

Małgorzata Szlachta, Patryk Wójtowicz

Usuwanie barwników organicznych z roztworów wodnych w obecności substancji humusowych z użyciem pyłowego węgla aktywnego i nanorurek węglowych

Ścieki zawierające duże ilości syntetycznych barwników organicznych stanowią istotne zagrożenie środowiska wodnego. Barwniki, kojarzone głównie z przemysłem włókienniczym, są stosowane także w przemyśle elektronicznym, fotograficznym, reprograficznym, kosmetycznym czy spożywczym [1, 2]. Olbrzymia różnorodność dostępnych na rynku syntetycznych barwników sprawia, że oczyszczanie ścieków poprodukcyjnych zawierających pozostałości barwników jest sporym wyzwaniem i wymaga indywidualnego podejścia w każdym przypadku. Uciążliwość tego rodzaju ścieków przejawia się między innymi w ich intensywnym zabarwieniu, dużej zawartości zawieszin i niewielkiej podatności na biodegradację. Barwniki mogą ograniczać przenikanie światła do wody i tym samym hamować fotosyntezę [3, 4]. Ponadto mogą one być przyczyną problemów zdrowotnych ludzi, gdyż wywołują często alergie i podrażnienia skóry. Część barwników wykazuje toksyczne działanie w stosunku do żywych organizmów, a niektórym z nich przypisuje się właściwości mutagenne i kancerogenne [5, 6]. W ostatnich latach (od 2015 r.) zużycie barwników i pigmentów organicznych, niezależnie od sektora przemysłu, wykazywało tendencję wzrostową, średnio o 6% rocznie. Szacuje się, że w 2019 r. światowe zapotrzebowanie na barwniki i pigmenty osiągnie wartość 19,5 miliarda dolarów [7]. Konsekwencją trendu obserwowanego na rynku barwników jest wzrost zagrożenia środowiskowego ze strony wielu gałęzi przemysłu, z tego też względu zapewnienie wysokiej skuteczności oczyszczania ścieków zawierających barwniki organiczne nabiera nowego znaczenia.

Spośród rozwiązań stosowanych w oczyszczaniu barwnych ścieków, metody adsorpcyjne cieszą się dużą popularnością ze względu na ich skuteczność, prostotę i stosunkowo małe koszty procesu [8–12]. Nieustanne poszukiwania nowych materiałów adsorpcyjnych sprawiły, że podjęto próby wykorzystania nanorurek węglowych do oczyszczania wód i ścieków. Ogromne zainteresowanie nanorurkami węglowymi, określanymi mianem „fascynującego materiału” ostatnich dekad, związane jest z ich unikatowymi właściwościami, mającymi fundamentalne znaczenie w ich potencjalnych zastosowaniach technologicznych [13, 14]. Ponad dziesięć lat temu ukazały się jedne z pierwszych wyników badań, w których nanorurki węglowe wykorzystano do usuwania z roztworów wodnych pestycydów, związków

fenolowych oraz naturalnych substancji organicznych i trójhalometanów (THM). Autorzy pracy [15] analizowali przydatność komercyjnych nanorurek węglowych do usuwania atrazyny, natomiast w pracy [16] wykorzystano nanorurki do adsorpcji kwasów fulwowych z roztworów wodnych. Badania opisane w pracy [17] dowiodły, że dzięki modyfikacji powierzchni nanorurek węglowych można uzyskać wysoki stopień usunięcia THM z wody, a krótszy czas osiągnięcia równowagi adsorpcyjnej, w porównaniu do badanych pyłowych węgla aktywnych, wynikał z dużej powierzchni właściwej nanorurek. Badania nad możliwościami zastosowania nanorurek węglowych do oczyszczania barwnych ścieków wciąż są chętnie podejmowane, co znajduje odzwierciedlenie w licznych pracach dostępnych w literaturze światowej [18–21].

W niniejszej pracy badano skuteczność adsorpcji syntetycznych barwników organicznych – błękitu metylenowego i czerwieni Kongo – z roztworów wodnych zawierających substancje humusowe. W badaniach wykorzystano wielościenne nanorurki węglowe (WNW) oraz tradycyjny adsorbent w postaci pyłowego węgla aktywnego (PWA). Porównano skuteczność procesu przy dawkowaniu adsorbentów świeżych i częściowo wysyconych substancjami humusowymi. W celu wyjaśnienia, w jakim stopniu usuwanie barwników zależy od obecności substancji humusowych w układzie adsorpcyjnym, zrealizowano badania z wykorzystaniem roztworów modelowych, których skład modyfikowano pod względem rodzaju usuwanego barwnika i jego początkowej ilości oraz zawartości substancji humusowych.

Metody badań

W badaniach wykorzystano pyłowy węgiel aktywny (Norit® SA UF) i wielościenne nanorurki węglowe (Chińska Akademia Nauk). Strukturę porowatą adsorbentów określono na podstawie izoterm adsorpcji i desorpcji azotu w temperaturze $-195,8^{\circ}\text{C}$ (Quantachrome). Powierzchnię właściwą obu materiałów węglowych wyznaczono metodą Brunauera-Emmetta-Tellera, natomiast do określenia rozkładu objętości i powierzchni porów adsorbentów wykorzystano metodę Vt-Plot oraz odpowiednio w przypadku PWA i WTW teorię funkcjonu gęstości (DFT) i Baretta-Joynera-Halendy (BJH). W celu określenia ładunku powierzchniowego adsorbentów wykonano pomiary potencjału elektrokinetycznego (dzeta) z użyciem analizatora Zetameter (Malvern), wykorzystującego metodę elektroforetycznego rozpraszania światła.

Badania adsorpcji zrealizowano wykorzystując wodne roztwory modelowe zawierające w swoim składzie błękit metylenowy i czerwień Kongo (Merck, Sigma-Aldrich) oraz substancje humusowe (International Humic Substances Society). Zawartość barwników w badanych próbkach oznaczano spektrofotometrycznie (UV-Vis 1240 Shimadzu). Zawartość związków organicznych w postaci rozpuszczonego węgla organicznego (RWO) mierzono za pomocą analizatora węgla organicznego (Hach-Lange). Z kolei pomiary wartości pH i temperatury wykonano z użyciem miernika wieloparametrowego (Hach-Lange). Analizę rozkładu wartości masy cząsteczkowej substancji humusowych przeprowadzono metodą wysokosprawnej chromatografii wykluczania z użyciem chromatografu HPLC-SEC z detektorem UV-VIS (Shimadzu), wykorzystując do tego celu kolumnę TSKgel G3000 SWxl oraz kolumnę ochronną TSK SWxl (Tosoh Bioscience). Do kalibracji kolumny użyto, jako wzorce, sole sodowe sulfonianu polistyrenu (American Polymer Standards Corporation).

W testach wykorzystano adsorbenty świeże i częściowo wysycone. Oba materiały węglowe wysycano substancjami humusowymi przez wytrąsanie węgla z roztworem zawierającym RWO w ilości 10 mgC/dm^3 przez 72 h. Po upływie tego czasu oddzielano adsorbenty od roztworu i wykorzystywano je do dalszych badań.

Wykonano dwa rodzaje testów – I wariant obejmował badania ze zmienną początkową zawartością barwnika ($5 \div 300 \text{ mg/dm}^3$) i stałą początkową ilością substancji humusowych ($\text{RWO} = 10 \text{ mgC/dm}^3$), natomiast II wariant – testy ze stałą początkową zawartością barwnika (100 mg/dm^3) i zmienną początkową ilością substancji humusowych ($\text{RWO} = 1 \div 30 \text{ mgC/dm}^3$). Badania przeprowadzono przy początkowej wartości pH roztworu równej 7, dawce adsorbentu 250 mg/dm^3 i czasie kontaktu 72 h.

Dyskusja wyników badań

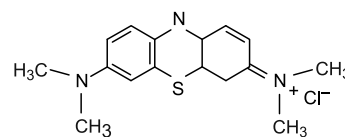
W badaniach wykorzystano handlowy węgiel aktywny, produkowany na szeroką skalę i powszechnie stosowany w układach technologicznych oczyszczania wody i ścieków, a także nanorurki węglowe – nowy materiał nanotechnologiczny, którego zastosowanie do oczyszczania barwnych roztworów wodnych nie wykracza poza skalę badań laboratoryjnych. Zastosowane adsorbenty różniły się pod względem właściwości fizykochemicznych – materiałem o znacząco większej powierzchni właściwej był PWA, natomiast jego całkowita objętość porów była mniejsza w porównaniu do objętości porów WNW. W strukturze węgla pyłowego występowała przewaga mikroporów (54,4%) nad mezoporami (45,6%), z kolei nanorurki węglowe były typowym materiałem mezoporowatym (99,3%) o większych rozmiarach porów w porównaniu do PWA i nieznacznym udziale mikroporów, <1% ich całkowitej objętości. Obliczone wartości parametrów strukturalnych obu adsorbentów zestawiono w tabeli 1.

Wyznaczony punkt izoelektryczny odpowiadający wartości pH, przy której potencjał dzeta jest równy zero (pH_{IEP}), wynosił 5,1 (PWA) i 4,2 (WNW), co świadczyło o odmiennych właściwościach powierzchniowych tych adsorbentów [22]. Bardziej kwasowy charakter nanorurek w porównaniu do węgla aktywnego, charakteryzującego się mniejszym ujemnym ładunkiem i większą wartością pH_{IEP} , wskazywał na różne powinowactwo ich powierzchni do adsorbentu w zależności od wartości pH roztworu, w którym się znajdowały.

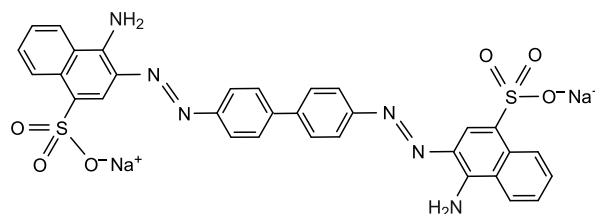
Tabela 1. Charakterystyka adsorbentów węglowych
Table 1. Characteristics of carbon adsorbents

Parametr, jednostka	Adsorbent	
	pyłowy węgiel aktywny (PWA)	wielościennie nanorurki węglowe (WNW)
pH_{IEP}	5,1	4,2
Powierzchnia właściwa (BET), m^2/g	835	358
Całkowita objętość porów, cm^3/g	0,487	0,597
Objętość mezoporów, cm^3/g	0,222	0,593
Objętość mikroporów, cm^3/g	0,265	0,004
Udział mezoporów, %	45,6	99,3
Udział mikroporów, %	54,4	0,7

Wykorzystane w badaniach substancje modelowe, w postaci błękitu metylenowego (C.I. 52015) i czerwieni Kongo (C.I. 22120), cechowały się odmiennymi właściwościami. Błękit metylenowy jest barwnikiem zasadowym z grupy tiazynowych, o wzorze sumarycznym $\text{C}_{16}\text{H}_{18}\text{N}_3\text{S}$ i masie molowej równej $319,85 \text{ g/mol}$. Z kolei czerwień Kongo zaliczana jest do barwników azowych o charakterze kwasowym, o wzorze sumarycznym $\text{C}_{32}\text{H}_{22}\text{N}_6\text{Na}_2\text{O}_6\text{S}_2$ i masie cząsteczkowej równej $696,66 \text{ g/mol}$ (rys. 1).



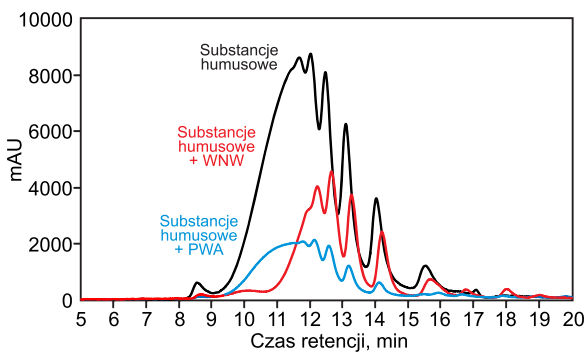
Błękit metylenowy



Czerwień Kongo

Rys. 1. Wzory strukturalne badanych barwników
Fig. 1. Structural formulas of the dyes tested

Ponieważ właściwości adsorbentu odgrywają bardzo ważną rolę w adsorpcji zanieczyszczeń z roztworów wodnych, dlatego do oczyszczania barwnych roztworów modelowych wykorzystano adsorbenty świeże i częściowo wysycone substancjami humusowymi. Ponadto mając na uwadze, że skuteczność procesu zależy również od rodzaju usuwanego adsorbentu i składu oczyszczanego roztworu, przeprowadzono badania, w których ocenie poddano zdolność PWA i WNW do adsorpcji barwników z roztworów zawierających substancje humusowe. Charakterystykę tych substancji pod względem rozkładu wartości masy cząsteczkowej przedstawiono na rysunku 2. Uzyskane wyniki pomiarów wskazywały na obecność w badanym roztworze modelowym substancji humusowych o masie cząsteczkowej z zakresu od około 150 Da do 8000 Da , przy czym największy procentowy udział (blisko 80%) miały substancje o masie cząsteczkowej z zakresu od około



Rys. 2. Rozkład wartości masy cząsteczkowej substancji humusowych w wyjściowym roztworze modelowym oraz po 72h kontaktu z adsorbentami węglowymi

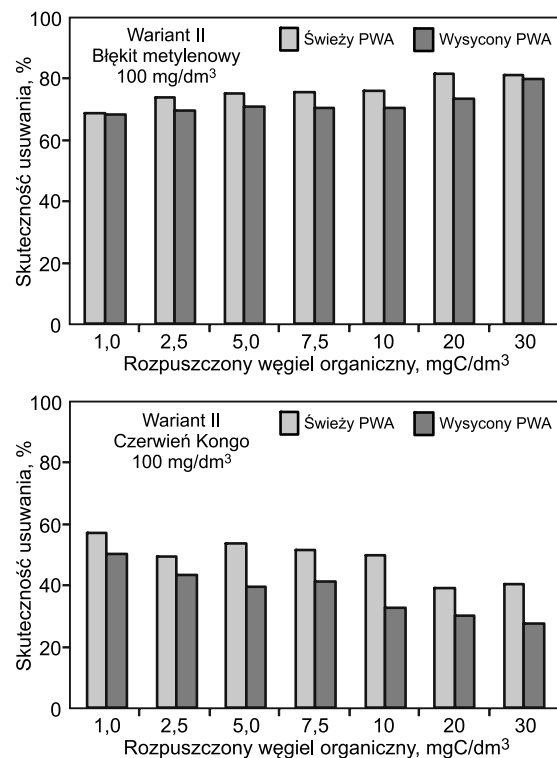
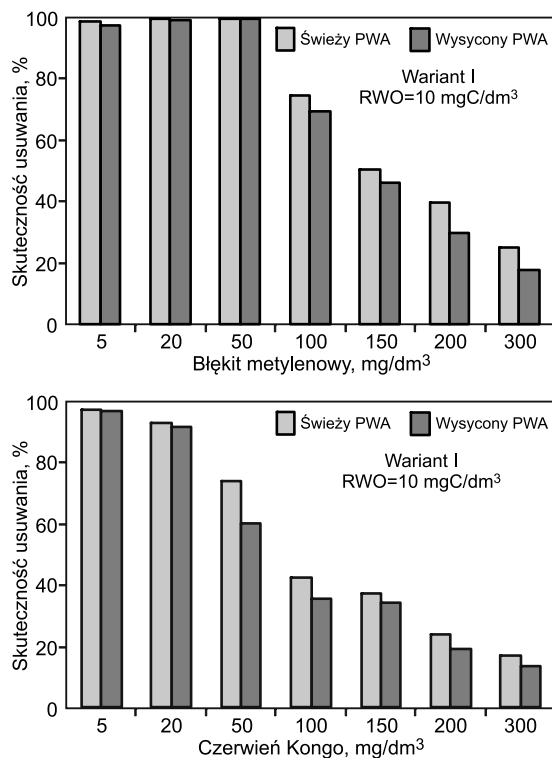
Fig. 2. Molecular weight distribution of humic substances in starting model solution and after 72-hour contact with carbon adsorbents

1000 Da do 2000 Da. Związki o masie cząsteczkowej <1000 Da i >2000 Da stanowiły odpowiednio około 18% i 2% wszystkich substancji humusowych. Na rysunku tym przedstawiono również rozkład wartości masy cząsteczkowej substancji humusowych pozostałych w roztworze po 72-godzinnym kontakcie z badanymi adsorbentami.

Wysycenie adsorbentów substancjami humusowymi miało odmienny przebieg. Na węglu pyłowym zaadsorbowało się o około 8% więcej substancji o masie cząsteczkowej <1000 Da niż na nanorurkach węglowych, natomiast odwrotną tendencję stwierdzono w przypadku substancji o masie cząsteczkowej 1000÷2000 Da, których mniej zaadsorbowało się na PWA w porównaniu do WNW. Zawartość substancji humusowych pozostających w roztworze modelowym malała w trakcie 72-godzinnego kontaktu z PWA i WNW, co wskazywało na stopniowy wzrost stopnia wysycenia adsorbentów. Po 72 h w roztworze pozostało około

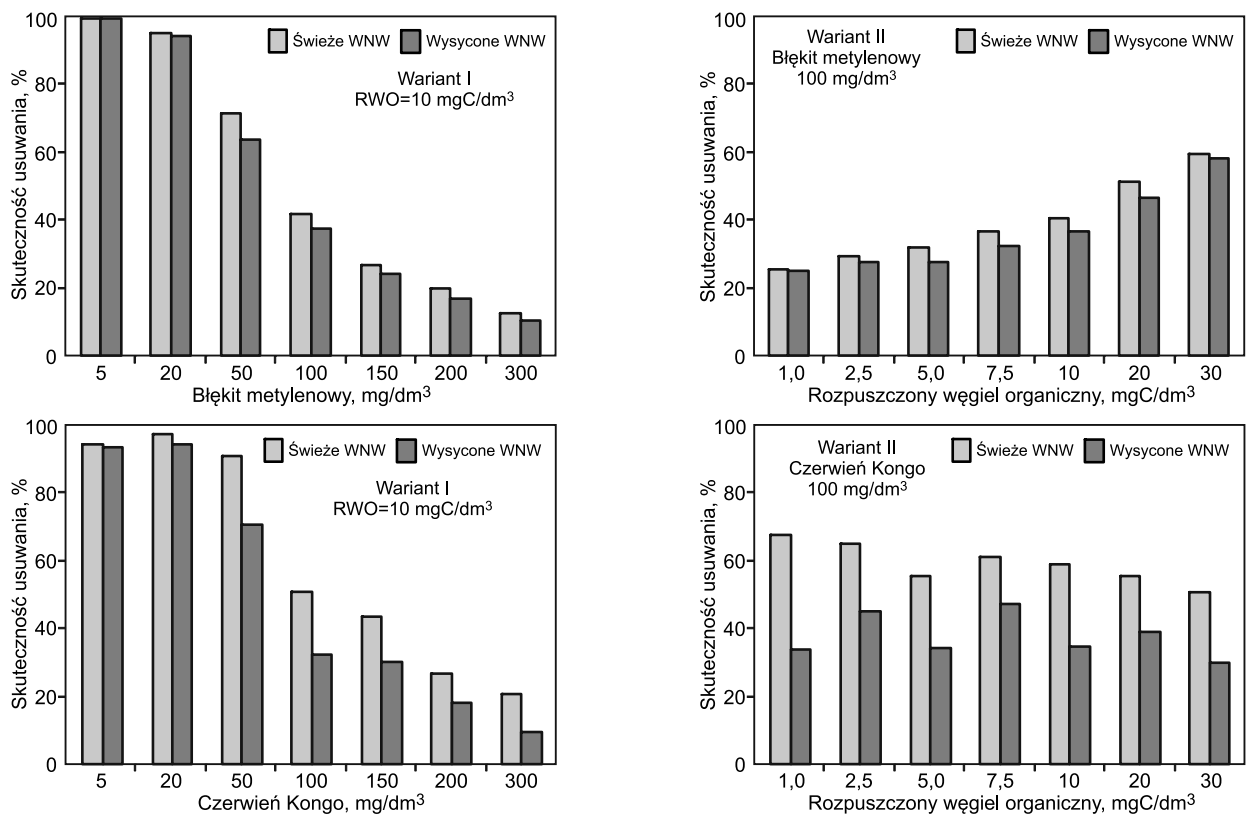
27% i 60% substancji humusowych, odpowiednio w przypadku węgla pyłowego i nanorurek węglowych (początkowa zawartość RWO w roztworze wynosiła 10 mgC/dm³). Wykorzystanie wysyconych adsorbentów do usuwania barwników z roztworów w dużym stopniu rzutowało na skuteczność procesu. Rezultaty badań adsorpcji błękitu metylenowego i czerwieni Konga z roztworów zawierających substancje humusowe na adsorbentach świeżych i częściowo wysyconych, przy zmiennej początkowej zawartości barwnika i stałej początkowej ilości substancji humusowych (I wariant) oraz przy stałej początkowej zawartości barwnika i zmiennej początkowej ilości substancji humusowych (II wariant), przedstawiono na rysunkach 3 i 4.

Adsorpcja błękitu metylenowego na pyłowym węglu aktywnym w całym zakresie początkowej zawartości obu barwników była większa niż na nanorurkach węglowych, przy czym odnotowano mniejszą skuteczność procesu na adsorbentach częściowo wysyconych. W zakresie małej początkowej zawartości barwnika w roztworze modelowym (5÷50 mg/dm³) różnice w usuwaniu błękitu metylenowego na świeżym i wysyconym węglu pyłowym były pomijalnie małe (<1%), dopiero przy ilości barwnika ≥100 mg/dm³ różnice te były większe (4,4%÷9,7%). Podobną tendencję zaobserwowano w przypadku stosowania nanorurek węglowych, przy czym wpływ wysycenia adsorbentu na zmniejszenie stopnia usunięcia tego barwnika był widoczny już przy jego początkowej zawartości w roztworze równej 50 mg/dm³. Przebieg adsorpcji czerwieni Konga na świeżych i częściowo wysyconych adsorbentach w obecności substancji humusowych w roztworze był zbliżony do obserwowanego w testach z błękitem metylenowym – skuteczność procesu malała wraz ze wzrostem początkowej zawartości barwnika w roztworze, a mniejszą sprawność procesu uzyskano wówczas, gdy do próbek dawковано adsorbenty wysycone.



Rys. 3. Skuteczność usuwania błękitu metylenowego i czerwieni Konga na świeżym i częściowo wysyconym pyłowym węglu aktywnym z roztworów zawierających substancje humusowe

Fig. 3. Efficacy of methylene blue and Congo Red removal from solutions containing humic substances on fresh and pre-loaded powdered activated carbon



Rys. 4. Skuteczność usuwania błękitu metylenowego i czerwieni Kongo na świeżych i częściowo wysyconych nanorurkach węglowych z roztworów zawierających substancje humusowe

Fig. 4. Efficacy of methylene blue and Congo Red removal from solutions containing humic substances on fresh and pre-loaded multi-walled carbon nanotubes

Z uzyskanych rezultatów badań jednoznacznie wynikało, że nanorurki węglowe były skuteczniejsze w oczyszczaniu roztworów zawierających czerwień Kongo w porównaniu do pyłowego węgla aktywnego. Ponieważ nanorurki węglowe są materiałem mezoporowatym, dlatego usuwanie stosunkowo dużych cząstek tego barwnika przebiegało sprawniej niż na mikroporowatym węglu pyłowym. Dostęp cząsteczki barwnika do miejsc adsorpcyjnych w strukturze mikroporowatej PWA mógł być zatem utrudniony – przemieszczając się z porów o większych rozmiarach do mniejszych mogła ona blokować wejścia do wąskich mikroporów węgla pyłowego powodując spadek skuteczności adsorpcji. Zaobserwowano, że częściowe wysycenie nanorurek węglowych miało znaczący wpływ na skuteczność adsorpcji czerwieni Kongo. Przy początkowej ilości tego barwnika $\geq 50 \text{ mg/dm}^3$, różnice w stopniu jego usuwania na świeżych i wysyconych nanorurkach mieściły się w zakresie 8,5÷21%, natomiast w przypadku błękitu metylenowego nie przekraczały 8%.

W II wariacie testów, w którym adsorpcja obu barwników przebiegała z roztworów o ich stałej początkowej zawartości i zmiennej początkowej ilości substancji humusowych, obserwowane zależności skuteczności procesu od rodzaju usuwanego barwnika i stosowanego adsorbentu miały podobny charakter jak w wariacie I – odnotowano większą adsorpcję błękitu metylenowego na węglu pyłowym, natomiast nanorurki węglowe były skuteczniejsze w usuwaniu czerwieni Kongo z roztworu modelowego. Podobnie jak w wariacie I, lepszą skuteczność usuwania obu barwników uzyskano dawkując świeże adsorbenty węglowe, jednakże obecność substancji humusowych w roztworze modelowym, odpowiadająca zawartości RWO w przedziale 1÷30 mgC/dm³, spowodowała

zwiększenie skuteczności usuwania błękitu metylenowego oraz przyczyniła się do spadku adsorpcji czerwieni Kongo na obu badanych adsorbentach. Stopień usuwania błękitu metylenowego z roztworu o RWO=1 mgC/dm³ na świeżym i częściowo wysyconym PWA był porównywalny i wynosił odpowiednio 68,6% i 68,4%. Wraz ze wzrostem zawartości substancji humusowych skuteczność usuwania tego barwnika sukcesywnie się zwiększała, osiągając maksymalną wartość około 81% i 80% w roztworze o RWO=30 mgC/dm³. W przypadku nanorurek węglowych skuteczność usuwania błękitu metylenowego z roztworu o RWO=1 mgC/dm³ wynosiła około 25%, natomiast z roztworu o RWO=30 mgC/dm³ – 59,3% (adsorbent świeży) i 58,1% (adsorbent wysycony).

W środowisku, w którym realizowano proces adsorpcji ($\text{pH} > \text{pH}_{\text{IEP}}$), ujemny ładunek elektryczny powierzchni badanych materiałów węglowych sprzyjał usuwaniu barwnika kationowego. Dodatkowo zaadsorbowane na powierzchni adsorbentów anionowe frakcje RWO intensyfikowały oddziaływania elektrostatyczne między dodatnimi cząsteczkami błękitu metylenowego a naładowanymi ujemnie powierzchniami PWA i WNW, przyczyniając się tym samym do zwiększenia skuteczności adsorpcji. Odwrotną zależność w postaci spadku adsorpcji barwnika wraz ze wzrostem początkowej zawartości substancji humusowych w roztworze uzyskano w przypadku czerwieni Kongo. Zastosowanie świeżego i częściowo wysyconego pyłowego węgla aktywnego do oczyszczania roztworów modelowych, zawierających RWO w ilościach 1 mgC/dm³ oraz 30 mgC/dm³, pozwoliło na obniżenie zawartości barwnika odpowiednio o 57,3% i 50,7% oraz 40,8% i 27,5%. Wyniki badań uzyskane w testach adsorpcji czerwieni Kongo na nanorurkach węglowych wskazują na większy

stopień usunięcia barwnika w porównaniu do węgla pyłowego, jak również większe różnice w skuteczności procesu na świeżych i wysyconych nanorurkach. Dawkując świeże nanorurki węglowe zmniejszono zawartość czerwieni Kongo w roztworze od około 67% (RWO=1 mgC/dm³) do 50% (RWO=30 mgC/dm³), natomiast skuteczność usuwania tego barwnika na nanorurkach częściowo wysyconych zmieniła się w zakresie od około 30% do 47%. Obserwowany spadek adsorpcji czerwieni Kongo na obu adsorbentach wynikał między innymi z braku sprzyjających warunków do adsorpcji z roztworu o pH > pH_{IEP} na skutek występowania sił odpychających pomiędzy ujemnie naładowaną powierzchnią adsorbentów a anionową cząsteczką czerwieni Kongo. Dodatkowo obecne w roztworze substancje humusowe mogły blokować pory badanych adsorbentów węglowych i konkurować z cząsteczką barwnika o miejsca aktywne na ich powierzchni.

Podsumowanie

Skuteczność usuwania błękitu metylenowego i czerwieni Kongo z roztworów modelowych w dużym stopniu zależała od rodzaju zastosowanego adsorbentu i ilości substancji humusowych obecnych w badanym roztworze. Pyłowy węgiel aktywny okazał się skuteczniejszym adsorbentem w usuwaniu błękitu metylenowego, natomiast większą adsorpcję czerwieni Kongo uzyskano wówczas, gdy do roztworu modelowego dawkowano wielościennie węglowe. Stwierdzona zależność dotyczyła zarówno świeżych, jak i częściowo wysyconych materiałów węglowych, przy czym stosowanie adsorbentów wysyconych substancjami humusowymi skutkowało mniejszą adsorpcją barwników w całym badanym zakresie ich początkowej zawartości.

Zwiększenie ilości substancji humusowych w oczyszczanym roztworze modelowym o zawartości RWO od 1 mgC/dm³ do 30 mgC/dm³ przyczyniało się do wzrostu adsorpcji błękitu metylenowego na badanych adsorbentach węglowych. Odnotowany przyrost skuteczności usuwania błękitu metylenowego na pyłowym węglu aktywnym i nanorurkach węglowych wynosił odpowiednio około 12% i 34%. W przypadku czerwieni Kongo uzyskano mniejszy stopień usunięcia barwnika z roztworów zawierających większą ilość substancji humusowych zarówno w przypadku stosowania pyłowego węgla aktywnego, jak i nanorurek węglowych.

Niniejsza praca została zrealizowana w ramach projektu badawczego nr NN523563938, sfinansowanego przez Narodowe Centrum Nauki.

LITERATURA

1. R. M. CHRISTIE: Colour Chemistry. The Royal Society of Chemistry, Cambridge 2001.
2. A. REIFE, H. S. FREEMAN [Eds]: Environmental Chemistry of Dyes and Pigments. John Wiley & Sons, Inc. 1996.
3. L. PEREIRA, M. ALVES: Dyes – environmental impact and remediation. In: A. MALIK, E. GROHMANN [Eds]: Environmental Protection Strategies for Sustainable Development. Strategies for Sustainability. Springer, Dordrecht 2012.
4. M. WAWRZKIEWICZ: Zastosowanie sorbentów różnego typu w procesie usuwania barwników z roztworów wodnych i ścieków przemysłowych. *Przemysł Chemiczny* 2012, vol. 91, nr 1, ss. 45–52.
5. F. M. CHEQUER, T. M. LIZIER, R. de FELÍCIO, M. V. ZANONI, H. M. DEBONSI, N. P. LOPES, R. MARCOS, D. P.

- de OLIVEIRA: Analyses of the genotoxic and mutagenic potential of the products formed after the biotransformation of the azo dye Disperse Red 1. *Toxicology in Vitro* 2011, Vol. 24, No. 3, pp. 2054–2063.
6. K. SCHNEIDER, C. HAFNER, I. JÄGER: Mutagenicity of textile dye products. *Journal of Applied Toxicology* 2004, Vol. 24, pp. 83–91.
7. World Dyes & Organic Pigments – Demand and Sales Forecasts, Market Share, Market Size, Market Leaders. Freedonia Report 2015.
8. S. J. OLUSEGUN, L. F. de SOUSA LIMA, N. D. S. MOHALLEM: Enhancement of adsorption capacity of clay through spray drying and surface modification process for wastewater treatment. *Chemical Engineering Journal* 2018, Vol. 334, pp. 1719–1728.
9. B. MELLA, M. J. PUCHANA-ROSETO, D. E. S. COSTA, M. GUTTERRES: Utilization of tannery solid waste as an alternative biosorbent for acid dyes in wastewater treatment. *Journal of Molecular Liquids* 2017, Vol. 247, pp. 137–145.
10. K. Y. HOR, J. M. C. CHEE, M. N. CHONG, B. JIN, C. SAINT, P. E. POH, R. ARYAL: Evaluation of physicochemical methods in enhancing the adsorption performance of natural zeolite as low-cost adsorbent of methylene blue dye from wastewater. *Journal of Cleaner Production* 2016, Vol. 118, pp. 197–209.
11. W. T. MOOK, M. K. AROUA, M. SZLACHTA: Palm shell-based activated carbon for removing Reactive Black 5 dye: Equilibrium and kinetics studies. *BioResources* 2016, Vol. 11, No. 1, pp. 1432–1447.
12. J. CHOMA, M. CZUBASZEK, M. JARONIEC: Adsorpcja barwników z roztworów wodnych na węglach aktywnych (Adsorption of dyes from aqueous solutions on active carbons). *Ochrona Środowiska* 2015, vol. 37, nr 3, ss. 3–14.
13. P. J. H. HARRIS: Carbon Nanotube Science. Synthesis, Properties and Application. Cambridge University Press, Cambridge 2009.
14. S. IJIMA: Helical microtubules of graphite carbon. *Nature* 1991, Vol. 354, pp. 56–58.
15. X. M. YAN, B. Y. SHI, J. J. LU, C. H. FENG, D. S. WANG, H. X. TANG: Adsorption and desorption of atrazine on carbon nanotubes. *Journal of Colloid and Interface Science* 2008, Vol. 321, No. 1, pp. 30–38.
16. K. YANG, B. XING: Adsorption of fulvic acid by carbon nanotubes from water. *Environmental Pollution* 2009, Vol. 157, No. 4, pp. 1095–1100.
17. C. LU, Y. CHUNG, K. CHANG: Adsorption of trihalomethanes from water with carbon nanotubes. *Water Research* 2005, Vol. 39, No. 6, pp. 1183–1189.
18. A. K. DUTTA, U. K. GHORAI, K. K. CHATTOPADHYAY, D. BANERJEE: Removal of textile dyes by carbon nanotubes: A comparison between adsorption and UV assisted photocatalysis. *Physica E: Low-dimensional Systems and Nanostructures* 2018, Vol. 99, pp. 6–15.
19. M. SHOUMAN, N. A. FATHY: Microporous nanohybrids of carbon xerogels and multi-walled carbon nanotubes for removal of rhodamine B dye. *Journal of Water Process Engineering* 2018, Vol. 23, pp. 165–173.
20. S. SABER-SAMANDARI, S. SABER-SAMANDARI, H. JO-NEIDI-YEKTA, M. MOHSENI: Adsorption of anionic and cationic dyes from aqueous solution using gelatin-based magnetic nanocomposite beads comprising carboxylic acid functionalized carbon nanotube. *Chemical Engineering Journal* 2017, Vol. 308, pp. 1133–1144.
21. K. B. TAN, M. VAKILI, B. A. HORRI, P. E. POH, A. Z. ABDULLAH, B. SALAMATINIA: Adsorption of dyes by nanomaterials: Recent developments and adsorption mechanisms. *Separation and Purification Technology* 2015, Vol. 150, pp. 229–242.
22. M. SZLACHTA, P. WÓJTOWICZ: Adsorption of methylene blue and Congo Red from aqueous solution by activated carbon and carbon nanotubes. *Water Science and Technology* 2013, Vol. 68, No. 10, pp. 2240–2248.

Szlachta, M., Wójtowicz, P. Removal of Organic Dyes from Aquatic Solution Containing Humic Substances Using Activated Carbon and Carbon Nanotubes. *Ochrona Srodowiska* 2018, Vol. 40, No. 2, pp. 45–50.

Abstract: The study aimed to assess suitability of multi-walled carbon nanotubes and powdered activated carbon for removal of synthetic organic dyes from model solutions containing humic substances. The model solution contained cationic dye methylene blue, anionic Congo Red and humic substances of molecular weight in the range from 150 to 8000Da. The carbon adsorbents tested had a different porous structure and surface chemistry which influenced their affinity towards adsorbates removed from the aquatic model solutions. It was demonstrated that the efficacy of the methylene blue and Congo Red adsorption depended on the adsorbent type and the amount of humic substances in water.

Further, application of adsorbents pre-loaded with humic substances adversely affected the efficacy of dye adsorption. Studies revealed that the powdered activated carbon was more effective in the methylene blue adsorption, while the carbon nanotubes – in the Congo Red removal. An increase of humic substances (known as DOC) from 1 to 30 mgC/dm³ enhanced the adsorption of methylene blue on the carbon adsorbents tested. The noted increase in efficacy of the dye removal was approximately 12% for the powdered activated carbon and 34% for the carbon nanotubes. The opposite trend was observed for Congo Red where the presence of humic substances adversely affected adsorption on the two carbon adsorbent types.

Keywords: Adsorption, methylene blue, Congo Red, humic substances, dissolved organic carbon, powdered activated carbon, carbon nanotubes.