyniosła 0,4 i jest większa niż na podstawie stężenia jonów chromu(VI), która wynosiła 0,05089. Wynika to z faktu redukcji oraz częściowego przechodzenia jonów Cr(III) do roztworu. Przypadek tego jonitu chelatującego jest szczególny gdyż jak wykazano w badaniach kinetycznych na skutek obecności grup iminodioctowych może sorbować kationy chromu(III) i rzeczywista redukcja może być większa niż ta oceniona na skutek pomiarów stężenia kationów chromu(III) w roztworze.



Rys. 77. Zależność pojemności sorpcyjnej jonów chromu(VI) od stężenia równowagowego z uwzględnieniem jonów chromu(III) powstających w wyniku redukcji przy pH 1,5 dla jonitu Wofatit MC 50.

Faza stała jonitu została zbadana pod względem obecności jonów chromu(III) za pomocą metody DRS.



Rys. 78. Widmo DRS jonitu Wofatit MC 50 po sorpcji jonów chromu(VI) w zakresie wartości pH 1,5–10.

Badania fazy stałej jonitu chelatującego Wofatit MC 50 wykazały obecność pasm przy długości fali 600 nm. Możliwość sorpcji jonów chromu(III) w zakresie pH 1,5–3,5 powoduje, że intensywność tych pasm jest wysoka gdyż zredukowane jony chromu(III) pozostają w fazie jonitu.

Zachodzący proces redukcji jonów chromu(VI) w jonicie Wofatit MC 50 może być związany z obecnością grup iminodioctowych. Z literatury znany jest sposób produkcji glifosatu czyli n-(fosfonometylo)glicyny z kwasu n-(fosfonometylo)iminodioctowego. Reakcja ta jest reakcją utlenienia zachodzącą pod wpływem tlenu w obecności katalizatora w postaci metali szlachetnych na węglu aktywnym. Dodatkowym produktem jest ditlenek węgla oraz formaldehyd, który może być utleniany do ditlenku węgla i wody (Franz, J., 1973).

Znany jest również sposób utleniania kwasu n-(fosfonometylo)-iminodioctowego do glifosatu za pomocą mieszaniny nadtlenku wodoru, molibdenianu(VI) sodu oraz siarczanu(VI) żelaza(II). Proces ten nazywany jest DEA, gdyż wyjściowym substratem jest dietanoloaminia. Biorąc pod uwagę przytoczone reakcje również można stwierdzić, że redukcja jonów chromu(VI) może być związana z utlenianiem grup iminodioctowych obecnych w jonicie Wofatit MC 50.

5.5. Sorbenty impregnowane

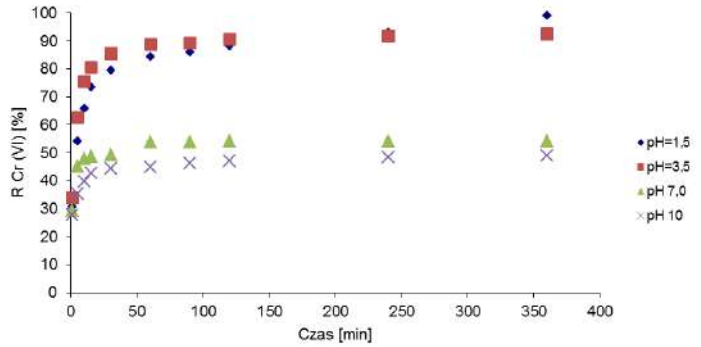
Sorbenty impregnowane są szczególną grupą materiałów łączącą zarówno cechy ekstrakcji jak i sorpcji. Do głównych ich zalet można zliczyć:

- łatwość przygotowania sorbentów impregnowanych,
- szeroki wybór reagentów o pożądanej selektywności,
- łączą zalety ekstrakcji ciecz-ciecz oraz wymiany jonowej,
- łatwość w separacji faz w wyniku eliminacji problemu tworzenia się stabilnych emulsji.

Amberlit XAD 7 HP impregnowany Aliquatem 336

Amberlit XAD 7HP posiada cechy hydrofilowego sorbenta o makroporowatej strukturze, dzięki czemu woda może łatwo wnikać w jego pory. Aliquat 336 jest czwartorzędową solą amoniową, która posiada dodatni ładunek na atomie azotu i może wymieniać jony w środowisku kwaśnym lub zasadowym. Dlatego tak otrzymany sorbent impregnowany powinien posiadać zdolność do sorpcji jonów chromu(VI). Stężenie Aliquatu 336 w Amberlicie XAD 7 HP po procesie impregnacji wyniosło 0,1 g/g.

Wyniki badań kinetyki sorpcji jonów chromu(VI) dla sorbenta Amberlit XAD 7 HP impregnowanego Aliquatem 336 przedstawiono na rysunku 79.



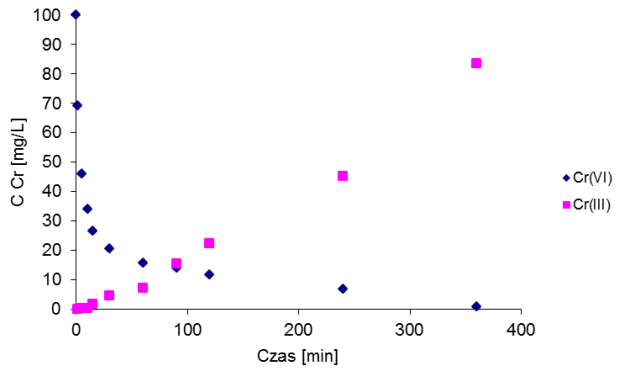
Rys. 79. Wpływ czasu kontaktu faz na proces sorpcji jonów chromu(VI) dla sorbenta Amberlit XAD 7 HP impregnowanego Aliquatem 336 w zakresie wartości pH 1,5–10.

Tabela 42. Wyznaczone parametry kinetyczne dla sorbenta Amberlit XAD 7 HP impregnowanego Aliquatem 336.

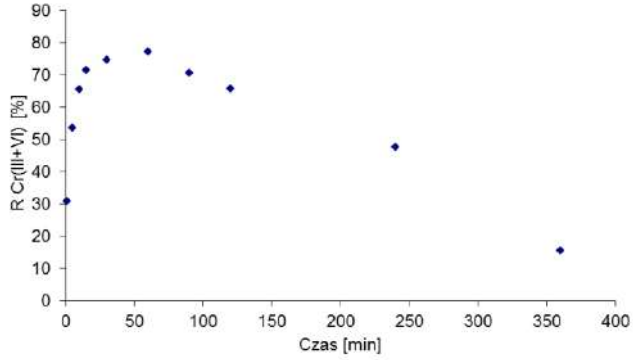
	PFO			PSO			
pH	k_1	q_1	R^2	k_2	q_2	h	R^2
1,5	0,0043	3,93	0,9132	0,01214	10,10	1,24	0,9999
3,5	0,0005	1,77	0,8360	0,03989	9,35	3,48	0,9999
7,0	0,0007	2,10	0,3618	0,14720	5,43	4,35	0,9999
10	0,0006	2,84	0,5325	0,07579	4,86	1,79	0,9996

Otrzymany metodą impregnacji rozpuszczalnikowej Amberlit XAD 7 HP impregnowany Aliquatem 336 poddano ocenie wpływu czasu kontaktu faz na sorpcję jonów chromu(VI) w zakresie pH 1,5–10. Otrzymane wyniki wykazały, że sorpcja jonów chromu(VI) zależy od wartości pH w roztworze. Ze wzrostem wartości pH następuje zmniejszenie procentu wydzielenia jonów chromu(VI). Najwyższy procent wydzielania otrzymano w środowisku kwaśnym o pH 1,5 oraz 3,5, które wyniosły odpowiednio 99,95 % oraz 92,59%. W środowisku obojętnym i zasadowym odnotowano znaczne zmniejszenie ich wartości do 54%

przy pH 7 oraz 48,85% o pH 10. Biorąc pod uwagę stężenia równowagowe po czasie kontaktu faz wynoszącym 360 min sorbent usuwa jony chromu(VI) do stężenia 0,043 mg/L czyli poniżej 0,05 mg/L. Dla wartości pH 3,5 stężenie jonów chromu(VI) wyniosło 7,4 mg/L i znacząco wzrasta przy pH 7 do 45,99 mg/L oraz 51,14 mg/L dla pH 10. Taki trend wynika ze zmian form chromu(VI) wraz ze wzrastającym pH roztworu. Otrzymane wyniki dopasowano do modelu pseudo-pierwszego i pseudo-drugiego rzędu. Współczynniki determinacji są bardzo wysokie (0,9996–0,9999) dla modelu pseudo-drugiego rzędu, podczas gdy dla modelu pseudo-pierwszego rzędu wynoszą 0,3618–0,9132. Dlatego kinetyka sorpcji jonów chromu(VI) na sorbencie impregnowanym zachodzi zgodnie z modelem pseudo-drugiego rzędu, co jest charakterystyczne dla anionitów słabo i mocno zasadowych oraz jonitów chelatujących. Wyznaczone wartości szybkości początkowych wynoszą: 1,24 mg/(g·min) – pH 1,5; 3,48 mg/(g·min) – pH 3,5; 4,35 mg/(g·min) – pH 7 oraz 1,79 mg/(g·min) – pH 10. Są one zbliżone do jonitów silnie zasadowych jak np. Dowex PSR–2. Jednocześnie wykonano analizę specjacyjną, która wykazała proces redukcji jonów chromu(VI) w roztworach o pH 1,5. W roztworze o pH 1,5, po czasie 60 min stężenie jonów chromu(VI) wyniosło 15,6 mg/L a Cr(III) 7,16 mg/L jednak stężenie jonów chromu(III) szybko wzrasta do 84,34 mg/L przy czasie 360 min (Rys. 80.). Tak szybki wzrost obserwowano dla anionitów silnie zasadowych Lewatit MonoPlus SR–7 oraz Dowex PSR–2. Jednakże podobnie jak dla anionitów wyznaczenie procentów wydzielenia chromu(III+VI) pozwala na ocenę jego efektywności. Przy czasie kontaktu faz wynoszącym 60 min sorpcja jonów chromu(VI) osiąga maksimum i wynosi 77,19% wtedy sumaryczne stężenie jonów chromu(III+VI) jest najmniejsze. Od tego momentu przybywa w roztworze jonów chromu(III) a procent wydzielenia jonów chromu(III+VI) zmniejsza się do 15,58% po czasie 360 min (Rys. 81.) (Wójcik i in., 2011b).

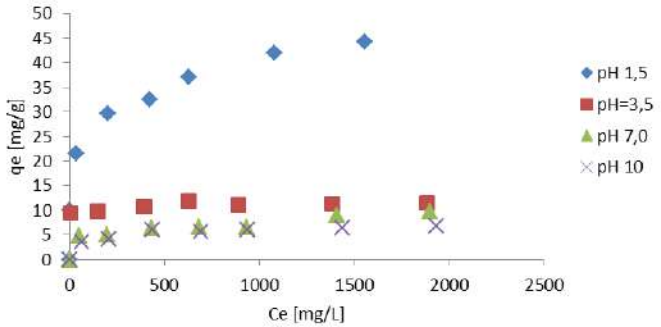


Rys. 80. Zmiany stężenia jonów chromu(III) oraz jonów chromu(VI) w trakcie usuwania z roztworu o pH 1,5 na sorbencie Amberlit XAD 7 HP impregnowanym Aliquatem 336.



Rys. 81. Wpływ czasu kontaktu faz na proces sorpcji jonów chromu (VI) z uwzględnieniem stężenia jonów chromu(III) w roztworze o pH 1,5 na sorbencie Amberlit XAD 7 HP impregnowanym Aliquatem 336.

Izotermy sorpcji jonów chromu(VI) dla sorbenta Amberlit XAD 7 HP impregnowanego Aliquatem 336 przedstawiono na rysunku 82.



Rys. 82. Zależność pojemności sorpcyjnej jonów chromu(VI) od stężenia równowagowego dla sorbenta Amberlit XAD 7 HP impregnowanego Aliquatem 336.

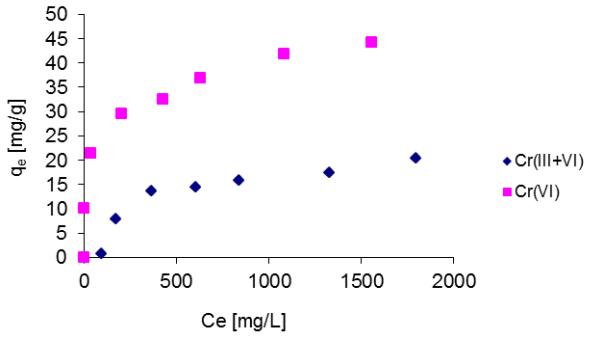
Tabela 43. Parametry izoterm Langmuira i Freundlicha wyznaczone dla sorbenta impregnowanego w zakresie wartości pH 1,5–10.

	Freundlich			Langmuir			
pH	n	K_F	R^2	Q_0	K_L	R_L	R^2
1,5	6,10	12,65	0,9920	45,45	0,01228	0,15692	0,9890
3,5	25,53	8,59	0,7820	11,56	0,07901	0,03284	0,9960
7,0	5,24	2,05	0,8242	10,36	0,00391	0,32570	0,9407
10	3,96	1,08	0,9774	6,76	0,01217	0,15795	0,9939
1,5 R	1,10	0,03	0,7048	74,63	0,00026	0,82940	0,0560

W celu wyznaczenia pojemności sorpcyjnej otrzymanego metodą impregnacji sorbenta Amberlit XAD 7 HP–Aliquat 336 wyznaczono izotermy w zakresie pH 1,5–10. Otrzymane wyniki dopasowano do modelu Langmuira oraz Freundlicha. W zakresie pH 3,5–10 model Langmuira lepiej opisuje proces sorpcji jonów chromu(VI) a współczynniki determinacji wynoszą 0,9407–0,996. W układzie o pH 1,5 współczynniki determinacji wyznaczone dla modelu Freundlicha-0,992 i Langmuira–0,989 mają zbliżone wartości.

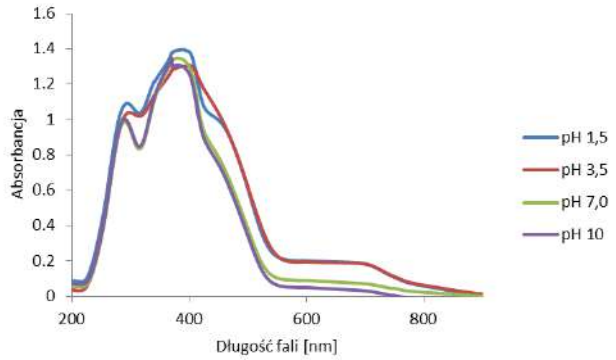
Taka sytuacja wynika ze stosunkowo szybkiego procesu redukcji i desorpcji jonów chromu(III) do roztworu, co może powodować zaburzenia w równomiernym oddziaływaniu jonów chromu(VI) z cząstkami ekstrahenta. Ponadto cząstki ekstrahenta mogą zajmować też mikropory Amberlitu XAD 7 HP. Jednocześnie izoterma Freundlicha lepiej dopasowuje się do danych eksperymentalnych uwzględniających stężenie chromu(III) przy wartości pH 1,5. Wyznaczona izoterma uwzględniająca stężenie jonów chromu(III) wskazuje, że realna pojemość wynosi 20,34 mg/g a nie 45,45 mg/g jak wynika ze stężenia jonów chromu(VI) (Rys. 83.).

W zakresie pH 3,5–10 wyznaczone pojemności wynoszą: 11,56 mg/g przy pH 3,5; 10,36 mg/g dla pH 7 oraz 6,76 mg/g przy pH 10.
Porównując wyznaczone pojemności sorpcyjne można stwierdzić, że są one niższe niż dla anionitów silnie i słabo zasadowych oraz jonitów chelatujących.



Rys. 83. Zależność pojemności sorpcyjnej jonów chromu(VI) od stężenia równowagowego z uwzględnieniem jonów chromu(III) powstających w wyniku redukcji przy pH 1,5 dla sorbenta Amberlit XAD 7 HP impregnowanego Aliquatem 336.

Faza stała jonitu została zbadana pod względem obecności jonów chromu(III) za pomocą metody DRS.

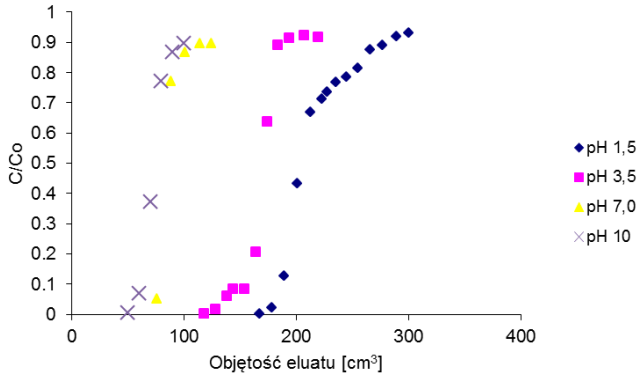


Rys. 84. Widmo DRS sorbenta Amberlit XAD 7 HP impregnowanego Aliquatem 336 w zakresie pH 1,5–10.

W przypadku sorbenta impregnowanego zastosowano metodę DRS do oceny redukcji jonów chromu(VI) w fazie stałej. Szkielet Amberlitu XAD 7 HP jest przeźroczysty co jest bardzo korzystne w przypadku metody DRS, gdyż słabo pochłania promieniowanie padające na próbkę. Pomimo stosunkowo niskich pojemności sorpcyjnych zaobserwowano w widmach obecność pasma charakterystycznego dla formy chromu(III). Jest to kolejny dowód na własności redukujące Amberlitu XAD 7 HP impregnowanego Aliquatem 336.

Amberlit XAD 16 impregnowany Aliquatem 336

Wyniki badań sorpcji jonów chromu(VI) w warunkach dynamicznych na sorbencie Amberlit XAD 16 impregnowanym Aliquatem 336 przedstawiono na rysunku 85.



Rys. 85. Krzywe przebicia jonów chromu(VI) dla sorbenta Amberlit XAD 16 impregnowanego Aliquatem 336 w zakresie pH 1,5–10.

W badaniach stosowano kolumienki o średnicy 0,63 cm wyposażone w zbiorniczek roztworu. W kolumienkach umieszczano 5 cm^3 spęczniałego sorbenta impregnowanego, przez który przepuszczano roztwory jonów chromu(VI) i (III) z szybkością 0,66 cm/min. Wyciek zbierano we frakcje o objętości 5, 10, 15, 20 cm^3. Stężenie Aliquatu 336 w Amberlicie XAD 16 po procesie impregnacji wyniosło 0,1864 g/g. Otrzymany metodą impregnacji sorbent Amberlit XAD 16-Aliquat 336 z uwagi na rozwiniętą powierzchnię właściwą po procesie impregnacji nie może być suszony. Jest to bardzo istotne gdyż podczas suszenia sorbent traci właściwości hydrofilowe, dlatego jego badania wykonano metodą dynamiczną (Wójcik i in., 2009).

Tabela 44. Wartości pojemności roboczej i całkowitej oraz współczynników podziału dla jonów chromu(VI) w sorbencie Amberlit XAD 16.

pH	Objętościowy współczynnik podziału	Pojemność robocza [g/dm^3]	Pojemność całkowita [g/dm^3]
1,5	2,3	-	0,32
3,5	2,8	-	0,33
7,0	1,75	-	0,24
10	1,61	-	0,19

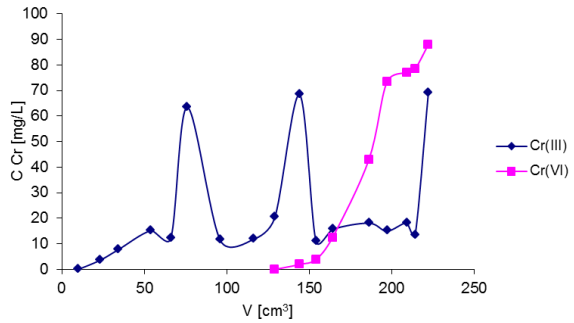
W wyniku przeprowadzonych badań impregnacji Amberlitu XAD 16 za pomocą Aliquatu 336 otrzymano sorbenty o różnym stężeniu ekstrahenta w fazie sorbenta od 0,04 g/g do 0,18 g/g.

Tabela 45. Wartości pojemności roboczej i całkowitej oraz współczynników podziału jonów chromu(VI) dla sorbenta Amberlit XAD 16 impregnowanego Aliquatem 336 w stosunku (1:1).

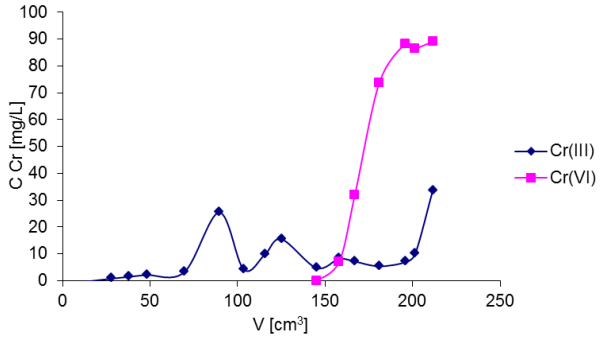
pH	Objętościowy współczynnik podziału	Pojemność robocza [g/dm^3]	Pojemność całkowita [g/dm^3]
1,5	40	3,4	4,36
3,5	33,2	2,4	3,20
7,0	15,8	1,4	1,56
10	14,5	1,3	1,5

Ustalono, że proces impregnacji zależy od stosunku masy sorbenta do ekstrahenta. Przy stosunku 1: 2 uzyskano podobne rezultaty jak w układach 1:1. Optymalny stosunek impregnacji ustalono na 1:1 gdyż jego zwiększanie nie powoduje wzrostu pojemności sorpcyjnej. Zbadano wpływ temperatury na proces impregnacji. Sorbent otrzymany w temperaturze 323 K posiadał takie samo stężenie ekstrahenta w fazie stałej w stosunku do otrzymanego w temperaturze pokojowej.

Przeprowadzone badania sorpcji jonów chromu(VI) wykazały wpływ wartości pH na sorpcję jonów chromu(VI). Wpływ pH na pojemność roboczą i całkowitą jonów chromu(VI) można przedstawić następującym szeregiem:1,5 > 3,5 > 7>10. Świadczy to o lepszej sorpcji jonów typu $Cr_2O_7^{2-}$ i $HCrO_4^-$ niż CrO_4^{2-}. W celu dokładnego opisu procesu sorpcji w układach o pH 1,5 zbadano specjację form chromu(III) i (VI). W trakcie badań stwierdzono występowanie procesu redukcji jonów chromu(VI) do chromu(III) w układach o pH 1,5. Stwierdzono, że redukcja chromu(VI) zależy od kontaktu sorbenta ze światłem słonecznym. W układzie o ograniczonym dostępie światła słonecznego redukcja następowała znacznie później i w mniejszym stopniu. Z badań specjacji wynika, że powstałe jony chromu(III) nie są zatrzymywane w fazie sorbenta i wraz z fazą ruchomą przechodzą do wycieku.



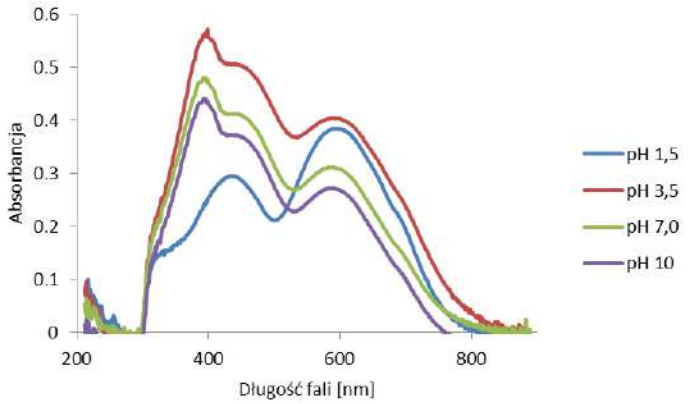
Rys. 86. Wykres specjacji jonów chromu(III+VI) w wycieku z kolumny zawierającej sorbent Amberlit XAD 16 impregnowany Aliquatem 336 wystawiony na działanie światła słonecznego podczas sorpcji jonów chromu(VI) przy pH 1,5.



Rys. 87. Wykres specjacji jonów chromu(III+VI) w wycieku z kolumny zawierającej sorbent Amberlit XAD 16 impregnowany Aliquatem 336 bez dostępu światła słonecznego podczas sorpcji jonów chromu(VI) przy pH 1,5.

W celu zwiększenia stabilności impregnatów zastosowano procedurę stabilizacji termicznej poprzez zagotowanie otrzymanego sorbenta impergnowanego w wodzie destylowanej. Po tym procesie sorbent wykazywał takie same właściwości sorpcyjne jak bez stabilizacji.

Świadczy to o skutecznym procesie impregnacji w temperaturze pokojowej. Faza stała jonitu została zbadana pod względem obecności jonów chromu(III) za pomocą metody DRS. W przypadku tego sorbenta również obserwowano pasma charakterystyczne dla jonów chromu(III) przy długości fali 600 nm. Pasma te potwierdzają zachodzący proces redukcji jonów chromu(VI) do chromu(III) w fazie stałej sorbenta Amberlit XAD 16 impregnowanego Aliquatem 336.

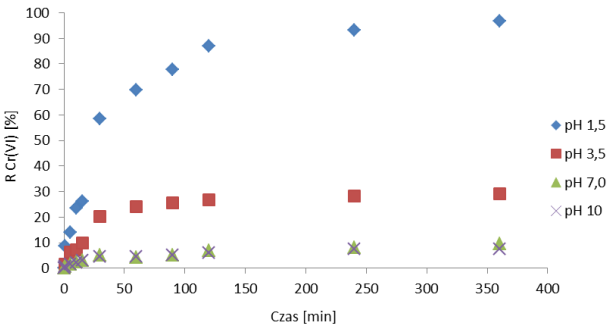


Rys. 88. Widmo DRS sorbenta Amberlit XAD 16 impregnowanego Aliquatem 336 po sorpcji jonów chromu(VI) w zakresie pH 1,5–10.

W literaturze można znaleźć przykłady zastosowania sorbentów impregnowanych do usuwania jonów chromu(VI). Kabay i in. (2003) otrzymali dwa sorbenty w wyniku impregnacji matryc polimerowych Diaion HP 20 i Diaion HP–2MG o powierzchni właściwej odpowiednio 556,8 m^2/g i 524,16 m^2/g, za pomocą Aliquatu 336. Autorzy wykazali, że sorpcja jonów chromu(VI) wzrasta ze wzrostem wartości pH od 1 do 3,2 i stabilizuje się od 3,2 do 8. Takie zachowanie sorbenta impregnowanego wytłumaczono dużym stężeniem konkurencyjnych jonów przy niskich wartościach pH. Ponadto Autorzy zastosowali do oznaczania jonów chromu(VI) metodę AAS, która oznacza sumę form chromu(III i VI). W rzeczywistości w zakresie pH 1–2 zaszła bardzo efektywna sorpcja jonów chromu(VI), następnie ich redukcja do jonów chromu(III) oraz ich przejście do roztworu równowagowego. Dlatego Autorzy wnioskowali, że sorpcja jonów chromu(VI) jest mała. Jest to doskonały przykład jak brak wykonanej analizy specjacyjnej jonów chromu w roztworze równowagowym może prowadzić do otrzymania niekompletnych wniosków.

5.6. Sorbenty węglowe
Sorbent węglowy Purolit AC 20

Wyniki badań kinetyki sorpcji jonów chromu(VI) na sorbencie węglowym Purolit AC 20 przedstawiono na rysunku 89.



Rys. 89. Wpływ czasu kontaktu faz na proces sorpcji jonów chromu(VI) w zakresie wartości pH 1,5–10 na sorbencie węglowym Purolit AC 20.

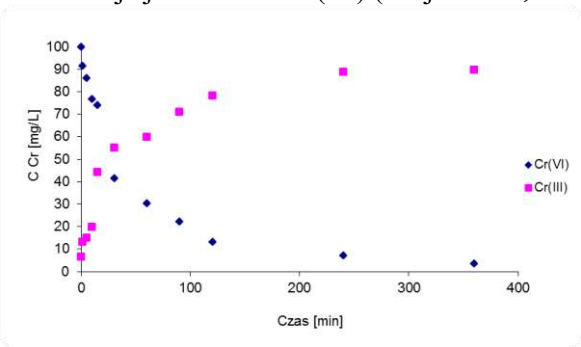
Tabela 46. Wyznaczone parametry kinetyczne dla sorbenta węglowego Purolit AC 20.

	PFO			PSO			
pH	k_1	q_1	R^2	k_2	q_2	h	R^2
1,5	0,00189	7,58	0,8280	0,00165	25,16	1,0471	0,9990
3,5	0,00133	7,85	0,8830	0,00107	11,15	0,1330	0,9960
7,0	0,00084	2,33	0,9210	0,00290	3,30	0,0316	0,9920
10	0,00046	2,38	0,9480	0,00264	3,15	0,0262	0,9645

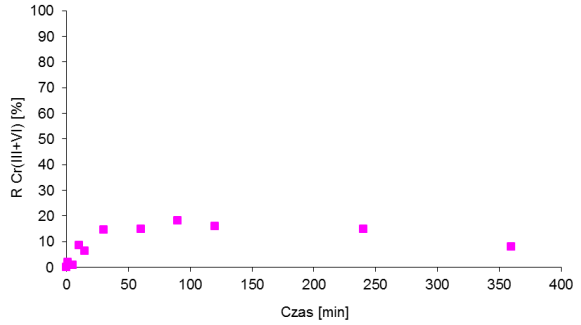
Oprócz anionitów mocno i słabo zasadowych, jonitów chelatujących, polimerowych sorbentów impregnowanych do usuwania jonów chromu(VI) można zastosować sorbenty węglowe. Jednym z handlowych węgli jest Purolit AC 20. Ten węglowy sorbent otrzymywany jest przez granulowanie węgla aktywnego do ziaren o rozmiarze 0,4–1,4 mm. Powierzchnia właściwa tego sorbenta wynosi 759,9 m^2/g, średni rozmiar porów 5,57 nm a objętość porów 0,42 cm^3/g.

Badania wpływu czasu kontaktu faz oraz wartości pH na proces usuwania jonów chromu(VI) wykazały, że wzrost pH powoduje obniżenie procentu wydzielenia. Największą wartość procentu wydzielenia osiągnięto przy pH 1,5 i wyniosła 96,63% po czasie 360 min. Wzrost wartości pH do 3,5 powoduje obniżenie procentu wydzielenia do 29,06%. Przy pH 7 już tylko 9,67% jonów jest usuwanych, a dla pH 10 wartość ta wynosi 7,43%. W roztworze o pH 1,5 stężenie równowagowe jonów chromu(VI) wynosi 3,36 mg/L a wydłużenie czasu kontaktu faz do 48 godzin zmniejsza je do 0,029 mg/L czyli jest to

wartość akceptowalna przy założeniu 0,05 mg/L. Przy wartości pH 3,5 stężenie równowagowe jest duże i wynosi 70,93 mg/L, dla pH 7 – 90,32 mg/L, a przy pH 10 – 92,56 mg/L. Uzyskane wyniki dopasowano do modelu pseudo-pierwszego rzędu oraz pseudo-drugiego rzędu. Współczynniki determinacji dla modelu PSO wynoszą od 0,9645 do 0,999 i są większe niż dla modelu PFO (0,8280–0,9480). Z modelu PSO wyznaczono szybkość początkową, która przy pH 1,5 wyniosła 1,0471 mg/(g·min) i zmniejsza się do 0,1330 mg/(g·min) przy wartości pH 3,5. Dalszy wzrost pH do 7 i 10 powoduje, że szybkość jest jeszcze mniejsza i wynosi odpowiednio 0,0316 mg/(g·min) i 0,0262 mg/(g·min). Otrzymane wartości szybkości sorpcji są zbliżone do wyznaczonych dla jonitu chelatującego Wofatit MC 50. Ponadto stwierdzono, że sorbenty węglowe charakteryzują się silną redukcją jonów chromu(VI). Przy czasie kontaktu faz 360 min stężenie jonów chromu(III) w roztworze równowagowym wynosi 89,47 mg/L. Równie silną redukcję obserwowano dla anionitu Dowex PSR–2 oraz jonitu chelatującego Purolit S 920. Przeliczając uzyskane wartości na procent wydzielenia z uwzględnieniem stężenia jonów chromu(III) uzyskano wartość maksymalną, która wyniosła tylko 18,2% przy czasie kontaktu faz 90 min i zmniejsza się do 8% po czasie 360 min. Dlatego głównym mechanizmem oprócz sorpcji jest redukcja jonów chromu(VI) (Wójcik i in., 2012a).

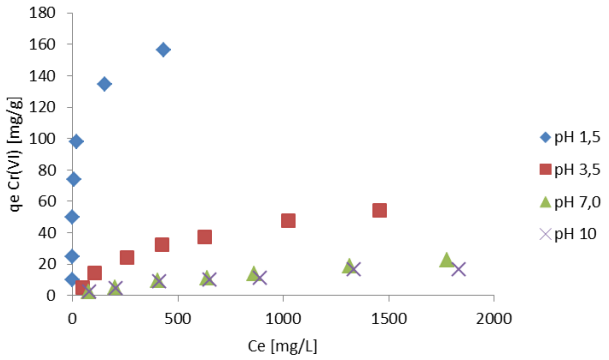


Rys. 90. Zmiany stężenia jonów chromu(III) oraz jonów chromu(VI) w trakcie usuwania z roztworu o pH 1,5 na sorbencie węglowym Purolit AC 20.



Rys. 91. Wpływ czasu kontaktu faz na proces sorpcji jonów chromu(VI) z uwzględnieniem stężenia jonów chromu(III) w roztworze o pH 1,5.

Izotermy sorpcji jonów chromu(VI) dla sorbenta węglowego Purolit AC 20 przedstawiono na rysunku 92.



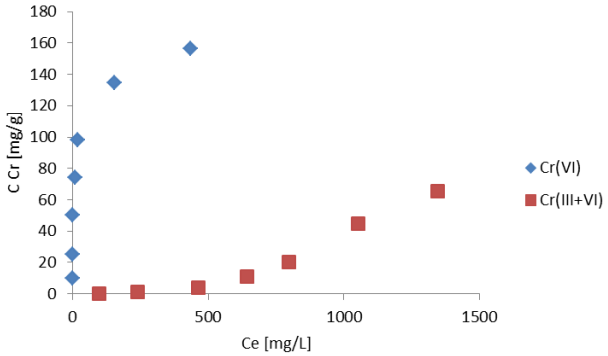
Rys. 92. Zależność pojemności sorpcyjnej jonów chromu(VI) od stężenia równowagowego dla sorbenta węglowego Purolit AC 20.

Tabela 47. Parametry izoterm Langmuira i Freundlicha wyznaczone dla sorbenta węglowego Purolit AC 20 w zakresie pH 1,5–10.

	Freundlich			Langmuir			
pH	n	K_F	R^2	Q_0	K_L	R_L	R^2
1,5	4,19	43,003	0,8629	156,25	0,15023	0,01780	0,9907
3,5	1,55	0,575	0,9409	73,53	0,00184	0,47175	0,9833
7,0	1,37	0,102	0,9896	37,88	0,00074	0,65712	0,9481
10	1,51	0,130	0,9715	24,81	0,00112	0,57324	0,9525
1,5 R	0,46	0,314	0,9781	-3,98	-0,00087	1,88246	0,7773

Podobnie jak dla jonitów różnego typu przeprowadzono badania Purolitu AC 20 w celu określenia pojemności sorpcyjnej jonów chromu(VI).
Badania wykazały zmniejszanie się pojemności sorpcyjnej ze wzrostem wartości pH. Największą wartość pojemności sorpcyjnej jonów chromu(VI) uzyskano przy pH 1,5 i wyniosła 156,25 mg/g, która zmniejszyła się do 73,53 mg/g przy pH 3,5. Jednak w warunkach obojętnych i zasadowych pojemność wynosi 37,88 mg/g przy pH 7 i 24,8 mg/g– pH 10. Takie zmniejszenie pojemności wskazuje, że przy pH poniżej 7 następuje zmiana ładunku dodatniego powierzchni sorbenta węglowego na ujemny, co powoduje tak znaczący skok w obniżeniu pojemności sorpcyjnej. Otrzymane wyniki dopasowano do modelu Langmuira i Freundlicha. W zakresie pH 1,5–3,5 wartości współczynników determinacji są wyższe dla modelu Langmuira (0,9907–0,9833) niż dla modelu Freundlicha (0,8629–0,9409) jednak w układach o pH 7–10 sytuacja jest odwrotna. Model Freundlicha dopasowuje je lepiej (0,9896–0,9715) niż model Langmuira (0,9481–0,9525). Podobnie zmienia się parametr R_L, którego wartości wzrastają ze wzrostem pH roztworu.

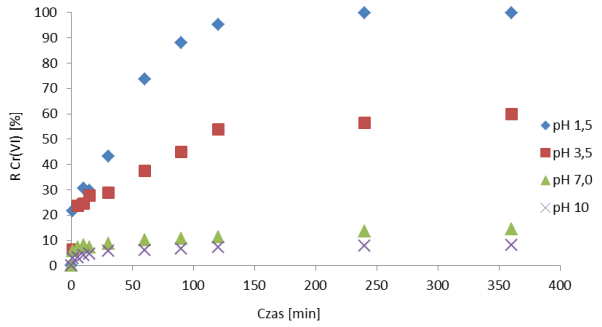
Przeprowadzono badania specjacji jonów chromu w roztworach równowagowych, co pozwoliło na określenie procesu redukcji. Z badań kinetycznych wynika znaczący udział redukcji w mechanizmie sorpcji jonów chromu(VI), ma to też odzwierciedlenie w izotermach sorpcji w roztworach o pH 1,5. Przy stężeniu równowagowym 463 mg/L pojemność wyniosła tylko 3,7 mg/g a przy stężeniu 1346,4 mg/L osiągnęła 65,36 mg/g. Tak więc, porównując pojemność wyznaczoną na podstawie stężenia jonów chromu(VI) która wynosi 156,25 mg/g znaczące jest jej obniżenie do 65,36 mg/g. Wynika to z faktu redukcji jonów chromu(VI) występującej w fazie sorbenta węglowego. Zredukowana izoterma jest lepiej opisana modelem Freundlicha niż Langmuira.



Rys. 93. Zależność pojemności sorpcyjnej jonów chromu(VI) od stężenia równowagowego z uwzględnieniem jonów chromu(III) powstających w wyniku redukcji przy pH 1,5 dla sorbenta węglowego Purolit AC 20.

Sorbent węglowy Lewatit AF5

Wyniki badań kinetyki sorpcji jonów chromu(VI) dla sorbenta węglowego Lewatit AF5 przedstawiono na rysunku 94.



Rys. 94. Wpływ czasu kontaktu faz na proces sorpcji jonów chromu(VI) w zakresie wartości pH 1,5–10 na sorbencie węglowym Lewatit AF5.

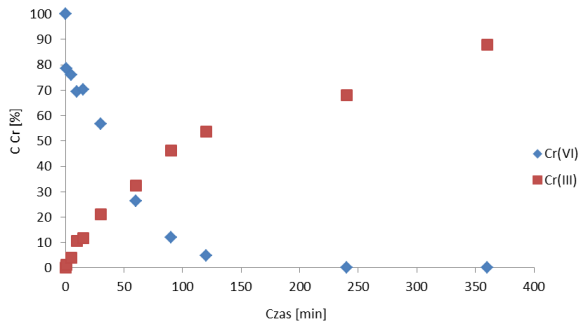
Tabela 48. Wyznaczone parametry kinetyczne sorbenta węglowego Lewatit AF5.

	PFO			PSO			
pH	k_1	q_1	R^2	k_2	q_2	h	R^2
1,5	0,00173	2,67	0,4220	0,00251	25,11	1,5851	0,9999
3,5	0,00060	10,54	0,8100	0,00087	19,07	0,3171	0,9960
7,0	0,00137	7,67	0,9680	0,00055	9,04	0,0452	0,9720
10	0,00046	2,69	0,9657	0,00219	3,68	0,0298	0,9806

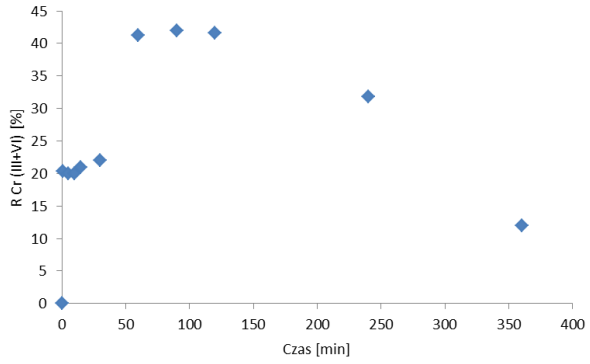
W grupie sorbentów węglowych oprócz Purolitu AC 20 zastosowano Lewatit AF5. Ten węglowy sorbent produkowany jest w formie czarnych kulek o rozmiarze 0,4–0,8 mm, Powierzchnia właściwa tego sorbenta wynosiła 1200 m^2/g, średni rozmiar porów 8 nm, a objętość porów 0,15 cm^3/g.

Przeprowadzone badania wpływu czasu kontaktu faz jak również wartości pH na procent wydzielenia jonów chromu(VI) wykazały zmniejszenie procentu wydzielenia jonów chromu(VI) ze wzrostem wartości pH. W roztworze o pH 1,5 współczynnik wydzielenia był największy i wyniósł 99,95% zmniejszył się do 59,97% przy pH 3,5. W roztworach obojętnych i zasadowych procent wydzielenia był mały i wyniósł 14,53% w pH 7 oraz 8,18% dla pH 10. Podobnie jak w przypadku Purolitu AC 20 w roztworach o pH 7 i 10 mała wartość procentu wydzielenia związana jest ze zmianą ładunku powierzchni sorbenta węglowego Lewatit AF5 na ujemny. Biorąc pod uwagę fakt, że stężenie równowagowe przy pH 1,5 było małe 0,046 mg/L, co umożliwiło usuniecie jonów chromu(VI) do poziomu spełniającego wymaganie środowiskowe 0,05 mg/L.

W przypadku Lewatitu AF5 dopasowano wyniki sorpcji jonów chromu(VI) do modelu pseudo-pierwszego oraz pseudo-drugiego rzędu. Współczynniki determinacji dla modelu pseudo-drugiego rzędu są wyższe (0,9720–0,9999) niż dla modelu pseudo-pierwszego rzędu (0,4220–0,9680) co wskazuje na lepsze dopasowanie do modelu PSO. Przeprowadzona analiza stężenia jonów chromu(III) wskazuje na szybki proces redukcji, po czasie 60 min stężenie chromu(III) wyniosło 32,47 mg/L i wzrastało aż do 87,95 mg/L po 360 minutach. Porównując oba sorbenty węglowe można stwierdzić, że zarówno Lewatit AF5, jaki i Purolit AC 20 charakteryzują się wysoką efektywnością sorpcji i redukcji jonów chromu(VI) do (III). Dla sorbenta węglowego Lewatit AF5, wyznaczono procent wydzielenia z uwzględnieniem redukcji. Maksymalna wartość procentu wydzielenia była większa niż w przypadku Purolitu AC 20 i wyniosła 42% przy czasie kontaktu faz 90 min. Jednak już po czasie 360 minut wyniosła 12% i również była większa niż dla Purolitu AC 20. Dlatego można stwierdzić, że redukcja jonów chromu(VI) do (III) zachodzi silniej dla Purolitu AC 20 niż Lewatitu AF5.

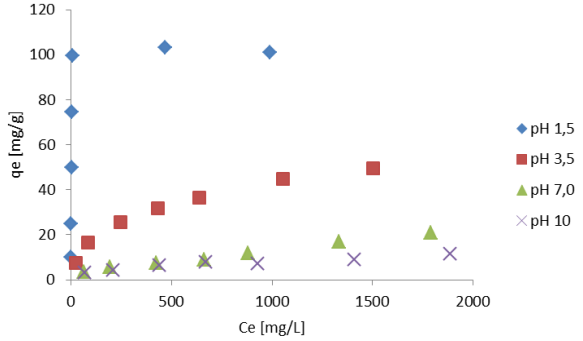


Rys. 95. Zmiany stężenia jonów chromu(III) oraz jonów chromu(VI) w trakcie usuwania z roztworu o pH 1,5 na sorbencie węglowym Lewatit AF5.



Rys. 96. Wpływ czasu kontaktu faz na proces sorpcji jonów chromu(VI) z uwzględnieniem stężenia jonów chromu(III) w roztworze o pH 1,5 na sorbencie węglowym Lewatit AF5.

Izotermy sorpcji jonów chromu(VI) na sorbencie węglowym Lewatit AF5 przedstawiono na rysunku 97.



Rys. 97. Zależność pojemności sorpcyjnej jonów chromu(VI) od stężenia równowagowego dla sorbenta węglowego Lewatit AF5.

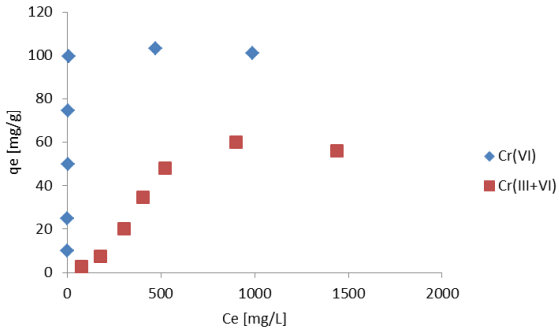
Tabela 49. Parametry izoterm Langmuira i Freundlicha wyznaczone dla sorbenta węglowego Lewatit AF5 w zakresie pH 1,5–10.

	Freundlich			Langmuir			
pH	n	K_F	R^2	Q_0	K_L	R_L	R^2
1,5	4,74	33,8844	0,6364	101,01	3,41379	0,00081	0,9996
3,5	2,31	2,1837	0,9810	51,81	0,00470	0,29362	0,9903
7,0	2,04	0,4339	0,9872	23,04	0,00150	0,51379	0,9139
10	2,63	0,5983	0,9581	12,48	0,00243	0,41589	0,9304
1,5 R	0,91	37,8530	0,9047	2000,00	0,00003	0,97777	0,0013

W przypadku sorbenta węglowego Lewatit AF5 wyznaczono izotermy w celu określenia pojemności sorpcyjnej jonów chromu(VI). Otrzymane dane dopasowano do modelu Langmuira i Freundlicha. Podobnie jak dla sorbenta węglowego Purolit AC 20 współczynniki determinacji są wyższe dla modelu Langmuira w zakresie pH 1,5–3,5. Wzrost wartości pH do 7 i 10 powoduje, że sorpcja jest lepiej opisana modelem Ferundlicha. Biorąc pod uwagę wyznaczone wartości pojemności sorpcyjnej zmniejszają się one ze wzrostem wartości pH i wynoszą odpowiednio 101,01 mg/g przy pH 1,5; 51,81 mg/g – pH 3,5, 23,04 mg/g – pH 7 oraz 12,48 mg/g dla pH 10. W porównaniu do sorbenta węglowego Purolit AC 20 są to niższe wartości 156,25 mg/g przy pH 1,5; 73,53 mg/ – pH 3,5; 37,88 mg/g – pH 7 i 24,8 mg/g dla pH 10. W przypadku Lewatitu AF 5 wyższa powierzchnia właściwa nie powoduje większej pojemności sorpcyjnej w całym zbadanym zakresie pH 1,5–10. Podobnie jak dla sorbenta węglowego Purolit AC 20 w przypadku Lewatitu AF5 w roztworach o pH 1,5 stwierdzono obecność jonów chromu(III) co wskazuje na zachodzący proces redukcji.

W przypadku izotermy otrzymanej z uwzględnieniem jonów chromu(III) wyższe współczynniki determinacji uzyskano dla modelu Freundlicha niż Langmuira co jest spowodowane zachodzącym procesem redukcji w czasie sorpcji jonów chromu(VI). Jednocześnie następuje zmniejszenie wyznaczonej pojemności sorpcyjnej z 101,01 mg/g do 56 mg/g z uwzględnieniem procesu redukcji jonów chromu(VI) do (III). Tak znacząca redukcja jest również charakterystyczna dla sorbenta węglowego Purolit AC 20.

W literaturze można znaleźć wiele przykładów poświęconych sorpcji jonów chromu(VI) na węglach aktywnych. Khezami i in., (2005) badał dwa handlowe węgle aktywowane wodorotlenkiem sodu CKW lub kwasem fosforowym Acticarbone o wysokiej powierzchni właściwej odpowiednio 1255 m^2/g i 1210 m^2/g. Węgle te charakteryzowały się największą pojemnością sorpcyjną w roztworach kwaśnych. Pojemność ta zmniejszała się ze wzrostem pH. Dla obu węgli izoterma Langmuira lepiej opisywała sorpcję niż model Freundlicha. Podobnie jak dla Lewatitu AF5 i Purolitu AC 20 wzrost wartości pH powodował zmniejszenie pojemności sorpcyjnej Cr(VI): CKW 180,3 mg/g przy pH 3; 95,1 mg/g – pH 6 i 33,4 mg/g – pH 9 oraz Acticarbone 124,6 mg/g przy pH 3; 32,4 mg/g – pH 6; 17,5 mg/g dla pH 9.



Rys. 98. Zależność pojemności sorpcyjnej jonów chromu(VI) od stężenia równowagowego z uwzględnieniem jonów chromu(III) powstających w wyniku redukcji przy pH 1,5 dla sorbenta węglowego Lewatit AF5.

Wysoką pojemność sorpcyjną Autorzy wytłumaczyli możliwym procesem redukcji, jednak zastosowana przez nich metoda analityczna (UV-Vis) tego nie umożliwiała. Potwierdza to fakt, że w tego typu badaniach analiza specjacyjna powinna być standardem. Przeprowadzone badania kinetyczne dla węgli CKW i Acticarbone potwierdziły przewagę modelu pseudo-drugiego rzędu nad modelem pseudo-pierwszego rzędu, co jest zgodne z badaniami wykonanymi dla sorbentów węglowych Lewatit AF5 oraz Purolit AC 20.

5.7. Ekstrahenty

Oprócz procesu sorpcji i redukcji jonów chromu(VI), który następuje na anionitach, jonitach chelatujących, sorbentach impregnowanych oraz sorbentach węglowych redukcję jonów chromu(VI) do (III) potwierdzono w ekstrakcji rozpuszczalnikowej. Dobrze znany ekstrahent Aliquat 336 zastosowano do badań nad ekstrakcją i redukcją jonów chromu(VI). Aliquat 336 jest to mieszanina czwartorzędowych soli amoniowych. Przeprowadzone badania metodą ESI-MS (spektrometria mas z jonizacją typu elektrospray) wykazały w składzie obecność następujących soli: N,N-dioktano-N-heksano-N-metyloamoniowej, N,N,N-trioktano-N-metyloamoniowej, N,N-didekano-N-oktano-N-metyloamoniowej, N,N,N-tridekano-N-metyloamoniowej i N,N-dioktano-N-dekano-N-metyloamoniowej. Wszystkie te składniki Aliquatu 336 charakteryzują się obecnością dodatniego ładunku na atomie azotu, który warunkuje możliwość procesu ekstrakcji jonów chromu(VI). Przeprowadzone badania procesu ekstrakcji jonów chromu(VI), dowiodły możliwości jego usuwania z roztworów kwasu siarkowego(VI) o stężeniu 1M oraz w zakresie pH 1,5–3,5. Wyznaczone wartości procentu ekstrakcji okazały się wysokie i wyniosły 99,94% w 1M H_2SO_4; 99,97% przy pH 1,5 oraz 99,61% przy pH 3,5. Tak wysokie wartości procentu ekstrakcji wskazują, że w roztworze o pH 1,5 stężenie jonów chromu(VI) było niższe niż 0,05 mg/L i wyniosło 0,027 mg/L, a w 1M roztworze kwasu siarkowego(VI) było nieco wyższe i wyniosło 0,054 mg/L.

W roztworze o pH 3,5 na skutek zmniejszenia efektywności ekstrakcji stężenie jonów chromu(VI) w roztworze równowagowym wzrosło do 3,38 mg/L. Jednocześnie wykonano analizę specjacyjną, która wykazała obecność jonów chromu(III) w 1M roztworze kwasu siarkowego(VI) oraz przy pH 1,5. Po czasie 60 minut stężenia jonów chromu(III) wyniosły 20 mg/L w 1M kwasie siarkowym i 9,5 mg/L przy pH 1,5. Jak widać efektywność redukcji jest większa w 1M kwasie siarkowym niż przy pH 1,5 co wynika z większego stężenia kationów wodorowych w roztworze równowagowym. Po 10 godzinach kontaktu faz redukcja chromu(VI) do (III) jest ilościowa. Badania ESI-MS pozwoliły na ustalenie produktów redukcji.

W fazie organicznej wykryto składniki grup zawartych w solach amoniowych takich jak: oktanowa, dekanowa i metylowa. Oznacza to, że sole amoniowe uległy degradacji tworząc aminy trzeciorzędowe takie jak: N-metylo-N,N-dioktanoamina, N-metylo-N-dekano-N-oktanoamina, N,N-didekano-N-oktanoamina i N,N,N-tridekanoamina. W produktach reakcji wykazano obecność oktanalu i dekanalu, które po dłuższym czasie kontaktu faz mogą być utleniane do odpowiednich kwasów jak oktanowy czy dekanowy.

Oprócz Aliquatu 336 opracowano i zastosowano nowy ekstrahent zdolny do ekstrakcji i redukcji jonów chromu(VI). Jest to ekstrahent z grupy pirydynoamidoksymów o nazwie, N,N-diheksylo-N'-hydroksypirydyno-2-karboksyimidoamid (DH2PIA). Podobnie jak dla Aliquatu 336 przeprowadzono badania ekstrakcji jonów chromu(VI) w 1M kwasie siarkowym(VI) oraz przy pH 1,5–3,5. Okazało się, że ekstrahent ten ekstrahuje jony chromu(VI) w 1M kwasie siarkowym(VI) – 99,98% i przy pH 1,5 – 89,84%, podczas gdy przy pH 3,5 ekstrakcja jest bardzo mała i wynosi 4,6%. W 1M kwasie siarkowym(VI) stężenie jonów chromu(VI) po 10 minutach kontaktu faz wyniosło 0,027 mg/L a po 15 min 0,013 mg/L co oznacza, że można oczyszczać roztwory do poziomu poniżej 0,05 mg/L. Przeprowadzona analiza specjacyjna potwierdziła właściwości redukujące tego ekstrahenta.

W roztworze 1M kwasu siarkowego(VI) redukcja jest ilościowa, a stężenie jonów chromu(III) wyniosło 99,78 mg/L już po 10 min oraz 89,84 mg/L przy pH 1,5 po 240 min czasu kontaktu faz. Podobnie jak w przypadku Aliquatu 336 wykazano oprócz ekstrakcji silny proces redukcji, który prowadzi do zmniejszenia toksyczności jonów chromu(VI).

Kluczowa okazała się tu analiza ESI-MS, która pozwoliła na określenie mechanizmu redukcji. Jak dowiodły badania mechanizm redukcji DH2PIA zachodzi przez tworzenie form iminoksy o niskiej energii, które są bardzo niestabilne i mogą przyłączać atomy wodoru z wody, toluenu lub kwasu siarkowego, tworząc związek początkowy imidamid. Taki mechanizm jest odmienny od degradacji zachodzącej podczas redukcji z zastosowaniem Aliquatu 336. Jednocześnie przeprowadzono pięć cykli pracy ekstrahenta DH2PIA stosując do jego regeneracji 1% nadtlenek wodoru. Przeprowadzone badania potwierdziły fakt, że również układy ciekłe faza wodna i organiczna mogą być stosowane do usuwania jonów chromu(VI) z roztworów kwasowych.

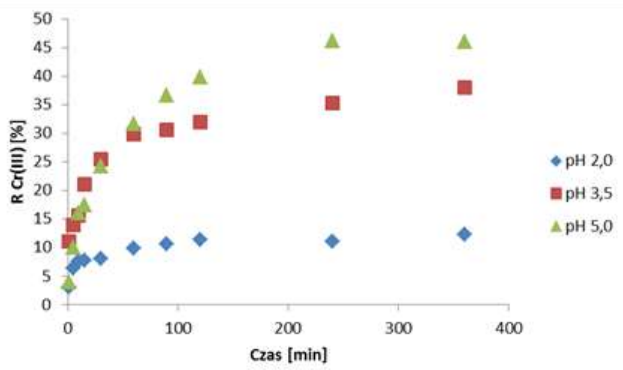
Dokładna analiza specjacyjna fazy wodnej oraz ESI-MS fazy organicznej pozwala na wykrycie i opisanie wielu procesów dotąd nieznanych z literatury.

Stwarza to zupełnie nowe możliwości dla oczyszczania i zmniejszania toksyczności roztworów, poprzez zastosowanie zarówno znanych jak i nowo syntetyzowanych ekstrahentów takich jak DH2PIA (Wójcik i in., 2020).

5.8. Sorbent naturalny

Biorąc pod uwagę zastosowanie jonitów syntetycznych oraz ekstrahentów do usuwania jonów chromu(VI) sprawdzono również przydatność sorbenta naturalnego Nitrolit do wydzielania jonów chromu(III i VI) (Wójcik, 2020). Nitrolit jest naturalnym sorbentem należącym do grupy zeolitów, który wykazuje zdolności jonowymienne. Nitrolit był stosowany do usuwania jonów amonowych a jego pojemność sorpcyjna może wynosić 0,7 val NH_4^+ /L (Jachuła i in., 2011). Sorbenty naturalne charakteryzują się niską ceną, co można uznać za ich zaletę jednak uzyskiwane pojemności sorpcyjne są niższe niż w przypadku jonitów różnego typu. Sorbent naturalny Nitrolit charakteryzuje się możliwością sorpcji jonów chromu(III), podczas gdy jony chromu(VI) praktycznie nie są sorbowane.

Badania sorpcji jonów chromu(VI) wskazują na znikomą pojemność Nitrolitu, która wynosi 0,01 mg Cr(VI)/g co stwarza możliwość do zastosowania go jako sorbenta umożliwiającego oddzielanie jonów chromu(III) od chromu(VI). W celu scharakteryzowania właściwości sorpcyjnych w stosunku do jonów chromu(III) wyznaczono kinetykę sorpcji oraz określono pojemność sorpcyjną w stosunku do w/w jonów.

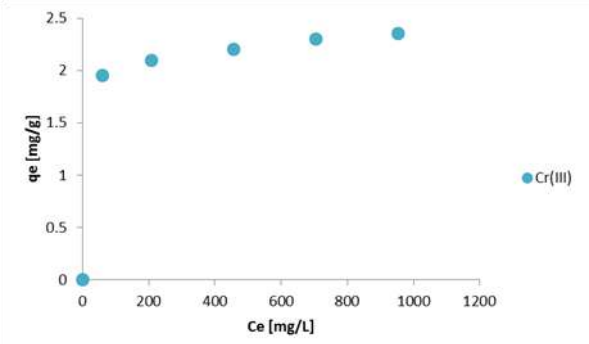


Rys. 99. Wpływ czasu kontaktu faz na proces na proces sorpcji jonów chromu(III) w zakresie wartości pH 2–5 na sorbencie Nitrolit.

Tabela 50. Wyznaczone parametry kinetyczne dla sorbenta Nitrolit w zakresie wartości pH 2–5.

	PFO			PSO			
pH	k_1	q_1	R^2	k_2	q_2	h	R^2
2	0,0093	0,066	0,8514	0,2048	0,603	0,0745	0,9957
3,5	0,0037	2,69	0,7734	0,0433	1,902	0,1568	0,9950
5,0	0,0093	3,052	0,9156	0,0166	2,461	0,1008	0,9962

Przedstawione dane wskazują, że w przypadku sorbenta naturalnego Nitrolit sorpcja jonów chromu(III) zależy od wartości pH. Ze wzrostem pH od 2 do 5 wzrasta procent wydzielenia od 10 % przy pH 2 do 46 % przy pH 5. Analizując zmiany wartości procentów wydzielenia w czasie można zauważyć, że już po czasie 240 min następuje ich stabilizacja. Na podstawie tych danych wyliczono wartości parametrów kinetycznych stosując modele PSO i PFO podobnie jak dla jonitów różnego typu. Współczynniki determinacji dla modelu PSO (0,9950–0,9962) są znacząco wyższe niż dla modelu PFO (0,7734–0,9156). Podobnie jak dla jonitów różnego typu również model PSO lepiej nadaje się do opisu kinetyki sorpcji jonów chromu(III). Jednak należy zwrócić uwagę na wartość parametru szybkości początkowej h która zmienia się w przedziale 0,0745–0,1568 mg/(g·min). Wartości te są znacząco niższe niż w przypadku jonitów gdzie szybkości sorpcji mogą osiągać nawet 50 mg/(g·min) przy pH 3,5 dla anionitu Amberlit IRA 910. Biorąc pod uwagę zastosowanie sorbentów naturalnych w ochronie środowiska należy rozważyć czy szybkość sorpcji jest wystarczająca do jego zastosowania w danym procesie oczyszczania lub usuwania jonów chromu(III). Kolejnym parametrem decydującym o zastosowaniu sorbenta jest pojemność sorpcyjna. W przypadku sorbenta Nitrolit wyznaczono ją dla wartości pH 3,5 tak, aby była pewność, że jest to proces soprcji a nie strącania jonów chromu(III) co może mieć miejsce przy wzroście wartości pH powyżej 5.



Rys. 100. Zależność pojemności sorpcyjnej jonów chromu(III) od stężenia równowagowego dla sorbenta Nitrolit.

Zależność zmian stężenia równowagowego od pojemności sorpcyjnej sorbenta Nitrolit przedstawiono na rysunku 100. W zakresie stężeń równowagowych od 61–953 mg/L następuje powolny wzrost pojemności sorpcyjnej w stosunku do jonów chromu(III) od 1,95–2,35 mg/g. Uzyskane wyniki pozwalają na dopasowanie danych do modelu Langmuira oraz Freundlicha. Uzyskane wartości parametrów izoterm Langmuira i Freundlicha zaprezentowano w poniższej tabeli.

Tabela 51. Parametry izoterm Langmuira i Freundlicha wyznaczone dla sorbenta Nitrolit w pH 3,5.

	Freundlich			Langmuir			
pH	n	K_F	R^2	Q_0	K_L	R_L	R^2
3,5	8,05	1,04	0,9647	2,36	0,0768	0,0254	0,9989

Wyliczone parametry izoterm Langmuira i Freundlicha wskazują na lepsze dopasowanie danych doświadczalnych za pomocą modelu Langmuira (R^2–0,9989) niż Freundlicha (R^2–0,9647). Podobnie opis sorpcji jonów chromu za pomocą modelu Langmuira jest najczęściej pasującym przy sorpcji z zastosowaniem jonitów i sorbentów różnego typu. Należy zwrócić uwagę na znacząco niższą pojemność sorpcyjną która wyniosła 2,36 mg Cr(III)/g Nitrolitu niż dla anionitów jak Amberlit IRA 910 w przypadku których pojemność przy pH 3,5 może wynosić 175,44 mg/g. Oprócz właściwości sorpcyjnych Nitrolitu w stosunku do jonów chromu(III) wskazano na przydatność tego sorbenta do usuwania jonów lantanowców lekkich takich jak La(III), Ce(III), Pr(III) i Nd(III). Procenty wydzielenia również wzrastają ze zwiększaniem wartości pH. W przypadku lantanowców lekkich pojemności sorpcyjne przy pH 3,5 są wystarczające do ich wydzielenia z roztworów zawierających jony chromu(VI).

Właściwość umożliwiająca sorpcję lantanowców lekkich przez Nitrolit jest ważna z punktu widzenia ochrony środowiska ponieważ przyczynia się do recyklingu lantanowców oraz umożliwia ich separację od jonów chromu(VI). W chwili obecnej lantanowce stają się pierwiastkami strategicznymi, które z uwagi na dostępność źródeł krajowych i ograniczenia płynące z Chin powinny być przerabiane i pozyskiwane z odpadowych źródeł jak np. przerób akumulatorków czy zużytej elektroniki. Zamykanie obiegu pierwiastków jest ważnym aspektem środowiskowym, który powoduje nie tylko odzysk, ale również uniezależnienie od innych czynników. W trakcie oczyszczania roztworów zawierających jony chromu(VI) nie zaobserwowano redukcji co jest wynikiem śladowej sorpcji jonów chromu(VI). Przedstawione wyniki sorpcyjne Nitrolitu wskazują, że sorbuje on formy kationowe jonów w przeciwieństwie do form anionowych. Ten tani naturalny sorbent pomimo niskiej pojemności sorpcyjnej może mieć zastosowanie do separacji jonów lantanowców lekkich i chromu(III) od chromu(VI).

6. Wnioski

Przeprowadzone badania procesów sorpcji oraz redukcji jonów chromu(VI) są dowodem na to, że wszystkie dostępne jonity oraz sorbenty różnego typu, zdolne do usuwania jonów chromu(VI) wykazują właściwości redukujące w stosunku do nich. Tak odważna hipoteza badawcza została potwierdzona poprzez wykonanie żmudnych i bardzo precyzyjnych badań, gdyż każdy punkt pomiarowy wymaga przeprowadzenia analizy specjacyjnej obu form chromu(VI) i (III). Aby to było możliwe należało zastosować kilka metod analitycznych takich jak: AAS, ICP–OES, HPLC–ICP–MS oraz UV–Vis. Biorąc pod uwagę postawioną hipotezę przeprowadzono analizę fazy stałej jonitów i sorbentów różnego typu stosując metodę DRS, która pozwala na potwierdzenie obecności jonów chromu(III) po sorpcji jonów chromu(VI) w ich strukturze.

Na podstawie przeprowadzonych badań ustalono nieopisane dotychczas w literaturze zjawisko redukcji, jakie zachodzi podczas procesu sorpcji jonów chromu(VI) z roztworów wodnych. Badania pozwoliły na analizę porównawczą szerokiej grupy jonitów o różnej zasadowości oraz sorbentów różnego typu pod kątem przydatności do usuwania jonów chromu(VI) z roztworów wodnych oraz redukcji tych jonów w trakcie procesu sorpcji.

1. Na podstawie wyznaczonych pojemności sorpcyjnych jonów chromu(VI) dla zbadanych anionitów, jonitów chelatujących oraz sorbentów impregnowanych i węglowych ustalono następujące szeregi ich przydatności w kierunku malejącej pojemności w zależności od pH roztworu:

pH 1,5: Purolit S 920>Amberlit IRA 910>Purolit A 830>Lewatit MonoPlus SR7>Varion AP>P1>Chelit N>Diaion CR 20>Dowex PSR–3>Purolit AC 20>Wofatit MC 50>Dowex PSR–2>Lewatit AF5>Amberlit XAD 7–Aliquat 336.

pH 3,5: Amberlit IRA 910>Varion AP>P1>Purolit S 920>Lewatit MonoPlus SR7>Purolit A 830>Dowex PSR–3>Dowex PSR–2>Diaion CR 20>Purolit AC 20>Chelit N>Lewatit AF5>Wofatit MC 50>Amberlit XAD 7–Aliquat 336.

pH 7: P1>Amberlit IRA 910>Varion AP>Purolit S 920>Dowex PSR-3>Chelit N>Lewatit MonoPlus SR7>Dowex PSR-2>Diaion CR 20>Purolit AC 20>Lewatit AF 5>Purolit A 830>Wofatit MC 50>Amberlit XAD 7–Aliquat 336.

pH 10: Varion AP>P1>Amberlit IRA 910>Purolit S 920>Lewatit MonoPlus SR7>Dowex PSR–3>Dowex PSR–2>Chelit N>Diaion CR 20>Purolit AC 20>Purolit A 830>Lewatit AF 5>Wofatit MC 50>Amberlit XAD 7–Aliquat 336.

2. Na podstawie wartości stężenia jonów chromu(III) w roztworach równowagowych o pH 1,5 można stwierdzić, że wszystkie zbadane anionity, jonity chelatujące, sorbenty polimerowe impregnowane i węglowe wykazują różną szybkość redukcji, co można przedstawić w następującym szeregu:

Purolit S 920>Lewatit AF 5>Purolit AC 20>Lewatit MonoPlus SR7>Amberlit XAD 7–liquat 336> Dowex PSR–2>Dowex PSR–3>Diaion CR 20>Varion AP>Amberlit IRA 910>Purolit A 830>Chelit N>Wofatit MC 50>P1.

3. Na podstawie wyznaczonych pojemności sorpcyjnych jonów chromu(VI) oraz stężeń równowagowych jonów chromu(III) przy pH 1,5 można uszeregować anionity, jonity chelatujące, sorbenty impregnowane i węglowe pod względem efektywności procesu redukcji:

Purolit S 920>Purolit AC 20>Amberlit XAD 7–Aliquat 336> Lewatit AF 5>Diaion CR 20>Wofatit MC 50>Chelit N>Lewatit MonoPlus SR7>Amberlit IRA 910>Dowex PSR–3>Dowex PSR-2>Purolit A 830>Varion AP>P1.

4. Ze względu na wymogi ochrony środowiska usuwanie jonów chromu(VI) poniżej stężenia 0,05 mg/L jest możliwe przez następujące anionity, jonity i sorbenty:

Amberlit IRA 910 w zakresie pH 1,5–7, Dowex PSR-3 przy pH 3,5, Lewatit Mono Plus SR–7 przy pH 3,5 i Varion AP w zakresie pH 1,5–7, P1 przy pH 3,5; jonity chelatujące: Chelit N przy pH 1,5, Purolit S 920 przy pH 1,5, Wofatit MC 50 przy pH 1,5; sorbenty impregnowane: Amberlit XAD 7HP impregnowany Aliquatem 336 przy pH 1,5 oraz sorbent węglowy: Lewatit AF5 przy pH 1,5.

5. Model PSO dobrze opisuje kinetykę soprcji jonów chromu(VI) i pozwala na porównanie szybkości początkowej dla zbadanych anionitów, jonitów chelatujących oraz sorbentów impregnowanych i węglowych w malejących szeregach:

pH 1,5: Amberlit IRA 910>Lewatit MonoPlus SR7>Chelit N>Varion AP>Dowex PSR–3>Dowex PSR–2>P1>Purolit S 920>Diaion CR 20>Lewatit AF 5>Amberlit XAD 7-Aliquat 336> Purolit AC 20>Purolit A 830>Wofatit MC 50

pH 3,5: Amberlit IRA 910>Dowex PSR–3>Lewatit MonoPlus SR7>Varion AP>Dowex PSR–2>Amberlit XAD 7–Aliquat 336> Diaion CR 20>P1>Purolit S 920>Purolit A 830>Lewatit AF 5>Purolit AC 20>Wofatit MC 50>Chelit N

pH 7: Amberlit IRA 910>Lewatit MonoPlus SR7>Dowex PSR-3>Varion AP>Dowex PSR–2>Diaion CR 20>Amberlit XAD 7–Aliquat 336 >Purolit S 920>P1>Purolit A 830>Lewatit AF 5>Purolit AC 20>Wofatit MC 50>Chelit N

pH 10: Amberlit IRA 910>Lewatit MonoPlus SR7>Diaion CR 20>Dowex PSR-3>Dowex PSR–2>Varion AP>Amberlit XAD 7–Aliquat 336 >Purolit S 920>P1>Purolit A 830>Lewatit AF 5>Purolit AC 20>Chelit N>Wofatit MC 50.

6. Na przykładzie analizy porównawczej metod DRS oraz XPS dla jonitu chelatującego Purolit S920 można stwierdzić, że zastosowana metoda DRS dobrze nadaje się do badania procesu redukcji jonów chromu(VI) i może być skutecznie stosowana do tego celu.

Badania jonitu chelatującego Purolit S920 po redukcji przy pH 1,5 wykonane metodą DRS wskazały na obecność jonów chromu(III) podczas gdy ich stężenie było zbyt małe do analizy metodą XPS. Przy wyższych wartościach pH obie metody pozwalają na identyfikację form chromu(VI) i (III) w fazie jonitu. Metoda DRS nie była dotychczas stosowana do oznaczania jonów chromu w jonitach, impreganatach oraz sorbentach zaprezentowanych w monografii.

7. Dla zbadanych anionitów silnie zasadowych: Amberlit IRA 910, Dowex PSR –2, Dowex PSR-3, Varion AP, Lewatit MonoPlus SR7; średnio zasadowych P1; słabo zasadowych Purolit A830; jonitów chelatujących: Chelit N, Diaion CR 20, Purolit S 920, Wofatit MC 50; sorbentów impregnowanych: Amberlit XAD 7 – Aliquatem 336, Amberlit XAD 16–Aliquat 336; metoda DRS pozwoliła na potwierdzenie i wykazanie obecności form chromu(III) w fazach stałych po procesie sorpcji jonów chromu(VI) w zakresie pH 1,5–10.

8. Na przykładzie szeroko zbadanych grup anionitów silnie zasadowych: Amberlit IRA 910, Dowex PSR–2, Dowex PSR-3, Varion AP, Lewatit MonoPlus SR7; średnio zasadowych P1; słabo zasadowych Purolit A830; jonitów chelatujacych: Chelit N, Diaion CR 20, Purolit S 920, Wofatit MC 50; sorbentów impregnowanych: Amberlit XAD 7–Aliquat 336, Amberlit XAD 16 –Aliquat 336; można stwierdzić, że oprócz znanych mechanizmów sorpcji jak: wymiana jonowa, chelatowanie oraz adsorpcja trzeba koniecznie dodać redukcję i określić je jako: jonowymienno-redukcyjny, chelatująco-redukcyjny czy adsorpcyjno-redukcyjny.

9. Z uwagi na wzrost procesu redukcji jonów chromu(VI) do chromu(III) ze zmniejszeniem wartości pH można przeprowadzić proces desorpcji poprzez mechanizm redukcyjny co prowadzi do zmniejszenia ich toksyczności.

10. Na przykładzie przeprowadzonych badań można wskazać jonity chelatujące zdolne do sorpcji zarówno jonów chromu(VI) i chromu(III) jak: Diaion CR 20 poprzez poliaminowe grupy funkcyjne oraz Wofatit MC 50 o iminodioctowych grupach funkcyjnych.

11. Jednoczesna sorpcja jonów chromu(III) i redukcja jonów chromu(VI) może być wykryta metodami analizy spektroskopowej jak: XPS lub DRS ze względu na wiązanie jonów w fazie stałej jonitu.

Zatem można wyróżnić kilka możliwości, które trzeba wziąć pod uwagę:

a) sorpcja jonów chromu(VI) bez procesu ich redukcji,
b) sorpcja jonów chromu(VI) i ich redukcja z jednoczesnym uwalnianiem chromu(III) do roztworu,
c) sorpcja jonów chromu(VI) i ich redukcja bez uwalniania chromu(III) do roztworu.

Aby poprawnie określić możliwości a, b i c konieczna jest analiza zarówno roztworu jak fazy stałej sorbenta.

12. Proces redukcji jonów chromu(VI) został potwierdzony nie tylko dla zbadanych anionitów, jonitów chelatujących oraz sorbentów impregnowanych i węglowych ale i dla ekstrahentów komercyjnych jak Aliquat 336 oraz dla nowo otrzymanego DH2PIA. Zastosowanie metody ESI-MS jest konieczne w celu poznania mechanizmów redukcji.

13. Redukcja jonów chromu(VI) zachodzi również w procesie ekstrakcji za pomocą ekstrahentów silnie zasadowych jak Aliquat 336 a jej produktami są jony chromu(III) w roztworze oraz aminy trzeciorzędowe obecne w fazie organicznej.

14. Otrzymany nowy ekstrahent z grupy pirydynoamidoksymów o nazwie, N,N-diheksylo-N'-hydroksypirydyno-2-karboksyimidoamid zdolny jest do ekstrakcji oraz redukcji jonów chromu(VI) z 1M roztworu kwasu siarkowego(VI) i o pH 1,5.

15. Sorbent naturalny Nitrolit może znaleźć zastosowanie do usuwania jonów chromu(III) jak również do wydzielania ich z roztworów zawierających jony chromu(VI). Ponadto, może być stosowany do usuwania jonów lantanowców lekkich z roztworów zawierających jony chromu(VI).

7. Literatura

1. Abdel-Fattah, T. M., Mahmoud, M. E., Ahmed, S. B., Huff, M. D., Lee, J. W., Kumar, S., 2015. Biochar from woody biomass for removing metal contaminants and carbon sequestration. Journal of Industrial and Engineering Chemistry, 22, 103–109.
2. Adki, V. S., Jadhav, J. P., Bapat, V. A., 2013. Nopalea cochenillifera, a potential chromium(VI) hyperaccumulator plant. Environmental Science and Pollution Research, 20, 1173–1180.
3. Agrafioti, E., Kalderis, D., Diamadopoulos, E., 2014. Arsenic and chromium removal from water using biochars derived from rice husk, organic solid wastes and sewage sludge. Journal of Environmental Economics and Management, 133, 309–314.
4. Ahemad, M., 2015. Enhancing phytoremediation of chromium-stressed soils through plant-growth-promoting bacteria. Journal of Genetic Engineering and Biotechnology, 13, 51–58.
5. Ahmad, M., Rajapaksha, A. U., Lim, J. E., Zhang, M., Bolan, N., Mohan, D., Ok, Y. S., 2014. Biochar as a sorbent for contaminant management in soil and water: A review. Chemosphere, 99, 19–33.
6. Alam, M. Z., Ahmad, S., 2011. Chromium removal through biosorption and bioaccumulation by bacteria from tannery effluents contaminated soil. Clean - Soil, Air, Water, 39, 226–237.
7. Altun, T., Parlayici, S., Pehlivan, E., 2016. Hexavalent chromium removal using agricultural waste “rye husk”. Desalination and Water Treatment, 57, 17748–17756.
8. Alvarez-Ayuso, E., Garcia-Sanchez, A., Querol, X., 2007. Adsorption of Cr (VI) from synthetic solutions and electroplating wastewaters on amorphous aluminium oxide. Journal of Hazardous Materials, 142, 191–198.
9. And, I. J. B., Hug, S. J., 1988. Influence of organic ligands on chromium(VI) reduction by iron(II). Environmental Science & Technology, 32, 778–780.
10. Antoniadis, V., Levizou, E., Shaheen, S. M., Ok, Y. S., Sebastian, A., Baum, C., Rinklebe, J., 2017a. Trace elements in the soil-plant interface: Phytoavailability, translocation, and phytoremediation: A review. Earth-Science Reviews, 171, 621–645.

11. Antoniadis, V., Polyzois, T., Golia, E. E., Petropoulos, S. A., 2017b. Hexavalent chromium availability and phytoremediation potential of Cichorium spinosum as affect by manure, zeolite and soil ageing. Chemosphere, 171, 729–734.
12. Antoniadis, V., Zanni, A. A., Levizou, E., Shaheen, S. M., Dimirkou, A., Bolan, N., Rinklebe, J., 2018. Modulation of hexavalent chromium toxicity on Origanum vulgare in an acidic soil amended with peat, lime, and zeolite. Chemosphere, 195, 291–300.
13. Aranda-García, E., Morales-Barrera, L., Pineda-Camacho, G. i Cristiani-Urbina, E., 2014. Effect of pH, ionic strength, and background electrolytes on Cr (VI) and total chromium removal by acorn shell of Quercus crassipes Humb. & Bonpl. Environmental Monitoring and Assessment, 186, 6207–6221.
14. Ashraf, A., Bibi, I., Niazi, N. K., Ok, Y. S., Murtaza, G., Shahid, M., Mahmood, T., 2017. Chromium (VI) sorption efficiency of acid-activated banana peel over organomontmorillonite in aqueous solutions. International Journal of Phytoremediation, 19, 605–613.
15. Augustynowicz, J., Grosicki, M., Hanus-Fajerska, E., Lekka, M., Waloszek, A., Kołoczek, H., 2010. Chromium (VI) bioremediation by aquatic macrophyte Callitriche cophocarpa Sendtn. Chemosphere, 79, 1077–1083.
16. Bai, Y. H., Yang, T. T., Liang, J. S., Qu, J. H., 2016. The role of biogenic Fe-Mn oxides formed in situ, for arsenic oxidation and adsorption in aquatic ecosystems. Water Research, 98, 119–127.
17. Balan, C.,Volf, I., Bilba, D., (2013). Chromium (VI) removal from aqueous solutions by purolite base anion-exchange resins with gel structure. Chemical Industry & Chemical Engineering Quarterly, 19, 615-628.
18. Bailey, R. P., Bennett, T. Benjamin, M. M., 1992. Sorption onto and recovery of Cr(VI) using iron oxide coated sand. Water Sci. Technol., 26, 1239–1244.
19. Baker, A. J. M., Brooks, R. R., 1989. Terrestrial higher plants which hyperaccumulate metallic elements. A review of their distribution, ecology and phytochemistry. Biorecovery, 1, 81–126.
20. Banks, M. K., Schwab, A. P., Henderson, C., 2006. Leaching and reduction of chromium in soil as affected by soil organic content and plants. Chemosphere, 62, 255–264.

21. Barakat, M. A., 2011. New trends in removing heavy metals from industrial wastewater. Arabian Journal of Chemistry, 4, 361–377.
22. Bareen, F., Khilji, S., 2008. Bioaccumulation of metals from tannery sludge by Typha angustifolia L. African Journal of Biotechnology, 7, 3314–3320.
23. Barrera-Dıaz, C. E., Lugo-Lugo, V., Bilyeu, B., 2012. A review of chemical, electrochemical and biological methods for aqueous Cr (VI) reduction. Journal of Hazardous Materials, 223, 1–12.
24. Barrera-Diaz, C., Palomar-Pardave, M., Romero-Romo, M., Martinez, S., 2003. Chemical and electrochemical considerations on the removal process of hexavalent chromium from aqueous media. Journal Applied Electrochemistry, 33, 61–71.
25. Beller, H. R., Han, R. Y., Karaoz, U., Lim, H., Brodie, E. L., 2013. Genomic and physiological characterization of the chromate-reducing, aquifer-derived firmicute Pelosinus sp. strain HCF1. Applied and Environmental Microbiology, 79, 63–73.
26. Benazir, J. F., Suganthi, R., Rajvel, D., Pooja, M. P., Mathithumilan, B., 2010. Bioremediation of chromium in tannery effluent by microbial consortia. African Journal of Biotechnology, 9, 3140–3143.
27. Benjamin, M. M., Sletten, R. S., Bailey, R. P. Bennett, T., 1996. Sorption and filtration of metals using iron oxide coated sand. Water Res., 30, 2609–2620.
28. Beszedits, S., 1988. Chromium removal from industrial wastewaters. In: Nriagu, J. O. i Nieboer, E. (eds) Chromium in the Natural and Human Environments (Wiley Series in Advances in Environmental Science and Technology), (Vol. 20). John Wiley and Sons, New York, NY, pp. 232–263.
29. Beukes, J. P., Pienaar, J. J., Lachmann, G., Giesekke, E. W., 1999. The reduction of hexavalent chromium by sulphite in wastewater. Water SA 25(3), 363–370.
30. Bharagava, R. N., Mishra, S., 2018. Hexavalent chromium reduction potential of Cellulosimicrobium sp. isolated from common effluent treatment plant of tannery industries. Ecotoxicology and Environmental Safety, 147, 102–109.
31. Bolan, N., Kunhikrishnan, A., Gibbs, J., 2013a. Rhizoreduction of arsenate and chromate in Australian native grass, shrub and tree vegetation. Plant and Soil, 367, 615–625.
32. Bolan, N. S., Adriano, D. C., Curtin, D., 2003. Soil acidification and liming interactions with nutrientand heavy metal transformationand bioavailability. Advances in Agronomy,78, 215–272.

33. Bolan, N. S., Choppala, G., Kunhikrishnan, A., Park, J., Naidu, R., 2013b. Microbial transformation of trace elements in soils in relation to bioavailability and remediation. Reviews of Environmental Contamination and Toxicology, 225, 1–56.
34. Bolto, B.A., Anderson, N.A., Pawłowski, L., 1984. A method for chromate removal from cooling tower blowdown water. Nuclear and chemical waste management, 5, 125-129.
35. Bonanno, G., Giudice, R. L., 2010. Heavy metal bioaccumulation by the organs of Phragmites australis (common reed) and their potential use as contamination indicators. Ecological Indicators, 10, 639–645.
36. Brandhuber, P., Frey, M., McGuire, M. J., Chao, P. F., Seidel, Ch., Amy, G., Yoon, J., McNeill, L., Banerjee, K., 2004. Low-level Hexavalent Chromium Treatment Options: Bench-Scale Evaluation. American Water Works Association Research Foundation, Denver.
37. Buendía- González, L., Orozco-Villafuerte, J., Cruz-Sosa, F., Barrera- Díaz, C., Vernon- Carter, E., 2010. Prosopis laevigata a potential chromium (VI) and cadmium (II) hyperaccumulator desert plant. Bioresource Technology, 101, 5862–5867.
38. Bureš, F., 2019. Quaternary ammonium compounds: simple in structure, somplex in application, Topics in Current Chemistry, 377:14.
39. Cameselle, C., Chirakkara, R. A., Reddy, K. R., 2013. Electrokinetic-enhanced phytoremediation of soils: Status and opportunities. Chemosphere, 93, 626–636.
40. Cainelli, G., Cardillo, G., 1984. Chromium oxidations in organic chemistry, Springer-Verlag, Berlin
41. Ciminale, F., Camporeale, M., Mello, R., Troisi, L., Curci, R., 1989. Oxidation of Tertiary Amines by Chromium(v1) Oxide Diperoxide Journal of the Chemical Society, Perkin Transactions 2, 417–423.
42. Caravelli, A. H., Giannuzzi, L., Zaritzky, N. E., 2008. Reduction of hexavalent chromium by Sphaerotilus natans a filamentous micro-organism present in activated sludges. Journal of Hazardous Materials, 156, 214–222.
43. Chai, L., Huang, S., Yang, Z., Peng, B., Huang, Y., Chen, Y., 2009. Cr (VI) remediation by indigenous bacteria in soils contaminated by chromium-containing slag. Journal of Hazardous Materials, 167, 516–522.
44. Chai, L. Y., Liao, Q., Zhang, Z., Li, C., 2015. Bacterial community dynamics during bioremediation of Cr(VI)-contaminated soil. Applied Soil Ecology, 85, 50–55.

45. Chandra, R., Yadav, S., 2011. Phytoremediation of Cd, Cr, Cu, Mn, Fe, Ni, Pb and Zn from aqueous solution using phragmites cummunis, typha angustifolia and cyperus esculentus. International Journal of Phytoremediation, 13, 580–591.
46. Chang, Y. Y., Lim, J. W., Yang, J. K., 2012. Removal of As(V) and Cr(VI) in aqueous solution by sand media simultaneously coated with Fe and Mn oxides. Journal of Industrial and Engineering Chemistry, 18(1), 188–192.
47. Cardillo, G., Orena, M., Sandri, S. 1976. Chromate ion as a synthetically useful nucleophile: a novel synthesis of aldehydes from alkyl halides, Journal of the Chemical Society, Chemical Communications, 6, 190–190.
48. Chen, T., Chang, Q. R., Liu, J., Clevers, J. G. P. W., Kooistra, L., 2016. Identification of soil heavy metal sources and improvement in spatial mapping based on soil spectra information: A case study in northwest China. Science of the Total Environment, 565,155–164.
49. Cheung, K. H., Gu, J. D., 2007. Mechanism of hexavalent chromium detoxification by microorganisms and bioremediation application potential: A review. International Biodeterioration & Biodegradation, 59, 8–15.
50. Christiano, D., Dirk, M., Ales, S., Georg, B., Erika, K., 2009. Metal-inducedoxidative stress impacting plant growth in contaminated soil isalleviated by microbial siderophores. Soil Biol. Biochem., 41,154–162.
51. Choo, T. P., Lee, C. K., Low, K. S., Hishamuddin, O., 2006. Accumulation of chromium (VI) from aqueous solutions using water lilies (Nymphaea spontanea). Chemosphere, 62, 961–967.
52. Choppala, G., Bolan, N., Park, J. H., 2013. Chromium contamination and its risk management in complex environmental settings. Advances in Agronomy, 120, 129–172.
53. Choppala, G., Bolan, N., Kunhikrishnan, A., Bush, R., 2016. Differential effect of biochar upon reduction-induced mobility and bioavailability of arsenate and chromate. Chemosphere, 144, 374–381.
54. Choppala, G. K., Bolan, N. S., Megharaj, M., Chen, Z., Naidu, R., 2012. The influence of biochar and black carbon on reduction and bioavailability of chromate in soils. Journal of Environment Quality, 41, 1175–1184.
55. Chowdhury , P., Saha, S. K., Bayen, S. P., 2013. Synthesis of Quaternized poly(4-Vinyl Pyridine) and the Study of its Ion Exchange Property Journal of Macromolecular Science, Part A, 50, 976–982.

56. Chyan, J. M., Lin, C. J., Lin, Y. C., i Chou, Y. A., 2016. Improving removal performance of pollutants by artificial aeration and flow rectification in free water surface constructed wetland. International Biodeterioration & Biodegradation, 113, 146–154.
57. Conlon, W. J., 1990. Membranes. In: Water Quality and Treatment: A Hand Book of Community Water Supplies, 4th edition. American Water Works Association, McGraw-Hill, New York.
58. Dahbi, S., Azzi, M. de la Guardia, M., 1999. Removal of hexavalent chromium from wastewaters by bone charcoal. Fresenius J. Anal. Chem., 363, 404–407.
59. Das, S., 2004. Adsorptive chromium cemoval using cron oxide coated sand. IHE MSc Thesis SE 04.18. UNESCO–IHE, Delft.
60. Davies, F. T., Jr. Puryear, J. D., Newton, R. J., Egilla, J. N., Saraiva, G. J. A., 2002. Mycorrhizal fungi increase chromium uptake by sunflower plants: Influence on tissue mineral concentration, growth, and gas exchange. Journal of Plant Nutrition, 25, 2389–2407.
61. Deng, L., Zhang, Y., Qin, J., Wang, X. T., Zhu, X. B., 2009. Biosorption of Cr (VI) from aqueous solutions by nonliving green algae Cladophora albida. Minerals Engineering, 22, 372–377.
62. Deng, W. G., Zwieten, L. V., Lin, Z. M., Liu, X. Y., Sarmah, A. K., Wang, H. L., 2017. Sugarcane bagasse biochars impact respiration and greenhouse gas emissions from a latosol. Journal of Soils and Sediments, 17, 632–640.
63. Denga, S., Bai, R., 2004. Removal of trivalent and hexavalent chromium with aminated polyacrylonitrile fibers: performance and mechanisms, Water Research, 38, 2424–2432.
64. Deveci, H., Kar, Y., 2013. Adsorption of hexavalent chromium from aqueous solutions by bio-chars obtained during biomass pyrolysis. Journal of Industrial and Engineering Chemistry, 19, 190–196.
65. Dhal, B., Thatoi, H. N., Das, N. N., Pandey, B. D., 2013. Chemical and microbial remediation of hexavalent chromium from contaminated soil and mining/metallurgical solid waste: A review. Journal of Hazardous Materials, 250-251, 272–291.
66. Di, N. F., Lancia, A., Molino, A., Musmarra, D., 2007. Removal of chromium ions form aqueous solutions by adsorption on activated carbon and char. Journal of Hazardous Materials, 145, 381–390.
67. Dong, D., Feng, Q. B., McGrouther, K., Yang, M., Wang, H. L., Wu, W. X., 2015. Effects of biochar amendment on rice growth and nitrogen retention in a waterlogged paddy field. Journal of Soils and Sediments, 15, 153–162.

68. Dong, G. W., Wang, Y. P., Gong, L. B., Wang, M. G., Wang, H. T., He, N., Li, Q. B., 2013. Formation of soluble Cr(III) end-products and nanoparticles during Cr(VI) reduction by Bacillus cereus, strain XMCr-6. Biochemical Engineering Journal, 70, 166–172.
69. Dong, H. L., Lu, A. H., 2012. Mineral-microbe interactions and implications for remediation. Elements, 8, 95–100.
70. Duarte, B., Silva, V., Cacador, I., 2012. Hexavalent chromium reduction, uptake and oxidative biomarkers in Halimione portulacoides. Ecotoxicology and Environmental Safety, 83, 1–7.
71. Dz.U., 2016. Dziennik ustaw z dnia 5 września 2016, Poz. 1395.
72. Edwards, M., Benjamin, M. M., 1989. Adsorptive filtration using coated sand: a new approach for the treatment of metal bearing wastes. Journal of the Water Pollution Control Federation, 61, 1523–1533.
73. Elangovan, R., Abhipsa, S., Rohit, B., Ligy, P., Chandraraj, K., 2006. Reduction of Cr (VI) by a Bacillus sp. Biotechnology Letters, 28, 247–252.
74. Elangovan, R., Philip, L., Chandraraj, K., 2010. Hexavalent chromium reduction by free and immobilized cell-free extract of Arthrobacter rhombi-RE. Applied Biochemistry and Biotechnology, 160, 81–97.
75. Eurostat 2020. https://ec.europa.eu/eurostat/statisticsexplained/index.php?title=File:Total_freshwter_abstractio_for_public_water_supply,_2018_(m%C2%B3_per_inhabitant).png.
76. Fatoki, O. S. Ogunfowokan, A. O., 2002. Effect of coagulant treatment on the metal composition of raw water. Water SA 28, 293–298.
77. Faust, S. D. Aly, O. M., 1998. Chemistry of Water Treatment. Ann Arbor Press, Chelsea, Michigan
78. Fernández, P. M., Viňarta, S. C., Bernal, A. R., Cruz, E. L.,Figueroa, L. I. C., 2018. Bioremediation strategies for chromium removal: Current research, scale-up approach and future perspectives. Chemosphere, 208, 139–148.
79. Finocchio, E., Lodi, A., Solisio, C., Converti, A., 2010. Chromium (VI) removal by methylated biomass of Spirulina platensis: The effect of methylation process. Chemical Engineering Journal, 156, 264-269.
80. Fomina, M., Gadd, G. M., 2014. Biosorption: Current perspectives on concept, definitione and application. Bioresource Technology, 160, 3–14.
81. Foucault, Y., Lèvéque, T., Xiong, T., Schreck, E., Austruy, A., Shahid, M., Dumat, C., 2013. Green manure plants for remediation of soils polluted by metals and metalloids: Ecotoxicity and human bioavailability assessment. Chemosphere, 93, 1430–1435.

82. Franz, J.E., 1973. Process for producing N-phosphonomethyl glycine US3950402A
83. Gabr, R. M., Gad-Elrab, S. M. F., Abskharon, R. N. N., Hassan, S. H. A., Shoreit, A. A. M., 2009. Biosorption of hexavalent chromium using biofilm of E. coli supported on granulated activated carbon. World Journal of Microbiology and Biotechnology, 25, 1695–1703.
84. Galan, B., Castaneda, D. Ortiz, I., 2005. Removal and recovery of Cr(VI) from polluted ground waters: a comparative study of ion-exchange technologies. Water Research, 39, 4317–4324.
85. Gao, H., Liu, Y., Zeng, G., Xu, W., Li, T., Xia, W., 2008. Characterization of Cr (VI) removal from aqueous solutions by a surplus agricultural waste rice straw. Journal of Hazardous Materials, 150, 446–452.
86. Gardea-Torresdey, J. L., Peralta-Videa, J. R., Montes, M., De, G. L. R., Corral-Diaz, B., 2004. Bioaccumulation of cadmium, chromium and copper by Convolvulus arvensis L. Impact on plant growth and uptake of nutritional elements. Bioresource Technology, 92, 229–235.
87. Garg, U. K., Kaur, M. P., Garg, V. K., Sud, D., 2007. Removal of hexavalent chromium from aqueous solution by agricultural waste biomass. Journal of Hazardous Materials, 140(1–2), 60–68.
88. Ge, Z. G., Feng, C. M., Wang, X. P., Zhang, J. B., 2016. Seasonal applicability of three vegetation constructed floating treatment wetlands for nutrient removal and harvesting strategy in urban stormwater retention ponds. International Biodeterioration & Biodegradation, 112, 80–87.
89. Ghafoori, M., Majid, N. M., Islam, M. M., Luhat, S.,2011. Bioaccumulation of heavy metals by Dyera costulata cultivated in sewage sludge contaminated soil. African Journal of Biotechnology, 10, 10674–10682.
90. Gode, F., Pehlivan, E., 2005. Removal of Cr(VI) from aqueous solution by two Lewatit-anion exchange resins, Journal of Hazardous Materials, 119, 175–182.
91. Gonzalez, M. H., Araujo, G. C. L., Pelizaro, C. B., Menezes, E. A., Lemos, S. G., de Sousa, G. B., Nogueira, A. R. A., 2008. Coconut coir as biosorbent for Cr(VI) removal from laboratory wastewater. Journal of Hazardous Materials, 159, 252–256.
92. Guha, H., Saiers, J. E., Brooks, S., Jardine, P., Jayachandran, K., 2001. Chromium transport, oxidation, and adsorption in manganese-coated sand. Journal of Contaminant Hydrology, 49, 311–334.
93. Gzara, L. Dhahbi, M., 2001. Removal of chromate anions by micellar-enhanced ultrafiltration using cationic surfactants. Desalination, 137, 241–250.

94. Hafiane, A., Lomordant, D., Dhahbi, M., 2000. Removal of hexavalent chromium by nanofiltration. Desalination, 130, 305–312.
95. Hamann, C. L., McEwen, J. B. Myers, A. G.,1990. Guide to selection of water treatment processes. Water Quality and Treatment: A Hand Book of Community Water Supplies, 4th edition. American Water Works Association, McGraw–Hill, New York.
96. Han, Y. T., Cao, X., Ouyang, X., Sohi, S. P., Chen, J. W., 2016. Adsorption kinetics of magnetic biochar derived from peanut hull on removal of Cr (VI) from aqueous solution: Effects of production conditions and particle size. Chemosphere, 145, 336–341.
97. He, J., Chen, J. P., 2014. A comprehensive review on biosorption of heavy metals by algal biomass: Materials, performances, chemistry, and modeling simulation tools. Bioresource Technology, 160, 67–78.
98. He, J. Z., Meng, Y. T., Zheng, Y. M., Zhang, L. W., 2010. Cr(III) oxidation coupled with Mn(II) bacterial oxidation in the environment. Journal of Soils and Sediments, 10, 767–773.
99. He, L., Gielen, G., Bolan, N. S., Zhang, X. K., Qin, H., Huang, H. G., Wang, H. L., 2015. Contamination and remediation of phthalic acid esters in agricultural soils in China: A review. Agronomy for Sustainable Development, 35, 519–534.
100. He, L. Z., Fan, S. L., M€uller, K., Wang, H. L., Che, L., Xu, S., Bolan, N. S. (2018). Comparative analysis biochar and compost-induced degradation of di-(2-ethylhexyl) phthalate in soils. Science of the Total Environment, 625, 987–993.
101. He, Y., Dong, L. L., Zhou, S. M., Jia, Y., Gu, R. J., Bai, Q. H., Xiao, H., 2018. Chromium resistance characteristics of Cr(VI) resistance genes ChrA and ChrB in Serratia sp. S2. Ecotoxicology and Environmental Safety, 157, 417–423.
102. Herath, H., Rajapaksha, A. U., Vithanage, M., Seneviratne, G., 2014. Developed fungalbacterial biofilms as a novel tool for bioremoval of hexavelant chromium from wastewater. Journal of Chemical Ecology, 30, 418–427.
103. Hontzeas, N., Zoidakis, J., Glick, B. R., Abu-Omar, M. M., 2004. Expression and characterization of 1-aminocyclopropane-1-carboxylate deaminase from the rhizobacterium Pseudomonas putida UW4: A key enzyme in bacterial plant growth promotion. Biochimica et Biophysica Acta - Proteins and Proteomics, 1703, 11–19.

104. Hsu, L. C., Liu, Y. T., Tzou, Y. M., 2015. Comparison of the spectroscopic speciation and chemical fractionation of chromium in contaminated paddy soils. Journal of Hazardous Materials, 296, 230–238.
105. Hu, Z., Lei, L., Li, Y. Ni, Y., 2003. Chromium adsorption on high-performance activated carbons from aqueous solution. Sep. Purif. Technol., 31, 13–18.
106. Huang, P., Ge, C. J., Feng, D., Yu, H. M., Luo, J. W., Li, J. T., Wang, H. L., 2018. Effects of metal ions and pH on ofloxacin sorption to cassava residue-derived biochar. Science of the Total Environment, 616, 1384–1391.
107. Huang, X., Liu, Y., Liu, S., Tan, X., Ding, Y., Zeng, G., Zheng, B., 2016. Effective removal of Cr (VI) using b-cyclodextrin–chitosan modified biochars with adsorption/ reduction bifuctional roles. RSC Advances, 6, 94–104.
108. Imandi, S. B., Chinthala, R., Saka, S., Vechalapu, R. R., Nalla, K. K., 2014. Optimization of chromium biosorption in aqueous solution by marine yeast biomass of Yarrowia lipolytica using Doehlert experimental design. African Journal of Biotechnology, 13, 1413–1422.
109. Jachuła, J., Kołodyńska, D., Hubicki, Z., 2011. Sorption of Cu(II) and Ni(II) ions in the presence of the methylglycinediacetic acid by microporous ion exchangers and sorbents from aqueous solutions. Central European Journal of Chemistry, 9, 52–65.
110. Jain, M., Garg, V. K., Kadirvelu, K., 2013. Chromium removal from aqueous system and industrial wastewater by agricultural wastes. Bioremediation Journal, 17, 30–39.
111. Jaison, S., Muthukumar, T., 2017. Chromium accumulation in medicinal plants growing naturally on tannery contaminated and non-contaminated soils. Biological Trace Element Research, 175, 223–235.
112. Janoš, P., Hůla, V., Bradnová, P., Pilařová, V., Šedlbauer, J., 2009. Reduction and immobilization of hexavalent chromium with coal- and humate-based sorbents. Chemosphere,75, 732–738.
113. Javaid, A., Bajwa, R., Shafique, U., Anwar, J., 2011. Removal of heavy metals by adsorption on Pleurotus ostreatus. Biomass & Bioenergy, 35, 1675–1682.
114. Jayakumar, R., Rajasimman, M., Karthikeyan, C., 2014. Sorption of hexavalent chromium from aqueous solution using marine green algae Halimeda gracilis: Optimization, equilibrium, kinetic, thermodynamic and desorption studies. Journal of Environmental Chemical Engineering, 2, 1261–1274.

115. Jiang, L. H., Liu, S. B., Liu, Y. G., Zeng, G. M., Guo, Y. M., Yin, Y. C., Huang, X. X., 2017. Enhanced adsorption of hexavalent chromium by a biochar derived from ramie biomass (Boehmeria nivea (L.) Gaud.) modified with b-cyclodextrin/poly(L-glutamic acid). Environmental Science and Pollution Research, 24, 1–10.
116. Jin, W., Du, H., Zheng, S. L., Zhang, Y., 2016. Electrochemical processes for the environmental remediation of toxic Cr (VI): A review. Electrochimica Acta, 191, 1044–1055.
117. Jobby, R., Jha, P., Yadav, A. K., Desai, N., 2018. Biosorption and biotransformation of hexavalent chromium [Cr (VI)]: A comprehensive review. Chemosphere, 207, 255–266.
118. Joutey, N. T., Bahafid, W., Sayel, H., Nassef, S., Ghachtouli, N. E., 2016. Leucobacter chromiireducens CRB2, a new strain with high Cr (VI) reduction potential isolated from tannery-contaminated soil (Fez, Morocco). Annals of Microbiology, 66, 425–436.
119. Kabata-Pendias, A., 2011. Trace elements in soils and plants. Boca Raton, FL: CRC Press.
120. Kabay, N., Arda, M., Saha, B., Streat, M., 2003. Removal of Cr(VI) by solvent impregnated resins (SIR) containing Aliquat 336, React. Funct. Polym., 54, 103–115.
121. Kafilzadeh, F., Saberifard, S., 2016. Isolation and identification of chromium (VI)-resistant bacteria from Soltan Abad river sediments (Shiraz-Iran). Jundishapur Journal of Health Sciences, 8, e33576.
122. Kamran, M. A., Bibi, S., Xu, R. K., Hussain, S., Mehmood, K., Chaudhary, H. J., 2017. Phyto-extraction of chromium and influence of plant growth promoting bacteria to enhance plant growth. Journal of Geochemical Exploration, 182, 269–274.
123. Kanmani, P., Aravind, J., Preston, D., 2012. Remediation of chromium contaminants using bacteria. International Journal of Environmental Science and Technology, 9, 183–193.
124. Katre Sangita D., 2020. Recent advances in the oxidation reactions of organic compounds using chromium (VI) reagents, Research Journal of Chemistry and Environment, 24, 130-151.
125. Keng, P. S., Lee, S. L., Ha, S. T., Hung, Y. T., Ong, S. T., 2014. Removal of hazardous heavy metals from aqueous environment by low-cost adsorption materials. Environmental Chemistry Letters, 12, 15–25.

126. Khalid, S., Shahid, M., Niazi, N. K., Murtaza, B., Bibi, I., Dumat, C., 2017. A comparisonof technologies for remediation of heavy metal contaminated soils. Journal of Geochemical Exploration, 182, 247–268.
127. Khan, M. U., Sessitsch, A., Harris, M., Fatima, K., Imran, A., Arslan, M., Afzal, M., 2015. Cr-resistant rhizo- and endophytic bacteria associated with Prosopis juliflora and their potential as phytoremediation enhancing agents in metal-degraded soils. Frontiers in Plant Science, 5, 755.
128. Khaskheli, M. I., Memon, S. Q., Chandio, Z. A., Jatoi, W. B., Mahar, M. T., Khokhar, F. M., 2016. Okra leaves—Agricultural waste for the removal of Cr(III) and Cr(VI) from contaminated water. American Journal of Analytical Chemistry, 7, 395–409.
129. Khezami, L., Capart R., 2005. Removal of chromium(VI) from aqueous solution by activatedcarbons: Kinetic and equilibrium studies. Journal of Hazardous Materials, 123, 223–231.
130. Kim, C., Zhou, Q. H., Deng, B. L., Thornton, E. C., Xu, H. F., 2001. Chromium (VI) reduction by hydrogen sulfide in aqueous media: Stoichiometry and kinetics. Environmental Science & Technology, 35, 2219–2225.
131. Kołodyńska, D., Krukowska. J., Thomas, P., 2017. Comparison of sorption and desorption studies of heavy metal ions from biochar and commercial active carbon. Chemical Engineering Journal, 307, 353–363.
132. Korngold, E., Belayev, N. Aronov, L., 2003. Removal of chromates from drinking water by anion exchangers. Sep. Purif. Technol., 33, 179–187.
133. Krishna, K. R., Philip, L., 2005. Bioremediation of Cr (VI) in contaminated soils. Journal of Hazardous Materials, 121, 109–117.
134. Ksheminska, H., Fedorovych, D., Babyak, L., Yanovych, D., Kaszycki, P., Koloczek, H., 2005. Chromium (III) and (VI) tolerance and bioaccumulation in yeast: A survey of cellular chromium content in selected strains of representative genera. Process Biochemistry, 40, 1565–1572.
135. Kumar, K. S., Dahms, H. U., Won, E. J., Lee, J. S., Shin, K. H., 2015. Microalgae—A promising tool for heavy metal remediation. Ecotoxicology and Environmental Safety, 113, 329–352.
136. Kurniawan, T. A., Chan, G. Y. S., Lo, W., Babel, S., 2006. Comparisons of low-cost adsorbents for treating wastewaters laden with heavy metals. Science of the Total Environment, 366, 409–426.
137. Kozłowski, C. A. Walkowiak, W., 2002, Removal of chromium(VI) from aqueous solutions by polymer inclusion membranes. Water Research, 36, 4870–4876.

138. Landrot, G., Tappero, R., Webb, S. M., Sparks, D. L., 2012. Arsenic and chromium speciation in an urban contaminated soil. Chemosphere, 88, 1196–1201.
139. Lakatos, J., Brown, S. D. Snape, C., 2002. Coals as sorbents for the removal and reduction of hexavalent chromium from aqueous waste streams. Fuel, 81, 691–698.
140. Lambert, J., Rakib, M., Durand, G. Avila-Rodriguez, M., 2006. Treatment of solutions containing trivalent chromium by electrodialysis. Desalination, 191, 100–110.
141. Lazaridis, N. K. Asouhidou, D. D., 2003. Kinetics of sorptive removal of chromium (VI) from aqueous solutions by calcined Mg-Al-CO3 hydrotalcite. Water Research, 37, 2875–2882.
142. Lee, G. Hering, J. G., 2003. Removal of chromium (VI) from drinking water by redox-assisted coagulation with iron (II). Journal Water Supply Research Technology-Aqua, 52(5), 319–332.
143. Li, H., Dong, X., da Silva, E. B., de Oliveira, L. M., Chen, Y., Ma, L. Q., 2017. Mechanisms of metal sorption by biochars: Biochar characteristics and modifications. Chemosphere, 178, 466–478.
144. Li, Y. F., Hu, S. D., Chen, J. H., Muller, K., Li, Y. C., Fu, W. J., Wang, H. L., 2018. Effects of biochar application in forest ecosystems on soil properties and greenhouse gas emissions: A review. Journal of Soils and Sediments, 18, 1–18.
145. Liu, H., Wang, H., Wang, G., 2012. Intrasporangium chromatireducens sp. nov., a chromate- reducing actinobacterium isolated from manganese mining soil, and emended description of the genus Intrasporangium. Journal of Hazardous Materials, 62, 403–408.
146. Liu, J., Duan, C. Q., Zhang, X. H., Zhu, Y. N., Hu, C., 2011. Characteristics of chromium(III) uptake in hyperaccumulator Leersia hexandra, Swartz. Environmental and Experimental Botany, 74, 122–126.
147. Lokeshwari, N., Joshi, K., 2009. Biosorption of heavy metal (chromium) using biomass. Global Journal of Environmental Research, 3, 29–35.
148. Loukidou, M. X., Zouboulis, A. I., Karapantsios, T. D., Matis, K. A., 2004. Equilibrium and kinetic modeling of chromium (VI) biosorption by Aeromonas caviae. Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects, 242, 93–104.
149. Lukina, A. O., Boutin, C., Rowland, O., Carpenter, D. J., 2016. Evaluating trivalent chromium toxicity on wild terrestrial and wetland plants. Chemosphere, 162, 355–364.

150. Luo, J. W., Li, X., Ge, C. J., M€uller, K., Yu, H. M., Huang, P., Wang, H. L., 2018. Sorption of norfloxacin, sulfamerazine and oxytetracycline by KOH-modified biochar under single and ternary systems. Bioresource Technology, 263, 385–392.
151. Lyu, H. H., Zhao, H., Tang, J. C., Gong, Y. Y., Huang, Y., Wu, Q. H., Gao, B., 2018. Immobilization of hexavalent chromium in contaminated soils using biochar supported nanoscale iron sulfide composite. Chemosphere, 194, 360–369.
152. Ma, Y., Hooda, P. S., 2010. Chromium, nickel and cobalt. In Hooda, P. S. (Ed.), Trace elements in soils (1st ed., pp.461–480). Chichester, UK: John Wiley & Sons Ltd.
153. Ma, Y., Liu, W. J., Zhang, N., Li, Y. S., Jiang, H., Sheng, G. P., 2014. Polyethylenimine modified biochar adsorbent for hexavalent chromium removal from the aqueous solution. Bioresource Technology, 69, 403–408.
154. Machuca, A., Pereira, G., Aguiar, A., Milagres, A. M. F., 2007. Metal-chelating compounds produced by ectomycorrhizal fungi collected from pine plantations. Letters in Applied Microbiology, 44, 7–12.
155. Mahar, A., Wang, P., Ali, A., Awasthi, M. K., Lahori, A. H., Wang, Q., Zhang, Z. Q., 2016. Challenges and opportunities in the phytoremediation of heavy metals contaminated soils: A review. Ecotoxicology and Environmental Safety, 126, 111–121.
156. Mahmoud, R. H., Hamza, A. H. M., 2017. Phytoremediation application: Plants as biosorbent for metal removal in soil and water [M]/phytoremediation. In Remediation of pharmaceutical and personal care products (PPCPs) in constructed wetlands: Applicability and new perspectives (pp.405–422). New York, NY: Springer International Publishing.
157. Malhotra, M., Srivastava, S., 2009. Stress-responsive indole-3-acetic acid biosynthesis by Azospirillum brasilense, SM and its ability to modulate plant growth. European Journal of Soil Biology, 45, 73–80.
158. Mandal, S., Sarkar, B., Bolan, N., Ok, Y. S., Naidu, R., 2017. Enhancement of chromate reduction in soils by surface modified biochar. Journal of Environmental Economics and Management, 186, 277–284.
159. Mandina, S., Mugadza, T., 2014. Chromium, an essential nutrient and pollutant: A review. Midlands State University Journal of Science, Agriculture and Technology, 5, 46–64.

160. Maqbool, Z., Asghar, H. N., Shahzad, T., Hussain, S., Riaz, M., Ali, S., Maqsood, M., 2015. Isolating, screening and applying chromium reducing bacteria to promote growth and yield of okra (Hibiscus esculentus L.) in chromium contaminated soils. Ecotoxicology and Environmental Safety, 114, 343–349.
161. Maremeni, L. C., Modise, S. J., Mtunzi, F. M., Klink, M. J., Pakade, V. E., 2018. Adsorptive removal of hexavalent chromium by diphenylcarbazide-grafted Macadamia nutshell powder. Bioinorganic Chemistry and Applications, 2018, 1–14.
162. McGrath, S. P., Smith, S.,1990. Chromium and nickel. In Alloway, B. J. (Ed.), Heavy metals in soils (pp.125–150). Glasgow: Balckie.
163. Meena, A. K., Kadirvelu, K., Mishra, G. K., Rajagopal, C., Nagar, P. N., 2008. Adsorptive removal of heavy metals from aqueous solution by treated sawdust (Acacia arabica). Journal of Hazardous Materials, 150, 604–611.
164. Meharg, A. A., Hartley-Whitaker, J., 2002. Arsenic uptake and metabolism in arsenic resistant and nonresistant plant species. New Phytologist, 154, 29–43.
165. Meier, S., Borie, F., Bolan, N., Cornejo, P., 2012. Phytoremediation of metal-polluted soils by arbuscular mycorrhizal fungi. Critical Reviews in Environmental Science and Technology, 42, 741–775.
166. Melitas, N., Chuffe-Moscoso, O., Farrell, J. (2001). Kinetics of soluble chromium removal from contaminated water byzerovalent iron media: corrosion inhibition and passive oxide effects. Environmental Science and Technology, 35, 3948–3953.
167. Mellem, J. J., Baijnath, H., Odhav, B., 2012. Bioaccumulation of Cr, Hg, As, Pb, Cu and Ni with the ability for hyperaccumulation by Amaranthus dubius. African Journal of Agricultural Research, 7, 591–596.
168. Michalak, I., Chojnacka, K., Witek-Krowiak, A., 2013. State of the art for the biosorption process – A review. Applied Biochemistry and Biotechnology, 170, 1389–1416.
169. Miretzky, P., Cirelli, A. F., 2010. Cr (VI) and Cr (III) removal from aqueous solution by raw and modified lignocellulosic materials: A review. Journal of Hazardous Materials, 180(1–3), 1–19.
170. Mohammadi, T., Moheb, A., Sadrzadeh, M. Razmi, A., 2005. Modeling of metal ion removal from wastewater by electrodialysis. Separation and Purification Technology, 41, 73–82.

171. Mohan, D., Pittman, C. U., 2006. Activated carbons and low cost adsorbents for remediation of tri-and hexavalent chromium from water. Journal of Hazardous Materials, 137, 762–811.
172. Mohan, D., Rajput, S., Singh, V. K., Steele, P. H., Pittman, C. U., 2011. Modeling and evaluation of chromium remediation from water using low cost bio-char, a green adsorbent. Journal of Hazardous Materials, 188, 319–333.
173. Mohan, D., Sarswat, A., Ok, Y. S., Pittman, C. U., 2014. Organic and inorganic contaminants removal from water with biochar, a renewable, low cost and sustainable adsorbent-A critical review. Bioresource Technology, 160, 191–202.
174. Mohan, D., Singh, K. P., Singh, V. K., 2005. Removal of hexavalent chromium from aqueous solution using low-cost activated carbons derived from agricultural waste materials and activated carbon fabric cloth. Industrial and Engineering Chemistry Research, 44, 1027–1042.
175. Mukhopadhyay, B., Sundquist, J., Schmitz, R. J., 2007. Removal of Cr(VI) from Cr-contaminated groundwater through electrochemical addition of Fe(II). Journal of Environmental Management, 12, 66–67.
176. Mulligan, C. N., 2005. Environmental applications for biosurfactants. Environmental Pollution, 133, 183–198.
177. Mulligan, C. N., Yong, R. N., Gibbs, B. F., James, S., Bennett, H. P. J., 1999. Metal removal from contaminated soil and sediments by the biosurfactant surfactin. Environmental Science and Technology, 33, 3812–3820.
178. Najeeb, U., Xu, L., Ali, S., Jilani, G., Gong, H. J., Shen, W. Q., Zhou, W. J., 2009. Citric acid enhances the phytoextraction of manganese and plant growth by alleviating the ultrastructural damages in Juncus effusus L. Journal of Hazardous Materials, 170, 1156–1163.
179. Narayani, M., Shetty, K. V., 2013. Chromium-resistant bacteria and their environmental condition for hexavalent chromium removal: A review. Critical Reviews in Environmental Science and Technology, 43, 955–1009.
180. Neagu V., 2009. Removal of Cr(VI) onto functionalized pyridine copolymer with amide groups. Journal of Hazardous Materials, 171, 410–416.
181. Nguema, P. F., Luo, Z. J., 2012. Aerobic chromium (VI) reduction by chromium-resistant bacteria isolated from activated sludge. Annals of Microbiology, 62, 41–47.

182. Niazi, N. K., Bibi, I., Shahid, M., Ok, Y. S., Shaheen, S. M., Rinklebe, J., Lcuttge, A., 2018. Arsenic removal by Japanese oak wood biochar in aqueous solutions and well water: Investigating arsenic fate using integrated spectroscopic and microscopic techniques. Science of the Total Environment, 621, 1642–1651.
183. Nie, C., Yang, X., Niazi, N. K., Xu, X., Wen, Y., Rinklebe, J., Ok, Y. S., Xu, S., Wang, H., 2018. Impact of sugarcane bagasse-derived biochar on heavy metal availability and microbial activity: a field study, Chemosphere, 200, 274–282.
184. Nriagu, J. O., Nieboer, E., 1988. Production and uses of chromium. In Chromium in the natural and human environments (pp.81–104). New York, NY: Wiley.
185. Nriagu, J. O., Pacyna, J. M., 1988. Quantitative assessment of worldwide contamination of air, water and soils by trace metals. Nature, 333, 134–139.
186. Oliveira, L. M. D., Gress, J., De, J., Rathinasabapathi, B., Marchi, G., Chen, Y. S., Ma, L. Q., 2016. Sulfate and chromate increased each other's uptake and translocation in As-hyperaccumulator Pteris vittata. Chemosphere, 147, 36–43.
187. Oliveira, L. M. D., Ma, L. Q., Santos, J. A., Guilherme, L. R., Lessl, J. T., 2014. Effects of arsenate, chromate, and sulfate on arsenic and chromium uptake and translocation by arsenic hyperaccumulator Pteris vittata L. Environmental Pollution, 184, 187–192.
188. Pal, A., Dutta, S.,Paul, A. K., 2005. Reduction of hexavalent chromium by cell-free extract of Bacillus sphaericus AND 303 isolated from serpentine soil. Current Microbiology, 51, 327–330.
189. Park, D., Lim, S. R., Yun, Y. S., Park, J. M., 2007. Reliable evidences that the removal mechanism of hexavalent chromium by natural biomaterials is adsorption-coupled reduction. Chemosphere, 70, 298–305.
190. Park, D., Yun, Y. S., Park, J. M., 2005. Studies on hexavalent chromium biosorption by chemically-treated biomass of Ecklonia sp. Chemosphere, 60, 1356–1364.
191. Park, D., Yun, Y. S., Park, J. M., 2010. The past, present, and future trends of biosorption. Biotechnology and Bioprocess Engineering, 15(1), 86–102.
192. Pawłowski, L. Bartnicki, J., 1977. Cation exchangers as adsorption media in recycling concentrated chromium plating baths. Conservation & Recycling, 1, 289–291.

193. Pawłowski, L., Klepacka, B., Zalewski, R., 1981. A new method of regeneration of anion exchangers used for recovering chromates from wastewater. Water Research, 15, 1153–1156.
194. Pawłowski, L., Klepacka, B., Zalewski, R., 1981a A new ion exchange method for recovering highly concentrated solutions of chromates from plating effluents. Nuclear and Chemical Waste Management, 2, 43–51.
195. Pawłowski, L., Kotowski, M., Bolto, B.A., McNeill, R., 1984. Reclamation of chromium from wastes. Studies in Environmental Science, 23, 491–512.
196. Pehlivan, E., Altun, T., 2008. Biosorption of chromium (VI) ion from aqueous solutions using walnut, hazelnut and almond shell. Journal of Hazardous Materials, 155, 378–384.
197. Peng, L., Liu, Y., Gao, S. H., Dai, X., Ni, B. J., 2015. Assessing chromate reduction by dissimilatory iron reducing bacteria using mathematical modeling. Chemosphere, 139, 334–339.
198. Peng, H., Guo, J., 2020. Removal of chromium from wastewater by membrane filtration, chemical precipitation, ion exchange, adsorption electrocoagulation, electrochemical reduction, electrodialysis, electrodeionization, photocatalysis and nanotechnology: a review. Environmental Chemistry Letters, 18: 2055–2068.
199. Pradhan, D., Sukla, L. B., Sawyer, M., Rahman, P. K. S. M., 2017. Recent bioreduction of hexavalent chromium in wastewater treatment: A review. Journal of Industrial and Engineering Chemistry, 55, 1–20.
200. Qi, F. J., Kuppusamy, S., Naidu, R., Bolan, N. S., Ok, Y. S., Lamb, D., Wang, H. L., 2017. Pyrogenic carbon and its role in contaminant immobilization in soils. Critical Reviews in Environmental Science and Technology, 47, 795–876.
201. Qian, J., Wei, L., Liu, R. L., Jiang, F., Hao, X. D., Chen, G. H., 2016. An exploratory study on the pathways of Cr (VI) reduction in sulfate-reducing up-flow anaerobic sludge bed (UASB) reactor. Scientific Reports, 6, 23694.
202. Qin, G., McGuire, M. J., Blute, N. K., Seidel, C. Fong, L., 2005. Hexavalent chromium removal by reduction with ferrous sulfate, coagulation, and filtration: a pilot-scale study. Environmental Science and Technology, 39, 6321–6327.
203. Qin, P., Wang, H. L., Yang, X., He, L. Z., Muller, K., Shaheen, S. M., Xu, X. Y., 2018. Bamboo-and pig-derived biochars reduce leaching losses of dibutyl phthalate, cadmium, and lead from co-contaminated soils. Chemosphere, 198, 450–459.

204. Quantin, C., Ettler, V., Garnier, J., Sebek, O., 2008. Sources and extractibility of chromium and nickel in soil profiles developed on Czech serpentinites. Comptes Rendus Geoscience, 340, 872–882.
205. Rajkumar, M., Sandhya, S., Prasad, M. N. V., Freitas, H., 2012. Perspectives of plantassociated microbes in heavy metal phytoremediation. Biotechnology Advances, 30, 1562–1574.
206. Rakhunde, R., Deshpande, L., Juneja, H. D., 2012. Chemical speciation of chromium in water: A review. Critical Reviews in Environmental Science and Technology, 42, 776–810.
207. Ranieri, E., Fratino, U., Petruzzelli, D., Borges, A. C., 2013. A Comparison between Phragmites australis, and Helianthus annuus, in chromium phytoextraction. Water, Air, & Soil Pollution, 224, 1–9.
208. Redondo- Gómez, S., Mateos-Naranjo, E., Vecino-Bueno, I., Feldman, S. R., 2011. Accumulation and tolerance characteristics of chromium in a cordgrass Cr-hyperaccumulator, Spartina argentinensis. Journal of Hazardous Materials, 185, 862–869.
209. Rees-Novak, D., Martson, C. Gisch, D., 2005. Controlling chromium. Water Wastewater International, 20, 21.
210. Reeves, R. D., Baker, A. J. M., 2000. Metal-accumulating plants. In Raskin, I., Ensley, B. D. (Eds.), Phytoremediation of toxic metals: Using plants to clean up the environment (pp.93–229). New York, NY: John Wiley and Sons.
211. Rengaraj, S., Yeon, K.-H. Moon, S.,H., 2001. Removal of chromium from water and wastewater by ion exchange resins. Journal of Hazardous Materials, 87, 273–287.
212. Rinklebe, J., Shaheen, S. M., Schröter, F., Rennert, T., 2016. Exploiting biogeochemical and spectroscopic techniques to assess the geochemical distribution and release dynamics of chromium and lead in a contaminated floodplain soil. Chemosphere, 150, 390–397.
213. Robert J. D., Caserio M. C. 1977. Basic Principles of Organic Chemistry, second edition. W. A. Benjamin, Inc. , Menlo Park, CA.
214. Romanenko, V. I., Koren'kov, V. N., 1977. Pure culture of bacteria using chromates and bichromates as hydrogen acceptors during development under anaerobic conditions. Mikrobiologiia, 46, 414–417.
215. Rosales, E., Pazos, M., Sanroman, M. A., Tavares, T., 2012. Application of zeolite- Arthrobacter viscosus system for the removal of heavy metal and dye: Chromium and Azure B. Desalination, 284, 150–156.

216. Ross, S. M., 1994. Sources and forms of potentially toxic metals in soil-plant systems. Toxic Metals in Soil-Plant Systems, pp.3–25. John Wiley & Sons.
217. Saha, R., Nandi, R., Saha, B., 2011. Sources and toxicity of hexavalent chromium. Journal of Coordination Chemistry, 64, 1782–1806.
218. Sabir, M., Waraich, E. A., Hakeem, K. R., Öztürk, M., Ahmad, H. R., Shahid, M., 2015. Phytoremediation: Mechanisms and adaptations. Soil Remediation and Plants: Prospects and Challenges, 85–105.
219. Saha, B., Orvig, C., 2010. Biosorbents for hexavalent chromium elimination from industrial and municipal effluents. Coordination Chemistry Reviews, 254, 2959–2972.
220. Saha, R., Saha, B., 2014. Removal of hexavalent chromium from contaminated water by adsorption using mango leaves (Mangifera indica). Desalination and Water Treatment, 52, 1928–1936.
221. Saha, R., Saha, I., Nandi, R., Ghosh, A., Basu, A., Ghosh, S. K., Saha, B., 2013. Application of chattim tree (devil tree, Alstonia scholaris) saw dust as a biosorbent for removal of hexavalent chromium from contaminated water. The Canadian Journal of Chemical Engineering, 91, 814–821.
222. Sampanpanish, P.,Pongsapich, W., Khaodhiar, S., Khan, E., 2006. Chromium removal from soil by phytoremediation with weed plant species in Thailand. Water, Air, & Soil Pollution: Focus, 6, 191–206.
223. Sanghi, R., Sankararamakrishnan, N., Dave, B. C., 2009. Fungal bioremediation of chromates: Conformational changes of biomass during sequestration, binding, and reduction of hexavalent chromium ions. Journal of Hazardous Materials, 169(1–3), 1074–1080.
224. Santos, C., Rodriguez, E. 2012. Review on some emerging endpoints of chromium (VI) and lead phytotoxicity. In Botany. London, UK: InTech Open Access Publisher.
225. Schindler, D. W., Bayley, S. E., Curtis, P. J., Parker, B. R., Stainton, M. P., Kelly, C. A., 1992. Natural and man-caused factors affecting the abundance and cycling of dissolved organic substances in precambrian shield lakes. In Dissolved organic matter in lacustrine ecosystems (pp.1–21). Dordrecht, Netherlands: Springer.
226. Selomulya, C., Meeyoo, V. Amal, R., 1999. Mechanism of Cr(VI) removal from water by various types of activated carbons. Journal of Chemical Technology and Biotechnology, 74, 111–122.
227. Sengupta, A. K., Clifford, D., 1986. Important process variables in chromate ion exchange. Environmental Science and Technology, 20, 142–155.

228. Sengupta, A. K., Clifford, D. Subramonian, S., 1986. Chromate ion-exchange process at alkaline pH. Water Research, 20, 1177–1184.
229. Shahandeh, H., Hossner, L. R., 2000. Plant screening for chromium phytoremediation. International Journal of Phytoremediation, 2, 31–51.
230. Shaheen, S. M., Niazi, N. K., Hassan, N. E. E., Bibi, I., Wang, H., Tsang, D. C. W., Rinklebe, J., 2019. Wood-based biochar for the removal of potentially toxic elements (PTEs) in water and wastewater: A critical review. International Materials Reviews, 64, 216–247.
231. Shaheen, S. M., Rinklebe, J., 2015. Phytoextraction of potentially toxic elements from a contaminated floodplain soil using Indian mustard, rapeseed, and sunflower. Environmental Geochemistry and Health, 37, 953–967.
232. Shaheen, S. M., Rinklebe, J., Rupp, H.,Meissner, R., 2014. Lysimeter trials to assess the impact of different flood-dry-cycles on the dynamics of pore water concentrations of As, Cr, Mo and V in a contaminated floodplain soil. Geoderma, 228-229, 5–13.
233. Shahid, M., Austruy, A., Echevarria, G., Arshad, M., Sanaullah, M., Aslam, M., Dumat, C., 2014a. EDTA-enhanced phytoremediation of heavy metals: A review. Soil and Sediment Contamination: An International Journal, 23, 389–416.
234. Shahid, M., Pinelli, E., Dumat, C., 2012. Review of Pb availability and toxicity to plants in relation with metal speciation; role of synthetic and natural organic ligands. Journal of Hazardous Materials, 219, 1–12.
235. Shahid, M., Pourrut, B., Dumat, C., Nadeem, M., Aslam, M., Pinelli, E., 2014b. Heavy metal- induced reactive oxygen species: Phytotoxicity and physicochemical changes in plants. Reviews of Environmental Contamination and Toxicology, 232, 1–44.
236. Shahid, M., Shamshad, S., Rafiq, M., Khalid, S., Bibi, I., Niazi, N. K., Rashid, M. I., 2017. Chromium speciation, bioavailability, uptake, toxicity and detoxification in soilplant system: A review. Chemosphere, 178, 513–533.
237. Shanker, A. K., Cervantes, C., Lozatavera, H., Avudainayagam, S., 2005. Chromium toxicity in plants. Environment International, 31, 739–753.
238. Shanker, A. K., Djanaguiraman, M., Sudhagar, R., Chandrashekar, C. N., Pathmanabhan, G., 2004. Differential antioxidative response of ascorbate glutathione pathway enzymes and metabolites to chromium speciation stress in green gram (Vigna radiata (L.) R. Wilczek. cv CO 4) roots. Plant Science, 166, 1035–1043.
239. Shekhawat, K., Chatterjee, S., Joshi, B., 2015. Chromium toxicity and its health hazards. International Journal of Advanced Research, 3, 167–172.

240. Silver, S., 1991. Bacterial Heavy metal resistance systems and possibility of bioremediation. In Biotechnology: Bridging research and applications (pp.265–287). Dordrecht, Netherlands: Springer.
241. Singh, H. P., Mahajan, P., Kaur, S., Batish, D. R., Kohli, R. K., 2013. Chromium toxicity and tolerance in plants. Environmental Chemistry Letters, 11, 229–254.
242. Singh, S. N., Tripathi, R. D., 2007. Environmental bioremediation technologies (pp.57–76). Berlin, Germany: Springer.
243. Sivakumar, D., 2016. Biosorption of hexavalent chromium in a tannery industry wastewater using fungi species. Global Journal of Environmental Science and Management, 2, 105–124.
244. Sneddon, C., 2012. Chromium and its negative effects on the environment. Case Study. Department of Earth Sciences, Montana State University.
245. Sonawane V.Y., 2016. Mechanistic investigation of oxidation of aromatic primary alcohol by polymer supported oxidizing agents, Chemical Science Transactions, 5, 900–905
246. Soni, S. K., Singh, R., Awasthi, A., Kalra, A., 2014. A Cr (VI)-reducing Microbacterium sp. strain SUCR140 enhances growth and yield of Zea mays in Cr (VI) amended soil through reduced chromium toxicity and improves colonization of arbuscular mycorrhizal fungi. Environmental Science and Pollution Research, 21, 1971–1979.
247. Sorg, T. J., 1979. Treatment technology to meet the interim primary drinking water regulation for organics. Part 4. Journal-American Water Works Association, 71, 454–460.
248. Stambulska, U. Y., Bayliak, M. M., Lushchak, V. I. 2018. Chromium (VI) toxicity in legume plants: Modulation effects of rhizobial symbiosis. BioMed Research International, 2018, 1–13.
249. Sterritt, R. M., Brown, M. J., Lester, J. N., 1981. Metal removal by adsorption and precipitation in the activated sludge process. Environmental Pollution, 24, 313–323.
250. Su, H. J., Fang, Z. Q., Tsang, P. E., Fang, J. Z., Zhao, D. Y., 2016. Stabilisation of nanoscale zero-valent iron with biochar for enhanced transport and in-situ remediation of hexavalent chromium in soil. Environmental Pollution, 214, 94–100.
251. Sud, D., Mahajan, G., Kaur, M. P., 2008. Agricultural waste material as potential adsorbent for sequestering heavy metal ions from aqueous solutions-A review. Bioresource Technology, 99, 6017–6027.

252. Tang, Y. Z., Webb, S. M., Estes, E. R., Hansel, C. M., 2014. Chromium(III) oxidation by biogenic manganese oxides with varying structural ripening. Environmental Science: Processes & Impacts, 16, 2127–2136.
253. Tekerlekopoulou, A. G., Tsiflikiotou, M., Akritidou, L., Viennas, A., Tsiamis, G., Pavlou, S., Vayenas, D. V., 2013. Modelling of biological Cr (VI) removal in draw-fill reactors using microorganisms in suspended and attached growth systems. Water Research, 47, 623–636.
254. Thacker, U., Parikh, R., Shouche, Y., Madamwar, D., 2007. Reduction of chromate by cell-free extract of Brucella sp. isolated from Cr (VI) contaminated sites. Bioresource Technology, 98, 1541–1547.
255. Thatoi, H., Das, S., Mishra, J., Rath, B. P., Das, N., 2014. Bacterial chromate reductase, a potential enzyme for bioremediation of hexavalent chromium: A review. Journal of Environmental Management, 146, 383–399.
256. Thilakarathne, P. R., Rathnayake, I. V. N., 2016. Comparison of hexavelant chromium tolerance and removal capacity of two Bacillus species isolated from tannery effluent. International Symposium on Water Quality and Human Health: Challenges Ahead.
257. Tor, A., Buyukerkeka, T., Cengeloglub, T. Ersoz, M., 2004. Simultaneous recovery of Cr(III) and Cr(VI) from the aqueous phase with ion-exchange membranes. Desalination, 171, 233–241.
258. Ullah, I., Nadeem, R., Iqbal, M., Manzoor, Q., 2013. Biosorption of chromium onto native and immobilized sugarcane bagasse waste biomass. Ecological Engineering, 60, 99–107.
259. Upadhyay, N., Vishwakarma, K., Singh, J., Mishra, M., Kumar, V., Rani, R., Sharma, S., 2017. Tolerance and reduction of chromium(VI) by Bacillus sp. MNU16 isolated from contaminated coal mining soil. Frontiers in Plant Science, 8, 778.
260. USBR 2001. Chromium. USBR Factsheet, Revision date 9/21/01. Water Treatment Engineering and Research Group, Denver, CO.
261. USEPA 2000. In Situ Treatment of Soil and Groundwater Contaminated with Chromium, Technical Resource Guide (EPA 625/R-00/005). Available at:http://www.epa.gov/ORD/NRMRL/Pubs/625R00005/625R00005.html
262. USEPA 2003. Water Treatment Technology Feasibility Support Document for Chemical Contaminants; In Support of EPA Six-Year Review of National Primary Drinking Water Regulations. Office of Water. EPA Report 815-R-03-004, June 2003. US Environmental Protection Agency, Washington, DC.

263. Urbańska, M., 2013. Biosorption with use of algae biomass as method to remove of Cr(VI) and Cr(III) ions from industrial wastewater: A literature review. Scientific Review Engineering and Environmental Sciences, 22, 323–335.
264. Uysal, M., Ar, I., 2007. Removal of Cr (VI) from industrial wastewaters by adsorption: Part I: Determination of optimum conditions. Journal of Hazardous Materials, 149, 482–491.
265. Vale, M. D. S., Nascimento, R. F. D., Leitao, R. C., Santaella, S. T., 2016. Cr and Zn biosorption by Aspergillus niger. Environmental Earth Sciences, 75, 462.
266. Vendruscolo, F., da Rocha Ferreira, G. L., Antoniosi Filho, N. R., 2017. Biosorption of hexavalent chromium by microorganisms. International Biodeterioration & Biodegradation, 119, 87–95.
267. Vimercati, L., Gatti, M. F., Gagliardi, T., Cuccaro, F., Maria, L. D., Caputi, A.,Baldassarre, A., 2017. Environmental exposure to arsenic and chromium in an industrial area. Environ. Environmental Science and Pollution Research, 24, 11528–11535.
268. Vogel, C., Radtke, M., Reinholz, U., Schafers, F., Adam, C., 2015. Chemical state of chromium, sulfur, and iron in sewage sludge ash based phosphorus fertilizers. Acs Sustainable Chemistry & Engineering, 3, 2376–2380.
269. Wang, C. H., Gu, L. F., Ge, S. M., Liu, X. Y., Zhang, X. Y., Chen, X., 2018. Remediation potential of immobilized bacterial consortium with biochar as carrier in pyrene-Cr(VI) co-contaminated soil. Environmental Technology, 40, 2345–2353.
270. Wang, Y. Y., Yang, Z. H., Peng, B., Chai, L. Y., Wu, B. L., Wu, R. P., 2013. Biotreatment of chromite ore processing residue by Pannonibacter phragmitetus BB. Environmental Science and Pollution Research, 20, 5593–5602.
271. Wani, P. A., Khan, M. S., Zaidi, A., 2007. Chromium-reducing and plant growth-promoting Mesorhizobium improves chickpea growth in chromium-amended soil. Biotechnology Letters, 30, 159–163.
272. Whitaker, A. H., Peña, J., Amor, M., i Duckworth, O. W., 2018. Cr(VI) uptake and reduction by biogenic iron (oxyhydr) oxides. Environmental Science: Processes & Impacts, 20, 1056–1068.
273. Wójcik, G., Hubicki, Z., Ryczkowski, J., 2009. Investigations of Chromium(III) and (VI) Ions Sorption on SIR by using Photoacoustic and DRS Methods. Acta Physica Polonica A 116, 432–434.

274. Wójcik, G., Neagu, V. Bunia, I., 2011. Sorption studies of chromium(VI) onto new ion exchanger with tertiary amine, quaternary ammonium and ketone groups. Journal of Hazardous Materials, 190, 544–552.
275. Wójcik, G., Hubicki, Z., Rusek, P., 2011a. Badania procesu sorpcji jonów Cr(VI) na anionicie Amberlit IRA 910. Przemysł Chemiczny, 90, 2153–2156.
276. Wójcik, G., Hubicki, Z., 2011b. Reduction of chromium(VI) ions from aqueous solutions by using the solvent impregnated resin. Challenges of modern technology, ISSN 2082-2863 2, 41–43.
277. Wójcik, G., Hubicki, Z., Rusek, P., 2012. Badania specjacji chromu za pomocą chromatografii jonowymiennej. VIII Międzynarodowa Konferencja Naukowa „Chromatografia Jonowa 2012", ISBN 978-83-60877-72-2 Katowice str. 155–164.
278. Wójcik, G., Hubicki, Z., Rusek, P., 2012a. Badania sorpcji jonów chromu(VI) na Purolite AC 20. Nauka i przemysł metody spektroskopowe w praktyce, nowe wyzwania i możliwości, ISBN 978-83-7784-086-3, UMCS, Lublin, str. 731–734.
279. Wójcik, G., Hubicki, Z., Rusek, P., 2013. Badania sorpcji jonów Cr(VI) na jonicie Purolite S 920. Nauka i Przemysł – metody spektroskopowe w praktyce, nowe wyzwania i możliwości, ISBN 978-83-937272-0-9 Lublin str. 117–120.
280. Wójcik, G., Hubicki, Z., Rusek, P., 2013a. Badania procesu sorpcji jonów Cr(VI) na anionicie Varion AP. Przemysł Chemiczny, 92, 82–85.
281. Wójcik, G., Hubicki, Z. Pietrzkiewicz, J., Rusek, P., 2014. Badania sorpcji jonów chromu(VI) na anionicie Lewatit MonoPlus SR7. Nauka i Przemysł - metody spektroskopowe w praktyce nowe wyzwania i możliwości, ISBN 978-83-939465-1-8, Lublin str. 996–999.
282. Wójcik, G., Hubicki, Z., 2014W. Kuweta pomiarowa do spektrometru optycznego. Nr prawa wyłącznego 067425.
283. Wójcik, G., Hubicki Z., 2016. Sorption and reduction of chromate(VI) ions on Purolite A 830. Separation Science and Technology, 51, 2539–2546.
284. Wójcik, G., Hubicki Z., 2018. Investigations of chromium (VI) ion sorption and reduction on strongly basic anion exchanger. Separation Science and Technology, 53, 1088–1096.
285. Wójcik, G., 2019. Sorption and reduction of chromium ions by the chelating ion exchanger Diaion CR 20. Physicochemical Problems of Mineral Processing, 55, 1382–1393.

286. Wójcik, G., 2019a. Sorpcja i redukcja jonów chromu (VI) w procesie ich usuwania z wody. Nauka i przemysł- metody spektroskopowe w praktyce nowe wyzwania i możliwości (Z. Hubicki, Ed.), UMCS Lublin, pp. 621–634.
287. Wójcik, G., Wieszczycka, K., Aksamitowski, P., Zembrzuska, J., 2020. Elimination of carcinogenic chromium(VI) by reduction at two-phase system. Separation and Purification Technology, 238, 116410
288. Wójcik, G., 2020. Sorption behaviors of light lanthanides(III) (La(III), Ce(III), Pr(III), Nd(III)) and Cr(III) using Nitrolite. Materials, 13, 2256.
289. Wójcik, G., Hubicki, Z., Rusek P., 2016P. Sposób redukcji jonów chromu(VI) do jonów chromu(III) w roztworach wodnych. Data zgłoszenia 28.07.2010, Data uzyskania patentu 29.01.2016, Nr prawa wyłącznego 220949.
290. Wójcik, G., Hubicki, Z., Rusek, P., 2015P. Sposób desorpcji jonów chromu(VI) z anionitów słabo zasadowych. Data zgłoszenia 29.0.2011, Data uzyskania patentu 30.09.2015, Nr prawa wyłącznego 220236.
291. Wu, H. M., Fan, J. L., Zhang, J., Ngo, H. H., Guo, W. S., Hu, Z., Lv, J. L., 2016. Optimization of organics and nitrogen removal in intermittently aerated vertical flow constructed wetlands: Effects of aeration time and aeration rate. International Biodeterioration & Biodegradation, 113, 139–145.
292. Wu, S. C., Cheung, K. C., Luo, Y. M., Wong, M. H.,2006. Effects of inoculation of plant growth promotin rhizobacteria on mental uptake by Brassica juncea. Environmental Pollution, 140, 124–135.
293. Wu, S. L., Chen, B. D., Sun, Y. Q., Ren, B. H., Zhang, X., Wang, Y. S., 2014. Chromium resistance of dandelion (Taraxacum platypecidum Diels.) and bermudagrass (Cynodon dactylon [Linn.] Pers.) is enhanced by arbuscular mycorrhiza in Cr(VI)-contaminated soils. Environmental Toxicology and Chemistry, 33, 2105–2113.
294. Wu, W. D., Li, J. H., Lan, T., Muller, K., Niazi, N. K., Chen, X., Wang, H. L., 2017. Unraveling sorption of lead in aqueous solutions by chemically modified biochar derived from coconut fiber: A microscopic and spectroscopic investigation. Science of the Total Environment, 576, 766–774.
295. Wu, W. X., Yang, M., Feng, Q. B., McGrouther, K., Wang, H. L., Lu, H. H., Chen, Y. X., 2012. Chemical characterization of rice straw-derived biochar for soil amendment. Biomass & Bioenergy, 47, 268–276.
296. WHO, 2011. Guidelines for Drinking-water Quality 4-th edition, WHO Press., Genewa, Szwajacaria.

297. Xiao, K., Han, G., Li, J., Dan, Z., Xu, F., Jiang, L., Duana, N., 2016. Evaluation of polyacrylic anion exchange resins on the removal of Cr(VI) from aqueous solutions RSC Adv., 6, 5233–5239
298. Xiao, W. D., Ye, X. Z., Yang, X. E., Zhu, Z. Q., Sun, C. X., Zhang, Q., Xu, P., 2017. Isolation and characterization of chromium (VI)-reducing Bacillus sp. FY1 and Arthrobacter sp. WZ2 and their bioremediation potential. Bioremediation Journal, 21, 100–108.
299. Xie, T., Reddy, K. R., Wang, C. W., Yargicoglu, E., Spokas, K., 2015. Characteristics and applications of biochar for environmental remediation: A review. Critical Reviews in Environmental Science and Technology, 45, 939–969.
300. Xu, X. Y., Huang, H., Zhang, Y., Xu, Z. B., Cao, X. D., 2018. Biochar as both electron donor and electron shuttle for the reduction transformation of Cr (VI) during its sorption. Environmental Pollution, 244, 423–30.
301. Yahya, M. A., Al-Qodah, Z., Ngah, C. W. Z.,2015. Agricultural bio-waste materials as potential sustainable precursors used for activated carbon production: A review. Renewable & Sustainable Energy Reviews, 46, 218–235.
302. Yang, X., Liu, J. J., McGrouther, K., Huang, H. G., Lu, K. P., Guo, X., Wang, H. L., 2016. Effect of biochar on the extractability of heavy metals (Cd, Cu, Pb, and Zn) and enzyme activity in soil. Environmental Science and Pollution Research, 23, 974–984.
303. Yang, X., Lu, K. P., McGrouther, K., Che, L., Hu, G. T., Wang, Q. Y.,Wang, H. L., 2017. Bioavailability of Cd and Zn in soils treated with biochars derived from tobacco stalk and dead pigs. Journal of Soils and Sediments, 17, 751–762.
304. Yang, X., Wang, H. L., Strong, P. J., Xu, S., Liu, S. J., Lu, K. P., Chen, X., 2017. Thermal properties of biochars derived from waste biomass generated by agricultural and forestry sectors. Energies, 10, 469–481 .
305. Yuan, Y., Bolan, N., Pr_evoteau, A., Vithanage, M., Biswas, J. K., Ok, Y. S.,Wang, H. L., 2017. Applications of biochar in redox-mediated reactions. Bioresource Technology, 246, 271–281.
306. Zafarani, H. R., Bahrololoom, M. E., Noubactep, C., Tashkhourian, J., 2015. Green walnut shell as a new material for removal of Cr (VI) ions from aqueous solutions. Desalination and Water Treatment, 55, 431–439.
307. Zaidi, S., Usmani, S., Singh, B. R., Musarrat, J., 2006. Significance of Bacillus subtilis SJ- 101 as a bilinoculant for concurrent plant growth promotion and nickel accumulation in Brassica juncea. Chemosphere, 64, 991–997.

308. Zama, E. F., Reid, B. J., Arp, H. P. H., Sun, G.-X., Yuan, H. Y., Zhu, Y. G., 2018. Advances in research on the use of biochar in soil for remediation: A review. Journal of Soils and Sediments, 18, 2433–2450.
309. Zeng, J., Gou, M., Tang, Y.-Q., Li, G.-Y., Sun, Z.-Y., Kida, K., 2016. Effective bioleaching of chromium in tannery sludge with an enriched sulfur-oxidizing bacterial community. Bioresource Technology, 218, 859–866.
310. Zhang, J. K., Wang, Z. H., Ye, Y., 2016. Heavy metal resistances and chromium removal of a novel Cr(VI)-reducing Pseudomonad strain isolated from circulating cooling water of iron and steel plant. Applied Biochemistry and Biotechnology, 180, 1328–1344.
311. Zhang, X. H., Liu, J., Huang, H.-T., Chen, J., Zhu, Y.-N.,Wang, D. Q., 2007. Chromium accumulation by the hyperaccumulator plant Leersia hexandra Swartz. Chemosphere, 67, 1138–1143.
312. Zhang, X. K., Wang, H. L., He, L. Z., Lu, K. P., Sarmah, A., Li, J. W., Huang, H. G., 2013. Using biochar for remediation of soils contaminated with heavy metals and organic pollutants. Environmental Science and Pollution Research, 20, 8472–8483.
313. Zhao, R., Wang, B., Cai, Q. T., Li, X. X., Liu, M., Hu, D., Fan, C., 2016. Bioremediation of hexavalent chromium pollution by Sporosarcina saromensis M52 isolated from offshore sediments in Xiamen, China. Biomedical and Environmental Sciences, 29, 127–136.
314. Zhou, L., Liu, Y. G., Liu, S. B., Yin, Y. C., Zeng, G. M., Tan, X. F., Huang, X. X., 2016. Investigation of the adsorption-reduction mechanisms of hexavalent chromium by ramie biochars of different pyrolytic temperatures. Bioresource Technology, 218, 351–359.
315. Zotter, K. Licsko, I., 1992. Removal of chromium(VI) and other heavy metals from groundwaters in neutral and alkaline media. Water Sci. Technol., 26, 207–216.
316. Zouboulis, A. I., Kydros, K. A. Matis, K. A., 1995. Removal of hexavalent chromium anions from solutions by pyrite fines. Water Res., 29, 1755–1760.

Lista akronimów:

AAS	–	Absorpcyjna spektrometria atomowa
DRS	–	Spektroskopia rozproszonego odbicia
DVB	–	Diwinylobenzen
HPLC-ICP-MS	–	Wysokosprawna chromatografia cieczowa połączona z spektrometrią mas w plazmie indukcyjnie sprzężonej
ICP-OES	–	Atomowa spektrometria emisyjna ze wzbudzeniem w plazmie indukcyjnie sprzężonej
PFO	–	Pseudo-pierwszego rzędu
PSO	–	Pseudo-drugiego rzędu
USEPA	–	Agencja Ochrony Środowiska Stanów Zjednoczonych
UV-Vis	–	Spektroskopia w świetle widzialnym i nadfiolecie
XPS	–	Rentgenowska spektrometria fotoelektronów
ESI-MS	–	Spektrometria mas z jonizacją typu elektrospray

MONOGRAFIE KOMITETU INŻYNIERII ŚRODOWISKA POLSKIEJ AKADEMII NAUK

NR 1 MIKROORGANIZMY W KSZTAŁTOWANIU JAKOŚCI I UZDATNIANIU WÓD PODZIEMNYCH
Krystyna Olańczuk-Neyman
Gdańsk 2001

NR 2 METODY OCENY I PODNOSZENIA NIEZAWODNOŚCI DZIAŁANIA KOMUNALNYCH SYSTEMÓW ZAOPATRZENIA W WODĘ
Artur Wieczysty
Kraków 2001

NR 3 UTYLIZACJA ZUŻYTYCH JONITÓW DO REKULTYWACJJI ZDEGRADOWANYCH UTWORÓW PIASZCZYSTYCH – BADANIA MODELOWE
Mariola Chomczyńska
Lublin 2001

NR 4 POJEZIERZE ŁĘCZYŃSKO-WŁODAWSKIE PRZEKSZTAŁCENIE STRUKTURY EKOLOGICZNEJ KRAJOBRAZU I UWARUNKOWANIA ZAGOSPODAROWANIA PRZESTRZENNEGO
Tadeusz J. Chmielewski
Lublin 2001

NR 5 DEGRADACJA ZWIĄZKÓW ORGANICZNYCH ZAWARTYCH W ODCIEKACH Z WYSYPISK
Joanna Surmacz-Górska
Lublin 2001

NR 6 POLICHLOROWANE DIBENZO(P)DIOKSYNY I DIBENZOFURANY – WŁAŚCIWOŚCI I ODDZIAŁYWANIE NA ŚRODOWISKO
Zdzisław Kozak, Marzenna R. Dudzińska
Lublin 2001

NR 7 PESTYCYDY W ŚRODOWISKU I ICH OZNACZENIE METODĄ CHROMATOGRAFII GAZOWEJ
Krystyna Pomorska
Lublin 2001

NR 8 ENERGETYCZNE ASPEKTY WYTWARZANIA OZONU DLA POTRZEB INŻYNIERII ŚRODOWISKA
Janusz Ozonek
Lublin 2002

NR 9 INŻYNIERIA ŚRODOWISKA STAN OBECNY I PERSPEKTYWY ROZWOJU, (MATERIAŁY NA KONGRES)
Lublin 2002

NR 10 I KONGRES INŻYNIERII ŚRODOWISKA
MATERIAŁY 1
Lublin 2002

NR 11 I KONGRES INŻYNIERII ŚRODOWISKA
MATERIAŁY 2
Lublin 2002

NR 12 I KONGRES INŻYNIERII ŚRODOWISKA
RERERATY PROBLEMOWE
Lublin 2002

NR 13 ANALIZA PRCESÓW WYTWARZANIA OZONU DLA POTRZEB OCHRONY ŚRODOWISKA
Janusz Ozonek
Lublin 2003

NR 14 WYSTĘPOWANIE I PRZEMIANY POLICHLOROWANYCH DIBENZO-P-DIOKSYN I DIBENZOFURANÓW W UKŁADACH: OSADY ŚCIEKOWE – GLEBA
Marzenna R. Dudzińska
Lublin 2003

NR 15 I KONGRES INŻYNIERII ŚRODOWISKA
MATERIAŁY – SUPLEMENT
Lublin 2003

NR 16 FILOZOFICZNE I SPOŁECZNE UWARUNKOWANIA ZRÓWNOWAŻONEGO ROZWOJU
Artur Pawłowski
Lublin 2003

NR 17 INŻYNIERSKIE, PRZYRODNICZE I EKONOMICZNE UWARUNKOWANIA ZRÓWNOWAŻONEGO ROZWOJU
Zdzisław Ciećko
Lublin 2003

NR 18 POLSKA INŻYNIERIA ŚRODOWISKA – INFORMATOR
Anna Maria Anielak
Lublin 2003

NR 19 UTLENIANIE METANU W WARUNKACH BIOLOGICZNEJ REKULTYWACJI SKŁADOWISK KOMUNALNYCH PRZYWĘGLOWEJ SKAŁY PŁONNEJ
Witold Stępniewski
Lublin 2003

NR 20 SPECJACJA W OCHRONIE I INŻYNIERII ŚRODOWISKA
Elżbieta Bezak-Mazur
Lublin 2004

NR 21 NEW MATERIALS AND TECHNOLOGIES FOR ENVIRONMENTAL ENGINEERING
PART I. SYNTHESES AND STRUCTURE OF ION EXCHANGE FIBERS
Vladimir Soldatov, Lucjan Pawłowski, Aleksander Shunkevich,
Henryk Wasąg
Lublin 2004

NR 22 V KONFERENCJA NAUKOWA
MEMBRANY I PROCESY MEMBRANOWE W OCHRONIE ŚRODOWISKA
Gliwice 2004

NR 23 HODOWLA SYNCHRONICZNA CHLORELLA VULGARIS W KONTROLI JAKOŚCI WÓD
Anna Czaplicka-Kotas
Kraków 2004

NR 24 PROFESOR TOMASZ WINNICKI W NAUCE I ŻYCIU SPOŁECZNYM
Lublin 2004

NR 25 OCHRONA I INŻYNIERIA ŚRODOWISKA. ZRÓWNOWAŻONY ROZWÓJ
Szkoła Ochrony i Inżynierii Środowiska im. Walerego Goetla
Kraków 2004

NR 26 FILOZOFICZNE, SPOŁECZNE I EKONOMICZNE UWARUNKOWANIA ZRÓWNOWAŻONEGO ROZWOJU
Artur Pawłowski
Lublin 2004

NR 26 SUPLEMENT. PRZYRODNICZE UWARUNKOWANIA ZRÓWNOWA-ŻONEGO ROZWOJU
Zdzisław Ciećko
Lublin 2004

NR 27 PATHWAYS OF POLLUTANTS AND MITIGATION STRATEGIES OF THEIR IMPACT ON THE ECOSYSTEMS
Marzenna R. Dudzińska, Małgorzata Pawłowska
Lublin 2004

NR 28 PODSTAWY BEZPIECZEŃSTWA SYSTEMÓW ZAOPATRZENIA W WODĘ
Janusz Rak
Lublin 2005

NR 29 TECHNOLOGICZNE PODSTAWY MODERNIZACJI MAŁYCH OCZYSZCZALNI ŚCIEKÓW
Lech Dzienis
Białystok 2005

NR 30 XII OGÓLNOPOLSKA KONFERENCJA NAUKOWO-TECHNICZNA Z CYKLU: PROBLEMY GOSPODARKI WODNO-ŚCIEKOWEJ W REGIONACH ROLNICZO-PRZEMYSŁOWYCH - MATERIAŁY
Lech Dzienis
Białystok 2005

NR 31 PROFESOR ANDRZEJ KRÓLIKOWSKI. JUBILEUSZ 50-LECIA PRACY ZAWODOWEJ, BADAWCZEJ I NAUKOWO–DYDAKTYCZNEJ. MATERIAŁY
Izabela Bartkowska, Lech Dzienis
Białystok 2005

NR 32 II KONGRES INŻYNIERII ŚRODOWISKA. MATERIAŁY, TOM I
Lublin 2005

NR 33 II KONGRES INŻYNIERII ŚRODOWISKA. MATERIAŁY, TOM II
Lublin 2005

NR 34 DEVELOPMENT OF INSULATION WITH SPECIALLY DESIGNER PROPERTIES FOR BUILDING RENOVATION
John Grunewald, Henryk Sobczuk
Lublin 2005

NR 35 OSADY POWSTAJĄCE W OBIEKTACH SYSTEMU KANALIZACJI DESZCZOWEJ
A. Królikowski, K. Garbarczyk, J. Gwoździej-Mazur, A. Butarewicz
Białystok 2005

NR 36 MEMBRANY I PROCESY MEMBRANOWE W OCHRONIE ŚRODOWISKA
M. Bodzek, K. Konieczny
Gliwice 2006

NR 37 PODSTAWY MODELOWANIA SYSTEMÓW EKSPLOATACJI WODOCIĄGÓW I KANALIZACJI
Sławczo Danczew
Lublin 2006

NR 38 POLSKA INŻYNIERIA ŚRODOWISKA INFORMATOR
Anna Maria Anielak
Lublin 2007

NR 39 TIME DOMAIN REFLECTOMETRY METHOD IN ENVIRONMENTAL MEASURMENTS
Henryk Sobczuk, Rudolph Plagge
Lublin 2007

NR 41 ZINTEGROWANE SYSTEMY ZARZĄDZANIA ENERGIĄ W BUDYNKACH BIUROWYCH
Jan Syposz, Piotr Jadwiszczak
Lublin 2007

NR 42 BADANIA DOŚWIADCZALNE W ROZWOJU TECHNOLOGII UZDATNIANIA WODY
Marek M. Sozański, Peter M. Huck
Lublin 2007

NR 43 OCENA WPŁYWU ZABEZPIECZEŃ PRZECIWEROZYJNYCH NA WARUNKI WILGOTNOŚCIOWE W PROFILU GLEBOWYM
Marcin K. Widomski
Lublin 2007

NR 44 PROGNOSTYCZNY MODEL URUCHAMIANIA BIOGENNYCH ZWIĄZKÓW AZOTU I FOSFORU W ERODOWANYCH GLABACH MAŁEJ ZLEWNI LESSOWEJ
Piotr Gliński
Lublin 2007

NR 45 BADANIA POLA CIEPLNEGO W HALACH OGRZEWANYCH PROMIENNIKAMI CERAMICZNYMI
Edyta Dudkiewicz, Janusz Jeżowiecki
Lublin 2007

NR 46 VI ZJAZD KANALIZATORÓW POLSKICH POLKAN'07 MATERIAŁY
M. Zawilski, G. Sakson, G. Mozolewska
Lublin 2007

NR 47 ENERGETYCZNE I PROCESOWE ASPEKTY PRODUKCJI I ZASTOSOWAŃ OZONU W TECHNICE
J. Ozonek, S. Fijałkowski
Lublin 2007

NR 48 OPTOELECTRONIC DIAGNOSTICS OF COMBUSTION PROCESSES. INSTRUMENTS METHODS OF APPLICATIONS.
Waldemar Wójcik
Lublin 2008

NR 49 MEMBRANY I PROCESY MEMBRANOWE W OCHRONIE ŚRODOWISKA.
Krystyna Konieczny, Michał Bodzek
Gliwice 2008

NR 50 WYBRANE ZAGADNIENIA Z MODELOWANIA MATEMATYCZNEGO PROCESU OSADU CZYNNEGO.
Z. Dymaczewski
Poznań 2008

NR 51 ROZWÓJ ZRÓWNOWAŻONY – IDEA, FILOZOFIA, PRAKTYKA.
A. Pawłowski
Lublin 2008

NR 52 ULTRASŁABA LUMINESCENCJA GLONÓW CHARACEAE JAKO METODA OCENY ŚRODOWISKA WODNEGO
Anna Jaśkowska
Lublin 2008

NR 53 PODSTAWY REOLOGII I TRANSPORTU RUROWEGO ZAWIESIN I OSADÓW Z OCZYSZCZANIA WODY I ŚCIEKÓW
Zbysław Dymaczewski, Joanna Jeż-Walkowiak, Adam Marlewski, Marek Sozański
Poznań 2008

NR 54 PRZYDATNOŚĆ WYBRANYCH BIOINDYKATORÓW DO OCENY EFEKTYWNOŚCI BIOREMEDIACJI GRUNTÓW ZANIECZYSZCZONYCH WĘGLOWODORAMI
A. Małachowska-Jutsz, K. Miksch
Gliwice 2008

NR 55 MECHANIZMY TWORZENIA SIĘ I ROZPRZESTRZENIANIA ZWIĄZKÓW DIOKSYNOPOCHODNYCH W ŚRODOWISKU
Jacek Czerwiński
Lublin 2008

NR 56 OGÓLNOPOLSKA KONFERENCJA NAUKOWA. INŻYNIERIA EKOLOGICZNA
Hanna Obarska-Pempkowiak
Lublin 2009

NR 57 RETENCJA ZBIRONIKOWA I STEROWANIE DOPŁYWEM ŚCIEKÓW DO OCZYSZCZALNI
Daniel Słyś
Lublin, 2009

NR 58 POLSKA INŻYNIERIA ŚRODOWISKA PIĘĆ LAT PO WSTĄPIENIU DO UNII EUROPEJSKIEJ TOM 1
Janusz Ozonek, Małgorzata Pawłowska
Lublin 2009

NR 59 POLSKA INŻYNIERIA ŚRODOWISKA PIĘĆ LAT PO WSTĄPIENIU DO UNII EUROPEJSKIEJ TOM 2
Janusz Ozonek, Artur Pawłowski
Lublin 2009

NR 60 POLSKA INŻYNIERIA ŚRODOWISKA PIĘĆ LAT PO WSTĄPIENIU DO UNII EUROPEJSKIEJ TOM 3
Marzenna Dudzińska, Lucjan Pawłowski
Lublin 2009

NR 61 NOWE METODY REDUKCJI EMISJI ZANIECZYSZCZEŃ I WYKORZYSTANIA PRODUKTÓW UBOCZNYCH OCZYSZCZALNI ŚCIEKÓW
Hanna Obarska – Pempkowiak, Lucjan Pawłowski
Lublin 2009

NR 62 MEMBRANY I PROCESY MEMBRANOWE W PRACY NAUKOWEJ PROF. DR HAB. INŻ. MICHAŁA BODZKA
Krystyna Konieczny
Gliwice 2009

NR 63 MIKROBIOLOGICZNE METODY OGRANICZANIA EMISJI METANU ZE SKŁADOWISK ODPADÓW
Małgorzata Pawłowska
Lublin 2010

NR 64 MICROOGANISMS IN THE ENVIRONMENT AND ENVIRONMENTAL ENGINEERING FROM ECOLOGY AND TECHNOLOGY
Krystyna Olańczuk-Neyman, Hanna Mazur-Marzec
Gdańsk- Gdynia 2010

NR 65 MEMBRANY I PROCESY MEMBRANOWE W OCHRONIE ŚRODOWISKA TOM 1
Krystyna Koniczny
Gliwice 2010

NR 66 MEMBRANY I PROCESY MEMBRANOWE W OCHRONIE ŚRODOWISKA TOM 2
Krystyna Koniczny
Gliwice 2010

NR 67 ENERGETYKA – DZIŚ I JUTRO
Tomasz Cholewa
Alicja Siuta-Olcha
Lublin 2010

NR 68 HYDROLOGIA W INŻYNIERII I GOSPODARCE WODNEJ. TOM 1
Beniamin Więzik
Warszawa 2010

NR 69 HYDROLOGIA W INŻYNIERII I GOSPODARCE WODNEJ. TOM 2
Artur Magnuszewski
Warszawa 2010

NR 70 PROFESOR LUCJAN PAWŁOWSKI W DRODZE PRZEZ ŻYCIE
Henryk Wasąg
Lublin 2010

NR 71 KOMPUTEROWE WSPOMAGANIE PROJEKTOWANIA
Zbigniew Suchorab, Agnieszka Jedut, Grzegorz Łagód, Andrzej Raczkowski
Lublin 2010

NR 72 MODELOWANIE PRZEPŁYWÓW ORAZ TRANSPROTU I BIODEGRADACJI ZANIECZYSZCZEŃ
Grzegorz Łagód, Zbigniew Suchorab, Marcin Widomski, Katarzyna Wróbel
Lublin 2010

NR 73 MODELOWANIE RUCHU WODY I TRANSPORT ZANIECZYSZCZEŃ W OŚRODKU POROWATYM
Marcin Widomski, Dariusz Kowalski, Grzegorz Łagód
Lublin 2010

NR 74 MODELOWANIE SYSTEMU OCZYSZCZANIIA ŚCIEKÓW
Agnieszka Montusiewicz, Grzegorz Łagód, Adam Piotrowicz
Lublin 2010

NR 75 JĘZYKI PROGRAMOWANIA KOMPUTERÓW
Grzegorz Łagód, Henryk Sobczuk, Zbigniew Suchorab
Lublin 2010

NR 76 SYSTEMY GRZEWCZE
Tomasz Cholewa, Alicja Siuta-Olcha
Lublin 2010

NR 77 UKŁADY WENTYLACJI, KLIMATYZACJI I CHŁODNICTWA
Andrzej Raczkowski, Sławomira Dumała, Mariusz Skwarczyński
Lublin 2010

NR 78 NITRYFIKACJA W PROCESACH OCZYSZCZANIA WYBRANYCH WÓD ODPADOWYCH I ŚCIEKÓW
Joanna Surmacz-Górska
Gliwice 2010

NR 79 TECHNOLGIE ENERGII ODNAWIALNEJ
K. Nalewaj, J. Diatczyk, R. Jaroszyńska
Lublin 2010

NR 80 NOWOCZESNE TECHNOLOGIE PALIW I SPALANIA
P. Komada
Lublin 2010

NR 81 UKŁADY ELEKTORNICZNE W NOWOCZESNYCH TECHNOLOGIACH ENERGETYCZNYCH
W. Surtel, P. Komada
Lublin 2010

NR 82 INŻYNIERIA ELEKTRYCZNA I TECHNOLOGIE INFORMATYCZNE W UKŁADACH ENERGOELEKTRONICZNYCH W NOWOCZESNYCH TECHNOLOGIACH EERGETYCZNYCH
P. Kacejko, S. Adamek
Lublin 2010

NR 83 ENERGOOSZCZEDNY BUDYNEK
M. Horyński
Lublin 2010

NR 84 SIECI KOMPUTEROWE
K. Gromaszek, T. Ławicki
Lublin 2010

NR 85 ARCHITEKTURA KOMPUTERÓW I SYSTEMY GIER
W. Surtel, P. Kisała
Lublin 2010

NR 86 ARCHITEKTURA KOMPUTERÓW I SYSTEMY OPERACYJNE
W. Surtel, P. Kisała
Lublin 2010

NR 87 ZASTOSOWANIE ZJAWISKA KAWITACJI HYDRODYNAMICZNEJ W INŻYNIERII ŚRODOWISKA
Janusz Ozonek
Lublin 2010

NR 88 NOWE METODY OPISU STRUKTURY SIECI WODOCIĄGOWYCH DO ROZWIĄZANIA PROBLEMÓW ZWIĄZANYCH Z ICH PROJEKTOWANIEM I EKSPLOATACJĄ
Dariusz Kowalski
Lublin 2010

NR 89 JAKUB KAZIMIERZ SIEMEK – PROFESOR HONOROWY POLITECHNIKI LUBELSKIEJ
Lublin 2010

NR 90 TOMASZ WINNICK – PROFESOR HONOROWY POLITECHNIKI LUBELSKIEJ
Lublin 2010

NR 91 WYKORZYSTANIE WŁAŚCIWOŚCI ADSORPCYJNYCH MATERIAŁÓW ODPADOWYCH DO USUWANIA BARWNIKÓW Z ROZTWORÓW WODNYCH
Urszula Filipkowska
Lublin 2011

NR 92 ZAAWANSOWANE METODY USUWANIA NATURALNYCH SUBSTANCJI
M. Kabsch-Korbutowicz
Lublin 2012

NR 93 INŻYNIERIA ŚRODOWISKA – STAN OBECNY I PERSPEKTYWY ROZOWJU
Cz. Rosik-Dulewska, M. Kostecki
Lublin 2011

NR 94 BADANIA NAD ZWIĘKSZENIEM WYDAJNOŚCI BARWNIKOWYCH OGNIW SŁONECZNYCH
A. Zdyb
Lublin 2012

NR 95 MEMBRANY I PROCESY MEMBRANOWE W OCHRONIE ŚRODOWISKA. TOM 1
K. Konieczny, I. Korus
Gliwice 2012

NR 96 MEMBRANY I PROCESY MEMBRANOWE W OCHRONIE ŚRODOWISKA. TOM 2
M. Bodzek, J. Pelczara
Gliwice 2012

NR 97 PROFESOR JANUARY BIEŃ CZTERDZIEŚCI LAT W DYDAKTYCE I NAUCE
L. Pawłowski
Lublin 2012

NR 98 WSPÓŁFERMENTACJA OSADÓW ŚCIEKOWYCH I WYBRANYCH KOSUBSTRATÓW JAKO METODA EFEKTYWNEJ BIOMETANIZACJI
A. Montusiewicz
LUBLIN 2012

NR 99 POLSKA INŻYNIERIA ŚRODOWISKA. PRACE. TOM I
M.R. Dudzińska, A. Pawłowski
Lublin 2012

NR 100 POLSKA INŻYNIERIA ŚRODOWISKA. PRACE. TOM II
M.R. Dudzińska, A. Pawłowski
Lublin 2012

NR 101 KOMPOSTOWANIE KOMUNALNYCH OSADÓW ŚCIEKOWYCH JAKO FORMA RECYKLINGU ORGANICZNEGO
D. Kulikowska
Lublin 2012

NR 102 ZASTOSOWANIE ZEOLITÓW WYTWORZONYCH Z POPIOŁÓW LOTNYCH DO USUWANIA ZANIECZYSZCZEŃ Z WODY I ŚCIEKÓW
W. Franus
Lublin 2012

NR 103 BADANIA EKSPERYMENTALNE I TEORETYCZNE ZASOBNIKA CIEPŁEJ WODY ZE STRATYFIKACJĄ TERMICZNĄ WSPÓŁPRACUJĄCEGO Z INSTALACJĄ NISKOTEMPERATUROWĄ
A. Siuta-Olcha
Lublin 2012

NR 104 WYBRANE MIKROZANIECZYSZCZENIA ORGANICZNE W WODACH I GLEBACH
M. Włodarczyk-Makuła
Lublin 2012

NR 105 TOKSYCZNOŚĆ W PROCESIE BEZTLENOWEJ STABILIZACJI KOMUNNYCH OSADÓW ŚCIEKOWYCH
Z. Sadecka
Lublin 2013

NR 106 PROCESY I EFEKTYWNOŚĆ USUWANAI ZANIECZYSZCZEŃ Z ODCIEKÓW ZE SKŁADOWISKA ODPADÓW KOMUNALNYCH W OCZYSZCZALNIACH HYDROFITOWYCH
E. Wojciechowska
Gdańsk 2013

NR 107 ZASTOSOWANIE JONITÓW WŁÓKNISTYCH W PROCESACH DEZODORYZACJI I KONTROLI JAKOŚCI POWIETRZA
H. Wasąg
Lublin 2013

NR 108 ROZKŁAD BIOMIMETYKÓW HORMONALNYCH ZA POMOCĄ ZAAWANSOWANYCH PROCESÓW UTLENIANIA
E. Flis
Gliwice 2013

NR 109 DEGRADACJA PESTYCYDÓW WYBRANYMI METODAMI
I. Skoczko
Białystok 2013

NR 110 WYKORZYSTANIE SYNTETYCZNYCH ŻYWIC JONOWYMIENNYCH W REKULTYWACJI TERENÓW ZDEGRADOWANYCH
M. Chomczyńska
Lublin 2013

NR 111 COMPUTER AIDED DESIGNING – 3D MODELING
G. Łagód, Z. Suchorab
Lublin 2013

NR 112 AEROZOLE W POWIETRZU WEWNĘTRZNYM: ŹRÓDŁA – POZIOMY – PROBLEMY
M. Dudzińska
Lublin 2013

NR 113 SEPARACJA UCIĄŻLIWYCH ZANIECZYSZCZEŃ ORGANICZNYCH Z WYKORZYSTANIEM TECHNIK MEMBRANOWYCH
K. Majewska-Nowak
Wrocław 2013

NR 114 ŻRÓDŁA WĘGLA W PROCESACH BIOLOGICZNEGO USUWANIA AZOTU I FOSFORU
W. Janczukowicz, J. Rodziewicz
Lublin 2013

NR 115 WSKAŹNIKI JAKOŚCIOWE SUBSTANCJI ORGANICZNEJ GLEB ZRÓŻNICOWANYM NAWOŻENIU I ZMIANOWANIU
G. Żukowska
Lublin 2013

NR 116 ZANIECZYSZCZENIA A JAKOŚĆ POWIETRZA WEWNETRZNEGO W WYBRANYCH POMIESZCZENIACH
B. Połednik
Lublin 2013

NR 117 BIOSURFACTANTS: GREEN SURFACTANTS
G. Płaza
Lublin 2014

NR 118 MEMBRANES AND MEMBRANE PROCESSES IN ENVIRONMENTAL PROTECTION VOL. 1
K. Konieczny, I. Korus
Lublin 2014

NR 119 MEMBRANES AND MEMBRANE PROCESSES IN ENVIRONMENTAL PROTECTION VOL. II
M. Bodzek, J. Pelczar
Lublin 2014

NR 120 ZASTOSOWANIE ZEOLITÓW DO SEPARACJI CO2 I HG Z GAZÓW ODLOTOWYCH W PROCESACH WYCHWYTYWANIA I SKŁADOWANIA DITLENKU WĘGLA
M. Wdowin
Lublin 2015

NR 121 WYKORZYSTANIE TUFÓW ZEOLITOWYCH W INŻYNIERII ŚRODOWISKA
W. Franus, A. Pawłowski
Lublin 2015

NR 122 OBIEG WYBRANYCH MAKROPIERWIASTKÓW I ZWIĄZKÓW BIOGENNYCH W SYSTEMIE RZECZNO - JEZIORNYM NA PRZYKŁADZIE GÓRNEJ PASŁĘKI
J. Grochowska
Lublin 2015

NR 123 INCINERATION OF WASTE IN A ROTARY KILN
J. W. Bujak
Lublin 2015

NR 124 PIENIĄDZE I ZRÓWNOWAŻONY ROZWÓJ: BRAKUJĄCE OGNIWO
Redaktor edycji polskiej: A. Pawłowski
Lublin 2016

NR 125 OCENA ZRÓWNOWAŻONOŚCI SYSTEMÓW SOLARNYCH OPARTA NA ANALIZIE CYKLU ŻYCIA
A. Żelazna
Lublin 2016

NR 126 NEW MATERIAL SOLUTIONS FOR PLASMA REACTOR
S. Gnapowski
Lublin 2017

NR 127 SUSTAINABILITY OF COMPACTED CLAY LINERS AND SELECTED PROPERTIES OF CLAY
M. Widomski
Lublin 2016

NR 128 DROGA PRZEZ ŻYCIE PROFESORA TADEUSZA PIECUCHA: 70 ROCZNICA URODZIN 4.06.2016R.
Lublin 2016

NR 129 INFORMATOR INŻYNIERII ŚRODOWISKA
A. Anielak, M. Cimochowicz-Rybicka
Lublin 2016

NR 130 METODY POMIARU GĘSTOŚCI STRUMIENIA CIEPŁA I STRAT CIEPŁA W BUDOWNICTIWE I CIEPŁOWNICTWIE
K. Wojdyga
Warszawa 2016

NR 131 OKREŚLENIE POZIOMU AKTYWNOŚCI SZTUCZNEGO 137CS I NATURLANEGO 40K ORAZ WYBRANYCH METALI CIĘŻKICH W GLEBACH, NIEKTÓRYCH ROŚLINACH I W OSADACH DENNYCH AKWENÓW WODNYCH NA OBSZARACH POLSKI POŁUDNIOWEJ
B. Kubica
Lublin 2016

NR 132 UTYLIZACJA WYBRANYCH ODPADÓW W PRODUKCJI SPIEKANYCH KRUSZYW LEKKICH
M. Franus
Lublin 2016

NR 133 ZASTOSOWANIE TECHNIKI REFLAKTOMETRII W DOMENIE CZASU DO OCENY STANU ZAWILGOCENIA PRZEGRÓD BUDOWLANYCH
Z. Suchorab
Lublin 2016

NR 134 DEPOZYCJA PM10 PODCZAS OPADÓW ATMOSFERYCZNYCH
T. Olszowski
Lublin 2017

NR 135 ZASTOSOWANIE ZEOLITÓW SYNTETYCZNYCH Z POPIOŁÓW LOTNYCH W INŻYNIERII ŚRODOWISKA
W. Franus
Lublin 2017

NR 136 BIOINDYKACJA W KONTROLI PROCESU OCZYSZCZANIA ŚCIEKÓW
G. Łagód
Lublin 2017

NR 137 ANALIZA OPADÓW ATMOSFERYCZNYCH DLA POTRZEB PROJEKTOWANIA SYSTEMÓW ODWODNIENIA
P. Licznar
Lublin 2018

NR 138 METALE CIĘŻKIE W ODCIEKACH I ŚCIEKACH TECHNOLOGICZNYCH ZE SKŁADOWISK ODPADÓW KOMUNALNYCH W ASPEKCIE ZMIAN SPOSOBÓW ICH ZAGOSPODAROWANIA
E. Kulbat
Gdańsk 2018

NR 139 EFEKTYWNOŚĆ EKONOMICZNA I ENERGETYCZNA W BUDOWNICTWIE JEDNORODZINNYM
J. Danielewicz
Lublin 2018

NR 140 FOSFOR W INTERFAZIE WODA-OSADY DENNE JEZIOR ZMIENIONYCH ANTROPOGENICZNIE NA TLE WYBRANYCH FIZYKO-CHEMICZNYCH I MIKROBIOLOGICZNYCH CZYNNIKÓW ŚRODOWISKOWYCH KSZTAŁTUJĄCYCH PROCESY JEGO WYMIANY POMIĘDZY OSADAMI A WODĄ
R. Augustyniak
Lublin 2018

NR 141 BAKTERIOCENOZA PŁYTKIEGO LITORALU ZATOKI PUCKIEJ W REJONIE WYSTĘPOWANIA PODMORSKIEGO DRENAŻU WÓD PODZIEMNYCH
K. Jankowska
Gdańsk 2018

NR 142 ZDOLNOŚCI SORPCYJNE WYBRANYCH SUBSTANCJI BOGATYCH W MATERIĘ ORGANICZNĄ W STOSUNKU DO BARWNIKÓW
A. Dzieniszewska, J. Kyzioł-Komosińska
Lublin 2018

NR 143 ZANIECZYSZCZENIE OSADÓW DENNYCH METALAMI CIĘŻKIMI – – METODY OCENY
E. Kulbat, A. Sokołowska
Lublin 2018

NR 144 ZANIECZYSZCZENIA POWIETRZA W POLSCE: STAN, PRZYCZYNY, SKUTKI
L. Pawłowski
Lublin 2018

NR 145 ZASTOSOWANIE ZIELONEJ INFRASTRUKTURY DO OGRANICZANIA ZANIECZYSZCZEŃ POWIERZCHNIOWYCH W ZLEWNI MIEJSKIEJ
E. Wojciechowska
Lublin 2018

NR 146 METODY WYZNACZANIA ZASIĘGU STREF ZAGROŻENIA POWODOWANEGO PRZEZ ROZSZCZELNIENIE PODZIEMNYCH PRZEWODÓW WODOCIĄGOWYCH
M. Iwanek
Lublin 2018

NR 147 ZASTOSOWANIE SPEKTROSKOPII IR W INŻYNIERII ŚRODOWISKA
S. Pasieczna-Patkowska
Lublin 2019

NR 148 REKULTYWACJA JEZIOR – TEORIA I PRAKTYKA
Julita A. Dunalska
Olsztyn 2019

NR 149 USUWANIE ZANIECZYSZCZEŃ I STABILIZACJA OSADÓW ŚCIEKOWYCH W SYSTEMACH TRZCINOWYCH
Katarzyna Kołecka
Gdańsk 2019

NR 150 ZŁOŻA HYDROFITOWE Z PIONOWYM PRZEPŁYWEM ŚCIEKÓW. CHARAKTERYSTYKA PROCESÓW I ZASTOSOWAŃ
Magdalena Gajewska
Gdańsk 2019

NR 151 FILTRACJA WODY W TEORII I PRAKTYCE
Iwona Skoczko
Warszawa 2019

NR 152 OPERATION FLEXIBILITY OF HEAT PUMPS IN SMART DISTRICT HEATING
Marderos Ara Sayegh
Lublin 2019

NR 153 ANALIZA MOŻLIWOŚCI WYKORZYSTANIA POFERMENTU JAKO ŹRÓDŁA BIODOSTĘPNEGO FOSFORU
Agnieszka Tuszyńska
Warszawa 2019

NR 154 ANALIZA TERMICZNEJ PRZERÓBKI BIOMASY
Paweł Komada
Warszawa 2019

NR 155 ANALIZA I ZASTOSOWANIE MODELU ADM1 DO SYMULACJI FERMENTACJI I WSPÓŁFERMENTACJI KISZONEK ROŚLINNYCH I WYBRANYCH KOSUBSTRATÓW
Katarzyna Bułkowska
Warszawa 2019

NR 156 DIFFERENT MATERIAL SOLUTIONS FOR THE REACTOR ELECTRODES
Sebastian Gnapowski
WARSZAWA 2019

NR 157 NASTĘPCZY WPŁYW KOMPOSTÓW Z OSADU I OSADOWO – POPIOŁOWYCH NA KSZTAŁTOWANIE WŁAŚCIWOŚCI REKULTY-WOWANEJ GLEBY INDUSTRIOZIEMNEJ
Marta Bik-Małodzińska
Warszawa 2019

NR 158 MATERIAL–RELATED IMPACT OF THERMOPLASTIC PIPES ON QUALITY OF DISTRIBUTED WATER
Beata Kowalska
Warszawa 2019

NR 159 STEROWANIE PROGNOZOWE DOSTAWĄ CIEPŁA NA POTRZEBY OGRZEWANIA
Tomasz Cholewa
Warszawa 2019

NR 160 DYNAMIKA ZMIAN WYBRANYCH GRUP BAKTERII AKTYWNYCH W OCZYSZCZANIU ODCIEKÓW SKŁADOWISKOWYCH W REAKTORZE SBR
Łukasz Jurczyk
Warszawa 2019

NR 161 ŹRÓDŁA ZANIECZYSZCZEŃ MIKROBIOLOGICZNYCH WÓD RZEKI ŁYNY
Anna Gotkowska-Płachta
Warszawa 2019

NR 162 PROFESOR JAN OLCHOWIK WE WSPOMNIENIACH PRZYJACIÓŁ
L. Pawłowski
Warszawa 2019

NR 163 INNOWACJE W INŻYNIERII ŚRODOWISKA
Hanna Obarska-Pempkowiak
Warszawa 2019

NR 164 ZANIECZYSZCZENIA WÓD W POLSCE. STANN, PRZYCZYNY, SKUTKI
Marek Gromiec, Lucjan Pawłowski
Warszawa 2019

NR 165 ZAAWANSOWANE TECHNOLOGIE USUWANIA FARMACEUTYKÓW ZE ŚCIEKÓW
A. Łuczkiewicz, S. Fudala-Ksiazek, K. Jankowska, M. Szopinska, O. Svahn, T J. Ränckner, A. Kaiser, G. Garnaga-Budrė, V. Langas, E. Björklund
Warszawa 2019

NR 166 OCENA GOSPODARKI W ZAKRESIE ŚCIEKÓW I OSADÓW ŚCIEKOWYCH W POLSCE
Marek Gromiec, Lucjan Pawłowski
Warszawa 2020

NR 167 AGGLOMERATION PROCESSES FOR WASTE UTILIZATION IN A CIRCULAR ECONOMY
Gabriel Borowski
Warszawa 2020

NR 168 WYKORZYSTANIE KOROZJI ŻELAZA W OGRANICZANIU EMISJI ZAPACHOWYCH
Izabela Wysocka
Warszawa 2020

NR 169 MIGRACJA ZANIECZYSZCZEŃ Z ODPADÓW GÓRNICTWA WODNO-GRUNTOWEGO W RÓŻNYCH WARUNKACH DEPONOWANIA
Sebastian Stefaniak
Zabrze 2020

NR 170 BADANIA NAD GOSPODAROWANIEM WODĄ I OCHRONĄ WÓD ZAKŁADU GOSPODARKI WODNEJ W WARSZAWIE INSTYTUTU METEOROLOGII I GOSPODARKI WODNEJ NA PROGU XXI WIEKU
Marek Gromiec
Lublin 2020