

# APARATURA

## BADAWCZA I DYDAKTYCZNA

### Adsorpcja 4-chloroaniliny z roztworów wodnych na adsorbencie haloizytowym

MAGDALENA GARNUSZEK<sup>1,2</sup>, KAMIL CZECH<sup>1,2</sup>, BEATA SZCZEPANIK<sup>1,2</sup>, PIOTR M.  
SŁOMKIEWICZ<sup>1,2</sup>

UNIwersytet Jana Kochanowskiego w Kielcach, <sup>1</sup>Instytut Chemii, <sup>2</sup>Laboratorium Badań  
Strukturalnych

#### STRESZCZENIE

Opisano wyniki badań adsorpcji 4-chloroaniliny w układzie przepływowym z wodnych roztworów na złożu haloizytowym trawionym kwasem siarkowym (VI). Adsorbent haloizytowy preparowano przez jednokrotne trawienie haloizytu kwasem o stężeniach 10%, 20%, 30%, 40% oraz 60% m/m. Haloizyt wytrawiony kwasem o stężeniu 10% i 20% potraktowano jeszcze raz kwasem o stężeniu 40% i 60% m/m. Stwierdzono, że haloizyt trawiony dwukrotnie kwasem o stężeniu 10% i 40% oraz 20% i 40% wykazuje najlepsze właściwości adsorpcyjne. Określono wpływ pH roztworu 4-chloroaniliny na adsorpcję tego związku na złożu haloizytowym. Wzrost pH roztworu przepływającego przez jednokrotnie trawiony haloizyt o ok. jednostkę obniża adsorpcję 4-chloroaniliny.

#### The adsorption of 4-chloroaniline from aqueous solution on halloysite adsorbent

#### ABSTRACT

In the present paper the results of adsorption study in the flow system of 4-chloroaniline aqueous solutions on halloysite bed activated by sulphuric acid (VI) are described. The halloysite adsorbent was prepared by single and double digesting sulphuric acid solutions with concentrations (10, 20, 30, 40, 60 wt. % and 10/40, 20/40 wt. %, respectively). On the base of the obtained results we have found the double digested halloysite has the best sorption properties. The pH increase of solution flowing by single digested halloysite about unit decreases of adsorption of 4-chloroaniline on halloysite bed.

## 1. WSTĘP

Na liście szczególnie uciążliwych i groźnych substancji dla człowieka i środowiska czołowe miejsce zajmują pochodne azotowe związków organicznych. Przedstawicielem tej grupy związków jest aminobenzen, zwany zwyczajowo aniliną. Źródłem aniliny zanieczyszczającej środowisko naturalne są ścieki oraz gazy odlotowe pochodzące z zakładów przemysłowych wykorzystujących anilinę jako surowiec produkcyjny. Są to m.in. zakłady chemiczne, farmaceutyczne, kosmetyczne i garbarskie [1]. W syntezie chemicznej są też szeroko stosowane halogenowe pochodne aniliny. Wykorzystuje się je do produkcji środków ochrony roślin, farmaceutyków oraz farb i barwników [2-4].

Na toksyczność halogenowych pochodnych aniliny ma wpływ kilka czynników:

- 1) liczba podstawników halogenowych w pierścieniu benzenowym powodujących zwiększenie lipofilowości, która ułatwia migrację przez bariery błonowe,
- 2) lokalizacja podstawników w pierścieniu i związane z tym zróżnicowane powinowactwo do enzymów metabolizujących te związki,
- 3) rodzaj atomu chlorowca podstawionego w pierścieniu.

Wykazano, że wśród monochloroanilin najbardziej toksyczna jest pochodna podstawiona w pozycji *para*, natomiast wśród dichloroanilin pochodna 3,5-dipodstawiona [5].

Chloroaniliny stanowią grupę ksenobiotyków, które były przez długi czas używane do produkcji farb, środków ochrony roślin, tworzyw sztucznych, jak również środków farmaceutycznych [6, 7].

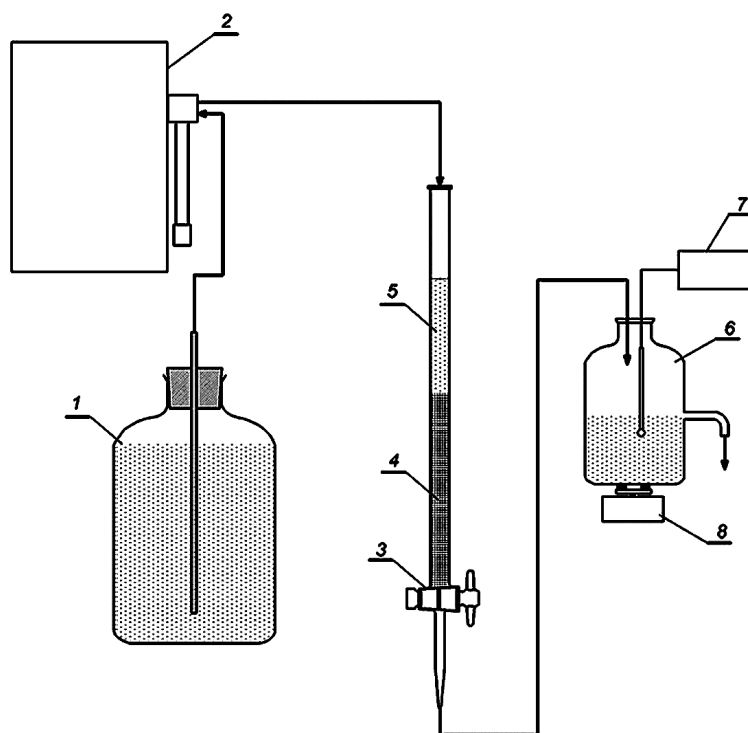
4-Chloroanilina jest stosowana do produkcji herbicydów i insektycydów (np. monuronu, diflubenzuronu, monolinuronu), barwników azowych oraz produktów farmaceutycznych i kosmetycznych. 3,4-Dichloroanilina jest istotnym składnikiem herbicydu Propanil, aryloamidu stosowanego w uprawie ryżu, zbóż i ziemniaków. Pestycydy te wykazują działanie silnie mutagenne i rakotwórcze [2-4, 8, 9].

Chloroaniliny są kumulowane w glebie i wodzie. Ze względu na ich trwałość oraz toksyczność są bardzo szkodliwe dla organizmów roślinnych, zwierzęcych oraz człowieka. Od wielu lat trwają badania mające na celu opracowanie sposobów usuwania tych związków

ze środowiska. Jedną z metod jest adsorpcja aniliny i jej pochodnych na różnych sorbentach.

Haloizyt jest unikalnym minerałem ilastym, należącym do grupy kopaliny kaolinowych, powstałym w wyniku przemian hydrotermicznych pyłów lub skał wulkanicznych. Tworzy się w środowisku kwaśnym [10]. Minerale ten charakteryzuje się różnorodnością morfologiczną, w jego skład wchodzi następujące pierwiastki: krzem, glin, tlen oraz wodór. Natomiast takie pierwiastki jak np. Fe, Mg, Na, K, Ni, Cu występują powszechnie jako zanieczyszczenia tej kopaliny.

Haloizyt występuje w dwóch odmianach polimorficznych: uwodnionej o ogólnym wzorze  $(Al_2[Si_2O_5](OH)_n \cdot nH_2O)$ , gdzie  $n = 2$  lub  $4$  (struktura 10A) oraz odwodnionej, nazywanej często meta-haloizytem o wzorze  $Al_2[Si_2O_5](OH)_4$  i odległości elementarnej około 7Å. Ze względu na specyficzną strukturę uwodniona forma haloizytu ma lepszą zdolność wymiany jonów niż kaolinit [11]. Haloizyt cechuje się dużą porowatością oraz powierzchnią właściwą, wysoką zdolnością pochłaniania substancji szkodliwych, odpornością chemiczną w szerokim zakresie pH i dużą jonowymiennością [12]. Ze względu na dostępność i stosunkowo niski koszt produkcji, modyfikowany minerał może być wykorzystany do usuwania toksycznych związków z gleb i wód.



**Rysunek 1.** Aparatura do badań adsorpcji 4-chloroaniliny z roztworu wodnego na adsorbencie haloizytowym:

- 1) zbiornik z roztworem 4-chloroaniliny, 2) pompa, 3) kolumna z zaworem, 4) wypełnienie kolumny, 5) dozowany roztwór,
- 6) zbiornik z przesączem, w którym zanurzona jest elektroda pomiarowa, 7) pH-metr, 8) mieszadło magnetyczne

Celem niniejszej pracy jest zbadanie przebiegu adsorpcji z roztworu wodnego 4-chloroaniliny na złożu haloizytowym, surowym oraz trawionym kwasem siarkowym (VI), w układzie przepływowym.

## 2. CZĘŚĆ DOŚWIADCZALNA

### 2.1. Odczynniki

4-Chloroanilina, czystość 99% (Aldrich Chemistry), haloizyt z kopalni DUNINO koło Legnicy (cząstki o średnicy powyżej 0,25 mm), kwas siarkowy (VI), 95% m/m (POCH BASIC, Gliwice), woda redestylowana.

### 2.2. Aparatura

Do badania adsorpcji 4-chloroaniliny na haloizycie zestawiono układ przedstawiony na Rysunku 1. Ilość zaadsorbowanej 4-chloroaniliny obliczano na podstawie wartości absorpcji roztworów przepływających przez złożo, mierzonych za pomocą spektrofotometru UV-VIS-NIR UV-3600 Shimadzu.

### 2.3. METODYKA BADAŃ

#### 2.3.1. Przygotowywanie adsorbentu haloizytowego

Haloizyt przesiewano na sicie o średnicy 0,25 mm, w celu oczyszczenia go z pozostałości ilastych. Adsorbent haloizytowy wstępnie przemywano wodą wodociągową pozbywając się zanieczyszczeń pyłowych. Pięciokrotnie przemywano haloizyt wodą destylowaną i mieszano na mieszadle magnetycznym przez 15-20 min., aby usunąć pozostałe zanieczyszczenia kopalniane i jony zaadsorbowane z wody wodociągowej. Odważano pięć próbek o masie 250 g odsączonego haloizytu, a następnie każdą z nich trawiono kolejno kwasem siarkowym (VI) o stężeniu 10%, 20%, 30%, 40%, 60% m/m przez 60 min. Minerale wytrawiony 10% kwasem siarkowym (VI) potraktowano jeszcze raz kolejno 40% lub 60% roztworem tego kwasu (czas trawienia ok. 60 min.). Haloizyt wytrawiony 20% roztworem  $H_2SO_4$  również trawiono jeszcze raz kolejno kwasem o stężeniu 40% lub 60%. Podczas trawienia próbki z kwasem siarkowym mieszano na mieszadle magnetycznym w temperaturze 40-50°C. Następnie zdekantowano roztwór, przemyto haloizyt trzykrotnie wodą destylowaną i wysuszono w temperaturze ok. 100°C. Podczas badania zależności adsorpcji 4-chloroaniliny od pH roztworu przepływającego przez złożo haloizytowe użyto adsorbenta trawionego jednokrotnie 10% m/m kwasem siarkowym. Zmierzono pH przesączu wypływającego z kolumny napełnionej haloizytem przygotowanym w ten sposób. Wartość

pH wynosiła ok. 4,2. Następnie do kolumny wprowadzano kolejno próbki roztworów 4-chloroaniliny i mierzono wartości absorpcji każdego przesączu. Kolejne złożo przygotowano przemywając haloizyt wodą redestylowaną, aż do osiągnięcia wartości pH przesączu ok. 5,3. Przeprowadzono pomiary absorpcji próbek roztworów 4-chloroaniliny po zaadsorbowaniu ich na tym złożu, analogicznie do pomiarów przeprowadzonych przy pH ok. 4,2. Przepływ przez złożo wszystkich próbek 4-chloroaniliny w jednej serii, zarówno przy pH ok. 4,2, jak i ok. 5,3, (sumaryczna objętość ok. 500 cm<sup>3</sup> roztworu aminy w jednej serii) nie podwyższa pH roztworu wypływającego z kolumny.

#### 2.3.2. Oznaczanie 4-chloroaniliny

Sporządzono wodny roztwór 4-chloroaniliny o stężeniu  $1 \cdot 10^{-3}$  mol/dm<sup>3</sup> i rejestrowano widmo absorpcji tego roztworu w celu wyznaczenia maksimum absorpcji. Wartość tego maksimum wynosi 291 nm. Kolumny sorpcyjne napełniano haloizytem trawionym kwasem siarkowym (VI) w ilości 9,5 cm<sup>3</sup>. Każdą kolumnę z haloizytem przemywano ok. 200 cm<sup>3</sup> wody redestylowanej. Następnie przepuszczano pięćdziesiąt razy po 10 cm<sup>3</sup> (łącznie 500 cm<sup>3</sup>) wodny roztwór 4-chloroaniliny i mierzono absorpcję przesączu w kuwetach 1 cm przy długości fali 291 nm. Wartości absorpcji wykorzystano do obliczenia stężenia 4-chloroaniliny w roztworze po przepuszczeniu przez haloizyt zgodnie ze wzorem (1) [13]:

$$c = \frac{A}{\epsilon \times l} \quad (1)$$

gdzie:  $c$  – stężenie roztworu 4-chloroaniliny w [mol/dm<sup>3</sup>],  
 $A$  – absorpcja,  $\epsilon$  – molowy współczynnik absorpcji,  
 $l$  – grubość warstwy roztworu aminy.

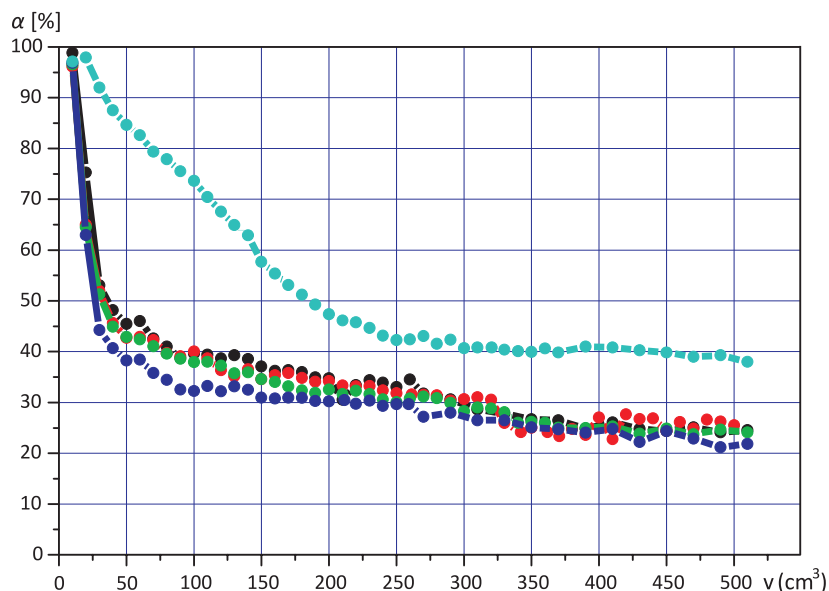
Obliczono stopień adsorpcji  $\alpha$  4-chloroaniliny w złożu haloizytowym według wzoru (2):

$$\text{Adsorpcja (\%)} = \frac{c_0 - c}{c_0} \times 100\% \quad (2)$$

gdzie:  $c_0$  – wyjściowe stężenie 4-chloroaniliny [mol/dm<sup>3</sup>],  
 $c$  – stężenie roztworu 4-chloroaniliny po przepuszczeniu przez haloizyt [mol/dm<sup>3</sup>].

## 3. WYNIKI BADAŃ I Dyskusja

Na Rysunku 2 przedstawiono zależność stopnia adsorpcji ( $\alpha$ ) w zależności od objętości roztworu 4-chloroaniliny przepuszczonego przez jednokrotnie trawione złożo haloizytowe 10%, 20%, 30%, 40% oraz 60% m/m kwasem siarkowym (VI). Podobnie, jak w przypadku haloizytu trawionego jednokrotnie, wykonano pomiary absorpcji roztworów 4-chloroaniliny po przepuszczeniu próbek aminy przez

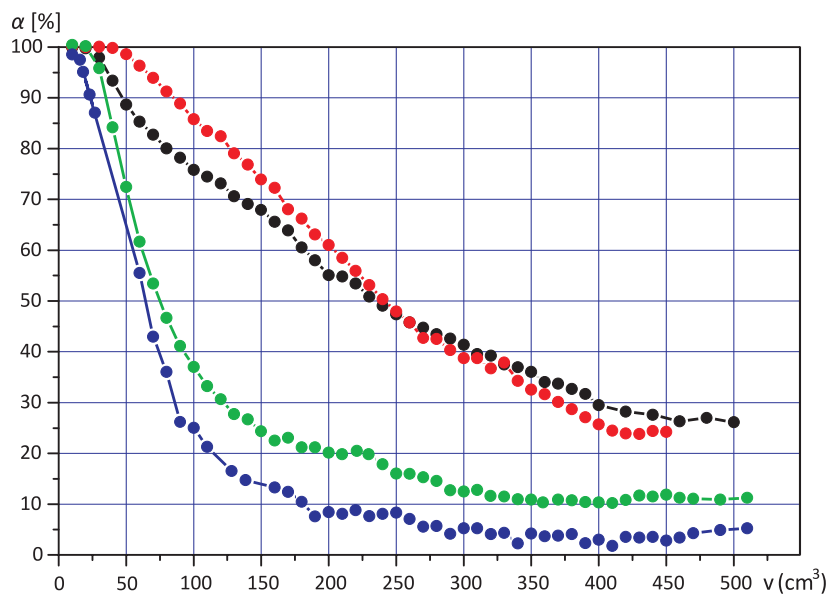


**Rysunek 2.** Zależność stopnia adsorpcji ( $\alpha$ ) 4-chloroaniliny od objętości roztworu ( $v$ ) przepuszczonego przez haloizyt trawiony jednokrotnie 10% (●), 20% (●), 30% (●), 40% (●) oraz 60% m/m kwasem siarkowym (VI) (●)

haloizyt trawiony dwukrotnie 10% i 40%, 20% i 40%, 10% i 60% oraz 20% i 60% m/m kwasem siarkowym (VI) (Rys. 3).

Rysunek 4 przedstawia zależność adsorpcji 4-chloroaniliny od pH roztworu przepływającego przez złożę haloizytowe. Rezultaty wskazują, że adsorpcja 4-chloroaniliny przebiega z większą wydajnością przy niższej wartości pH.

W Tabeli 1 zestawiono masy 4-chloroaniliny przeliczone na 1 dm<sup>3</sup> roztworu zaadsorbowane przez złożę haloizytowe w zależności od metody trawienia ha-



**Rysunek 3.** Zależność stopnia adsorpcji ( $\alpha$ ) 4-chloroaniliny od objętości roztworu ( $v$ ) przepuszczonego przez haloizyt trawiony dwukrotnie 10% i 40% (●), 20% i 40% (●), 10% i 60% (●) oraz 20% i 60% m/m kwasem siarkowym (VI) (●)

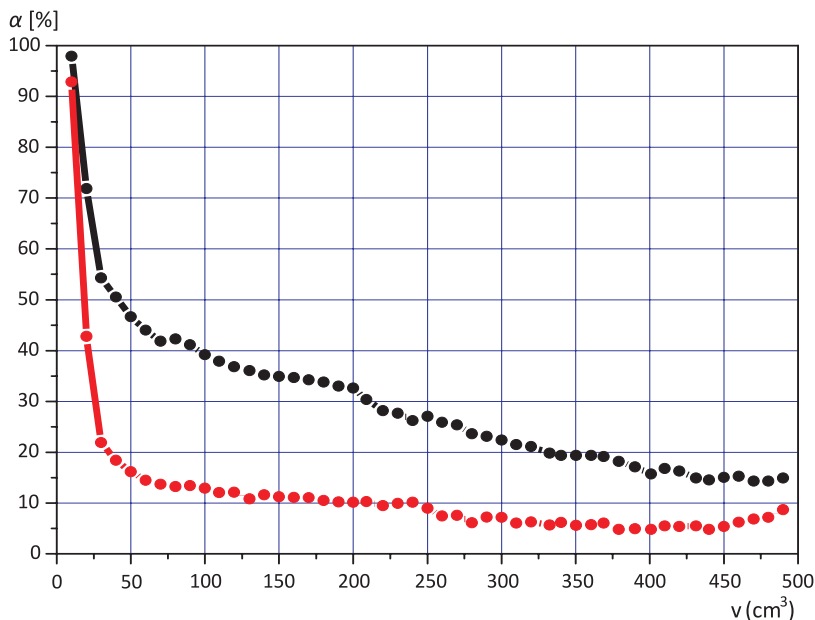
loizytu. W przypadku złoża trawionego jednokrotnie najwyższą adsorpcję aminy uzyskuje się dla trawienia 60% m/m kwasem siarkowym (60,61 mg/dm<sup>3</sup>), natomiast dla trawienia dwukrotnego najlepszy wynik otrzymuje się dla stężeń kwasu 10% i 40% oraz 20% i 40% m/m (odpowiednio 63,78 oraz 66,37 mg/dm<sup>3</sup>).

**Tabela 1.** Masy 4-chloroaniliny zaadsorbowanej przez złożę haloizytowe z roztworu wodnego w zależności od sposobu trawienia haloizytu (objętość roztworu 4-chloroaniliny 1 dm<sup>3</sup>, stężenie 127,5 mg/dm<sup>3</sup>)

% H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	mg
10%	36,17
20%	43,20
30%	37,84
40%	31,89
60%	60,61
10/40%	63,78
20/40%	66,37
10/60%	33,62
20/60%	24,30

#### 4. WNIOSKI

1. Haloizyt trawiony kwasem siarkowym (VI) może być stosowany jako adsorbent 4-chloroaniliny z roztworu wodnego.
2. Haloizyt trawiony jednokrotnie 10%, 20%, 30%, 40% m/m roztworem kwasu siarkowego (VI) adsorbuje 4-chloroanilinę z porównywalną skutecznością, natomiast trawiony 60% m/m roztworem kwasu wykazuje znacznie silniejszą adsorpcję.
3. Najlepsze właściwości adsorpcyjne wykazuje minerał trawiony dwukrotnie 10% i 40% oraz 20% i 40% m/m H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>.
4. Podwyższenie pH przesączu wpływającego z kolumny z haloizytem trawionym jednokrotnie kwasem siarkowym (VI) o ok. jednostkę powoduje obniżenie adsorpcji 4-chloroaniliny na złożu haloizytowym. Taki



**Rysunek 4.** Zależność stopnia adsorpcji ( $\alpha$ ) od objętości roztworu 4-chloroaniliny ( $v$ ) przepuszczonego przez haloizyt aktywowany 10% m/m kwasem siarkowym (VI) przy wartościach pH ok. 4,2 (●) oraz ok. 5,3 (●)

wynik sugeruje, że 4-chloroanilina silniej oddziałuje ze złożem haloizytowym przy niższym pH.

- Planowane są dalsze badania mechanizmu adsorpcji 4-chloroaniliny na adsorbencie haloizytowym obejmujące m.in. wyznaczenie parametrów struktury porowatej haloizytu surowego i trawionego kwasem siarkowym (VI).

**Praca finansowana z projektu nr 6/1/821/POKL 2009 „Stypendia naukowe dla doktorantów kierunków istotnych dla rozwoju regionu”.**

#### LITERATURA

- Mucha K.: Estimation of risk assesment associated with aniline present in the environment, *Zeszyty Naukowe. Chemia Spożywcza i Biotechnologia, Politechnika Łódzka*, 69 (2004) 123-135.
- Marchewka Z.: Low molecular weight biomarkers in the nephrotoxicity, *Adv. Clin. Exp. Med.*, 15 (2006) 1129-1138.
- Valentovic M., Ball J.G., Stoll S., Rankin G.O.: 3,4-Dichlorophenylhydroxylamine cytotoxicity in renal cortical slices from Fischer 344 rat., *Toxicology*, 162 (2001) 149-156.
- Hong S.K., Anestis D.K., Henderson T.T., Rankin G.O.: Haloaniline-induced in vitro nephrotoxicity: effects of 4-haloanilines and 3,5-dihaloanilines, *Toxicol. Lett.*, 114, (2000) 125-133.
- Valentovic M., Ball J.G., Hong S.K., Rogers B.A., Meadows M.K., Harmon R.C., Rankin G.O.: In vitro toxicity of 2- and 4-chloroaniline; comparisons with 4-amino-3-chlorophenol, 2-amino-5-chlorophenol and aminophenols, *Toxicol. in vitro*, 10 (1996) 713-720.
- Zhang T., Ren H.-F., Liu Y., Zhu B.-L., Liu Z.-P.: A novel degradation pathway of chloroaniline in diaphorobacter sp. PCA 039 entails initial hydroxylation, *World J. Microbiol. Biotechnol.*, 26 (2010) 665-673.
- Susarla S., Masunaga S., Yonezawa Y.: Redox potencjal as a parametr to predict the reductive dechlorination pathway of chloroanilines in anaerobic environments, *Microb. Ecol.*, 33 (1997) 252-256.
- <http://www.p-chloroaniline.com>
- Evgen'eva M. I., Evgen'eva I. I., Garmonov S. Yu., Ismailova R.N.: Sorption – chromatographic determination of aniline, 4-chloroaniline, and 2,5-dichloroaniline in air, *J. Anal. Chem.*, 58, No 6 (2003) 542-547.
- Szymański A.: *Mineralogia techniczna*, Wydawnictwo PWN, Warszawa 1997.
- Kuczyńska H., Kamińska-Tarnawska E., Sołtys J.: Kopalina z pokładów „Dunino” jako nanosurowiec do otrzymywania farb, *Przemysł chemiczny*, 90 (2011) 138-147.
- Jossein E., Petit S., Delvaux B.: Behavior of halloysite clay under formamide treatment, *App. Clay Sci.*, 35 (2007) 17-24.
- Nowicka-Jankowska T., Wieteska E., Michalik A.: *Spektrofotometria UV/VIS w analizie chemicznej*, Państwowe Wydawnictwo Naukowe, Warszawa 1988.