

# 第十五屆旺宏科學獎

## 成果報告書

參賽編號：SA15-188

作品名稱：當牛糞與銅在一起

姓名：鍾志和

關鍵字：牛糞、吸附、重金屬

## 摘要

本實驗以畜牧業廢物牛糞做為吸附重金屬之材料，並以常見之重金屬銅作為吸附對象。在研究中顯示以氫氧化鈉為處理液純化牛糞纖維效果佳，且能有效提升牛糞吸附重金屬效果，在研究中發現每克經過鹼處理之牛糞對銅離子之吸附量高達 1805.3 毫克，已超越過去之研究成果。此研究之鹼處理牛糞纖維亦能夠將 1000ppm 50mL 之銅離子溶液中的銅離子幾近完全吸附，吸附率高達 99%。此研究結果除大幅減少過去處理牛糞的耗時，並有效提升其吸附效果，使其更具移除重金屬之價值，且能有效減少重金屬汙染及畜牧業廢物汙染的情形。

## 壹、研究動機

現今環境汙染問題嚴重，其中重金屬汙染更是限制工業發展的問題之一，若能解決此問題必能減少經濟發展造成的外部成本。許多人以活性碳來移除重金屬，但活性碳的活化製程會造成熱汙染，因此亦有人使用植物纖維或發酵後的牛糞來處理，但發酵對牛糞之處理效果仍待加強，且過程極度耗時，就在我們思考如何解決此問題時，我們突發奇想使用酸或鹼處理牛糞，希望能改變其官能基及電荷分布來提升吸附重金屬的能力，並解決畜牧業廢物造成的環境汙染問題。

## 貳、研究目的

牛糞是常見的畜牧業廢物，具有纖維素、半纖維素及木質素等纖維可作為重金屬吸附材料。本研究是為了處理能有效吸附重金屬之成分，並深入探討處理變因對牛糞的影響及其吸附重金屬之能力。為達到上述目的，我們將本研究分為下列幾項因子探討。

- 一、製作銅離子檢量線
- 二、以酸及鹼處理牛糞纖維
- 三、分析牛糞纖維組成及官能基變化
- 四、分析牛糞吸附銅離子行為
- 五、找出牛糞對銅離子之最大吸附量
- 六、探討牛糞吸附銅離子能力並模擬牛糞處理銅離子廢液情形
- 七、找出較佳之處理方法並深入探討處理過程對其吸附銅離子能力之影響

## 參、研究設備及器材

- 一、藥品:新鮮牛糞、 $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{HCl}$ 、 $\text{NaOH}$ 、銅離子標準品、超純水
- 二、設備:燒杯、錐形瓶、定量瓶、樣本瓶、試管、試管架、分度吸量管、塑膠滴管、漏斗、濾紙、紗窗布、水管、絲襪、酒精燈、三腳架、研鉢、測量紙、電子秤、磁石加熱攪拌器、烘箱、紫外可見光分光光譜儀、光學顯微鏡、傅立葉紅外線光譜儀

## 肆、研究過程或方法

### 一、研究原理

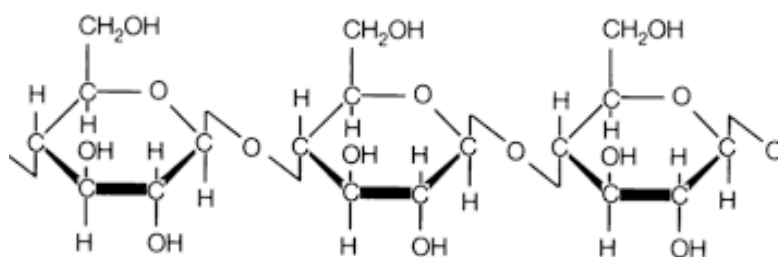
#### (一) 重金屬穩定方法

穩定化及固化的主要目的是對重金屬進行限定化作用，以減少重金屬長時間的被溶出率。穩定化主要藉由化學反應將有害重金屬進行鍵結與吸附，使用穩定化處理是減少廢棄物中重金屬的溶出的一種方式。

#### (二) 木質纖維材料

我們在吸附金屬的材料上選用了牛糞中的木質纖維材料，由於木質纖維材料具有低成本、資源豐富、材料來源容易獲得、無須太多處理、生物可降解及符合綠色材料之概念等等，且成分含有很多可與金屬結合之官能基，為天然的重金屬吸附劑，極適合應用在大規模移除重金屬環境。而選用牛糞來吸附幼可達到廢棄物的二次利用。

##### 1. 纖維素(cellulose)



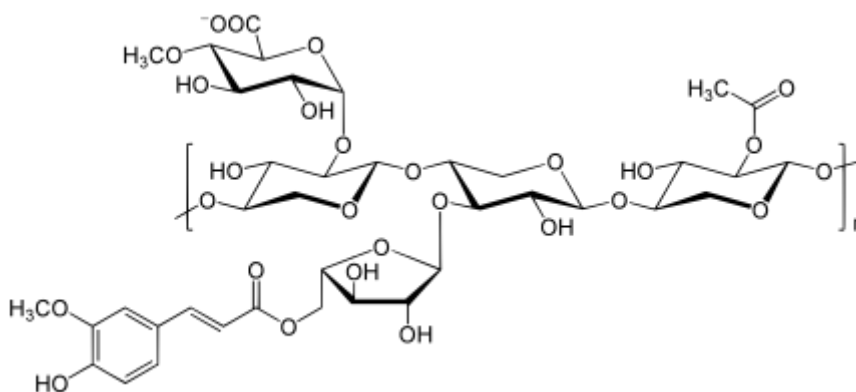
(圖一)

(截自 MyOrganicChemistry)

它是植物細胞壁的主要結構成分，它的形式為直鏈聚合物，沒有卷曲或分支，纖維素有結晶區與非結晶區。

纖維素是構成植物細胞壁結構的主要物質，亦是自然界中非常重要的有機物，根據統計，植物界中纖維素的總含量約為  $26.5 \times 10^{10}$  公噸(李堅，2002)。纖維素在植物界中的分布相當廣泛，自低等的細菌、鞭毛藻以至於草本及木本植物均可見。

##### 2. 半纖維素(hemicellulose)

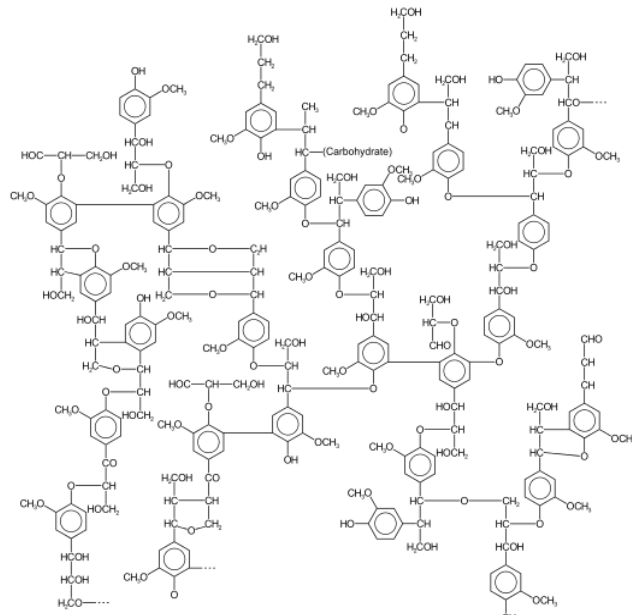


(圖二)

(截自 w i k i w a n d)

半纖維素與纖維素皆為多醣，但其與纖維素最大之不同是纖維素為直鏈結構，且僅由葡萄糖聚合而成的多醣，而半纖維素具有支鏈結構，由不同種類之單糖構成的異質多聚體，其組成包括木聚糖、聚半乳糖、葡萄糖、甘露糖、聚阿拉伯糖、半乳糖、聚葡萄糖等。纖維素是結晶的、強壯的且抗水解，聚合度為 7000-15000。半纖維素是非結晶結構，強度較低在稀酸或稀鹼作用下易水解，聚合度為 500-3000。

### 3. 木質素(lignin)



(圖三)

(截自 wikipedia)

木質素是一種複雜酚類聚合物，構成植物細胞壁的成分之一，具有使細胞相連的作用。在植物組織中具有增強細胞壁及黏合纖維的作用，其組成與性質比較複雜，不能被動物所消化。由於木質素的分子結構中存在著芳香基、酚羥基、醇羥基、碳基共軛雙鍵等活性基團，因此可以進行氧化、還原、水解、醇解、酸解甲氧基、羧基、光解、烷基化、鹵化、硝化、縮聚或接枝共聚等許多化學反應。提取木質素的方法有兩種，以濃硫酸溶解植物纖維和用鹼提取木質素。前者以 72% 硫酸溶解，經有機溶劑提取後，使木質素沉澱。後者以氫氧化鈉溶液在 170~180°C 高溫下處理，提取木質素，在提取液中加酸酸化而沉澱分離。

木質素因單體不同，可將木質素分為 3 種類型：下圖由左至右分別為--愈創木基丙烷結構單體聚合而成的愈創木基木質素 (guajacyl lignin, G-木質素)，紫丁香基丙烷結構單體聚合而成的紫丁香基木

質素 (syringyl lignin, S-木質素) 和由對-羥基苯基丙烷結構單體聚合而成的對-羥基苯基木質素 (hydroxy-phenyl lignin, 木質素) 的組成成分。

其中羥基、羰基...等, 當加入氫氧化鈉時, 羥基會去質子化, 產生帶有電荷之分子(R-O<sup>-</sup>), 之後 Na<sup>+</sup> 再與 R-O<sup>-</sup>反應生成醇鈉 (R-ONa), 此時氫離子會與溶液中大量之氫氧根離子形成水, 因此水中 H<sup>+</sup>濃度極低且水在鹼性環境中不容易解離, 所以 R-ONa 不易還原成 R-OH, 且 R-O<sup>-</sup>的數量會大於原本之 R-OH, 而我們以氫氧化鈉處理之牛糞吸附銅離子時, 銅離子為 Cu<sup>2+</sup>帶二個正電, 鈉離子為 Na<sup>+</sup>帶一個正電, 由此可知 Cu<sup>2+</sup>比 Na<sup>+</sup>容易與 O<sup>-</sup>相吸, 使銅離子與 R-O<sup>-</sup>產生吸附。雖然 R-OH 在水中會解離出 H<sup>+</sup>, 但根據勒沙特列原理鹽酸溶液中高濃度的 H<sup>+</sup>會使 R-O<sup>-</sup>+H<sup>+</sup>⇌R-OH 傾向於正反應且醇基遇酸會質子化由 R-OH 形成不穩定的 R-OH<sub>2</sub><sup>+</sup>其反應式為 R-OH+H<sup>+</sup>⇌R-OH<sub>2</sub><sup>+</sup>。

## 二、研究流程簡述

- (一) 收集牛糞, 來自國立嘉義大學 農業畜牧系 畜牧試驗場。
- (二) 去除水分及雜質。
- (三) 以酸與鹼個別處理牛糞。
- (四) 以不同溫度烘乾牛糞後加入硫酸銅溶液觀察其濃度變化。
- (五) 探討不同濃度處理液對牛糞吸附銅離子效果影響並重複(四)。
- (六) 畫圖並探討其變因。

## 三、研究過程

- (一) 以分光光度計製作銅離子檢量線:

以 CuSO<sub>4</sub> · 5H<sub>2</sub>O 配製 10000ppm、20000ppm、30000ppm、40000ppm 及 50000ppm 銅離子溶液, 並以銅離子標準品配製 100ppm、200ppm、300ppm、400ppm 及 500ppm 之銅離子溶液, 再以紫外可見光分光光譜儀(UV-VIS)測量其吸光度, 建立銅離子濃度的檢量線, 其 R<sup>2</sup> 值為 0.999。

- (二) 以 3M HCl、3M NaOH 及單純水洗處理牛糞, 並觀察牛糞的變化

### 1. 以 3M HCl 處理牛糞

把新鮮的牛糞至於大鐵盤上, 使其自然風乾以除去大量水分。再取 20g 牛糞加入 500g 的水中, 攪拌 5 分鐘後用烘箱將其烘乾以方便秤量。將取出之 20g 乾燥牛糞加入 3M 500 毫升 HCl 溶液之燒杯中浸泡 3 天再取出。

將取出之牛糞置於紗窗網或絲襪中以清水沖洗直至其糞液顏色消失, 在置於烘箱中設定 220°C 4 小時以去除水分。

## 2. 以 3M NaOH 處理牛糞

把新鮮的牛糞至於大鐵盤上，使其自然風乾。取 20g 牛糞加入 500g 的水中，攪拌 5 分鐘後用烘箱將其烘乾以方便秤量。取 20g 乾燥牛糞加入 3M 500 毫升 NaOH 溶液之燒杯中浸泡 3 天再取出。將取出之牛糞置於紗窗網或絲襪中以清水沖洗，再置於烘箱中設定 220°C 4 小時以去除水分。

## 3. 單純水洗牛糞

把新鮮的牛糞至於大鐵盤上，使其自然風乾以除去大量水分。再取 20g 牛糞加入 500g 的水中，攪拌 5 分鐘後用烘箱將其烘乾。

### (三) 以處理後之牛糞吸附銅離子並找出最佳之牛糞處理方法

將處理後之牛糞分別取 0.1g、0.2g、0.3g、0.4g、0.5g 加入配製好之 1000ppm CuSO<sub>4</sub> 溶液 50mL 中浸泡並每隔 40 分鐘取出 1mL 測量其吸光度，再將實驗結果輸出以找出效果較佳的牛糞。

### (四) 模擬牛糞吸附重金屬廢液情形並探討濃度變化對吸附速率之影響

將處理後的牛糞分別取 0.5g，浸泡於不同濃度的硫酸銅溶液 (1000ppm、100ppm、10ppm)，浸泡時間為 40 分鐘、80 分鐘與 120 分鐘，將浸泡牛糞的硫酸銅溶液以濾紙過濾其雜質，再使用 UV-VIS 測量吸光度。

### (五) 深入探討處理過程對牛糞的影響

因前述以 NaOH 3M 處理之效果較佳，故在此以 NaOH 為處理液，再以 1M、3M 及 5M 不同濃度之溶液處理牛糞，並以 95°C 及 220°C 之不同溫度烘乾，以分析處理液濃度及乾燥溫度對牛糞之影響。

### (六) 找出各種處理後之牛糞對銅離子的最大吸附量

將牛糞置於 50000ppm 100mL 之銅離子溶液中吸附 8 小時，並每小時取出微量溶液以測量其殘餘濃度。

### (七) 以高時間解析度分析牛糞吸附行為

將牛糞置於 1000ppm 100mL 之銅離子溶液中吸附 30 分鐘，每 2 分鐘取出微量溶液以測量其吸光度，再將分析其吸附行為。

### (八) 牛糞纖維分析

#### 1. 以光學顯微鏡觀察牛糞纖維

將處理後之牛糞樣本以倍率 2000X 之光學顯微鏡觀察。

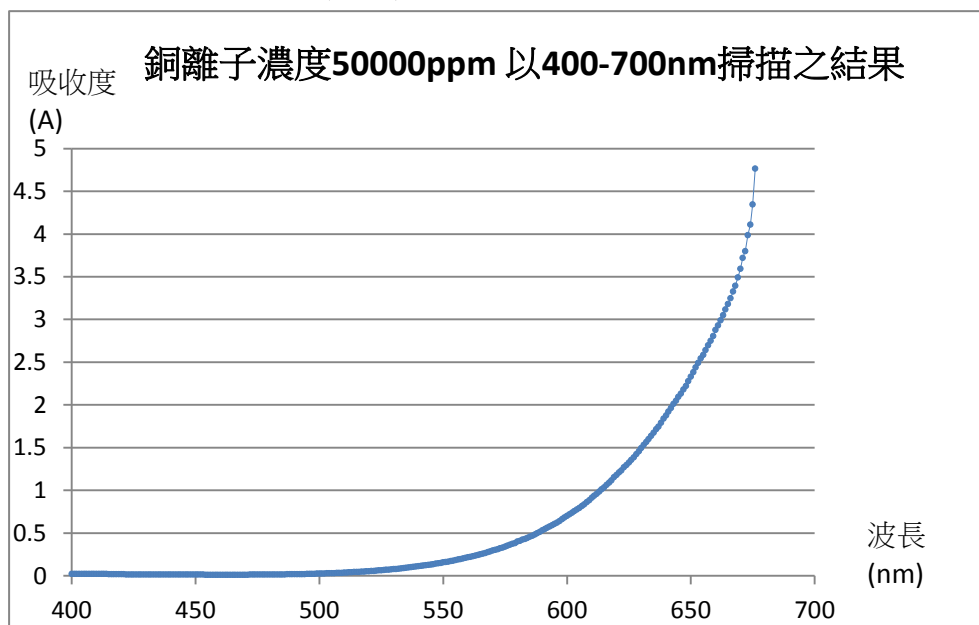
#### 2. 以 FTIR 分析

取微量牛糞乾燥後磨成粉末，再以 FTIR 分析。

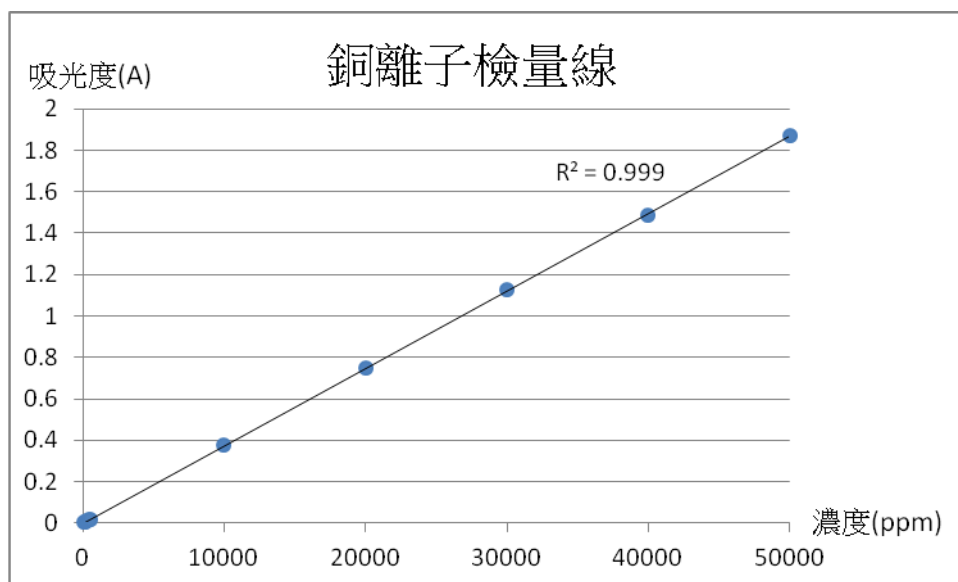
## 伍、研究結果

### 一、由分光光度計製作銅離子檢量線

(一)銅離子水溶液之顏色為藍色，以分光光度計掃描後如下圖，選擇以640nm 作為基準比較。(圖四)



(二)我們將數據輸入 Microsoft Excel 軟體計算出銅離子濃度與吸光度之關係式，此關係式可用在日後換算銅離子濃度上。(圖五)



## 二、觀察乾燥牛糞及加入水中後的糞液顏色變化

### (一)HCl 處理牛糞

經過處理之牛糞其外觀與處理前有些許之變化，以鹽酸處理之牛糞其形狀、顏色與原牛糞較相似多為深咖啡色，纖維的變化並不明顯。



(圖六)

### (二)NaOH 處理牛糞

以氫氧化鈉處理之牛糞顏色極深，在處理過程中其受氫氧化鈉影響軟化呈黏稠狀，且相較於酸處理牛糞及鹼處理牛糞，顆粒小、排列緊密。

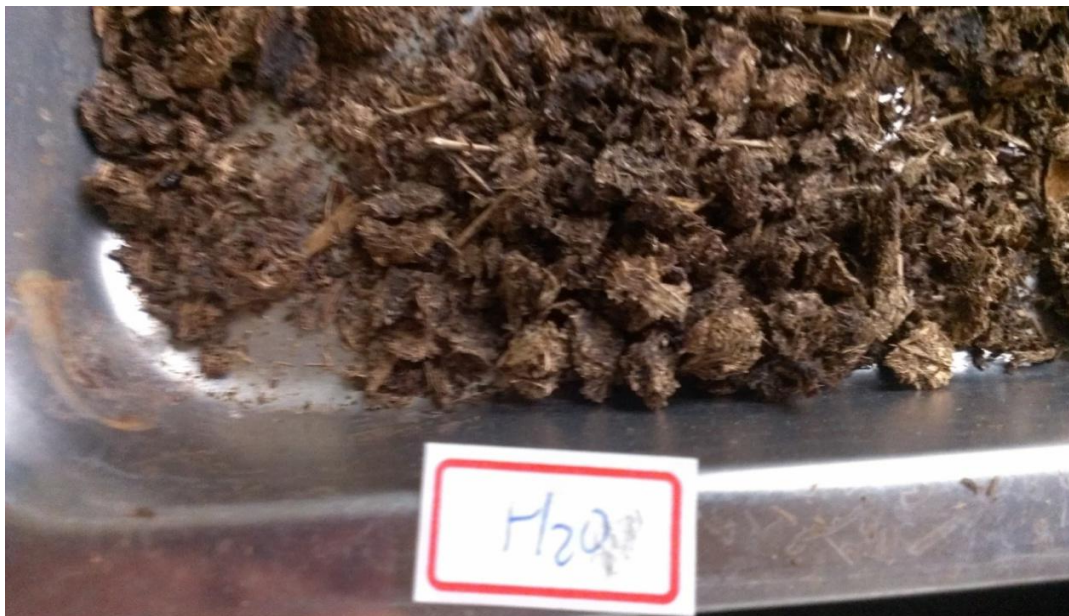


(圖七)



### (三)水洗牛糞

用水清洗之牛其外觀與原本乾燥後之牛糞相同無明顯變化，皆呈現咖啡色。



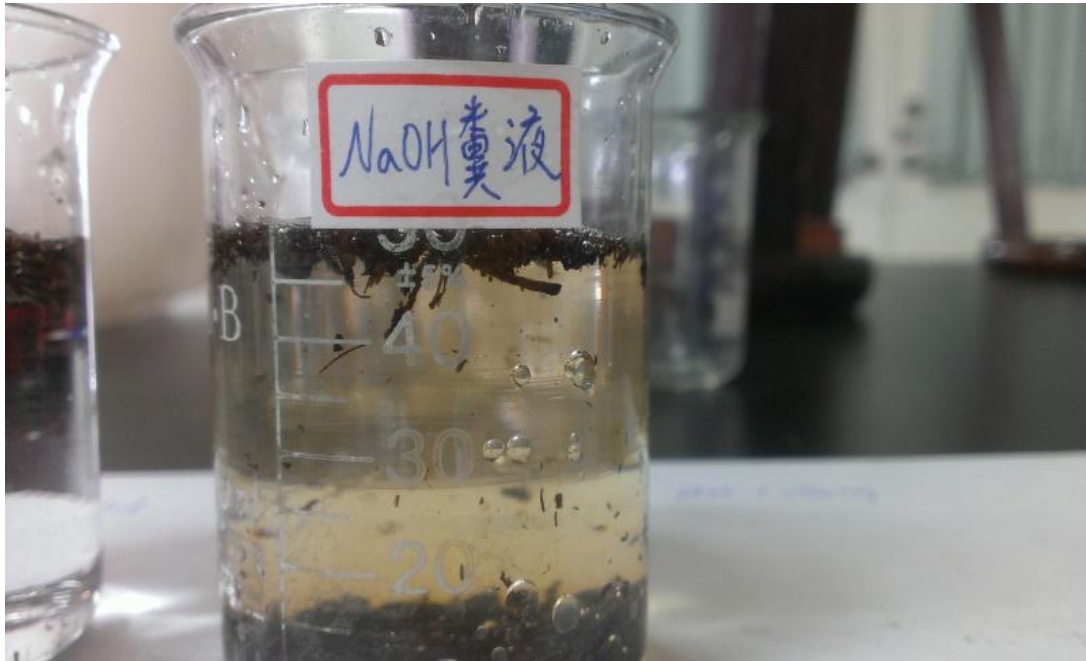
(圖八)

### 酸處理牛糞糞液



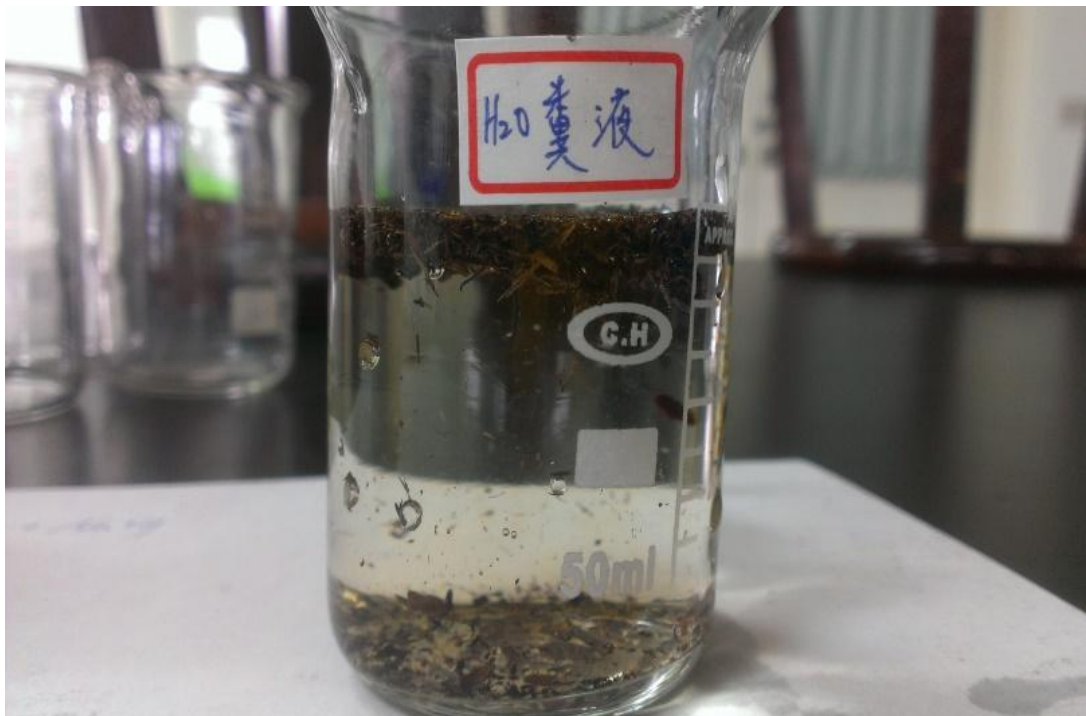
(圖九)

### 鹼處理牛糞糞液



(圖十)

### 水洗牛糞糞液



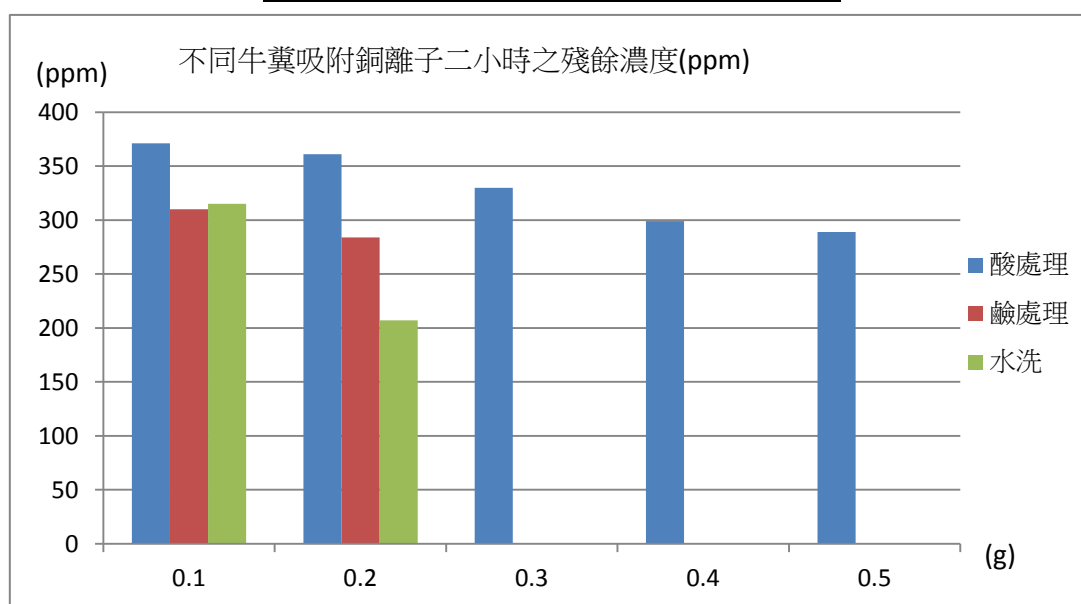
(圖十一)

經觀察可以發現，將前處理之三種牛糞加入水中發現三種糞液顏色深度皆不同，其中以鹽酸處理之牛糞顏色呈透明狀，吸光度亦非常低與水相近，以氫氧化鈉及水洗之糞液顏色呈明顯的淡咖啡色，淡水洗牛糞仍較鹼處理牛糞清澈，三種牛糞之糞液顏色深度依序為氫氧化鈉處理牛糞>水洗牛糞>鹽酸處理牛糞。

### 三、以處理後之牛糞對銅離子的吸附

#### (一)不同重量牛糞吸附銅離子(表一)

不同牛糞吸附銅離子二小時之殘餘濃度 (ppm)			
	酸處理	鹼處理	水洗
0.1g	371	310	315
0.2g	361	284	207
0.3g	330	0	0
0.4g	299	0	0
0.5g	289	0	0

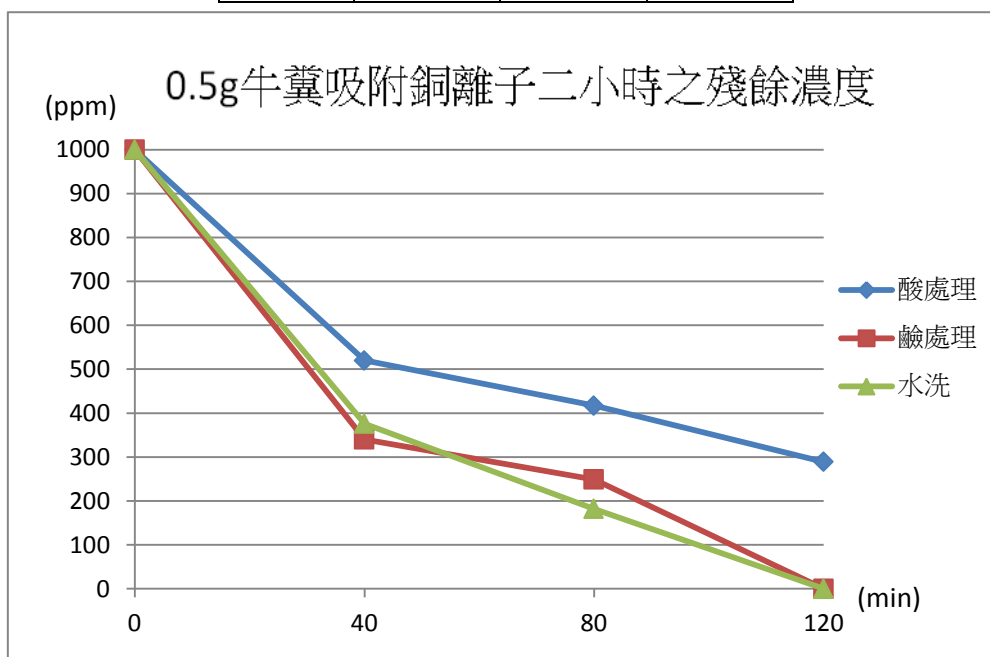


(圖十二)

由這兩張圖我們可以看出 HCl 處理之牛糞、NaOH 處理之牛糞、水洗牛糞在不同克數的吸附量變化，0.5 克的吸附量較多，而 0.1 克與 0.2 克的吸附量較少。其中以 HCl 處理之牛糞吸附的銅離子濃度皆比 NaOH 處理之牛糞和水洗牛糞少，以 0.5g 之酸處理牛糞吸附銅離子，其吸附率僅 82% 可見經過 HCl 處理後的牛糞吸附能力較弱。而 NaOH 處理之牛糞跟水洗牛糞吸附量較多，以 0.3g 的牛糞吸附 120 分鐘內即可將 1000ppm 的銅離子溶液完全吸附，吸附率達 100%。在此實驗中由於 0.5 克的酸洗牛糞仍未將銅離子完全吸附，因此可看出牛糞重量與吸附量明顯的正相關，但 0.3 克的鹼洗牛糞與水洗牛糞已將銅離子完全吸附，且未達最大吸附量，因此在 0.3 克後的牛糞其重量與吸附量無法看出關係。

(二)同重量之牛糞對銅離子的吸附(表 2)

0.5g 牛糞吸附銅離子二小時之殘餘濃度 (ppm)			
	酸處理	鹼處理	水洗
40min	520	340	376
80min	417	249	182
120min	289	0	0



(圖十三)

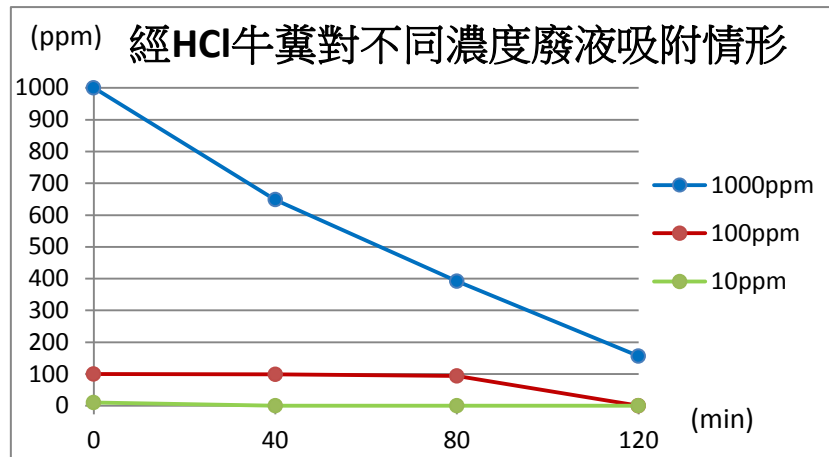
由這張圖可以發現 NaOH 處理牛糞和 HCl 處理牛糞在一開始時的吸附速率十分相近，但是到了第二個時段時 NaOH 處理牛糞吸附速率減緩，但 NaOH 處理牛糞在第三時段吸附速率仍有變快，HCl 處理牛糞吸附速率在第二時段也開始出現明顯的減慢的現象，且最終吸附量與 NaOH 處理牛糞及水洗牛糞出現明顯的落差。其中鹼處理牛糞與水洗牛糞皆可將銅離子完全吸附。

#### 四、模擬牛糞吸附重金屬廢液情形並探討濃度變化對吸附速率之影響

由於廢水普遍之銅離子濃度約在 10 - 1000ppm 之間因此我們以 1000ppm、100ppm 及 10ppm 的銅離子人工廢液來模擬吸附廢水的情形，並探討銅離子濃度對吸附速率的影響。

(一)以酸洗牛糞模擬廢水吸附情形(表 3)

	HCl 對不同濃度廢液吸附情形(ppm)		
	40min	80min	120min
1000ppm	648	392	156
100ppm	99	94	0
10ppm	0	0	0



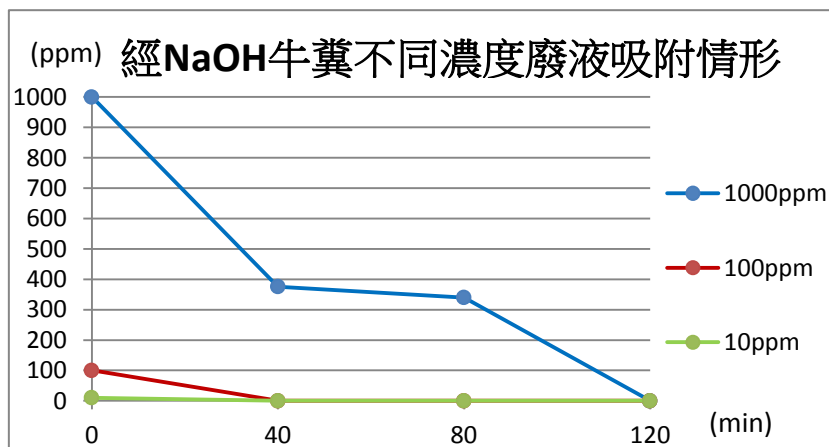
(圖十四)

由此圖可見，經 HCl 處理過後的牛糞在 1000ppm 的線可見其吸附的速率約為等速進行，可是 120 分鐘時還有約 150ppm 的殘留濃度，依照吸附的趨勢，時間久了應該還是可以吸收完所有的銅離子。反觀在 100ppm 的線一開始濃度沒有太大的變化，但在 80 分鐘後開始有了較明顯的減少。而 10ppm 的線則在 40 分鐘以前就被吸完畢。

(二)以鹼洗牛糞模擬廢水吸附情形(表 4)

NaOH 不同濃度廢液吸附情形(ppm)

	40min	80min	120min
1000ppm	376	340	0
100ppm	0	0	0
10ppm	0	0	0



(圖十五)

從圖中得知，經 NaOH 處理後的牛糞在吸收上有較大的變化，尤其是 1000ppm 的那條線，0~40 分鐘這段時距 1000ppm 的濃度有極大的改變，而在 40 分鐘到 80 分鐘這段時距曲線趨於平緩，反應速度較慢，但是過了 80 分鐘那個點，速率又快了起來，甚至在 120 分鐘時吸收率高達百



分之百，但曲線未達水平所以應該還可以吸收更多的銅離子。而 100ppm 和 10ppm 那兩條曲線，也都在 40 分鐘前即將銅離子完全吸附，由此可見經 NaOH 處理過的牛糞，其吸附銅離子的效果顯著。

#### 五、實驗變因深入探討

在前述的實驗中我們得知用氫氧化鈉來處理牛糞效果較佳，所以我們採用不同濃度之氫氧化鈉來處理牛糞，並加入處理液濃度及不同溫度烘乾之牛糞來深入探討其對牛糞的影響。

##### (一)在 95°C 環境下乾燥



(圖十六)

在 95°C 環境下乾燥之鹼處理牛糞，其外觀呈現淺黃色，且纖維形狀明顯。各種不同濃度氫氧化鈉處理之牛糞外觀較無變化，且其糞液顏色幾近透明，吸光度極低與自來水相似。

(二) 在 220°C 環境下乾燥



(圖十七)

在 220°C 環境下乾燥之鹼處理牛糞，其外觀呈現深咖啡色，但纖維形狀仍明顯。各種不同濃度氫氧化鈉處理之牛糞外觀較無變化，且其糞液顏色較深，呈現淺黃色，吸光度較高。

六、找出各種處理後之牛糞對銅離子的最大吸附量

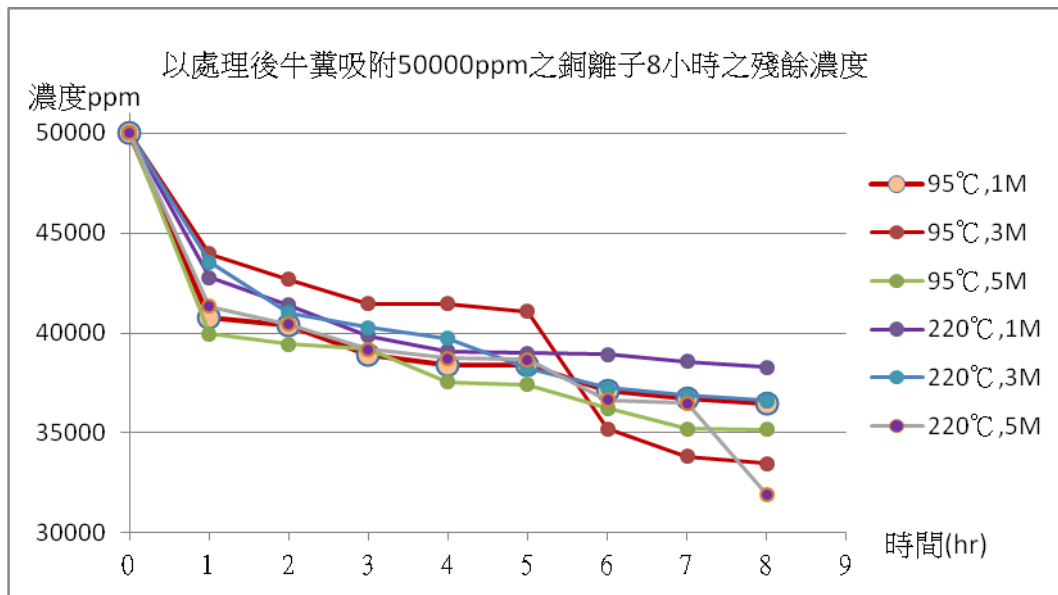


(圖十八)

由圖中可看出 220°C 乾燥之牛糞加入銅離子溶液之後顏色偏向綠色，95°C 乾燥之牛糞則呈現藍色。

(一) 各種鹼處理牛糞吸附銅離子情形(表五)

時間 (小時)	95°C,1M	95°C,3M	95°C,5M	220°C,1M	220°C,3M	220°C,5M
0	50000	50000	50000	50000	50000	50000
1	40798.0	43980.3	39942.3	42776.9	43552.4	41332.9
2	40370.1	42696.7	39434.2	41386.3	41011.9	40423.6
3	38899.3	41466.6	39193.5	39862.0	40263.2	39193.5
4	38418.0	41466.6	37562.2	39086.5	39728.3	38738.9
5	38391.2	41092.2	37428.5	39006.3	38230.8	38658.7
6	37107.6	35208.9	36225.1	38926.1	37268.1	36653.0
7	36706.5	33818.4	35208.9	38578.4	36866.9	36492.6
8	36492.6	33470.7	35182.2	38284.3	36626.3	31946.4



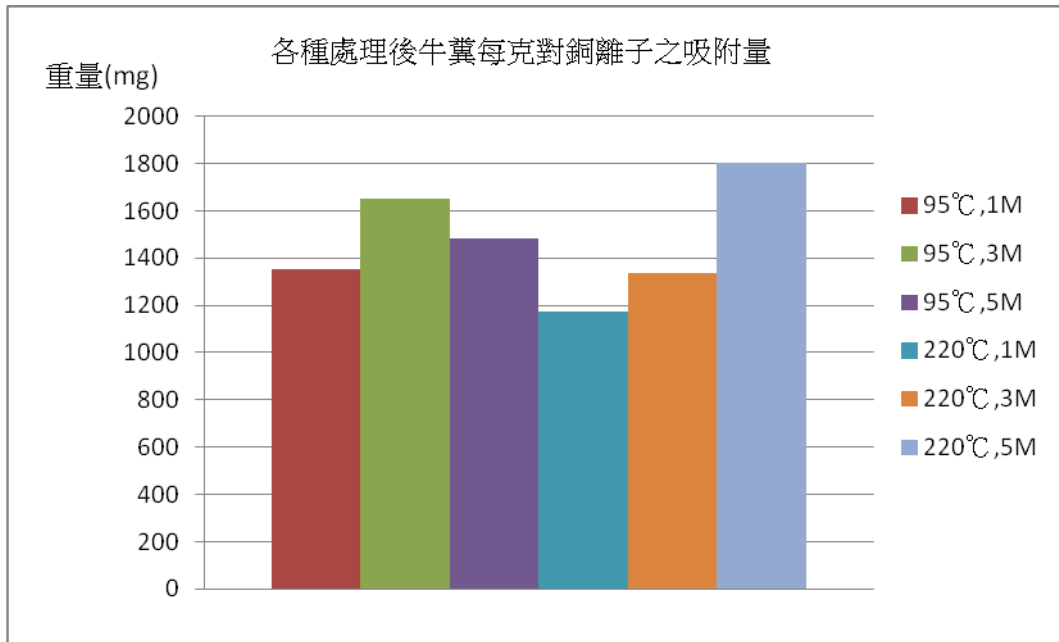
(圖十九)

從此結果大致可看出大部份牛糞在一小時內吸附銅離子之速率極快，吸附速率最高達 9202ppm/hr,之後吸附速率減緩且接近平衡，唯 95°C,3M 牛糞及 220°C,5M 牛糞在後段時間吸附速率有突然加速之情形，其中已達平衡之部分，以 95°C,5M 牛糞吸附銅離子之殘餘濃度最低。

(二)各種鹼處理牛糞每克在八小時內對銅離子之最大吸附量(表六)

	95°C,1M	95°C,3M	95°C,5M	220°C,1M	220°C,3M	220°C,5M
吸附量 mg	1350.7	1652.9	1481.8	1171.5	1337.3	1805.3



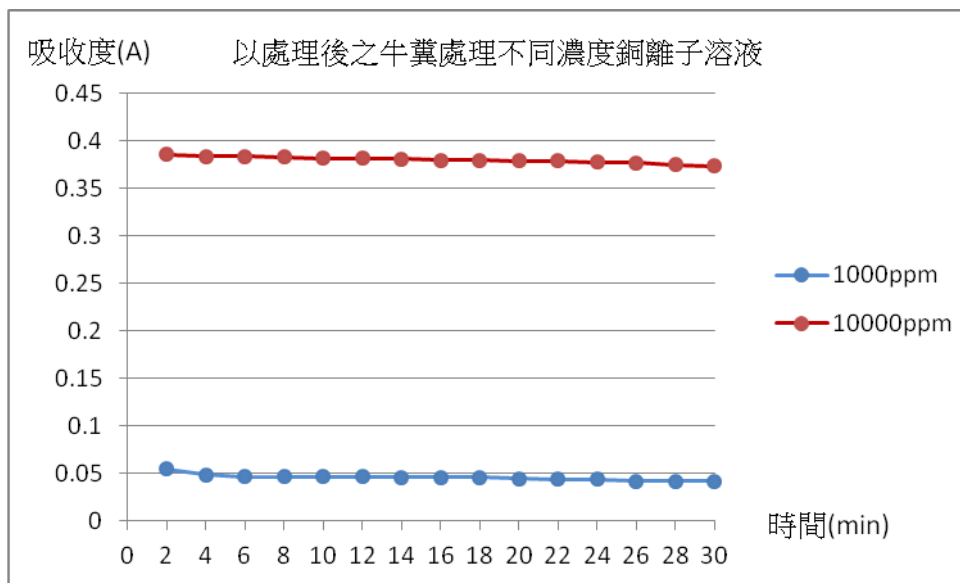


(圖二十)

此實驗顯示 220°C, 5M 牛糞之吸附量最高，其吸附量高達 1805.3mg 次之的分別是 95°C, 3M 牛糞之 1652.9mg 與 95°C, 5M 牛糞之 1481.8mg；最低則為 220°C, 1M 牛糞之 1171.5mg。

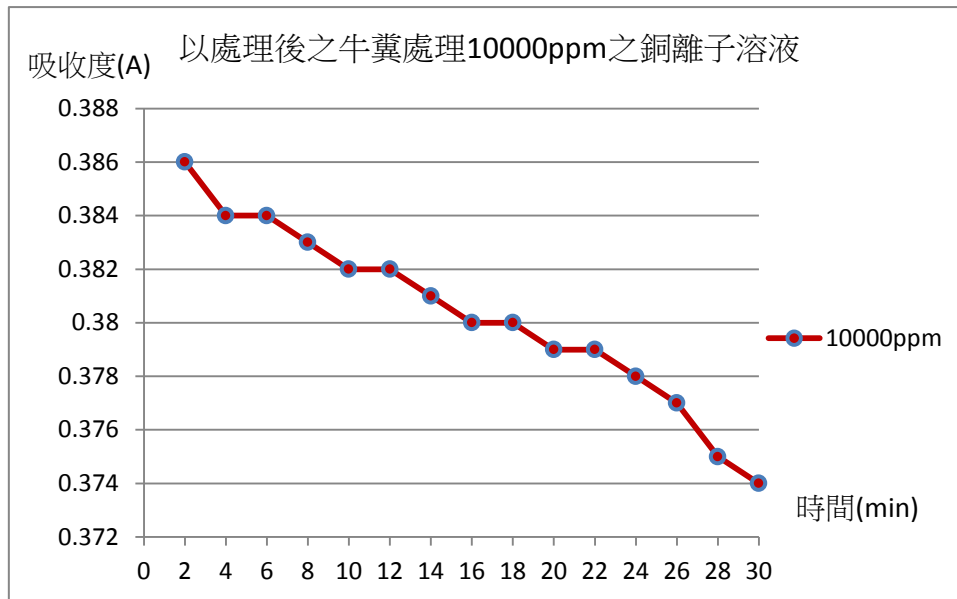
七、以高時間解析度分析牛糞吸附行為

此實驗以 0.5g 之 220°C, 5M 牛糞分別加入 10000ppm 及 1000ppm 之銅離子溶液中吸附 30 分鐘，並每 2 分鐘取微量液體檢測。



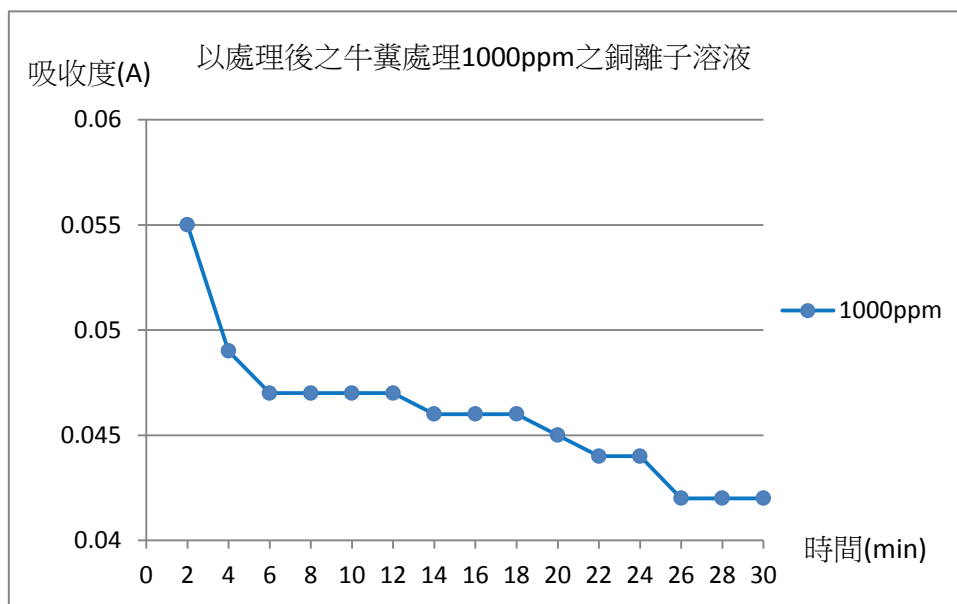
(圖二十一)

由此圖看出牛糞在 1000ppm 及 10000ppm 濃度下吸附銅離子行為相似。



(圖二十二)

在 10000ppm 的銅離子溶液中，牛糞吸附銅離子之速率大致一致，其吸附行為接近一次函數。



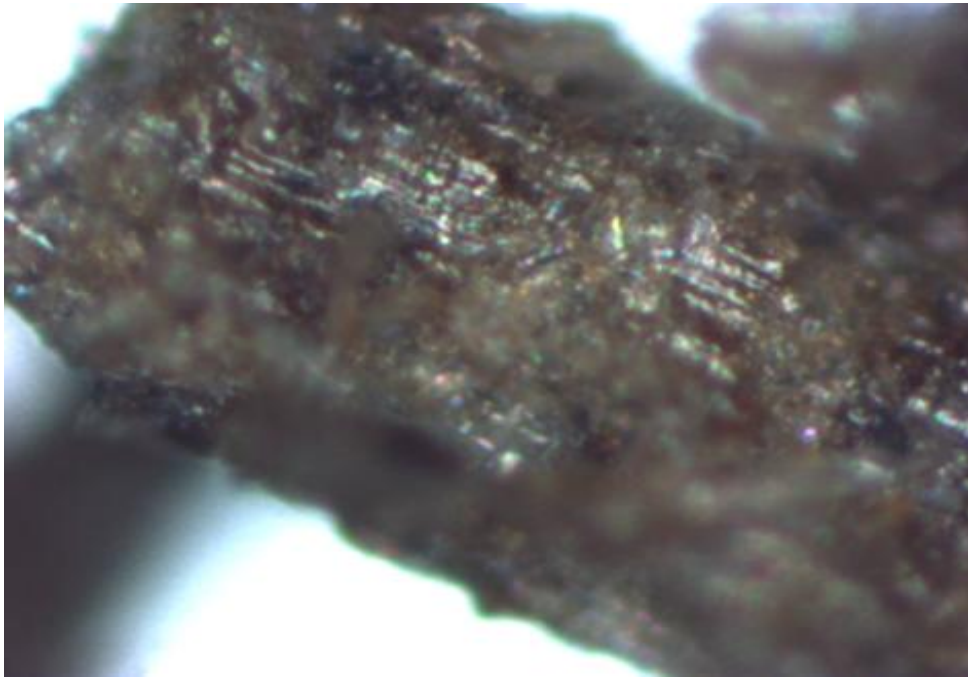
(圖二十三)

我們將 1000ppm 濃度下之牛糞吸附銅離子行為濃度變化放大來看，發現在一開始時吸收度下降的幅度及為快速，但約在六分鐘之後吸收度的變化就沒有起初那麼明顯了尤其在二十六分鐘過後，吸收度的曲線更是接近平行 x 軸，其吸復幾乎達到平衡。

## 八、牛糞纖維分析

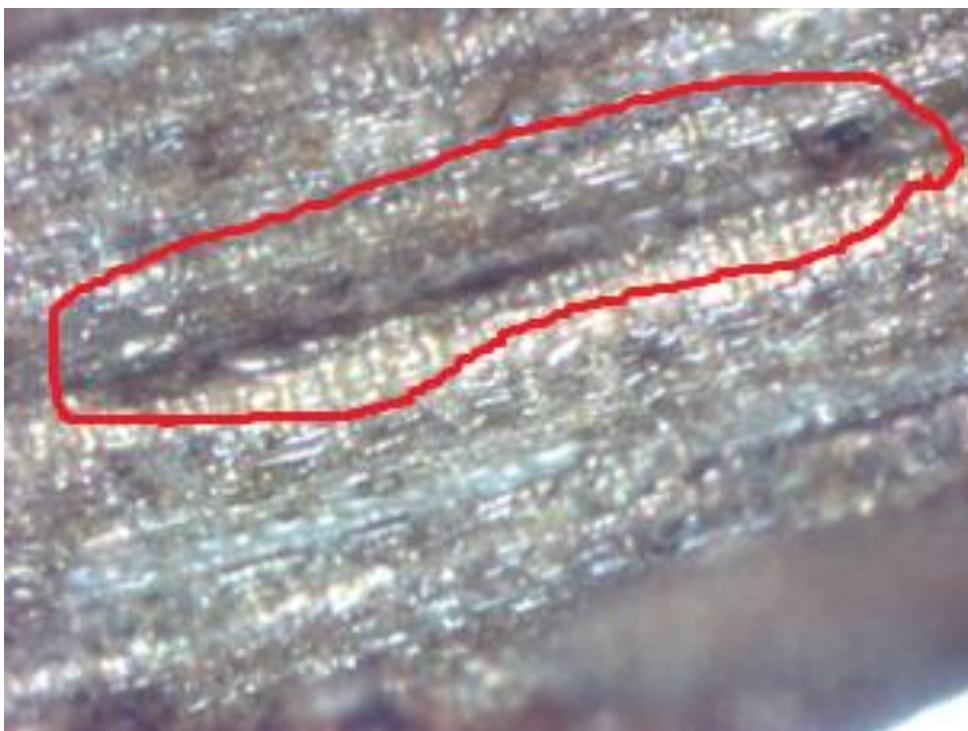
### (一) 以光學顯微鏡觀察牛糞纖維

#### 1. 未處理的乾燥牛糞(圖二十四)



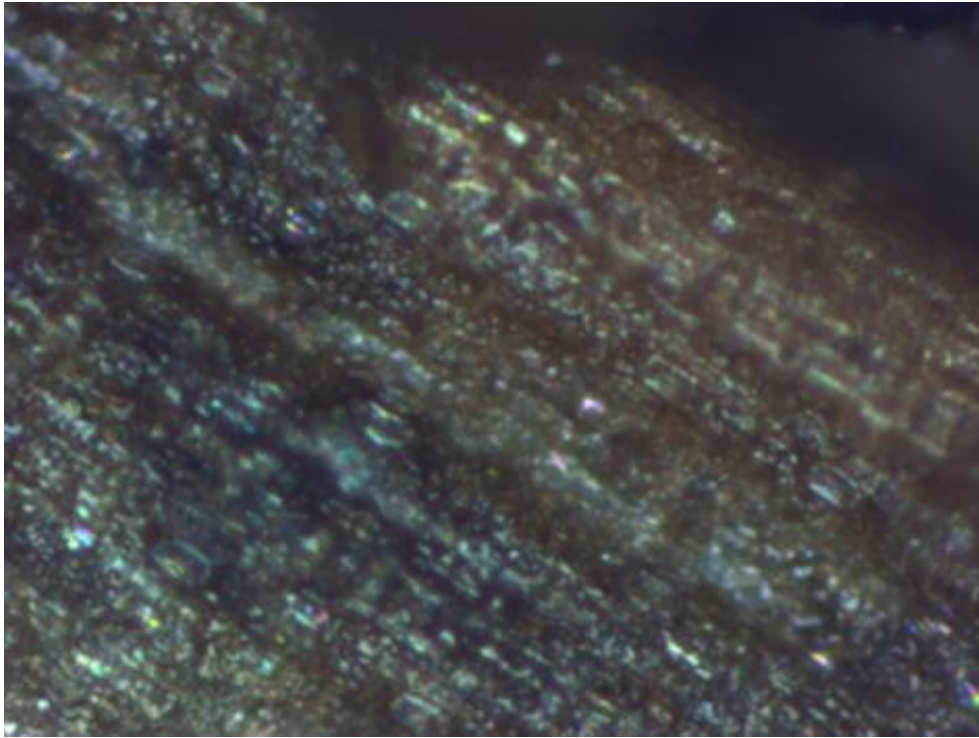
未處理的牛糞由於未經清洗，雜質較多，通常帶有砂粒或死去的昆蟲殘骸，因此表面凹凸不平。

#### 2. 水洗牛糞(圖二十五)



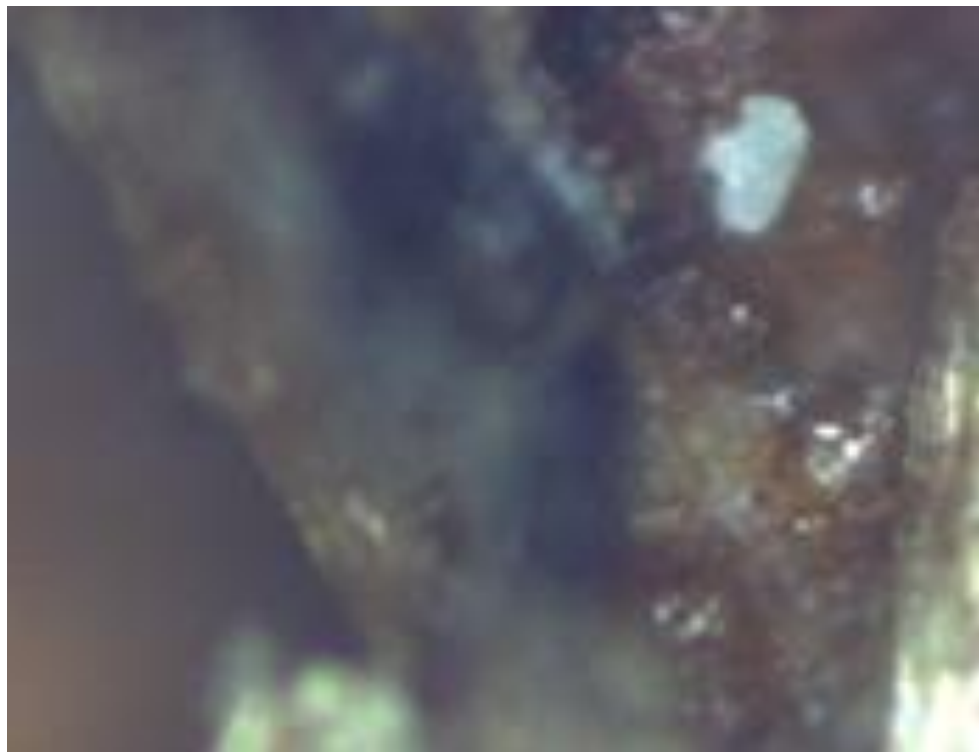
水洗牛糞纖維表面保持完整,與未處理的牛糞相比雜質較少，多長條狀凹陷。

### 3. 酸處理牛糞(圖二十六)



經 HCl 處理的牛糞與水洗牛糞之型態相若,唯表面較平滑。

### 4. 鹼處理牛糞(圖二十八)

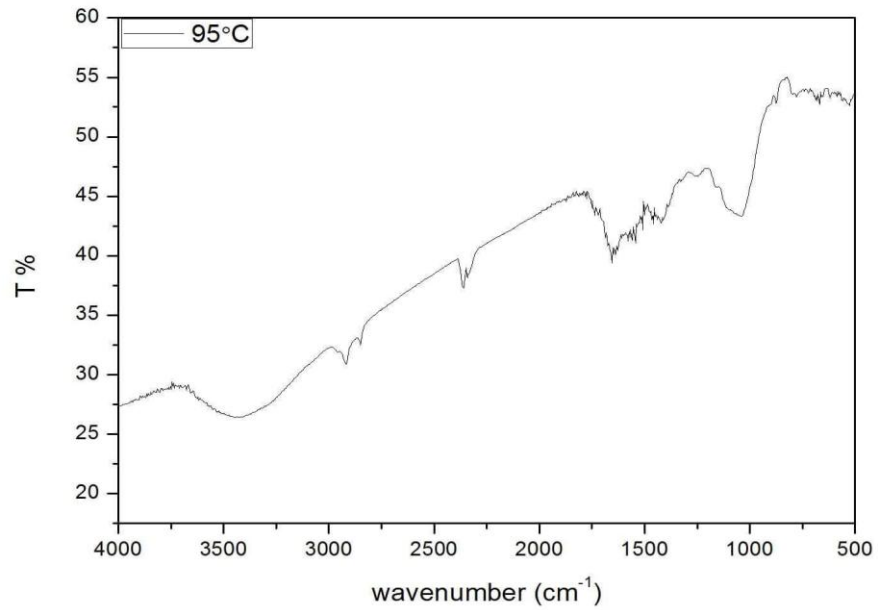


NaOH 處理牛糞其纖維明顯呈長條狀，中間有一處深黑色構造，經放大觀察後，發現其為一處凹陷，且表面成凹凸不平的顆粒狀，使表面積增大。

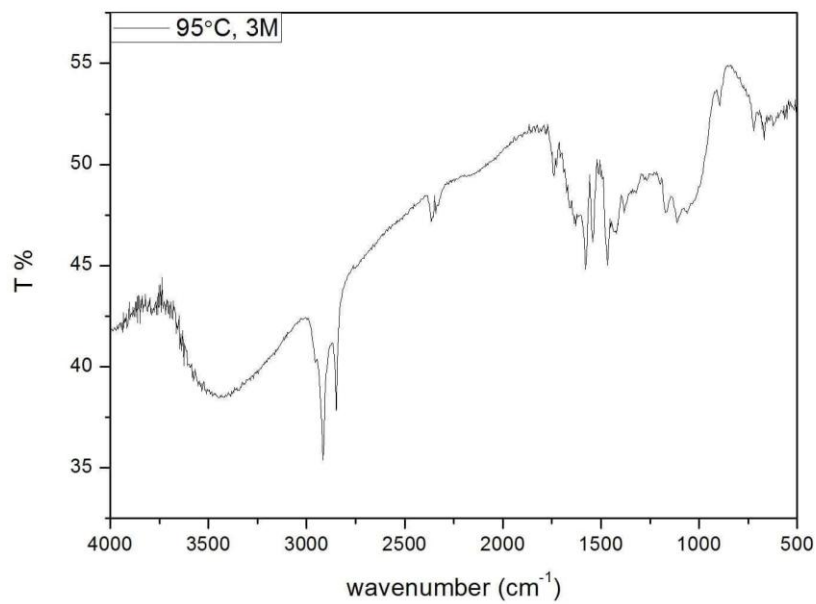
(二) 以 FTIR 分析

此實驗選用 95°C 牛糞、95°C,3M 牛糞、220°C 牛糞及 220°C,3M 牛糞磨成粉末後以 FTIR 分析。

1. 95°C 牛糞(圖二十九)



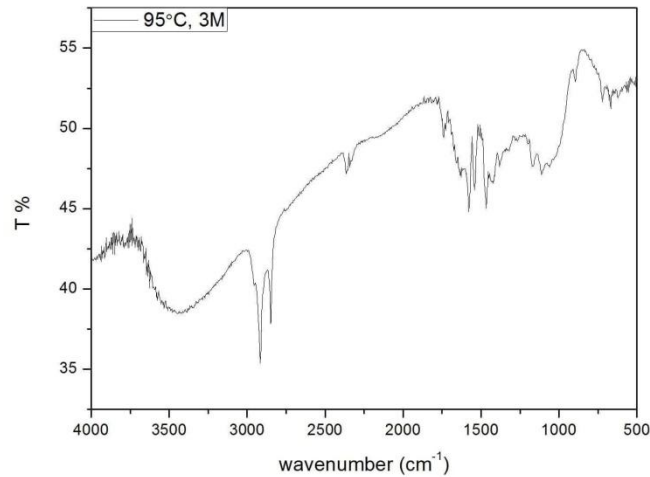
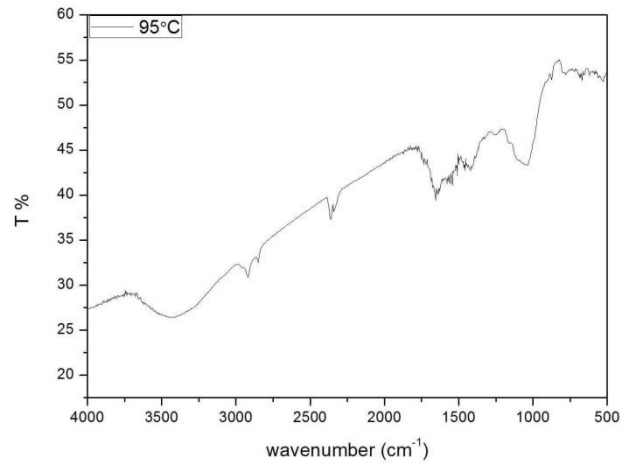
2. 95°C,3M 牛糞(圖三十)



## 陸、討論

- 一、牛糞中含有許多揮發性之有機質，其可為酸或鹼分解溶出，觀察處理後之牛糞，我們了解到酸或鹼的作用確實能改變牛糞結構，並降低易溶性有機物帶來的實驗誤差與實際應用上的汙染，且鹼處理牛糞之糞液顏色最深，應該是半纖維素或揮發性有機酸的分解。
- 二、以牛糞吸附銅離子實驗的部分，造成牛糞吸附銅離子效果差異的原因推測是酸和鹼改變了牛糞纖維成份。牛糞中具有多醣聚合物，纖維素、半纖維素、木質素等等，其中半纖維在弱酸、弱鹼的環境下就會分解，留下不易分解的纖維素及木質素。而殘留之木質素具有醇基、酮基、醛基、酚基……等等，經過鹼處理後醇基與酚基可能去質子化形成醇鈉，再進一步與銅離子吸附；酮基與醛基則可能形成烯醇互變異構。由於上述帶有極性的位置出現，故銅離子更容易與牛糞纖維吸附。
- 三、模擬牛糞吸附重金屬廢液的實驗中，由於廢水普遍之銅離子濃度約在 10 - 1000ppm 之間，故我們選用 10ppm、100ppm 及 1000ppm 作為濃度變因，且因本研究主要探討牛糞與銅離子的作用，因此選用人工廢液以免其他因素干擾。而在此實驗中也成功以鹼處理之牛糞在二小時以內將銅離子幾乎完全移除，吸附率高達 99% 以上。
- 四、本研究中的鹼處理牛糞對銅離子 1805.3 mg/g 已遠超越牛糞活性碳製造、性質及重金屬銅吸附性之研究(陳韻婷, 2012)中，以炭化溫度 600 °C、活化溫度 850°C 所製備牛糞活性碳之最高吸附量最高 35.54 mg/g，以及市售活性碳之 11.91 mg/g；木質纖維材料應用於重金屬污染物質之移除(許富蘭、廖秀娟, 2005)中統整之其他生物材料對銅離子的最大吸附量，例如:改良咖啡渣之 31.2mg/g(Boonamnuayvitaya, 2004)及稻米殼之 29 mg/g(Wong, 2003; Roy, 1993)。
- 五、以牛糞處理液濃度與乾燥溫度為變因的實驗中，造成外觀及糞液顏色差異之原因，可能是牛糞纖維在 220°C 的溫度下分解或氧化所致。
- 六、在計算牛糞之最大吸附量之實驗中，牛糞吸附銅離子能力與處理過程的變因有關，其中以濃度 5M 的 NaOH 處理之效果皆優於濃度 3M 及 1M 的 NaOH 處理；而乾燥處理溫度為變因的部分，大部分以 95°C 低溫乾燥的牛糞效果優於以 220°C 高溫乾燥之牛糞，其原因可能是部分牛糞纖維分解或官能基改變所致。
- 七、在高時間解析度的實驗中，我們觀察到牛糞的吸附行為在 1000ppm 的銅離子溶液中，其吸附速率隨濃度降低而減緩，故其吸附速率可能與環境銅離子濃度成正相關。
- 八、以倍率 2000 倍的光學顯微鏡觀察牛糞纖維後，發現以氫氧化鈉處理的牛糞纖維較細長，且相較於酸處理牛糞其具有較明顯的凹陷與粗糙的表面，可使牛糞纖維吸附銅離子的表面積增加，以提升其吸附效果。

## 九、用 FTIR 分析牛糞纖維



由圖中得知在波數 3250 到 3500 之間有 Hydrogen bond 的 peak，波數 2900 則是 C-H stretch 的 peak，在波數 1500 到 1750 間主要為 C=O 鍵的訊號，1000 到 1250 則主要為 C-O 鍵的訊號，將兩圖比較後發現鹼處理牛糞的 C=O 鍵訊號及 C-O 鍵訊號變明顯，推測可能是受到氫氧化鈉影響使官能基改變。而上述的結果正好可以增加極性，使銅離子更容易與牛糞纖維吸附。



## 十、 分析影響吸附的因素

由於牛糞吸附重金屬之效果有很多影響因素，因此找出關鍵的因素並加以改良亦是提升牛糞纖維吸附效果之必要工作之一。

### (一) 化學性吸附

#### 1. 銅離子與磷酸鹽類沉澱

由於牛糞中含有磷酸鹽因此沉澱反應亦是考慮的原因之一。新鮮之牛糞經過烘乾後，磷酸鹽含量僅佔乾重之 0.19%，因此每克牛糞中形成磷酸銅  $\text{Cu}_3(\text{PO}_4)_2$  之最大量約 193.5mg/g。

#### 2. 羥基去質子化以吸附銅離子

由於木質素之結構在現今學界尚未定論，因此先假設牛糞纖維皆由葡萄糖單體構成。纖維素分子內具有強極性的-OH 官能基，導致分子間具有強大的吸引力，使分子排列整齊易形成結晶。在纖維素與藥劑的反應中，藥劑只能作用於纖維素結晶區域的表面，不易滲入內部；在非結晶區域，分子間的排列疏鬆且較易反應。分子鏈中每個葡萄糖基環位於第 2、第 3、第 6 位碳原子上的 3 個羥基，在進行反應時依-OH 基的顯露情形可以全部反應，也可能只是其中的某一個發生反應。因此假設牛糞纖維皆由葡萄糖單體構成且每個單體具有 1~3 個羥基可去質子化進而吸附銅離子，則牛糞纖維對銅離子的化學吸附量可能介於 355.2 mg/g~1065.7 mg/g。

### (二) 物理性吸附

#### 1. 孔隙率影響

由於物理活化的牛糞活性碳係經過活化的產物，因此其孔隙率應大於牛糞纖維。因此在牛糞纖維對銅離子吸附量僅受孔隙率影響的前提下，可以推測牛糞纖維對銅離子吸附受孔隙率影響的比例。

在活性碳吸附污染物之研究(劉祖伶、趙煥平，2015)中，其中一種活性碳孔隙率為  $0.216 \text{ cm}^3/\text{g}$ ，對銅之最大吸附量為 178.5 mg/g。黃金超級電容(羅翊誠、李宗儒、周修平，2015)中，其在  $800^\circ\text{C}$  下行物理活化之牛糞活性碳之孔隙率為  $462 \text{ cm}^3/\text{g}$ 。由於經過活化的產物孔隙率應大於未活化者，因此假設牛糞纖維孔隙率最大值為  $462 \text{ cm}^3/\text{g}$ ，所以在孔隙率影響與吸附良成正相關的情況下，牛糞纖維的最大吸附量為 157.6 mg/g。

然而，在牛糞活性碳製造、性質及重金屬銅吸附性之研究(陳韻婷，2012)中，以炭化溫度  $600^\circ\text{C}$ 、活化溫度  $850^\circ\text{C}$  所製備



牛糞活性碳之最大吸附量僅 35.54 mg/g，因此新鮮之牛糞纖維受孔隙率影響的比例應更小。

## 2. 正負電荷吸引

由於纖維吸附主要為物理吸附及化學吸附，因此將總吸附量扣除化學吸附量應可得受電荷吸引影響的吸附量的近似值。將總吸附量 1805.3mg/g 扣除化學吸附量即可得受電荷吸引影響的吸附量約在 546.1 mg/g~1256.6mg/g 間。

## 柒、結論

- 一、使用酸與鹼處理牛糞確實能去除纖維中的有機雜質，並改變纖維結構使其吸附銅離子能力改變。
- 二、以 NaOH 處理牛糞效果最佳，其最大吸附量高達 1805.3mg，其吸附效果為過去研究之 50 倍。
- 三、牛糞纖維能在 2 小時內將 1000ppm 50mL 的銅離子廢液中的銅離子幾近完全吸附，吸附率高達 99% 以上，在應用上極具處理重金屬汙染之價值。
- 四、牛糞吸附銅離子的效果受處理液濃度與處理溫度影響，其中處理液濃度愈高效果愈佳，溫度方面則是避免牛糞纖維發生氧化或裂解為佳。
- 五、以 FTIR 分析牛糞發現經過鹼處理之纖維其氫鍵訊號減弱，且 C-O 鍵與 C=O 鍵訊號增強，與纖維官能基變化有關，且結果與討論中的推測相同。
- 六、在分析影響吸附因素時，發現經基去質子化或正負電荷吸引造成的影響較大，因此以化學方法處理牛糞纖維時有較大的影響。

## 捌、未來展望與應用

本研究成功驗證以化學方法處理確實能夠改變牛糞纖維之官能基並增加其對銅離子的吸附效果。研究中成功將牛糞對銅的吸附量提升至 1805.3 mg/g，已是過去研究之數十倍。模擬吸附銅離子廢液時也達幾近 100% 的吸附率，且殘留濃度遠低於有害事業廢棄物認定標準(中華民國行政院環境保護署，2009)公布之銅離子廢液排放標準 15ppm，如此優異的結果非常具有處理重金屬廢水的價值。

本研究已證實部分影響吸附效果的變因，可幫助科學界對牛糞纖維的應用有更深的了解，並期望科學界能藉由這個實驗的發現，作為未來廢棄材料研究的參考，以造出效果更好的產品為環境保護盡一分心力。

## 玖、參考資料及其他

- 一、王秀華 (2002) 木材化學及其應用。台北，國立編譯館。
- 二、許富蘭、廖秀娟(2005) 木質纖維材料應用於重金屬污染物質之移除。台北，國立台灣大學森林環境暨資源學系研究所。
- 三、中華民國 行政院環境保護署環署(2009) 有害事業廢棄物認定標準。台北，行政院環境保護署環署。
- 四、陳韻婷(2012) 牛糞活性碳製造、性質及重金屬銅吸附性之研究。嘉義，國立嘉義大學 木質材料與設計學系研究所。
- 五、劉鴻澤、李長翰、薛稚霖(2005) 植物纖維於離子溶液中的溶解探討。台中，修平科技大學 化學工程系。
- 六、劉祖伶、趙煥平(2005) 多醣類混合界面活性劑製成活性碳吸附污染物之研究。桃園，中原大學 環境工程系。
- 七、羅翊誠、李宗儒、周修平(2015) 黃金超級電容。嘉義，國立嘉義高級中學。