

# Vattenfilter för tungmetaller, ref. nr 15-519, slutrapport

---

Dr. Ida Svanedal, Mittuniversitetet

## English summary

Clean water is a prerequisite for the life of humans, animals and plants on earth, and water purification is an important issue all over the world. Toxic heavy metals are present in increased amounts in the natural environment due to pollutions, and this may have devastating consequences for human health. Metals are elements that are preserved in the natural environment and accumulates with time. The amounts are therefore increasing even though stricter legislations are reducing the emissions of toxic metals. In order to reduce the amounts of heavy metals, old sins must eventually be dealt with in an appropriate way. However, the problem may often be that the metals are toxic even in very low amount, and there is a lack efficient techniques to reduce the amounts to harmless levels.

The purpose of the present study was to prepare a filter for water purification with respect to toxic metals. The filter is based on a porous material with a large inner surface available for modification to increase the interactions with metal ions. Native cellulose was chosen as the filter material, and a chelating surfactant was added to capture the metal ions. The filter was prepared by first dissolving the cellulose, then adding the chelating surfactant followed by vigorous mixing to create a foam, which was eventually regenerated to a solid filter. The process was performed solely in water-based solvents and resulted in a durable filter with chelating properties.

## Sammanfattning

Rent vatten är en förutsättning för människor, djur och växters liv på jorden och vattenrening är en viktig fråga världen över. Till följd av föroreningar förekommer giftiga tungmetaller i förhöjda halter i vår miljö, vilket kan få förödande konsekvenser för människors hälsa. Eftersom metaller är grundämnen bryts de inte ned, utan ligger kvar i mark och vatten. Halterna fortsätter därför att öka trots att utsläppen av farliga metaller minskar till följd av hårdare miljökrav. Förr eller senare måste de gamla synderna tas om hand för att reducera halterna av giftiga metaller i kretsloppet. Problemet är många gånger att metallerna är giftiga i så pass låga halter, att man saknar effektiv teknik för att kunna reducera dessa till acceptabla nivåer.

Syftet med den här studien var att framställa och karakterisera ett vattenfilter för tungmetaller, som kan användas i olika miljöapplikationer. Filtret baseras på ett

poröst material, vars yta modifieras för att öka interaktionen med metalljoner. Som filtermaterial valdes nativ cellulosa, med tillsats av en kelerande surfaktant för att fånga metalljoner. Tillverkningen av filtret skedde genom upplösning av cellulosa, tillsats av kelerande surfaktant, kraftig mixning till ett hårt skum följt av regenerering till ett fast filter. Processen utfördes helt i vattenbaserade lösningar och resulterade i ett hållbart filter med komplexbindande egenskaper.

## Signifikans

Tillgången till rent vatten är en av de viktigaste frågorna i vår tid. Rent vatten är tyvärr inte en självklarhet för alla människor utan varje år dör ungefär 4 miljoner människor i sjukdomar till följd av bristen på rent vatten, Röda korset kallar detta *'en gigantisk "tyst" katastrof'*.<sup>1</sup>

Den härvid beskrivna studien bidrar till ökad hållbar utveckling inom hantering och rening av vatten innehållande metalljoner. Arbetet har genererat fundamental kunskap inom miljöområdet om möjligheterna att filtrera av giftiga och miljöfarliga metaller från vatten. Vi har undersökt effekten av att modifiera en materialyta genom adsorption via hydrofoba interaktioner. Den funktionella kemikalien som adsorberats interagerar specifikt med de farliga metallerna via komplexbindning. Filtret kan användas för att sanera vatten såväl som fasta material, exempelvis förorenad jord, då med ett försteg där metallerna lakas ur det fasta materialet varefter lakvattnet filtreras. I förlängningen hoppas vi kunna bidra till att minska föroreningen av tungmetaller och andra giftiga metaller i vår miljö.

## Bakgrund och beskrivning av fältet

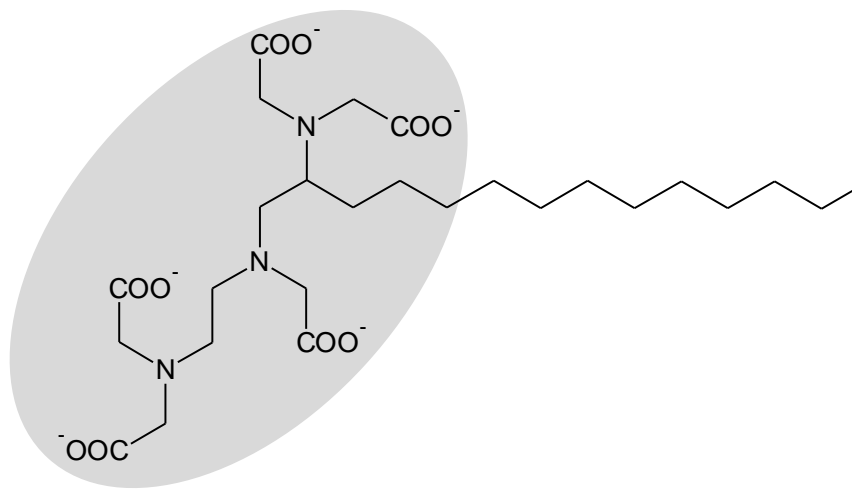
En mängd platser och vatten världen över är förorenade av giftiga metaller som kvicksilver, arsenik, bly, kadmium, krom, nickel etc. Metaller är grundämnen som förekommer naturligt i låga koncentrationer i vår miljö, men som i för höga koncentrationer blir skadliga för växter, djur och människor. Många metaller är nödvändiga för oss, men i mycket låga halter. Förhöjda halter kan bero på föroreningar från olika industriella processer, och kan komma från utsläpp såväl till mark och vatten som luftburna utsläpp. De förhöjda halterna kan leda till förgiftning. Det är välkänt att arsenik är giftigt och till och med dödligt för en vuxen människa i så låg dos som 0,1 gram. Lägre doser kan bl.a. leda till hjärtrubbning, blod-, lever- och njurskador och cancer. Några andra exempel på skadliga metaller är kvicksilver, som kan ge skador på magtarmkanal, njurar och centrala nervsystemet; bly, som är särskilt giftigt för foster och små barn och kan ge diffusa symptom som trötthet men även blodbrist och skador på nervsystemet; kadmium, som skadar njurar och kan

leda till njursvikt, urlakar skelett vilket kan leda till benskörhet och är cancerframkallande; samt krom, och särskilt 6-värd krom, som är cancerogent. De flesta metaller kan förekomma i olika former, såsom organisk eller oorganisk form, olika föreningar och olika oxidationstal, och skillnaden i toxicitet kan vara stor mellan de olika formerna. I och med att de är grundämnen så kan de inte brytas ned utan föroreningarna måste tas om hand för att reducera halterna av de giftiga metallerna i vår miljö. Vissa metaller förekommer dessutom naturligt i så hög koncentration på vissa platser, att de blir skadliga för oss. En orsak till att t.ex. arsenik kan förekomma i hög koncentration i vatten är djupborrade brunnar, där man nått ner till arsenikhaltig berggrund. 2015 rapporterade bl.a. SVT att man funnit arsenik i sex av tio testade risprodukter.<sup>2</sup> Anledningen angavs vara att arsenik finns i grundvattnet där riset odlas, och absorberas av risplantan.

Föroreningar i vatten är särskilt svårhanterliga p.g.a. mobiliteten i vatten jämfört med t.ex. jord. En vanlig reningsmetod är att använda sandfilter. Dessa är dock inte selektiva mot de giftiga metallerna utan fångar även ofarliga metaller som ofta finns i mycket högre halter, vilket minskar dess kapacitet avsevärt. En selektiv jonbytarkolonn däremot fångar tungmetaller framför t.ex. natrium och kalcium. Dessa fungerar för många katjoniska (positivt laddade) tungmetaller, men jonbytare är inte selektiva mot specifika joner utan det beror på applikationen om de är effektiva eller inte. Vissa av de farligaste metallerna föreligger dock ofta som oxoanjoner (negativt laddade), detta gäller bl.a. krom (som kromater) och arsenik (som arsenater), och jonbytare och adsorbenter för anjoner har mycket lägre selektivitet och kapacitet jämfört med katjonbindare. Mesoporösa oorganiska fasta material används ofta som adsorbent för metaller. Mesoporös syftar till en porstorlek på 20-500 Å, som har visat sig vara särskilt lämplig. Metallerna adsorberar till ytan via fysiosorption, vanligtvis via svaga Van der Waals-krafter. Ett vanligt exempel är mesoporös silika, som har hög kemisk, mekanisk och termisk stabilitet. Effektiviteten hos materialet ligger i den stora interna ytarean (400-900 m<sup>2</sup>/g) i materialets håligheter, som finns tillgänglig för adsorption. Metoden att framställa ordnade mesoporösa material med hjälp av en mall av surfaktanter som bildar en flytande kristallin fas växte fram i början av 1990-talet.<sup>3-5</sup> Framställningen innebär att materialet får kristallisera runt den flytande kristallina fasen, varefter utfällningen filtreras, torkas och kalcineras, för att slutligen åstadkomma ett mesoporöst material. Typen av surfaktant påverkar vilken typ av flytande kristallin fas som bildas (kubisk, lamellär, hexagonal etc.) och därmed vilken typ av porositet materialet får. För att öka effektiviteten som adsorbent kan materialets yta modifieras genom inympning av funktionella grupper, vilket avsevärt förbättrar dess interaktion med analyten. Man kan på detta sätt göra så att endast vissa utvalda metaller adsorberar till ytan. Metallerna binds då istället specifikt, med kovalenta bindningar via kemisorption, som är överlägset fysiosorption. Alkanethiol-funktionaliserad

mesoporös silika har t.ex. uppvisat god effektivitet för bindning av bl.a. kvicksilver.<sup>6-7</sup> Mesoporösa material som modifierats för att få komplexbindande förmåga fungerar effektivt och har dessutom hög selektivitet mot de annars mycket svårfångade och giftiga oxoanjonerna kromater och arsenater.<sup>8</sup>

Vi bedriver vid mittuniversitetet sedan ett flertal år tillbaka forskning om komplexbindning av giftiga och processtörande metalljoner. Forskningen har hittills varit mycket fokuserad på ytaktiva komplexbildare, även kallade kelerande surfaktanter, lösta i vattensystem. Den kelerande surfaktanten C<sub>12</sub>-DTPA (2-dodecyl-dietylen-triamin-pentaättiksyra), se figur 1, har designats på Mittuniversitetet och syntetiserats av Syntagon AB.<sup>9</sup>



**Figur 1.** Molekylstruktur för den kelerande surfaktanten C<sub>12</sub>-DTPA, med åtta donoratomer som kan delta i komplexbindning av metalljoner.

Surfaktantens huvudgrupp fungerar som komplexbildare och kan binda till två- och trevärda metalljoner via de åtta donoratomerna; syreatomerna i de fem karboxylsyragrupperna samt de tre kväveatomerna. Dessa komplexbildare har studerats bl.a. med avseende på stabilitetskonstanter (komplexbindande styrka, se tabell 1), selektivitet, effektivitet, lösningsbeteende, interaktioner med andra ämnen, praktiska tillämpningar, regenerering och återanvändning.<sup>9-13</sup>

**Tabell 1.** Konditionala stabilitetskonstanter, log K, vid pH 7 för C<sub>12</sub>-DTPA och ett antal tvåvärda metalljoner, som jämförelse visas även log K för den kommersiella komplexbildaren DTPA (dietylen-triamin-pentaättiksyra)

Metalljon	log K	
	C <sub>12</sub> -DTPA <sup>a</sup>	DTPA <sup>b</sup>
Mg <sup>2+</sup>	n/a <sup>c</sup>	4,3
Ca <sup>2+</sup>	n/a <sup>c</sup>	5,7
Mn <sup>2+</sup>	10,0	10,2
Zn <sup>2+</sup>	13,0	13,1
Co <sup>2+</sup>	13,5	13,7
Ni <sup>2+</sup>	14,5	14,9
Cu <sup>2+</sup>	15,5	15,8

<sup>a</sup>Från referens 11. <sup>b</sup>Från referens 14. <sup>c</sup>Inte bestämd.

Ytaktiva komplexbildare är vattenlösliga och särskilt lämpade för att tränga in och plocka metaller som sitter bundna i ett fast material dispergerat i vatten, som t.ex. suspension av pappersmassa eller jord. De bildade komplexen följer med vattnet då det separeras från det fasta materialet och komplexen avskiljs sedan från vattenfasen med hjälp av flotation eller fällning följt av filtrering. I många fall kan det dock vara mycket mer praktiskt att använda sig av ett filter med komplexbindande egenskaper för att fånga metaller, detta gäller för de flesta applikationer där metallerna finns lösta i vatten. Man koncentrerar då hela förloppet till ett steg, d.v.s. filtreringen. Detta blir både tidssparande och kostnadseffektivt. Även efterbehandlingen blir praktisk då filtret kan regenereras på klassiskt sätt, genom tvättning i lågt pH och hög koncentration av salt. Filtret kan därefter återanvändas. Den härvid beskrivna studien är ett naturligt steg vidare mot en praktisk tillämpning inom miljöområdet.

## Resultat

Projektet har delats in i två delar, där den första delen har som mål att ta fram ett lämpligt material som kan användas för att filtrera bort metalljoner ur vattensystem. I nästa testas materialets egenskaper.

Framställning av filter från cellulosa.

Flera fasta material skulle kunna användas som bärare för den komplexbindande funktionaliteten. Det är dock viktigt att materialet har en stor inre yta som finns tillgänglig för adsorption, samt att ytan kan modifieras för att öka adsorptionen av metalljoner. Det slutliga valet av filtermaterial föll på cellulosa pga. dess väldokumenterade funktion som filter, samt den kunskapsbas som finns om cellulosa vid FSCN tack vare en lång tradition av fiberkemiforskning. Cellulosa från träd och

växter är vår vanligast förekommande biopolymer, och är giffri, ofarliga att hantera och biologiskt nedbrytbara. Dessutom är den billiga att producera.

För att öka interaktionen med metalljoner används den kelerande surfaktanten C<sub>12</sub>-DTPA. En kelerande surfaktant är en ytaktiv molekyl som fångar metalljoner via komplexbindning, vilket innebär att metalljonen koordineras av ett antal donoratomer hos komplexbildaren, i detta fall syre och kväve. Detta ger väldigt stark bindning till metallen, jämviktskonstanten för komplexbindning av metalljoner ligger på siffror runt 10<sup>10</sup> och däröver, se tabell 1. Materialet i filtret modifieras genom att låta den kelerande surfaktanten binda till cellulosan via adsorption till följd av hydrofoba interaktioner, som sker tack vare förekomsten av hydrofoba delar hos både cellulosan och den kelerande surfaktanten. Parametrar som optimerats i den här processen är tillsatspunkt, koncentration, reaktionstid och pH.

#### *Metod*

Filtret tillverkades genom att först lösa upp cellulosa från dissolvingmassa i ett vattenbaserat lösningsmedel. Därefter blandas en kelerande surfaktant i och ett skum skapas, som sedan regenereras till ett filter i fast form. En liknande procedur har rapporterats för att framställa aerogel.<sup>15</sup>

4 viktsprocent cellulosa löses upp i ett lösningsmedel bestående av 4,8 viktsprocent litiumhydroxid (LiOH), 8 viktsprocent urea och resten vatten. Upplösningsprocessen börjar med att kyla lösningsmedlet till -13 °C, varefter cellulosan blandas i och suspensionen mixas kraftigt (2000 rpm under 2 minuter). Suspensionen fryses sedan (-30 °C), och får därefter tina till -13 °C då den mixas kraftigt igen. Detta förfarande upprepas minst en gång till för att erhålla en transparent cellulosalösning. Lösningen centrifugeras (8000 rpm, 10 minuter, 0 °C) för att separera de bubblor som bildats i lösningen under mixningen.

Därefter tillsätts den kelerande surfaktanten. Denna löses först till en koncentration av 5 viktsprocent i samma lösningsmedelsblandning som användes till cellulosan, varefter surfaktantlösningen hålls ned i cellulosalösningen och den resulterande blandningen mixas kraftigt (2000 rpm under 2 minuter) för att åstadkomma ett hårt skum. Viktsproportionerna mellan de båda lösningarna varierade mellan 1:9 och 2,5:7,5 med avseende på surfaktantlösning:cellulosalösning. Filtren tillverkades av totalt mellan 5 och 10 gram av surfaktant/cellulosablandningen, vilket resulterade i filter med en torrsvikt på mellan 0,2 och 0,4 gram. Filtrens diameter var ca 5 cm.

Regenerering av skummet till ett fast filter gjordes på två olika sätt: endera regenererades skummet i värme eller i etanol. Regenerering i värme gjordes genom att sänka ned bägaren innehållande skummet i varmt vatten (65 °C) i 4 h. För regenerering i etanol överfördes skummet först till en petriskål i glas, som ställdes i en

större petriskål. Etanolen hälldes därefter försiktigt ned i den yttre petriskålen, och så mycket etanol tillsattes att det rann över in i den inre skålen och täckte skummet ordentligt. Skummet fick regenereras i etanolen i 2h. Regenerering, i värme eller i etanol, resulterade i bildandet av ett fast filter. Regenerering i värme resulterade i ett mer poröst filter med större porer. För att tvätta ut salter och hydroxider fick filtren ligga i rumstempererade vattenbad tills vattnet uppvisade neutralt pH. Filtren doppades sedan i aceton och fick ligga och lufttorka några timmar till torrt eller halvtorrt tillstånd, se figur 2 för två exempel. De färdiga filtren var lätthanterliga och visade på god hållbarhet och tålde att böjas.



**Figur 2.** Till vänster: filter regenererat i värme och torkat till torrt tillstånd. Till höger: filter regenererat i etanol och torkat till halvtorrt tillstånd.

### Filtrering av kopparjoner

Filtrets verkningsgrad är begränsat av antalet komplexbindande grupper i filtret. Den maximala verkningsgraden hos filtren kan antas bero först och främst på adsorptionsgraden hos den kelerande surfaktanten mot cellulosa materialet samt tillgängligheten för de kelerande huvudgrupperna för att fånga metalljonerna. För att komma i kontakt med metalljonerna i vattnet och kunna verka som komplexbildare måste surfaktantens huvudgrupp finnas vid filtrets yta och inte gömd inne i cellulosastrukturen. Detta hänger ihop med storleken på filtrets inre yta, ju högre inre yta desto större andel av surfaktanterna bör finnas vid ytan.

Försöken med filtrering av kopparlösningar visar lovande resultat för separation av metalljoner. Filtren testades för komplexbindning av kopparjoner genom att filtrera en 10 millimolar kopparsulfatlösning genom filtren, se tabell 2. Halten kopparjoner i det resulterande filtratet mättes med en koppar-selektiv elektrod. Kopparjoner valdes som första test pga. den snabba och enkla analysmetodiken med den koppar-selektiva elektroden. För att mer exakt kunna bestämma filtrets effektivitet måste mängden komplexbindande grupper i filtret bestämmas, vilket kommer göras i det fortsatta arbetet. Mängden kopparjoner kan då matchas mot komplexbindande grupper för att avgör hur effektivt filtret är.

**Tabell 2.** Exempel på resultat från filtrering av 10 mM kopparlösning

	regenerering	[Cu] mM innan filtrering	[Cu] mM i filtrat	% reduktion
Filter 1	65 °C 4h	10	6.8	32
Filter 2	etanol 2h	10	4.6	52

Resultaten tyder på en effektivare filtrering genom filter regenererade i etanol jämfört med regenerering i värme. Förutom ovan nämnda faktorer som påverkar filtrets verkningsgrad kan effektiviteten antas bero på faktorer som påverkar uppehållstiden i filtret, såsom strukturen och storleksfördelningen på porerna. Filtren som regenererades i värme hade en högre porositet och större porer, som syns i figur 2.

## Summering

Filter för metalljoner har framställts från nativ cellulosa med tillsats av en kelerande surfaktant för att fånga metalljoner. Den kelerande surfaktanten binder till cellulosan via hydrofoba interaktioner. Tillverkningen av filtret skede genom upplösning av cellulosa, tillsats av kelerande surfaktant, kraftig mixning till ett hårt skum följt av regenerering till ett fast filter. Processen utfördes helt i vattenbaserade lösningar och resulterade i ett hållbart filter med komplexbindande egenskaper.

## Fortsatt arbete

Det fortsatta arbetet kommer fokusera på vidare karakterisering av filtren. Bl.a. kommer mängden kelerande surfaktant kvantifieras i filtren med hjälp av SEM (scanning electron microscopy) och selektiviteten mot olika metaller kommer undersökas och analyseras med ICP-MS (inductively coupled plasma mass spectrometry). Vidare kommer filtrens mekaniska egenskaper utvärderas.



Hydrofobmodifierad cellulosa har uppvisat lovande egenskaper som material för denna typ av filter då dessa cellulosaderivat är mer ytaktiva än nativ cellulosa, vilket medför både att de skummar av sig själva och att de interagerar starkare med surfaktanter. Hydrofobmodifierad cellulosa kommer undersökas vidare som filtermaterial.

## Referenser

1. <http://www.redcross.se/teman/rent-vatten/> (accessed 2015-02-21).
2. <http://www.svt.se/nyheter/sverige/ny-matning-visar-arsenik-i-sex-populara-produkter> (accessed 2015-02-20).
3. Kresge, C. T.; Leonowicz, M. E.; Roth, W. J.; Vartuli, J. C.; Beck, J. S., ORDERED MESOPOROUS MOLECULAR-SIEVES SYNTHESIZED BY A LIQUID-CRYSTAL TEMPLATE MECHANISM. *Nature* **1992**, *359* (6397), 710-712.
4. Beck, J. S.; Vartuli, J. C.; Roth, W. J.; Leonowicz, M. E.; Kresge, C. T.; Schmitt, K. D.; Chu, C. T. W.; Olson, D. H.; Sheppard, E. W.; McCullen, S. B.; Higgins, J. B.; Schlenker, J. L., A NEW FAMILY OF MESOPOROUS MOLECULAR-SIEVES PREPARED WITH LIQUID-CRYSTAL TEMPLATES. *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114* (27), 10834-10843.
5. Huo, Q. S.; Margolese, D. I.; Ciesla, U.; Feng, P. Y.; Gier, T. E.; Sieger, P.; Leon, R.; Petroff, P. M.; Schuth, F.; Stucky, G. D., GENERALIZED SYNTHESIS OF PERIODIC SURFACTANT INORGANIC COMPOSITE-MATERIALS. *Nature* **1994**, *368* (6469), 317-321.
6. Feng, X.; Fryxell, G. E.; Wang, L. Q.; Kim, A. Y.; Liu, J.; Kemner, K. M., Functionalized monolayers on ordered mesoporous supports. *Science* **1997**, *276* (5314), 923-926.
7. Mercier, L.; Pinnavaia, T. J., Heavy metal ion adsorbents formed by the grafting of a thiol functionality to mesoporous silica molecular sieves: Factors affecting Hg(II) uptake. *Environmental Science & Technology* **1998**, *32* (18), 2749-2754.
8. Fryxell, G. E.; Liu, J.; Hauser, T. A.; Nie, Z. M.; Ferris, K. F.; Mattigod, S.; Gong, M. L.; Hallen, R. T., Design and synthesis of selective mesoporous anion traps. *Chem. Mater.* **1999**, *11* (8), 2148-2154.
9. Svanedal, I.; Persson, G.; Norgren, M.; Edlund, H., Anomalies in Solution Behavior of an Alkyl Aminopolycarboxylic Chelating Surfactant. *Langmuir* **2013**, *29* (45), 13708-13716.
10. Svanedal, I.; Persson, G.; Norgren, M.; Edlund, H., Interactions in Mixed Micellar Systems of an Amphoteric Chelating Surfactant and Ionic Surfactants. *Langmuir* **2014**, *30*, 1250-1256.
11. Svanedal, I.; Boija, S.; Almesaker, A.; Persson, G.; Andersson, F.; Hedenstrom, E.; Bylund, D.; Norgren, M.; Edlund, H., Metal Ion Coordination, Conditional Stability Constants, and Solution Behavior of Chelating Surfactant Metal Complexes. *Langmuir* **2014**, *30* (16), 4605-4612.
12. Svanedal, I.; Boija, S.; Norgren, M.; Edlund, H., Headgroup Interactions and Ion Flotation Efficiency in Mixtures of a Chelating Surfactant, Different Foaming Agents, and Divalent Metal Ions. *Langmuir* **2014**, *30* (22), 6331-6338.
13. Högberg, I.; Zasadowski, D.; Karlsson, A.; Wikman, B.; Andersson, F.; Hedenström, E.; Edlund, H.; Norgren, M., Brightness development of a hydrogen peroxide bleached spruce TMP. Comparisons of pre-treatments with DTPA and a separable chelating surfactant. *Nord. Pulp Pap. Res. J.* **2012**, *27* (1), 50-55.
14. *Keys to Chelation*; Form No. 298-717-80; The Dow Chemical Company: Midland, MI, 1974.
15. Li, R.; Du, J. Y.; Zheng, Y. M.; Wen, Y. Q.; Zhang, X. X.; Yang, W. B.; Lue, A.; Zhang, L. N., Ultra-lightweight cellulose foam material: preparation and properties. *Cellulose* **2017**, *24* (3), 1417-1426.