

Dekoloryzacja barwników azowych, pochodnych kwasu Schäffera i soli R za pomocą mikroorganizmów osadu czynnego

Małgorzata JĘDRZEJCZAK, Anna KAMIŃSKA, Krzysztof WOJCIECHOWSKI - Instytut Inżynierii Środowiska, Politechnika Łódzka, Tomasz GÓRECKI - Instytut Przemysłu Skórzanego

Prosimy cytować jako: CHEMIK 2012, **66**, 12, 1308-1313

Wstęp

Barwniki stanowią istotne zanieczyszczenie obecne w ściekach pochodzących z przemysłu tekstylnego, skórzanego, spożywczego, papierniczego i barwnikarskiego. O wadze problemu może świadczyć fakt, że na rynku obecnych jest ponad 100 tys. rodzajów barwników, a ich roczna produkcja sięga 70 tys. t. Podczas produkcji i aplikacji tracone jest średnio ok. 15% użytego barwnika, trafiającego następnie do ścieków. Ponieważ barwa jest jednym z najszybciej postrzeganych rodzajów zanieczyszczeń w wodzie, jej obecność wpływa na ocenę jakości wody. Barwniki mogą być również silnie toksyczne w stosunku do organizmów wodnych oraz zaburzać niektóre procesy biologiczne i chemiczne, takie jak fotosynteza czy rozpuszczalność tlenu.

Większość stosowanych obecnie barwników, to barwniki azowe [1]. Złożona budowa chemiczna cząsteczki stanowi o ich oporności na działanie światła, warunki utleniające i rozkład przez drobnoustroje. Trwałość barwników azowych, będąca zaletą w procesach aplikacji i użytkowania, staje się wadą w aspekcie ich biodegradacji. Ich oporność na rozkład biologiczny wynika z braku analogów w przyrodzie (wyjątek stanowi 4,4'-dihydroksyazobenzen).

Znanych jest wiele opisanych w literaturze sposobów usuwania barwników ze ścieków, takich jak koagulacja, flokulacja, separacja membranowa, wymiana jonowa, zaawansowane procesy utleniania i biodegradacja, które są mniej lub bardziej skuteczne w eliminowaniu barwników z roztworów wodnych [2, 3]. Większość z nich jest bardzo kosztowna, a więc nieatrakcyjna z ekonomicznego punktu widzenia.

Jedną z obiecujących metod podnoszących efektywność biologicznego rozkładu jest modyfikacja cząsteczki barwnika poprzez wprowadzenie do niej reszty cukrowej. Zabieg ten nie wpływa na barwę, ani właściwości aplikacyjne barwników, a jego zastosowanie wydaje się interesujące ze względu na potencjalnie łatwiejszą biodegradację tak zmodyfikowanej cząsteczki. Azowe związki barwne, zawierające w swojej strukturze resztę glukopiranozy i jej pochodne, mogą ponadto charakteryzować się mniejszą toksycznością [4] i mutagennością [5] oraz wysokim stopniem wyczerpywania z kąpieli i związania z włóknem, co wpływa na zmniejszenie ich ilości w ściekach poфарbiarskich. Barwniki z wbudowaną resztą kwasu D-glukonowego znalazły już zastosowanie w przemyśle papierniczym [6] oraz w syntezie wskaźników fluorescencyjnych i markerów nowotworów [7, 8].

Wśród obecnie badanych technik oczyszczania ścieków barwnych, adsorpcja daje bardzo obiecujące rezultaty ze względu na możliwość jej zastosowania dla różnych rodzajów związków barwnych. Adsorpcja może stać się bardzo skuteczną, alternatywną metodą usuwania trudno rozkładalnych związków ze ścieków.

Ze względu na wszechstronność oraz dużą pojemność adsorpcyjną, węgiel aktywny jest najpowszechniej stosowanym adsorbentem. Jednak jest on również dość drogi, nieselektywny i nieskuteczny w przypadku barwników dyspersyjnych i kadziowych. Po użyciu wymaga regeneracji, co prowadzi do utraty części adsorbentu [9]. Ponieważ koszty są jednym z najważniejszych czynników decydujących

o zastosowaniu danej metody, badania koncentrują się na poszukiwaniu alternatywnych, tanich materiałów sorpcyjnych o wysokiej skuteczności. Wśród takich adsorbentów na szczególną uwagę zasługują materiały odpadowe z przemysłu czy rolnictwa [10].

Biosorpcja barwników na komórkach mikroorganizmów jest w ostatnim czasie przedmiotem szerokiego zainteresowania. Różne rodzaje organizmów, takie jak bakterie, grzyby, drożdże i glony, okazały się zdolne do akumulacji i degradacji wielu rodzajów zanieczyszczeń [11-13]. Niektóre substancje organiczne (w tym barwniki azowe) odporne na rozkład biologiczny mogą być adsorbowane na komórkach osadu czynnego [10, 14]. Proces z wykorzystaniem osadu czynnego jest powszechnie stosowaną metodą oczyszczania ścieków miejskich i przemysłowych. Produkcja osadów w samej tylko Unii Europejskiej wynosi ponad 10 mln t rocznie. Z powodu niskich kosztów wytwarzania, szerokiej dostępności i dość wysokiej pojemności adsorpcyjnej, osad czynny może być źródłem dużych ilości taniego materiału sorpcyjnego [15].

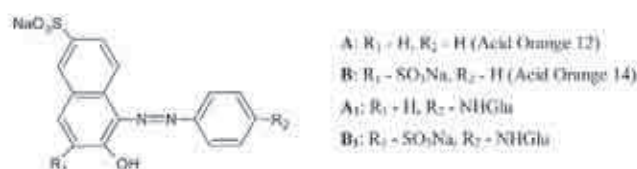
Celem pracy było określenie skuteczności żywego osadu czynnego w usuwaniu z roztworów wodnych czterech modelowych barwników azowych (dwa z nich posiadały resztę kwasu D-glukonowego w składniku czynnym). Badania obejmowały wpływ podstawników w cząsteczce oraz początkowego stężenia barwnika na efektywność tego procesu.

Materiał i metody

W badaniach użyto cztery barwniki monoazowe (dwa z nich z grupą cukrową dołączoną do pierścienia fenolowego, Rys. 1) zsyntetyzowane w Instytucie Inżynierii Materiałów Polimerowych i Barwników, Oddziale Barwników i Produktów Organicznych w Zgierzu (obecnie Instytut Przemysłu Skórzanego).

Osad czynny pochodził z oczyszczalni ścieków w Łodzi, w której oczyszczane są ścieki komunalne z Łodzi, Pabianic i Konstancinowa Łódzkiego, i był zastosowany w dniu pobrania.

Strukturę chemiczną barwników przedstawiono na Rysunku 1.



Rys. 1. Struktura cząsteczkowa barwników oraz rodzaj i położenie podstawników

Badania dekoloryzacji roztworów osadem czynnym przeprowadzano w zlewkach szklanych o pojemności 500 ml, w których znajdowało się 250 ml osadu wymieszanego z roztworem barwnika. W pierwszym etapie badań stężenie początkowe barwnika wynosiło $100 \mu\text{mol}/\text{dm}^3$, a próby inkubowano w warunkach ciągłego napowietrzania przez 24 h. Próbkę do badań pobierano bezpośrednio po zmieszaniu barwnika

z osadem oraz po 1, 2, 4, 6 i 24 h inkubacji odwirowywano, a spadek zabarwienia roztworu barwnika badano na spektrofotometrze Hitachi U-2800, na podstawie zmian wartości funkcji $A = f(\lambda)$. Stopień dekoloryzacji roztworu obliczano jako procentowy spadek absorpcji względem czystego roztworu barwnika.

Wykonano również badania zależności stopnia odbarwienia roztworów od stężenia początkowego barwnika, dla stężeń wynoszących 20, 50, 100 lub 200 $\mu\text{mol}/\text{dm}^3$.

Wyniki

Dla porównania właściwości spektralnych roztworów badanych barwników wykreślono ich widma w zakresie długości fal 300–650 nm. Wyznaczono długość fali dla maksimum absorpcji oraz obliczono współczynnik absorpcji molowej (Tab. 1).

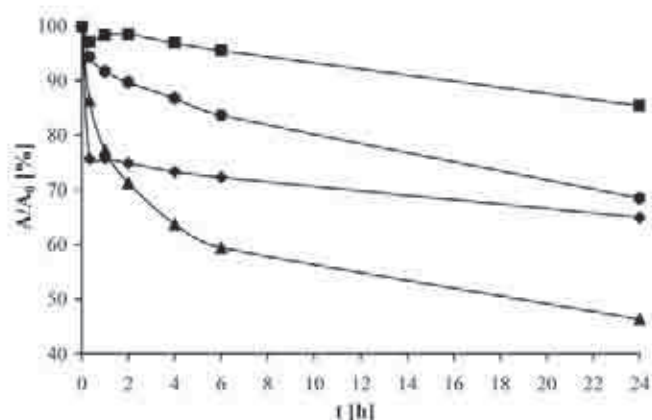
Tablica 1

Charakterystyka badanych barwników azowych

| Barwnik | Masa molowa | Czystość % | λ_{max} , nm | ϵ , $\text{dm}^3/\text{cm}\cdot\text{mol}$ |
|---------|-------------|------------|-----------------------------|---|
| A | 350 | 94,4 | 482 | 18 600 |
| B | 452 | 89,8 | 491 | 18 900 |
| A1 | 538 | 100 | 496 | 19 300 |
| B1 | 646 | 65,4 | 510 | 23 200 |

λ_{max} – długość fali dla maksymalnej absorpcji; ϵ – molowy współczynnik absorpcji.

Wyniki dekoloryzacji badanych barwników azowych poddanych działaniu osadu czynnego przedstawiono na Rysunku 2. Stwierdzono różny stopień dekoloryzacji roztworów, w zależności od budowy cząsteczki barwnika. W największym stopniu (do 55%) odbarwieniu ulegał roztwór barwnika A₁ – pochodna kwasu Schäffera z grupą cukrową. Dodatkowa grupa sulfonowa w cząsteczce zmniejszała skuteczność usuwania barwnika z roztworu. Najmniejszy stopień dekoloryzacji (14,6%) osiągnięto dla barwnika B (sól R), z dwiema grupami sulfonowymi. Wprowadzenie do cząsteczki reszty kwasu D-glukonowego poprawiało wydajność dekoloryzacji przez osad czynny tak zmodyfikowanej cząsteczki barwnika do 31,5%. Grupa cukrowa zwiększa powinowactwo cząsteczki barwnika do powierzchni komórek osadu czynnego. Ponadto, jako modyfikacja cząsteczki glukozy może być rozpoznawana przez receptory błonowe i transportowana do wnętrza komórki.



Rys. 2. Dekoloryzacja roztworów barwników azowych na osadzie czynnym w ciągu 24 h. (●): A, (■): B, (▲): A₁, (●): B₁

Stopień usunięcia badanych barwników przez osad czynny jest niezadowolający. Uważa się, że głównym mechanizmem pozbywania się zanieczyszczeń barwnych w biologicznym oczyszczaniu ścieków przez osad czynny jest raczej adsorpcja na biomacie, a nie degra-

dacja [16, 17]. Badane związki należą do grupy barwników kwasowych, a grupy sulfonowe obecne w cząsteczce decydują o ich dobrej rozpuszczalności w wodzie. Ładunek powierzchni osadu czynnego w zakresie pH od 3 do 10 jest przeważnie ujemny [18]. Słabe wiązanie cząstek barwnika kwasowego na powierzchni mikroorganizmów osadu spowodowane jest oddziaływaniem elektrostatycznym pomiędzy ujemnie naładowanym osadem czynnym, a ujemnie naładowanymi cząstkami barwnika. Im większa jest ilość podstawników sulfonowych w cząsteczce barwnika, tym efektywność procesu biosorpcji jest gorsza; grupy sulfonowe zwiększają bowiem sumaryczny ładunek ujemny cząsteczek barwnika, czego skutkiem jest silniejsze odpychanie elektrostatyczne z ujemnie naładowaną powierzchnią komórek mikroorganizmów osadu czynnego. Ponieważ siły elektryczne stanowią główną siłę napędową adsorpcji, jest to zapewne podstawowa przyczyna słabej adsorpcji barwników kwasowych i gorszej zdolności adsorpcyjnej w odniesieniu do barwników z dwiema ujemnie naładowanymi grupami.

Stężenie początkowe również odgrywa istotną rolę w procesie biosorpcji. Wprawdzie badania nie wykazały zwiększenia stopnia dekoloryzacji roztworów barwników przy zmianie stężenia początkowego (Tab. 2), ale zwiększała się ilość zaadsorbowanego barwnika na powierzchni komórek osadu czynnego. Oznacza to, że zdolność adsorpcyjna osadu wzrasta wraz ze wzrostem stężenia początkowego barwnika. Spowodowane jest to tym, że im większe stężenie początkowe tym większa jest siła, zdolna do pokonania oporów podczas transferu masy barwnika między fazą wodną i stałą; dlatego wyższe stężenie barwnika wzmacnia proces biosorpcji [19].

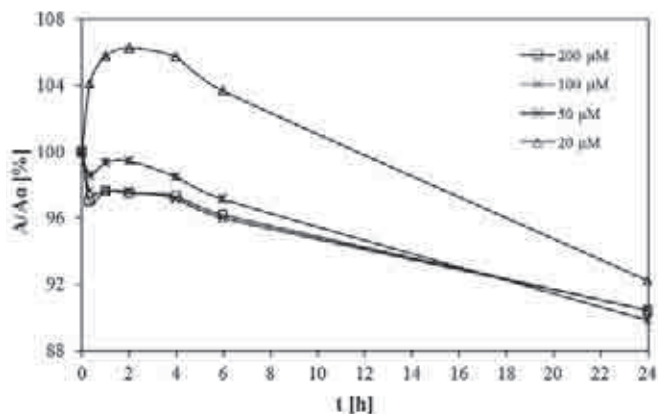
Tablica 2

Stopień usunięcia (%) barwników azowych z roztworu i ilość barwnika zaadsorbowanego na osadzie czynnym po 24 h

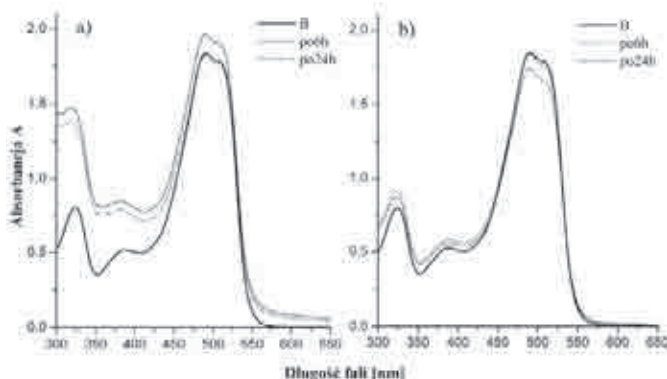
| Barwnik | Stężenie początkowe, $\mu\text{mol}/\text{dm}^3$ | | | | | | | |
|---------|--|---------|------|---------|------|---------|------|---------|
| | 20 | | 50 | | 100 | | 200 | |
| | % | q, mg/g | % | q, mg/g | % | q, mg/g | % | q, mg/g |
| A | 36,4 | 0,6 | 35,7 | 1,5 | 35,8 | 3,1 | 41,6 | 7,3 |
| B | 7,8 | 0,2 | 10,1 | 0,6 | 9,5 | 1,2 | 9,5 | 2,4 |
| A1 | 44,2 | 1,1 | 44,2 | 2,8 | 45,0 | 5,5 | 41,3 | 10,3 |
| B1 | 27,2 | 0,7 | 21,5 | 1,4 | 22,8 | 3,1 | 21,8 | 5,9 |

q – ilość zaadsorbowanego barwnika

W przypadku barwnika B, przy najmniejszym zastosowanym stężeniu zaobserwowano efekt początkowego zwiększenia absorpcji roztworu do ok. 106% wartości wyjściowej (Rys. 3). Analiza widm roztworów barwnika o różnych stężeniach wykazała wzrost wartości absorpcji pasm widma odpowiadających jego poszczególnym formom (Rys. 4). Jest to prawdopodobnie spowodowane rozpadem agregatów barwnika pod wpływem działania osadu czynnego. Barwniki anionowe są cząsteczkami zawierającymi części hydrofilowe (np. polarne grupy hydroksylowe, aminowe) i hydrofobowe (pierścienie aromatyczne). Dodatkowo mogą również zawierać grupy, które decydują o ich rozpuszczalności w wodzie (grupy sulfonowe). Agregacja sulfonowanych barwników azowych zachodzi w wodzie w stosunkowo wysokich stężeniach i polega na tworzeniu wiązań wodorowych między grupami azowymi lub hydrazonowymi. Cząsteczki ograniczają w ten sposób oddziaływanie grup hydrofobowych z wodą i obniżają entropię układu. [20]. Efekt hydrofobowy jest uważany za główną przyczynę powstawania dimerów i większych agregatów [21].



Rys. 3. Wpływ stężenia początkowego barwnika B na stopień odbarwienia jego roztworu pod wpływem osadu czynnego w czasie $t = 0 \div 24h$



Rys. 4. Zmiany w widmie barwnika B poddanego działaniu osadu czynnego w czasie $t = 0 \div 24h$; a) - $C_0 = 20 \mu\text{mol}/\text{dm}^3$; b) - $C_0 = 100 \mu\text{mol}/\text{dm}^3$

Podsumowanie

Rodzaj oraz ilość podstawników odgrywa istotną rolę w procesie biosorpcji badanych barwników azowych. W przypadku barwników z jedną grupą sulfonową (A oraz A_1) uzyskano lepszy stopień dekoloryzacji roztworu, niż barwników z dwiema grupami sulfonowymi (B oraz B_1). Grupa cukrowa w cząsteczce barwnika ma również wpływ na efekt dekoloryzacji barwników. Dla barwników z resztą cukrową (A_1 oraz B_1) uzyskano lepszy stopień dekoloryzacji, niż dla analogicznych barwników bez tego podstawnika (A oraz B).

Stężenie początkowe barwnika ma istotny wpływ na uzyskane wartości zdolności adsorpcyjnych osadu czynnego. W przypadkach wszystkich badanych barwników, wartości zdolności adsorpcyjnych rosły wraz ze wzrostem stężenia początkowego roztworu barwnika.

Literatura

- Pandey A., Singh P., Iyengar L.: *Bacterial decolorization and degradation of azo dyes*. International Biodeterioration & Biodegradation 2007, **59**, 71.
- Robinson T., McMullan G., Marchant R., Nigam P.: *Remediation of dyes in textile effluent: a critical review on current treatment technologies with a proposed alternative*. Bioresource Technology 2001, **77**, 247-255.
- Slokar Y.M., Majcen Le Marechal A.: *Methods of decoloration of textile wastewaters*. Dyes and Pigments 1998, **37**, 335.
- Barni E., Barolo C., Qualiotto P., Valldeperas J., Viscardi G.: *Novel azobenzene derivatives containing a glucopyranoside moiety. Part I: synthesis, characterization and mutagenic properties*. Dyes and Pigments 2000, **46**, 29.
- Longstaff E.: *An assessment and categorisation of the animal carcinogenicity data on selected dyestuffs and an extrapolation of those data to an evaluation of the relative carcinogenic risk to man*. Dyes and Pigments 1983, **4**, 243.
- Zgłoszenie patentowe nr 6 162 846, USA (Dec. 2000), Scitex Digital Printing Inc.
- Reddington M.V.: *New glycoconjugated cyanine dyes as fluorescent labeling reagents*. J. Chem. Soc. Perkin Trans. I 1998, 143.
- Liu L., Yulan Z., Qian X.: *Synthesis and peroxidase-staining properties of novel water soluble polyhydroxyalkyl benzidine dyes*. Dyes and Pigments 2004, **60**, 17.

- Babel S., Kurniawan T.A.: *Low-cost adsorbents for heavy metals uptake from contaminated water: a review*. Journal Hazardous Materials 2003, **B97**, 219.
- Crini G.: *Non-conventional low-cost adsorbents for dye removal: A review*. Bioresource Technology 2006, **97**, 1061.
- Yetis Ü., Özcengiz G., Dilek F.B., Ergen N., Erbay A., Dölek A.: *Heavy metal biosorption by white-rot fungi*. Water Science and Technology 1998, **38**, 323.
- Banat I.M., Nigam P., Singh D., Marchant R.: *Microbial decolorization of textile-dye-containing effluents: a review*. Bioresource Technology 1996, **58**, 217.
- Aksu Z.: *Application of biosorption for the removal of organic pollutants: a review*. Process Biochemistry 2005, **40**, 997.
- Pagga U., Brown D.: *The degradation of dyestuffs: Part II Behaviour of dyestuffs in aerobic biodegradation tests*. Chemosphere 1986, **15**, 479.
- Gao J., Zhang Q., Su K., Chen R., Peng Y.: *Biosorption of Acid Yellow 17 from aqueous solution by non-living aerobic granular sludge*. Journal of Hazardous Materials 2010, **174**, 215.
- Pagga U., Taeger K.: *Development of a method for adsorption of dyestuffs on activated sludge*. Water Research 1994, **28**, 1051.
- Sasibuyuk M., Forster C.F.: *An examination of the adsorption characteristics of a basic dye (Maxilon Red BL-N) on to live activated sludge system*. Process Biochemistry 2003, **38**, 1311.
- Dohanyos M., Madera V., Sedlacek M.: *Removal of organic dyes by activated sludge*. Prog. Water Technol. 1978, **10** (5/6), 559.
- Aksu Z.: *Biosorption of reactive dyes by dried activated sludge: equilibrium and kinetic modeling*. Biochemical Engineering Journal 2001, **7**, 79.
- Dakiky M., Nemcova I.: *Aggregation of o,o'-Dihydroxy azo Dyes III. Effect of cationic, anionic and non-ionic surfactants on the electronic spectra of 2-hydroxy-5-nitrophenylazo-4-[3-methyl-1-(4''-sulfofenyl)-5-pyrazolon]*. Dyes and Pigments 2000, **75**, 453.
- Wang J.C.: *A review of dye aggregation and its characterisation*. Advances in Colour Science and Technology 2000, **3**, 2.

Dr Małgorzata JĘDRZEJCZAK, obecnie adiunkt w Instytucie Inżynierii Środowiska Politechniki Łódzkiej, absolwentka Wydziału Biologii i Nauk o Ziemi Uniwersytetu Łódzkiego. Zajmuje się badaniami nad degradacją mikrobiologiczną i dekoloryzacją barwników azowych. Autorka lub współautorka 6. artykułów naukowych oraz 20 referatów i posterów na konferencjach.

e-mail: malgorzata.jedrzejczak@p.lodz.pl, tel.: 42 631 35 98

Mgr Anna KAMIŃSKA, doktorant i pracownik Instytutu Inżynierii Środowiska Politechniki Łódzkiej. Badania, które prowadzi dotyczą analizy dekoloryzacji barwników azowych różnymi metodami. Autorka 4. artykułów naukowych oraz 2 referatów i posterów na konferencjach.

e-mail: anna.kaminska@p.lodz.pl, tel.: 42 631 35 95

Dr Krzysztof WOJCIECHOWSKI, profesor Politechniki Łódzkiej, obecnie pracownik Instytutu Inżynierii Środowiska. Będąc przez wiele lat pracownikiem Oddziału Barwników, badał zależności między strukturą a właściwościami barwników oraz zastosowania metod obliczeniowych chemii kwantowej do ich przewidywania. Obecne zainteresowania naukowe: efekty ekologiczne barwników i eliminowanie wynikających z tego zagrożeń dla środowiska. Autor lub współautor 50. artykułów naukowych, 60. referatów na konferencje i 7. zgłoszeń patentowych.

e-mail: krzysztof.wojciechowski.i@p.lodz.pl, tel.: 42 631 35 23

Mgr inż. Tomasz GÓRECKI ukończył Wydział Chemii Politechniki Łódzkiej (2008). Obecnie pracownik Instytutu Przemysłu Skórzanego w Łodzi. Zainteresowania naukowe: synteza barwników i półproduktów oraz polimery bioaktywne. Współautor rozdziału monografii, 7. artykułów naukowych w czasopiśmie technicznych, 1. referatu na konferencję krajową i 3. krajowych zgłoszeń patentowych.

e-mail: tomgorecki83@gazeta.pl, tel.: 42 25 36 108