

Elżbieta BEZAK-MAZUR<sup>1</sup> i Dagmara ADAMCZYK<sup>1</sup>

## ADSORPCJA MIESZANINY DWÓCH BARWNIKÓW NA WĘGLU AKTYWNYM

### ADSORPTION OF MIXTURE OF TWO DYES ON ACTIVATED CARBON

**Abstrakt:** Węgiel aktywny jest znany jako adsorbent różnych zanieczyszczeń znajdujących się w ściekach i powietrzu. W pracy podjęto próbę oceny zdolności sorpcyjnych węgla aktywnego w odniesieniu do barwników będących zanieczyszczeniami ścieków farbiarskich. Do badań wybrano mieszaninę dwóch barwników, błękitu metylowego i zieleni naftolowej B, a jako sorbent węgiel aktywny WDex świeży i regenerowany. Stężenie obu barwników wynosiło 200 mg/g. Zdolności sorpcyjne węgla świeżego wyrażone za pomocą adsorpcji właściwej wyniosły 60 mg/g, a po regeneracji - od 8 do 13 mg/g. Z danych eksperymentalnych wykreślono izotermę sorpcji oraz dopasowano teoretyczny model adsorpcji, mianowicie model Freundlicha lub Langmuira. Najwyższy procent usunięcia dla błękitu metylowego wyniósł 94% dla węgla świeżego, a najniższy - 75% (węgiel po IV regeneracji). Najwyższy procent usunięcia dla zieleni naftolowej B wyniósł 78% dla węgla po IV regeneracji, a najniższy - 55% (węgiel po I regeneracji). Uzyskane wyniki wskazują, iż zastosowany sorbent zarówno w postaci świeżej, jak i zregenerowanej może być stosowany w procesach usuwania barwników ze ścieków farbiarskich. Jednak badania modelowe muszą zostać sprawdzone na realnych (fabrycznych) próbkach ścieków.

**Słowa kluczowe:** adsorpcja barwników, węgiel aktywny, odczynnik Fentona, błękit metylowy, zieleń naftolowa B

Woda pokrywa 71% powierzchni Ziemi i składa się z niej 65% ludzkiego ciała. Jeśli woda zostaje zanieczyszczona, może zagrażać ludzkiemu zdrowiu i całemu ekosystemowi wodnemu. Powodem zanieczyszczania rzek, jezior i mórz jest działalność człowieka [1]. Skutkiem tej działalności ludzkiej są ścieki pochodzące z przemysłu tekstylnego, papierniczego oraz skórzanego, które zawierają dużą ilość związków organicznych, m.in. barwniki. Stanowią one główny problem w procesie oczyszczania ścieków farbiarskich, ponieważ mają skomplikowaną budowę, a ich właściwości chemiczne i fizyczne powodują, że stają się związkami trudno biodegradowalnymi, toksycznymi, kancerogennymi i mutagennymi [2-4]. Barwa jest widoczna nawet przy bardzo małych stężeniach i negatywnie wpływa na estetykę wód [5].

Do usuwania barwników ze ścieków stosuje się trzy rodzaje metod: chemiczne, biologiczne i fizyczne. Należą do nich m.in. koagulacja i/lub flokulacja, technologie membranowe (dializa, odwrócona osmoza), nowoczesne metody utleniania (odczynnik Fentona, nadtlenek wodoru, promieniowanie UV), utlenianie biochemiczne i adsorpcja (węgle aktywne, nieorganiczne adsorbenty) [6-9].

Zgodnie ze źródłami literaturowymi, węgle aktywne znajdują zastosowanie jako adsorbenty gazowych i ciekłych zanieczyszczeń z powietrza i ścieków, są one wykorzystywane do oczyszczania wody oraz jako katalizatory [10, 11]. Pojemność sorpcyjna węgli aktywnych zmienia się głównie w zależności od właściwości porów, tj. powierzchni i rozmiaru porów [12]. Zużyte węgle aktywne poddaje się regeneracji termicznej i chemicznej. Do jednych z metod regeneracji chemicznej należy utlenianie. Obecnie coraz częściej stosuje się nowoczesne metody utleniania - AOP (*Advanced Oxidation Processes*) - do których należy odczynnik Fentona, wykorzystujący utlenianie

<sup>1</sup> Katedra Inżynierii i Ochrony Środowiska, Wydział Budownictwa i Inżynierii Środowiska, Politechnika Świętokrzyska, al. Tysiąclecia Państwa Polskiego 7, 25-314 Kielce

zanieczyszczeń organicznych za pomocą rodnika hydroksylowego  $\text{OH}^\bullet$ , generowanego w środowisku reakcji, którego potencjał utleniający wynosi 2,70 V. Węgłe aktywne są katalizatorami powstawania rodników hydroksylowych, które jednocześnie utleniają zanieczyszczenia zaadsorbowane na powierzchni węgla. Do innych czynników utleniających zalicza się m.in. ozon, promieniowanie UV, ultradźwięki, ditlenek tytanu ( $\text{TiO}_2$ ) i nadtlenek wodoru [13, 14].

Na podstawie doniesień literaturowych o możliwości wykorzystania węgla aktywnych jako sorbentu podjęliśmy badania modelowe sorpcji wybranych barwników na węglu aktywnym WDex. W poprzednich pracach [15, 16] zostały zbadane możliwości sorpcji zieleni naftolowej B i błękitu metylowego, a obecnie podjęliśmy badania adsorpcji mieszaniny obu barwników.

Celem badań było, jak uprzednio, sprawdzenie właściwości sorpcyjnych węgla aktywnego WDex świeżego i regenerowanego, na którym adsorbowana była mieszanina dwóch barwników - błękit metylowy (C.I. 42780) i zieleń naftolowa B (C.I. 10020). Do regeneracji zużytego węgla WDex zastosowano odczynnik Fentona.

### **Materiał i metody badań**

#### *Charakterystyka węgla aktywnego*

W eksperymencie użyto świeżego węgla aktywnego WDex, wyprodukowany przez firmę Gryfskand, który jest wykorzystywany m.in. w oczyszczaniu wody. Według danych literaturowych [9], jego zdolności sorpcyjne, tj. powierzchnia właściwa ( $1050 \text{ m}^2/\text{g}$ ), objętość porów ( $1,20 \text{ cm}^3/\text{g}$ ) oraz liczba jodowa ( $943 \text{ mg/g}$ ), wskazują, że ten węgiel aktywny może być doskonałym sorbentem.

#### *Charakterystyka barwników*

W eksperymencie użyto dwóch barwników - błękitu metylowego i zieleni naftolowej B, z których sporządzono mieszaninę. Pierwszym barwnikiem użytym do badań był błękit metylowy, zwany też błękitem bawełnianym. Należy on do barwników triaminotryfenylometanowych o wzorze sumarycznym:  $\text{C}_{37}\text{H}_{27}\text{N}_3\text{Na}_2\text{O}_9\text{S}_3$ . Jest on związkiem łatwo rozpuszczalnym w wodzie, natomiast słabo rozpuszczalnym w etanolu. Barwnik ten w zależności od pH przyjmuje formę kwasową albo zasadową. Masa molowa związku wynosi  $799,8 \text{ g/mol}$  [17]. Drugim barwnikiem była zieleń naftolowa B o wzorze sumarycznym  $\text{C}_{30}\text{H}_{15}\text{FeN}_3\text{Na}_3\text{O}_{15}\text{S}_3$ . Jego masa molowa wynosi  $878,79 \text{ g/mol}$ . Jest barwnikiem bardzo dobrze rozpuszczalnym w wodzie [18].

#### *Przebieg eksperymentu*

##### *Adsorpcja na świeżym węglu aktywnym*

W kolbach stożkowych umieszczono świeży węgiel aktywny WDex (odpowiednio 0,2 g, 0,5 g, 1 g, 1,5 g, 2 g). Następnie dodano do kolb  $100 \text{ cm}^3$  roztworu mieszanin barwników - błękitu metylowego i zieleni naftolowej, odpowiednio o stężeniu  $200 \text{ mg/dm}^3$  i całość wytrząsano przez 6 godzin. Po tym czasie rozdzielono fazy, tj. roztwór barwnika i zużyty sorbent. Następnie węgiel aktywny WDex został przemyty wodą destylowaną i wysuszony w suszarce.

### Adsorpcja na regenerowanym węglu aktywnym

Węgiel aktywny WDex po procesie adsorpcji został poddany procesowi regeneracji za pomocą odczynnika Fentona, który został przyrządzony w następujący sposób: do zlewki o pojemności 1 dm<sup>3</sup> wiano wodę destylowaną, następnie dodano stężonego kwasu siarkowego(VI), tak aby pH było około 3. Do przygotowanego roztworu dodano 10 cm<sup>3</sup> FeSO<sub>4</sub> · 7 H<sub>2</sub>O (ilość jonów żelaza 9,27 mg) i 1,5 cm<sup>3</sup> nadtlenu wodoru. Węgiel aktywny WDex zadano przygotowanym w powyższy sposób roztworem odczynnika Fentona (500 cm<sup>3</sup>), a następnie mieszano przez 15 min. Później węgiel aktywny został przepłukany wodą destylowaną i raz jeszcze poddany powyższemu procesowi regeneracji. Przygotowany węgiel aktywny został ponownie użyty do przeprowadzenia adsorpcji mieszaniny barwników na węglu aktywnym WDex.

### Oznaczanie stężenia barwnika

Stężenie barwników było oznaczane metodą spektrofotometryczną. W tym celu użyto spektrofotometru UV/VIS Marcel Media. W pierwszej kolejności zarejestrowano widma dla zieleni naftolowej B i błękitu metylowego. Dla zieleni naftolowej B zanotowano maksimum przy długości fali  $\lambda = 715$  nm, natomiast dla błękitu metylowego przy długości fali  $\lambda = 591$  nm. Próbkę barwników po sorpcji pobierano pipetą z kolby stożkowej do plastikowej kuwety, następnie umieszczano je w spektrofotometrze i odczytywano na monitorze komputera stężenie barwnika, mierzone przy wcześniej ustalonej długości fali, czyli  $\lambda = 715$  nm i  $\lambda = 591$  nm, odpowiednio dla błękitu metylowego i zieleni naftolowej B.

### Wyniki, ich omówienie i podsumowanie

W pierwszym etapie badań obliczono adsorpcję właściwą, korzystając ze wzoru [19]:

$$A = \frac{(C_0 - C_i) \cdot V}{m_C}$$

gdzie:  $C_0$  i  $C_i$  - odpowiednio stężenie początkowe i równowagowe barwnika,  $V$  - objętość roztworu,  $m_C$  - masa suchego węgla aktywnego.

Obliczone wartości adsorpcji właściwej posłużyły do sporządzenia wykresów izoterm sorpcji. Największa adsorpcja właściwa wynosiła 60 i 26 mg/g dla węgla świeżego, odpowiednio dla błękitu metylowego i zieleni naftolowej B. Natomiast dla węgla zregenerowanego wahała się ona od 8 do 14 mg/g dla błękitu metylowego i od 16 do 19 mg/g dla zieleni naftolowej B.

W kolejnym etapie badań podjęto próbę dopasowania modelu adsorpcji spełniającego otrzymane doświadczalnie izoterm. Do analizy izoterm adsorpcji zwykle wykorzystuje się dwa modele, mianowicie równanie Freundlicha i równanie Langmuira.

Równanie Langmuira [20] jest stosowane do określania wyników adsorpcji przy założeniu, że maksimum adsorpcji odpowiada nasyconej powierzchni sorbentu zaadsorbowanymi molekułami ze stałą energią i, dodatkowo, nie ma żadnych migracji substancji adsorbowanej na płaszczyźnie sorbentu. Równanie Langmuira ma postać:

$$\frac{C}{A} = \frac{1}{a_m \cdot k} + \frac{1}{a_m} \cdot C$$

gdzie:  $C$  - stężenie barwnika w roztworze,  $A$  - adsorpcja,  $k$  - stała nawiązująca do ciepła adsorpcji,  $a_m$  - powierzchnia zaadsorbowana.

Izoterma Freundlicha [21] jest najwcześniejszą znaną relacją określającą równanie sorpcji. Model Freundlicha przedstawia się wzorem:

$$A = k \cdot c^{1/n}$$

gdzie:  $a$  - adsorpcja,  $C$  - stężenie,  $k$  - stała Freundlicha,  $1/n$  - wykładnik Freundlicha, lub w postaci logarytmicznej:

$$\log a = \log k + \frac{1}{n} \log C$$

Im większa wartość współczynnika korelacji ( $r^2$ ), tym lepsze dopasowanie modelu teoretycznego do izotermy doświadczalnej.

Na podstawie obliczonych współczynników korelacji, zauważono, że w przypadku adsorpcji błękitu metylowego na węglu świeżym wyniki eksperymentalne lepiej opisuje model Freundlicha. Natomiast współczynniki korelacji modelu Langmuira wskazują na lepsze dopasowanie tegoż modelu do otrzymanych danych po wszystkich regeneracjach (od I do VI).

W przypadku zieleni naftolowej B współczynniki korelacji wskazały, iż model Langmuira opisuje lepiej wyniki po regeneracjach IV, V i VI, natomiast model Freundlicha jest lepiej dopasowany do wyników adsorpcji właściwej na węglu świeżym i węglu od I do III regeneracji. Jednoznacznie można stwierdzić, że oba modele teoretyczne mogą opisywać dane eksperymentalne otrzymane w trakcie przeprowadzonych badań.

Adsorpcję barwnika na węglu aktywnym WDex ukazano również za pomocą wykresu zależności procentu usunięcia wybranego barwnika od kolejnych regeneracji. Największy procent usunięcia wynosił 94% (węgiel świeży) i 78% (węgiel po IV regeneracji), odpowiednio dla błękitu metylowego i zieleni naftolowej B. Natomiast mniejszy procent usunięcia otrzymano dla błękitu metylowego w przypadku węgla po IV regeneracji (75%), a dla zieleni naftolowej B dla węgla po I regeneracji (55%).

### Podziękowania

Praca została wykonana w ramach projektu badawczego nr N N205 1993 33 finansowanego przez Ministerstwo Nauki i Szkolnictwa Wyższego.

Udział w konferencji studentki studiów III stopnia jest finansowany ze środków projektu „Program Rozwojowy Potencjału Dydaktycznego Politechniki Świętokrzyskiej w Kielcach: kształcenie na miarę sukcesu”, Umowa UDA-POKL.04.01.01-00-175/08-00, współfinansowany ze środków Europejskiego Funduszu Społecznego w ramach PO KL, Priorytet IV, Działanie 4.1, Poddziałanie 4.1.1.

### Literatura

- [1] Sonune A. i Ghatte R.: *Developments in wastewater treatment methods*. Desalination, 2004, **167**, 55-63.
- [2] Pereira M.F.R., Soares S.F., O'raño J.J.M. i Figueiredo J.L.: *Adsorption of dyes on activated carbons: influence of surface chemical groups*. Carbon, 2003, **41**, 811-821.
- [3] Zhu M., Lee L., Wang H. i Wang Z.: *Removal of an anionic dye by adsorption/precipitation processes using alkaline white mud*. J. Hazard. Mater., 2007, **149**, 735-741.
- [4] Namasivayam C. i Kavitha D.: *Removal of Congo Red from water by adsorption onto activated carbon prepared from coir pith, an agricultural solid waste*. Dyes and Pigments, 2002, **54**, 47-58.

- [5] Kima T., Park Ch., Yang J. i Kima S.: *Comparison of disperse and reactive dye removals by chemical coagulation and Fenton oxidation*. J. Hazard. Mater., 2004, **B112**, 95-103.
- [6] Demirbas A.: *Agricultural based activated carbons for the removal of dyes from aqueous solutions: A review*. J. Hazard. Mater., 2009, **167**, 1-9.
- [7] Shen D., Fan J., Zhou W., Gao B., Yue Q. i Kang Q.: *Adsorption kinetics and isotherm of anionic dyes onto organo-bentonite from single and multisolute systems*. J. Hazard. Mater., 2009, **172**, 99-107.
- [8] Pengthamkeerati P., Satapanajaru T. i Singchan O.: *Sorption of reactive dye from aqueous solution on biomass fly ash*. J. Hazard. Mater., 2008, **153**, 1149-1156.
- [9] Attia A.A., Rashwan W.E. i Khedr S.A.: *Capacity of activated carbon in the removal of acid dyes subsequent to its thermal treatment*. Dyes and Pigments, 2006, **69**, 128-136.
- [10] Wang X., Zhu N. i Yin B.: *Preparation of sludge-based activated carbon and its application in dye wastewater treatment*. J. Hazard. Mater., 2008, **153**, 22-27.
- [11] Wang S. i Zhu Z.H.: *Effects of acidic treatment of activated carbons on dye adsorption*. Dyes and Pigments, 2007, **75**, 306-314.
- [12] Tamai H., Yoshida T., Sasakib M. i Yasudaa H.: *Dye adsorption on mesoporous activated carbon fiber obtained from pitch containing yttrium complex*. Carbon, 1999, **37**, 983-989.
- [13] Dąbek L. i Ozimina E.: *Utlanianie zanieczyszczeń organicznych zaadsorbowanych na węglach aktywnych*. Ochr. Środow. Zasob. Natur., 2009, **41**, 427-436.
- [14] Dąbek L. i Ozimina E.: *Usuwanie zanieczyszczeń organicznych z roztworów wodnych metodą pogłębionego utleniania*. Ochr. Środow. Zasob. Natur., 2009, **41**, 369-376.
- [15] Bezak-Mazur E. i Zdrodowska D.: *Badanie adsorpcji barwników na węglach aktywnych*. Mater. Konf. Oczyszczanie ścieków i przeróbka osadów ściekowych, tom 4. Zielona Góra 2010, 297-304. XIII Konf. Nauk.-Techn. Woda - ścieki - odpady w środowisku. Zielona Góra, 17-18 czerwca 2010 roku.
- [16] Bezak-Mazur E. i Adamczyk D.: *Badanie adsorpcji błękitu metylowego na węglu aktywnym*. VI Ogólnopol. Konf. Nauk.-Techn. Postęp w inżynierii środowiska. Rzeszów-Polańczyk, 9-11 września 2010 (w druku).
- [17] <http://stainsfile.info/StainsFile/dyes/42780.htm> data korzystania ze strony 30.08.2010
- [18] <http://stainsfile.info/StainsFile/dyes/10020.htm> data korzystania ze strony 30.08.2010
- [19] Kumar K.V. i Kumaran A.: *Removal of methylene blue by mango seed kernel powder*. Biochem. Eng. J., 2005, **27**, 83-93.
- [20] Malik P.K.: *Dye removal from wastewater using activated carbon developed from sawdust: adsorption equilibrium and kinetics*. J. Hazard. Mater., 2004, **B113**, 81-88.
- [21] Al-Degs Y.S., El-Barghouthi M.I., El-Sheikh A.H. i Walker G.M.: *Effect of solution pH, ionic strength, and temperature on adsorption behavior of reactive dyes on activated carbon*. Dyes and Pigments, 2008, **77**, 16-23.

## ADSORPTION OF MIXTURE OF TWO DYES ON ACTIVATED CARBON

Kielce University of Technology

**Abstract:** Activated carbon is known as adsorbent to various contaminants from wastewater and air. The aim of work was to estimate sorptive capacity of activated carbon in the removal of dyes, which are contaminants from textile wastewaters. The mixture of two dyes, methyl blue and naphtol green B were chosen to study, and as adsorbent we have chosen the activated carbon WDex, virgin and regenerated. Dye concentration in both cases was 200 mg/dm<sup>3</sup>. Sorption abilities of activated carbon were expressed by mass balance relationship in case of fresh activated carbon it was 60 mg/g, and after regeneration - from 8 to 13 mg/g. The experimental data adsorption isotherms were defined and adsorption theoretical model such as Freundlich or Langmuir, was selected. The highest removal efficiency in case of methyl blue was 94% for virgin carbon, the lowest - 75% (carbon after 4<sup>th</sup> regeneration). The highest removal efficiency in case of naphtol green B was 78% for carbon after IV regeneration, the lowest - 55% (carbon after 1<sup>st</sup> regeneration). The experimental data shows that activated carbon can be used for the decontamination of dyes from textile wastewater. However, model tests need to be verified on real wastewater samples.

**Keywords:** dye adsorption, activated carbon, Fenton reagent, methyl blue, naphtol green B