Česká zemědělská univerzita v Praze
Fakulta životního prostředí

STABILIZACE KOVŮ A METALOIDŮ POMOCÍ Mg-Fe PODVOJNÝCH VRSTEVNATÝCH HYDROXIDŮ

Barbora Hudcová, Michael Komárek, Zuzana Michálková, Martina Vítková

Inovativní sanační technologie ve výzkumu a praxi VIII
14.10.2015

Cíle výzkumu

Hlavní cíl:

Popis mechanismu sorpce Zn na Mg-Fe podvojné vrstevnaté hydroxidy (Mg-Fe LDH)

Dílčí cíle:

a) Syntéza a charakterizace Mg-Fe LDH

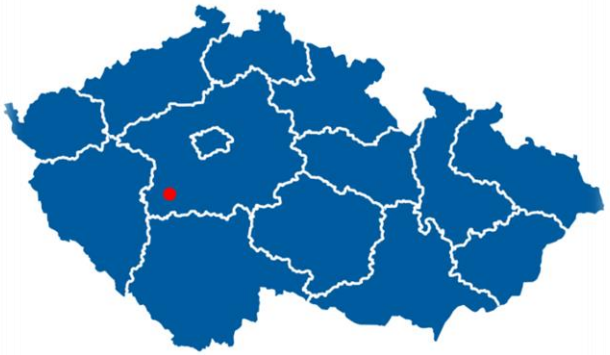
b) Kinetické a rovnovážné adsorpční experimenty

c) Analýza kapalné fáze po sorpci Zn

d) Charakterizace pevné fáze po sorpci Zn

Proč se věnovat sorpci Zn?

Esenciální prvek ✕ **fytotoxické působení při vyšších koncentracích**



Zdroj: těžba a zpracování rud

Problém: migrace, perzistence a akumulace

Ovlivnění migrace: pH ($\downarrow Zn^{2+}$ ✕ $\uparrow Zn(OH)_2$)

Řešení: sorpce na jílové materiály či oxidy Mn, Fe, Al

Studované půdy: aluvium řeky Litavky (slabě kyselé pH)

Foto: archiv KGEV

Foto: archiv KGEV

Bolan et al., 2014
Zhang et al., 2012
Kabata-Pendias et al., 2001
Vaněk et al., 2005
Vondráčková et al., 2013

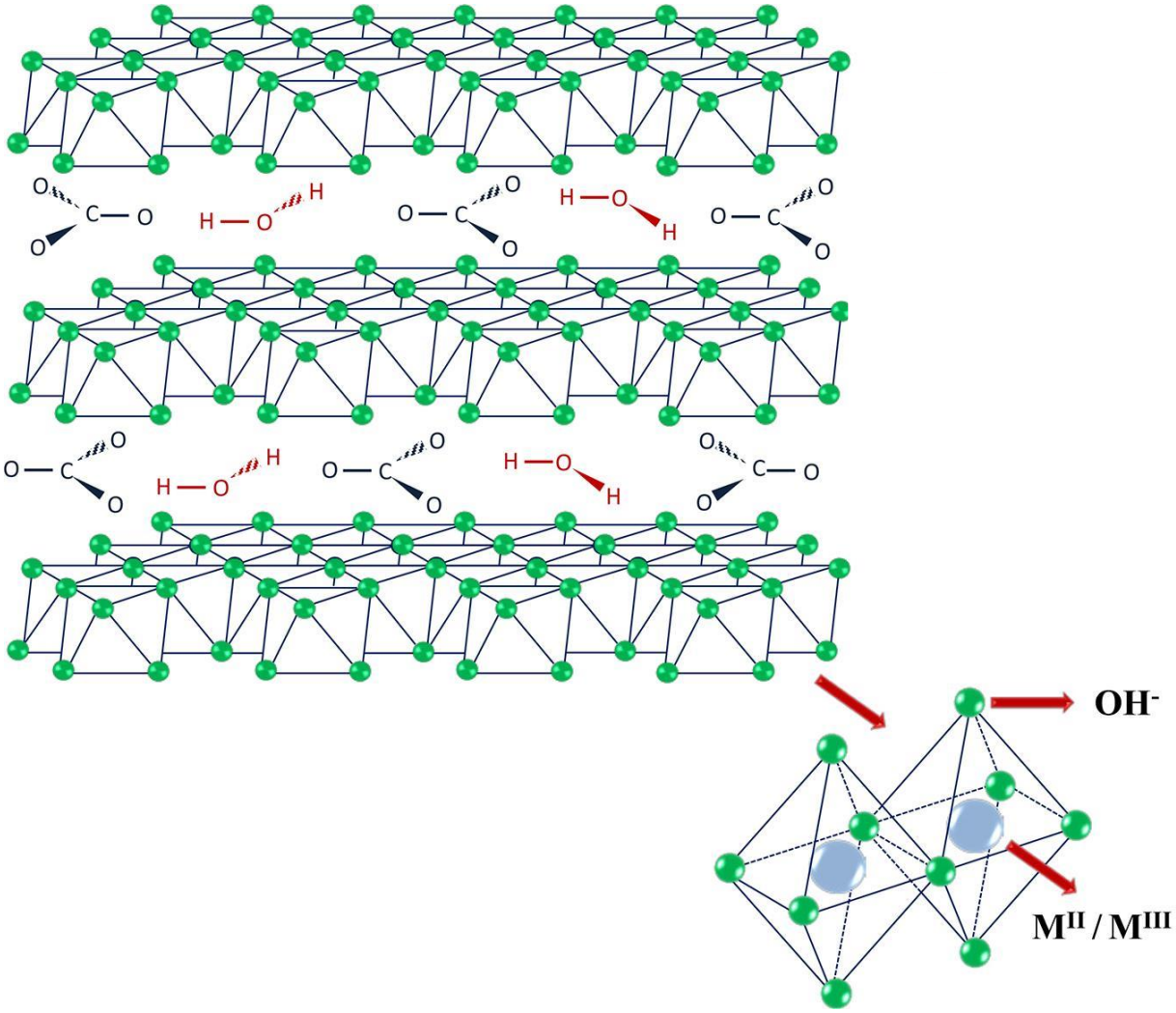
Obsah přednášky

- Podvojné vrstevnaté hydroxidy (LDH) jako potenciální sorbenty
  - Struktura LDH
  - Mechanismus sorpce Zn na LDH
- Výsledky
  - Syntéza a charakterizace Mg-Fe LDH
  - Adsorpční experimenty Zn
  - Analýza mechanismu sorpce Zn
- Závěr
  - Shrnutí výsledků a perspektivy pro budoucí výzkum

Foto: autor

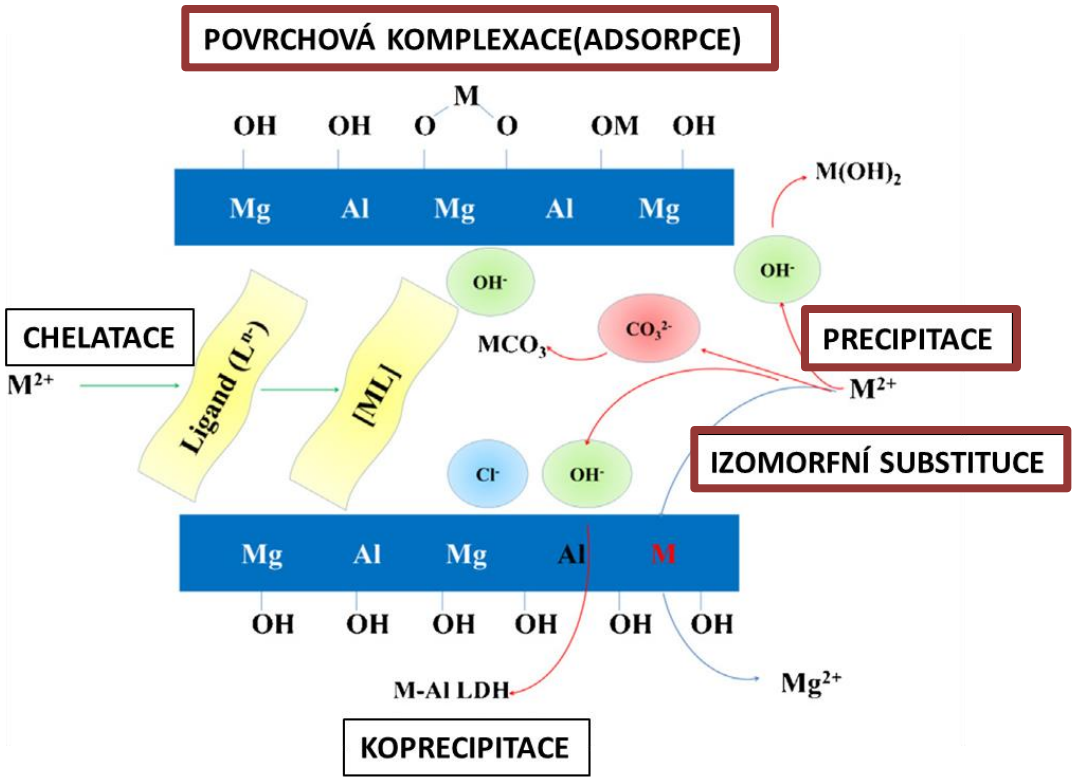
Podvojné vrstevnaté hydroxidy (LDH) jako potenciální sorbenty

Struktura LDH



Benício et al., 2015

Mechanismus sorpce zinku na LDH



Vliv pH na sorpci Zn na LDH:

pH_{PZC} = 8,7 – 12,5

→ Pozitivně nabitý povrch ($pH < pH_{PZC}$)

→ Negativně nabitý povrch ($pH > pH_{PZC}$)

→ Precipitace (výpočet dle MINTEQL)

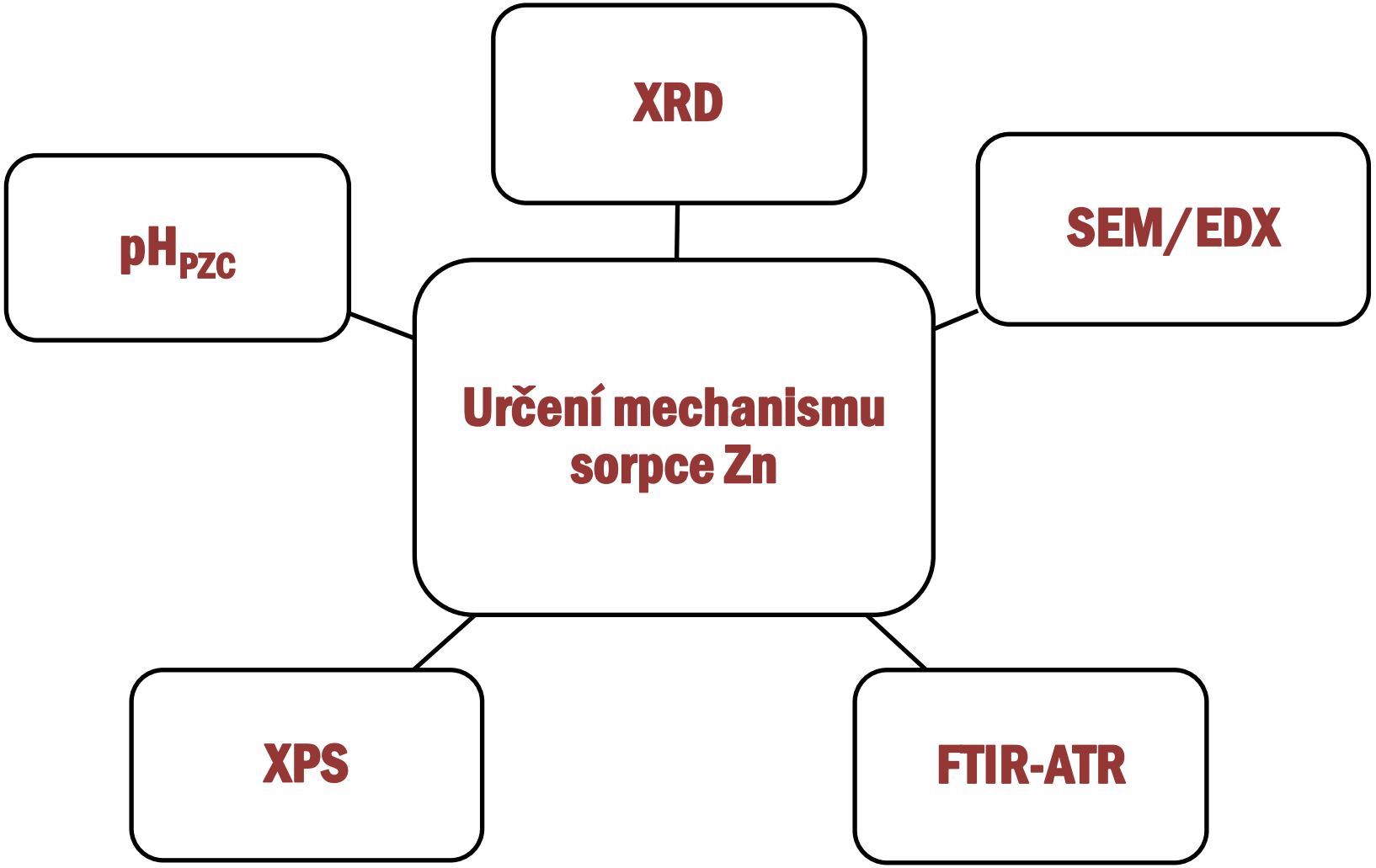
Vliv sorbovaného kationtu:

Izomorfní substituce:

$Zn^{2+} > Cu^{2+} > Ni^{2+}$

Liang et al., 2013

Mechanismus sorpce zinku na LDH

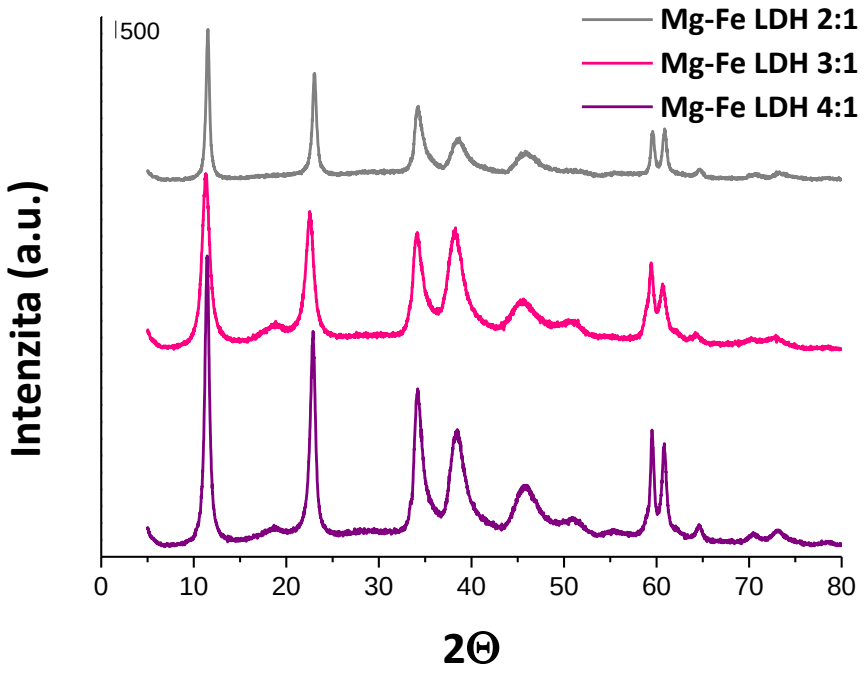


Výsledky

Syntéza a charakterizace Mg-Fe LDH

Foto: autor

Difraktogramy Mg-Fe LDH o různých molárních poměrech



S_{BET} (m^2/g):

71,24 > 50,56 > 40,14

Mg-Fe 2:1 > Mg-Fe 3:1 > Mg-Fe 4:1

Rovnovážně adsorpční experimenty Zn

- **Adsorpční izotermy** (rovnovážný čas určen dle kinetiky sorpce)

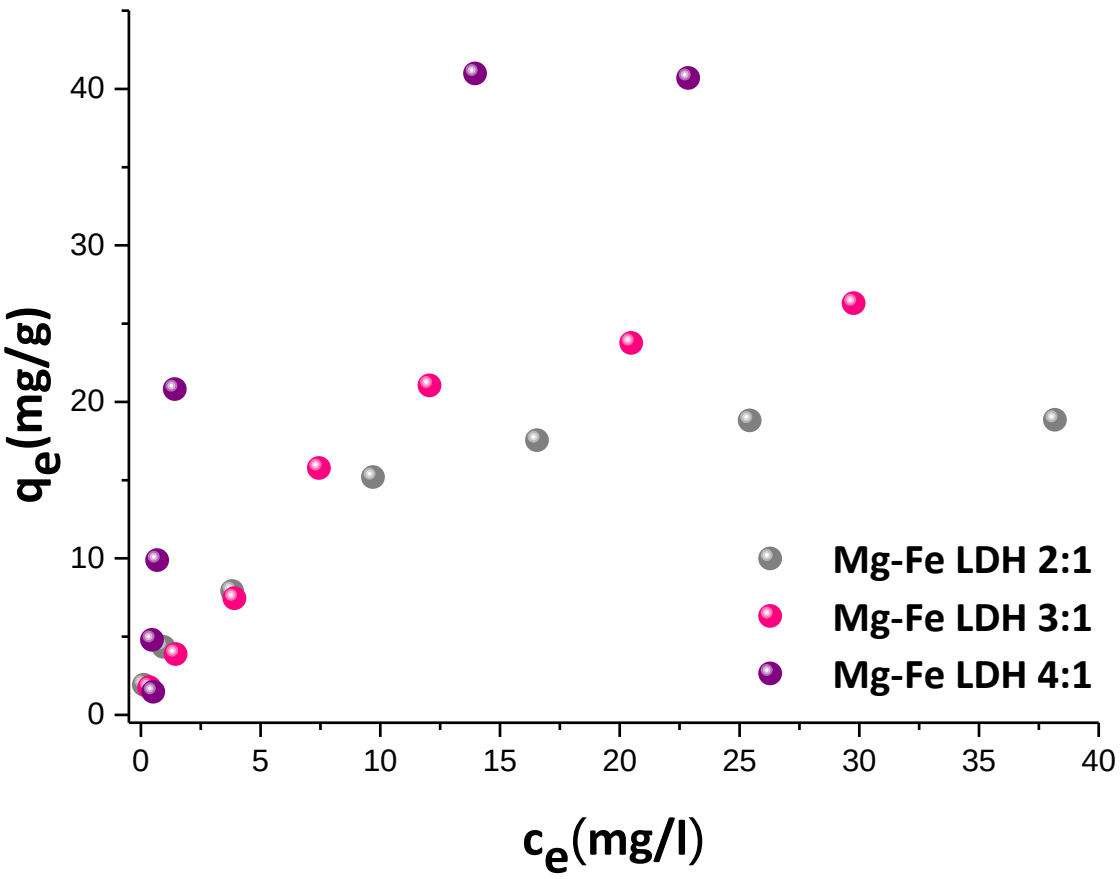


Foto: autor

Podmínky adsorpčních experimentů:

c_{NaNO3} = 0,01 M

c_{Zn2+} = 2-65 mg/l

s/l = 1 g/l

pH 5,5

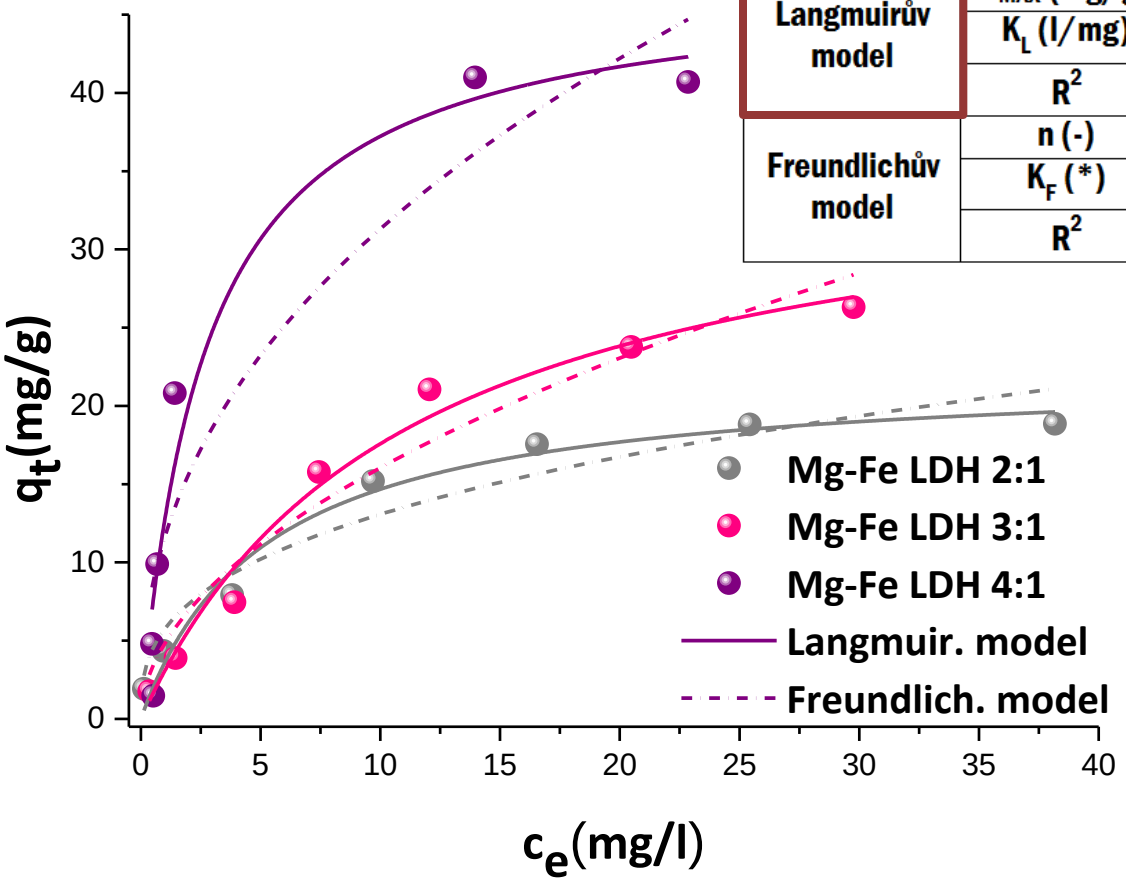
2 hod, 350 rpm

Rovnovážně adsorpční experimenty Zn

- **Adsorpční izotermy** (rovnovážný čas určen dle kinetiky sorpce)

		Mg-Fe LDH 2:1	Mg-Fe LDH 3:1	Mg-Fe LDH 4:1
Langmuirův model	q_{MAX} (mg/g)	22,28	36,94	47,34
	K_L (l/mg)	0,19	0,09	0,37
	R^2	0,98	0,98	0,95
Freundlichův model	n (-)	2,80	1,91	2,32
	K_F (*)	5,75	4,82	11,62
	R^2	0,93	0,94	0,87

* $(mg/g)(l/mg)^{1/n}$



nejvyšší adsorpční kapacita

+

nejvyšší afinita k adsorbátu

Analýza mechanismu sorpce Zn

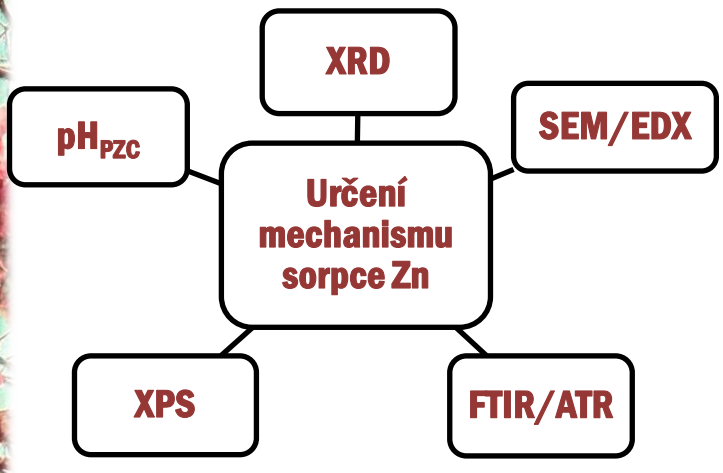


Foto: autor

Foto: autor

Foto: autor

Podmínky experimentu pro analýzu pevné fáze:

Mg-Fe LDH 4:1 ($q_e \cong 60$ mg/g

c_{NaNO3}= 0,01 M

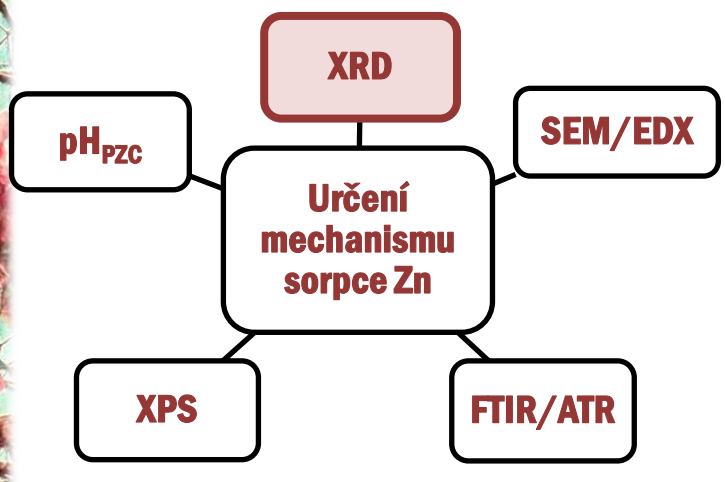
$c_{Zn2+} \cong$ 450 mg/l

s/l = 1 g/l

pH 5,5

2 hod, 350 rpm

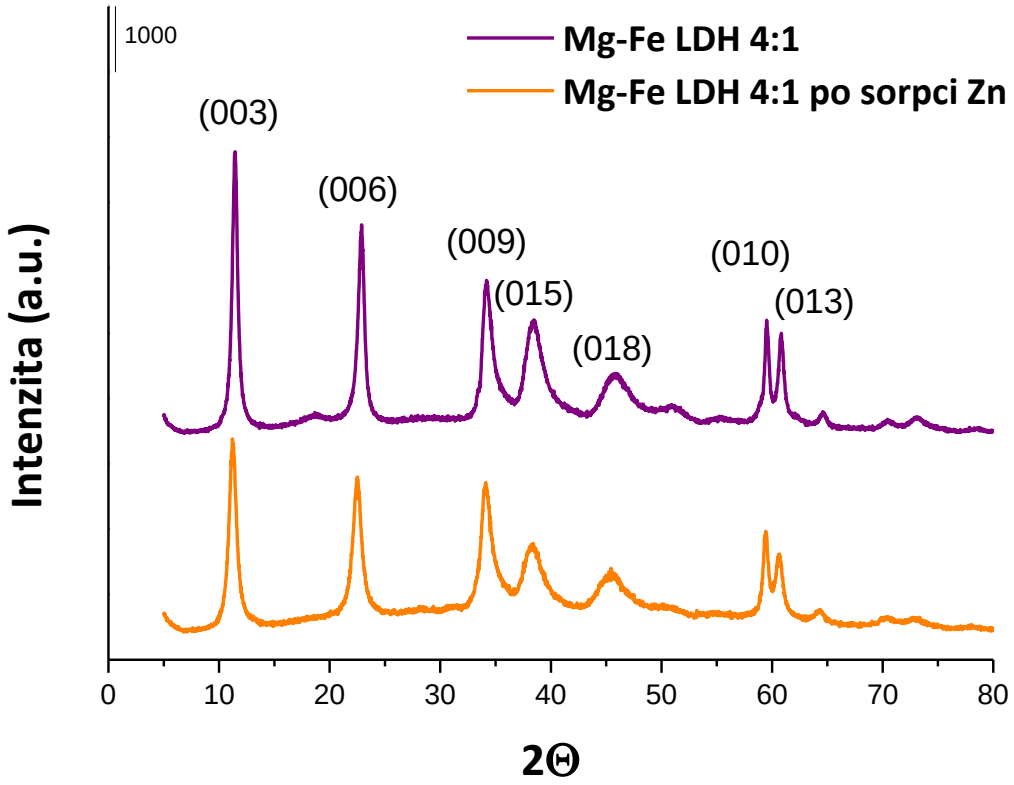
Analýza mechanismu sorpce Zn



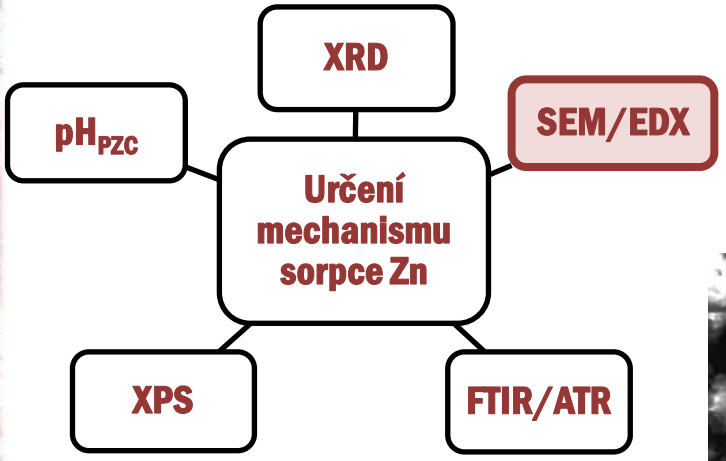
D-spacing a parametr mřížky *c* před a po sorpci Zn

Å	před	po
d_{003}	7,748	7,878
c	23,243	23,635

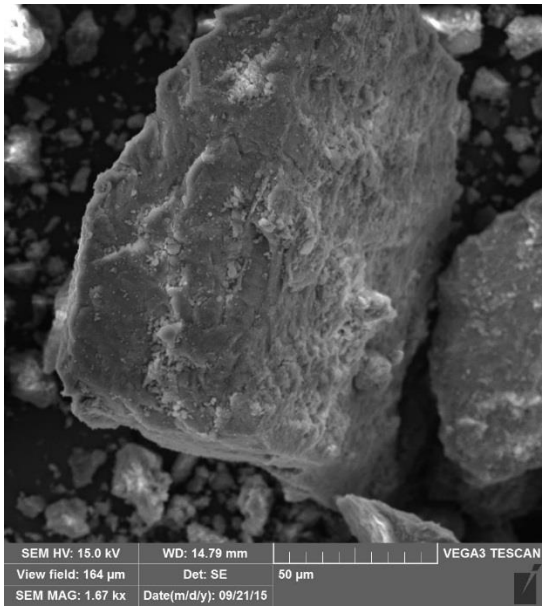
Difraktogramy Mg-Fe LDH 4:1 před a po sorpci Zn



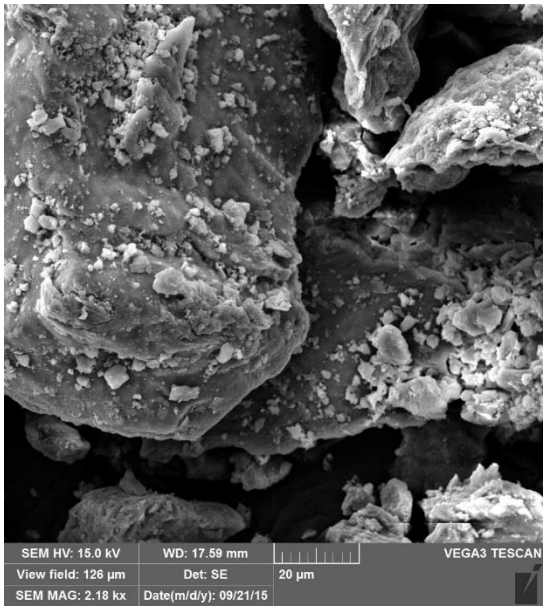
Analýza mechanismu sorpce Zn



Před sorpcí

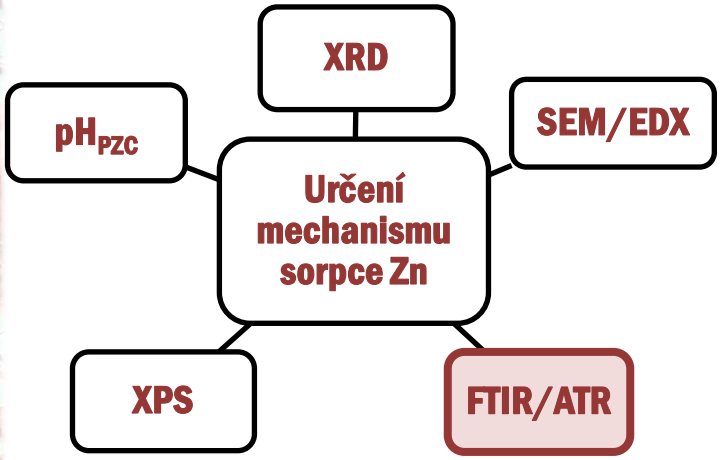


Po sorpci



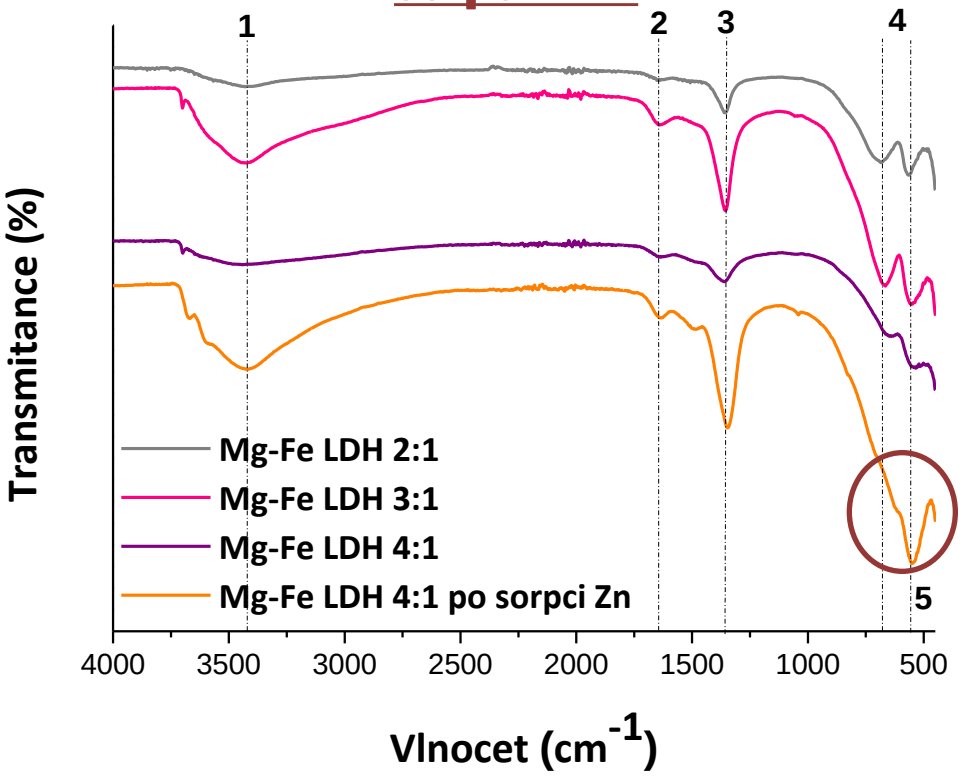
9,2 hm.% Zn

Analýza mechanismu sorpce Zn

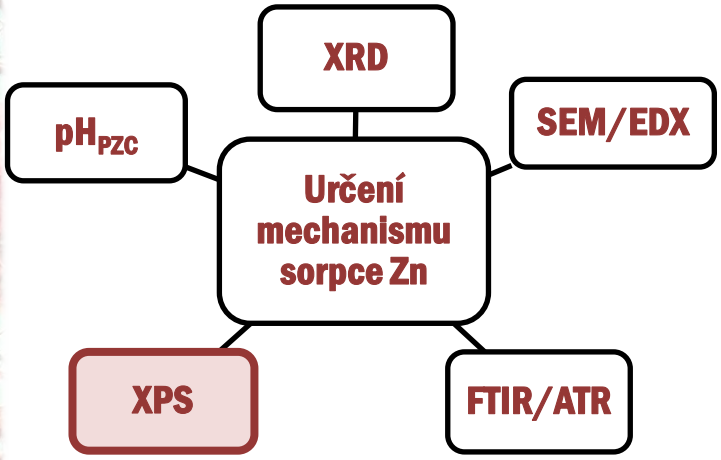


1. valenční vibrace OH^-
2. deformační vibrace vody
3. vibrační absorpce CO_3^{2-}
4. vibrace M-O a/nebo M-OH
5. Zn-O

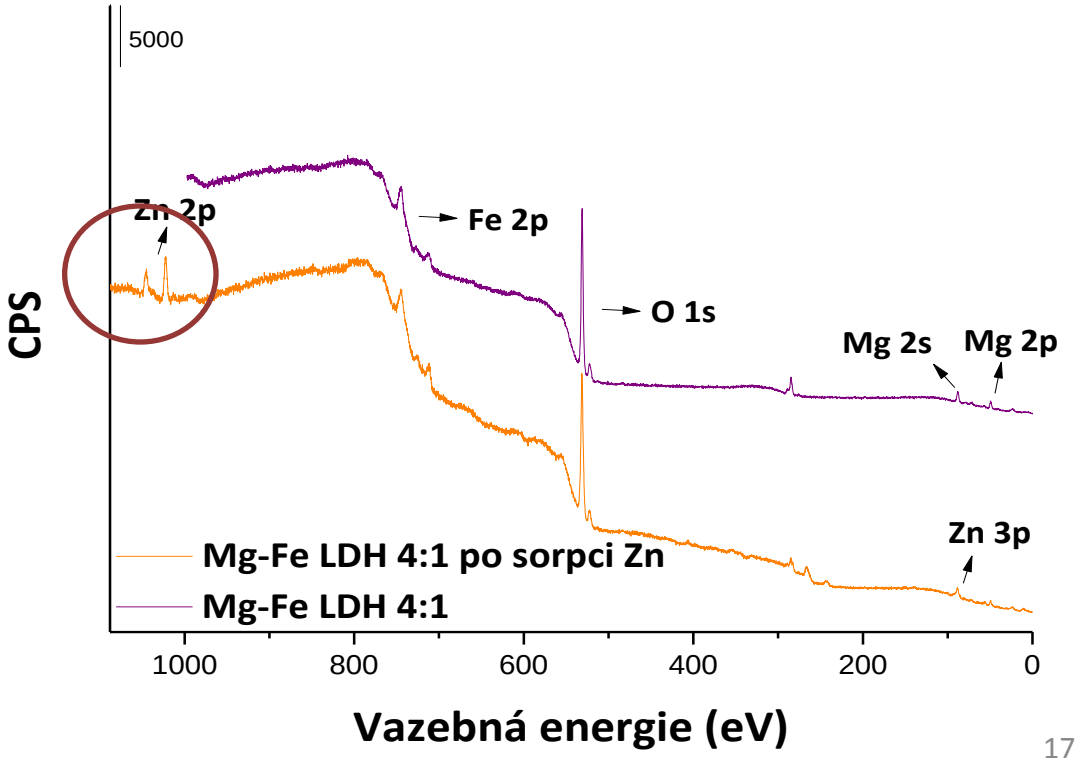
FTIR-ATR spektra Mg-Fe LDH o různých molárních poměrech a Mg-Fe LDH 4:1 po sorpci Zn^{2+}



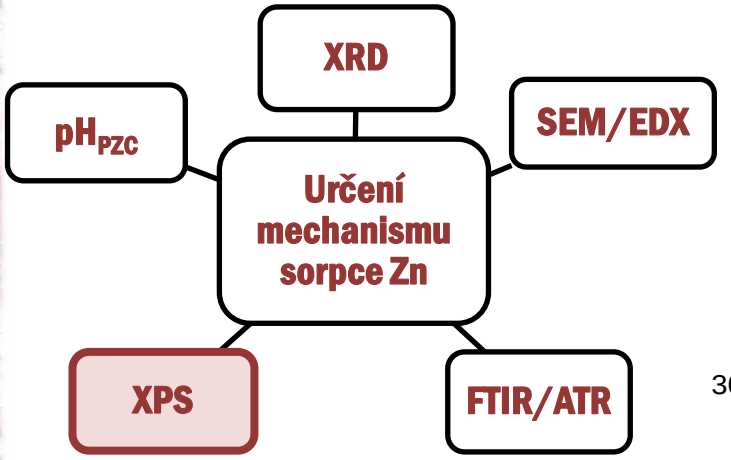
Analýza mechanismu sorpce Zn



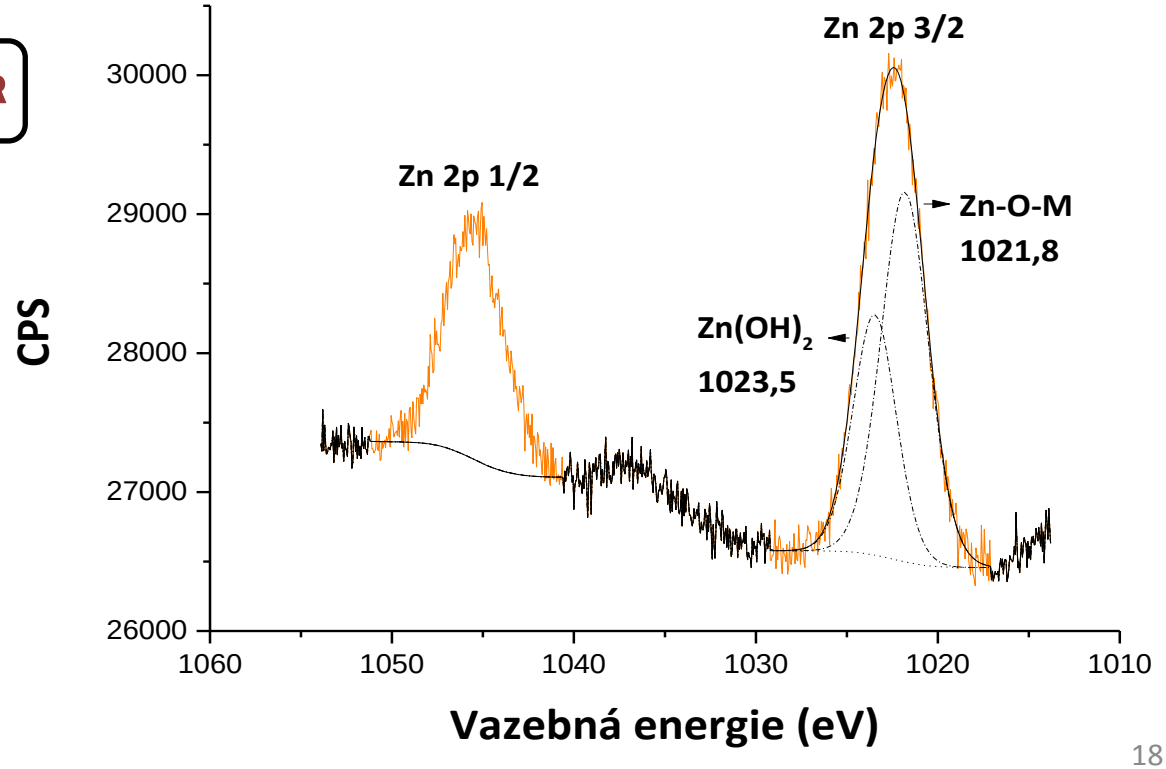
XPS spektra Mg-Fe LDH o molárním poměru 4:1 před a po sorpci Zn



Analýza mechanismu sorpce Zn



XPS spektra Mg-Fe LDH o molárním poměru 4:1 před a po sorpci Zn



Analýza mechanismu sorpce Zn

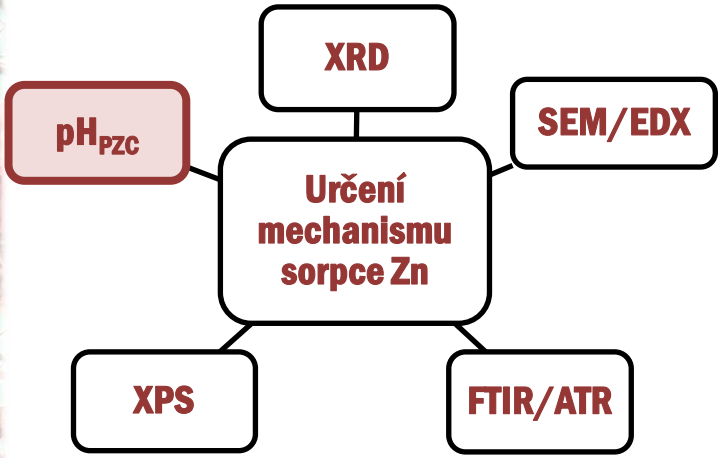
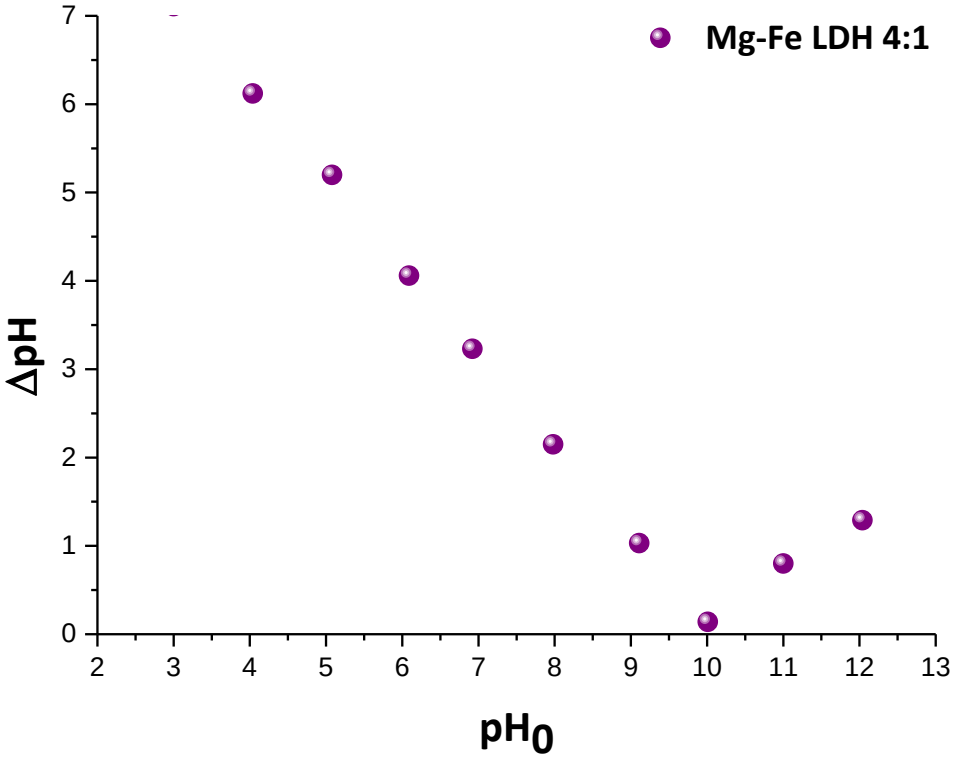


Foto: autor

Stanovení pH_{PZC} Mg-Fe LDH o molárním poměru 4:1 imerzní metody



Závěr

Shrnutí výsledků a perspektivy pro budoucí výzkum

- ✓ Úspěšná syntéza Mg-Fe LDH
- ✓ Příznivý průběh sorpce odpovídající Langmuirovu modelu
- ✓ Popis adsorpčního mechanismu v roztoku

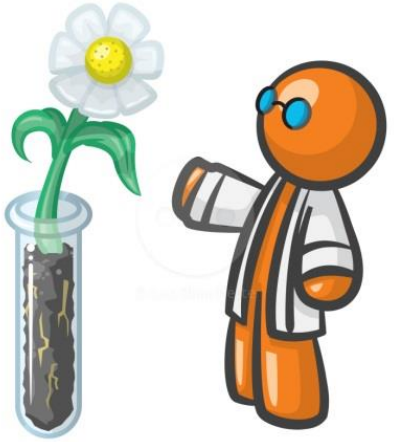
=> za daných podmínek vliv a) **izomorfní substituce (XRD, pH_{PZC})**

b) **povrchové komplexace (XPS)**

c) **precipitace (SEM/EDX, XPS)**

Plány pro budoucí výzkum:

- experimenty s termicky upraveným materiálem
- testování sorpční efektivity vybraných materiálů v půdách kontaminovaných kovy a metaloidy



Poděkování

doc. RNDr. Michaelu Komárkovi, Ph.D. za vedení tohoto výzkumu

Mgr. Sylvě Číhalové za analýzy roztoků pomocí ICP-OES

Mgr. Martině Vítkové, PhD. za konzultace ohledně charakterizace materiálů

Ing. Zuzaně Michálkové za cenné rady a postřehy při experimentech

Ústavu chemických procesů, AV ČR za XPS, SEM/EDX a BET analýzy

Ústavu geochemie, mineralogie a nerostných zdrojů, PřF UK za XRD analýzy

Katedře obecné a anorganické chemie, UPCE za FTIR-ATR analýzy

Výzkum vznikl za finanční podpory Interní grantové agentury Fakulty životního prostředí ČZU v Praze
(projekt IGA č. 4240013123159)

KGEV
katedra geoenvironmentálních věd

Česká zemědělská univerzita v Praze
Fakulta životního prostředí

Děkuji za pozornost

Zdroje

- Benício, L. P. F., Silva, R. A., Lopes, J. A., Eulálio, D., dos Santos, R. M. M., de Aquino, L. A., Vergütz, L., Novais, R. F., da Costa, L. M., Pinto, F. G., Tronto, J., 2015. R. Bras. Ci. Solo, 39, 1-13.
- Bolan, N., Kunhikrishnan, A., Thangarajan, R., Kumpiene, J., Park, J., Makino, T., Kirkham, M.B., Scheckel, K., 2014. J. Hazard. Mater. 266, 141-166.
- Kabata-Pendias, A., Pendias, H., 2001. Trace Elements in Soils and Plants. 3. ed., CRC Press,USA, 432.
- Liang, X., Zang, Y., Xu, Y., Tan, X., Hou, W., Wang, L., Sun, Y., 2013. Colloid. Surface. A 433, 122-131.
- Vaněk A., Borůvka, L., Drábek, O., Mihaljevič, M., Komárek, M., 2005. Plant Soil Environ. 51, 316-321.
- Vondráčková, S., Hejcman, M., Tlustoš, P., Száková, J., 2013. Pol. J. Environ. Stud. 22, 577-589.
- Zhang, X., Yang, L., Li, Y., Li, H., Wang, W., Ye, B., 2012. Environ. Monit. Assess. 184, 2261-2273.