

Streszczenie

Miedź (Cu) i srebro (Ag) to pierwiastki śladowe, zwane zwyczajowo metalami ciężkimi, które występują naturalnie w glebie lub też dostają się do gleby w sposób antropogeniczny. Obecność tych metali w glebach wpływa na rośliny, mikroorganizmy oraz jakość wód powierzchniowych. Naturalne związki metali ciężkich pochodzą od skał macierzystych, ale ich zbyt duża kumulacja może doprowadzić do nieprawidłowości w ekosystemie. Metale pochodzące ze źródeł antropogenicznych charakteryzują się dużą mobilnością, przez co mogą stanowić zagrożenie dla flory i mikroflory.

Dotychczas opracowano wiele konwencjonalnych metod oraz technologii wykorzystywanych do usuwania zanieczyszczeń metali ciężkich z układów ciała stałe/roztwór. Najbardziej odpowiednią, szybką, uniwersalną oraz taną metodą jest proces adsorpcji. Należy jednak nadmienić to, że wydajność procesu adsorpcji w dużej mierze zależy od rodzaju adsorbentu. Na rynku dostępne są różne naturalne jak i syntetyczne adsorbenty. Jednakże najwięcej korzyści w usuwaniu nieorganicznych zanieczyszczeń wykazały-węglowe adsorbenty (np. biowęgiel). Porowata struktura i powierzchnia właściwa biowęgla są najważniejszymi właściwościami fizycznymi i są one także odpowiedzialne za przebieg różnych procesów w glebie. Biowęgiel charakteryzuje się znacznie rozwiniętą porowatością, co wpływa na zdolności adsorpcyjne oraz retencję składników pokarmowych w glebie.

Celem rozprawy doktorskiej było opisanie: i) wpływu temperatury pirolizy i rodzaju biomasy na zdolności adsorpcyjne wybranych biowęgla; ii) wpływu wartościowości metali ciężkich oraz ich postaci na proces adsorpcji na biowęglach; iii) potencjału wybranego biowęgla do modyfikacji zdolności adsorpcyjnych względem jonów miedzi gleby płowej oraz bielcowej w różnym pH.

Materiałem badawczym było 16 biowęgla wytworzonych z różnej biomasy i w różnej temperaturze oraz dwie gleby mineralne **Haplic Podzol** i **Haplic Luvisol**. Podstawowe charakterystyki fizyczne i chemiczne (zawartość popiołu, pH, całkowita zawartość węgla oraz węgla organicznego, gęstość właściwa, powierzchnia właściwa) badanych materiałów wykonano metodami powszechnie stosowanymi w gleboznawstwie. Wykonano również oznaczenia ilości powierzchniowych grup funkcyjnych, zmiennego ładunku powierzchniowego oraz stosunków H/C oraz O/C.

Badania wykazały, że biowęgle różniły się właściwościami fizyko-chemicznymi, co przekładało się na ich powinowactwo adsorpcyjne względem badanych metali.

Proces adsorpcji metali ciężkich na biowęglach zależał od wartościowości metali ciężkich oraz ich postaci. Metale jednowartościowe były usuwane z lepszą wydajnością niż metale dwuwartościowe np. wydajność adsorpcji jonów miedzi na biowęglu otrzymanym z pirolizy łusek słonecznika w temperaturze 600°C wynosiła 52,6%, a jonów srebra 99,4%. Nanocząstki adsorbowały się według innego mechanizmu i pokrywały powierzchnię w inny sposób niż jony metali ciężkich. Jony srebra mogły adsorbować się na powierzchni biowęglu zgodnie z pięcioma różnymi mechanizmami, natomiast nanocząstki srebra adsorbowały się poprzez tworzenie wiązań wodorowych pomiędzy atomami tlenu w powierzchniowych grupach kwasowych adsorbentu a grupami –OH obecnymi w nanocząstkach srebra. Adsorpcja jonów srebra różniła się tym, że jony utworzyły monowarstwę na powierzchni biowęglu, a nanocząstki srebra zaadsorbowały się tworząc skupiska.

Zdolność adsorpcyjna gleby, w odniesieniu do badanych metali, wzrosła po dodatku biowęglu i zależała od jej rodzaju oraz pH środowiska. Wzrost dawki biowęglu przyczynił się do zwiększenia powierzchni właściwej gleb i wzrostu wydajności usuwania jonów miedzi z badanych gleb, ale było to bardziej widoczne w przypadku gleby typu **Haplic Podzol** niż **Haplic Luvisol**. Wzrost pH prowadził do wyższej adsorpcji jonów i efekt ten został zaobserwowany dla obu rodzajów gleb. Jony miedzi były najsilniej adsorbowane przy pH 6,5. Uzyskane wyniki wykazały, że biowęgiel był skutecznym adsorbentem do immobilizacji jonów miedzi w glebach.

Słowa kluczowe: biowęgiel, adsorpcja, miedź, srebro, dekontaminacja gleb

Abstract

Copper (Cu) and silver (Ag) are trace elements, commonly known as heavy metals, which occur naturally in soil or get into the soil through anthropogenic ways. The presence of these metals in soils affects plants, microorganisms and the quality of surface waters. Natural compounds of heavy metals come from the rocks, but their excessive accumulation can lead to abnormalities in the ecosystem. Metals from anthropogenic sources are characterized by high mobility, which may pose a threat to flora and microflora.

Many conventional methods and technologies have been developed for removing heavy metal contaminants from solid/solution systems. The most suitable, fast, universal and cheap method is the adsorption process. It should be noted, that the efficiency of the adsorption process largely depends on the type of adsorbent. Various natural and synthetic adsorbents are available. However, carbon adsorbents (e.g. biochar) exhibit the greatest benefits in removing inorganic contaminants. The porous structure and surface area of biochar are the most important physical properties and are responsible for the course of various processes in the soil. Biochar is characterized by a significantly developed porosity, which affects adsorption capacity and retention of nutrients in the soil.

The aim of the doctoral thesis was to describe: i) influence of pyrolysis temperature and biomass type on the selected biochars adsorption capacity; ii) influence of the valence of heavy metals and their form on the process of adsorption on biochars; iii) the potential of the selected biochar to modify the adsorption capacity towards copper ions in lessive and podzolic soil at different pHs.

The research materials were 16 biochars produced from different biomass and at different temperatures, and two mineral soils, **Haplic Podzol** and **Haplic Luvisol**. Basic physical and chemical characteristics (ash content, pH, total carbon and organic carbon content, density, specific surface area) of the tested materials were made using methods commonly used in soil science. The determination of surface functional groups, variable surface charge, H/C and O/C ratio were also made.

The research exhibits that the characteristics of the tested biochars differed in their physico-chemical properties, which translated into their adsorption affinity for the tested metals.

The process of heavy metals adsorption on biochars depended on the valence of heavy metals and their form. Monovalent metals were removed with better efficiency than divalent

metals, e.g. the adsorption efficiency of copper ions on biochar obtained from the pyrolysis of sunflower husks at the temperature of 600°C was 52,6% and of silver ions 99,4%. The nanoparticles adsorbed by a different mechanism and covered the surface in a different way than heavy metal ions. Silver ions could adsorb on the surface of biochar by five different mechanisms, while silver nanoparticles by the formation of hydrogen bonds between oxygen atoms in the surface acid groups of the adsorbent and the -OH groups present in silver nanoparticles. The adsorption of silver ions differed in that they formed a monolayer on the surface of the biochar, and the silver nanoparticles adsorbed to form clusters.

The adsorption capacity of the soil increased after the addition of biochar and depended on soil type and environmental pH. The increase in the dose of biochar contributed to an increase in the specific surface area and an increase in the efficiency of copper ions removal from the studied soils, but it was more visible in **Haplic Podzol** than **Haplic Luvisol**. The obtained results showed that biochar was an effective adsorbent for the immobilization of copper ions in soils.

Key words: biochars, adsorption, copper, silver, decontamination of soils