

Tomasz JÓŹWIAK, Urszula FILIPKOWSKA, Paula SZYMCZYK,  
Katarzyna KOCHAN\*

## **USUWANIE BARWNIKÓW Z ROZTWORÓW WODNYCH NA MODYFIKOWANYM ZEOLICIE**

W pracy zbadana została efektywność sorpcji barwników Reactive Black 5 – RB5 (Czerń helaktynowa B) i Basic Green 4 – BG4 (Zieleń borucelowa KM) na zeolicie niemodyfikowanym, oraz zeolicie modyfikowanym 6M NaOH. Oba sorbenty testowane były w formie drobnoziarnistej ( $\emptyset$  0,5-1,0 mm) i gruboziarnistej ( $\emptyset$  2,0 -3,0 mm). Do opisu sorpcji barwników na sorbentach zeolitywych zastosowany został model Langmuira oraz model Freundlicha. Zeolity ze względu na posiadany w roztworze wodnym ładunek ujemny wykazywały ogólnie wyższą zdolność sorpcyjną względem barwnika kationowego BG4 niż anionowego RB5. Modyfikacja zeolitów za pomocą NaOH skutkowałą zwiększeniem ładunku ujemnego minerału a tym samym wzrostem powinowactwa minerału do BG4 oraz pogorszeniem zdolności sorpcyjnych względem RB5. We wszystkich seriach badawczych drobnoziarniste sorbenty zeolitowe charakteryzowały się większą zdolnością sorpcyjną względem barwników niż zeolity gruboziarniste, co może świadczyć o ograniczonej dyfuzji barwników do wnętrza minerału a także powierzchniowym charakterze sorpcji. Maksymalna pojemność sorpcyjna modyfikowanego zeolitu względem BG4 wyniosła dla sorbentu drobnoziarnistego 71,28 mg/g, natomiast dla gruboziarnistego 66,03 mg/g. W przypadku zastosowania zeolitu niemodyfikowanego, skuteczność sorpcji BG4 była niższa odpowiednio o 40,2 % i 44,5 %. Zdolność sorpcyjna modyfikowanego zeolitu drobnoziarnistego oraz gruboziarnistego względem RB5 wyniosła 2,00 mg/g i 1,49 mg/g. Efektywność sorpcji anionowego barwnika RB5 na zeolicie niemodyfikowanym była wyższa o 44,5 % i 60,4 %.

### 1. WSTĘP

Szybki rozwój cywilizacji i zwiększające się potrzeby społeczeństwa sprawiają, że przemysł XXI wieku rozwija się w szybkim tempie, w wielu kierunkach. Każdy z nich w pośredni lub bezpośredni sposób wpływa na pogarszający się stan środowiska. Jednym

---

\* Katedra Inżynierii Środowiska, Uniwersytet Warmińsko-Mazurski, ul. Warszawska 117, 10-957 OLSZTYN

z elementów środowiskowych narażonym na skażenie jest woda, natomiast szczególne zagrożenie dla środowiska stanowią ścieki barwne, pochodzące z przemysłu farbiarskiego, włókienniczego, papierniczego czy skórzanego. Barwniki, ze względu na obecność pierścieni aromatycznych, są substancjami bardzo trudno biodegradowalnymi [1], dlatego skuteczność konwencjonalnych biologicznych oczyszczalni względem ścieków barwnych jest niewielka [4]. Do najczęściej stosowanych metod dekoloryzacji wód zalicza się m.in. koagulację/strącanie, ultrafiltrację/odwróconą osmozę, ozonowanie i sorpcję. Spośród wymienionych technologii, sorpcja uważana jest za najbardziej ekonomiczną. Skuteczność tej metody zależy jednak od zastosowanego sorbentu.

Do popularnych adsorbentów przemysłowych zalicza się: węgle aktywne, żele kwasu krzemowego i tlenki glinu. Niestety powyższe materiały są bardzo drogie. Celowym wydaje się więc szukanie tańszych, ogólnodostępnych zamienników dla konwencjonalnych sorbentów. W ostatnich latach duże zainteresowanie wśród naukowców wzbudziły glinokrzemiany a zwłaszcza zeolity. Ich niska cena a także potencjalnie wysokie zdolności sorpcyjne stwarzają możliwości wykorzystania ich przy oczyszczaniu barwnych ścieków przemysłowych. Duże nadzieje wiążą się także z możliwością taniej modyfikacji naturalnie występujących zeolitów celem zwiększenia ich zdolności sorpcyjnych.

W pracy zbadana została skuteczność sorpcji dwóch popularnych w przemyśle włókienniczym barwników: Reactive Black 5 - Czerń helaktynowa B - (RB5) i Basic Green 4 - Zieleń borucelowa KM (BG4) na 4 sorbentach zeolitowych:

- zeolicie niemodyfikowanym drobnoziarnistym (ZDN),
- zeolicie niemodyfikowanym gruboziarnistym (ZGN),
- zeolicie modyfikowanym drobnoziarnistym (ZDM)
- zeolicie modyfikowanym gruboziarnistym (ZGM).

## 2. MATERIAŁY I METODY

### 2.1. MATERIAŁY

Do badań zastosowano zeolit o dwóch stopniach uziarnienia: drobnoziarnisty ( $\emptyset$  0,5-1,0 mm) i gruboziarnisty ( $\emptyset$  2,0-3,0 mm). Mineral ( $\rho=2,0-2,4 \text{ g/cm}^3$ ) pochodził z kopalni w Sorknicy na Ukrainie. Podany przez producenta skład zeolitu zestawiony został w tabeli 1.

Barwniki Reactive Black 5 (Czerń helaktynowa B) oraz Basic Green 4 (Zieleń borucelowa KM) udostępnione zostały przez zakład przemysłu barwników „Boruta” w Zgierzu. Podstawowe informacje o zastosowanych barwnikach zestawione zostały w tabeli 2.

Tabela 1. Procentowa zawartość najważniejszych składników zastosowanego w badaniach zeolitu

Składnik	Procentowa zawartość [%]
SiO <sub>2</sub>	66,88
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	11,68
CaO	3,28
K <sub>2</sub> O	2,89
FeO	0,91
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,87
MgO	0,73
Na <sub>2</sub> O	0,50
TiO <sub>2</sub>	0,19
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	0,05

Tabela 2. Zastosowane w badaniach barwniki – podstawowe informacje

Nazwa barwnika	Reactive Black 5 - (RB 5)	Basic Green 4 – (BG 4)
Wzór strukturalny		
Masa molowa	991 g/mol	365 g/mol
$\lambda_{\max}$	600 [nm]	618 [nm]
Charakter barwnika	kwasowy (anionowy – reaktywny)	zasadowy (kationowy)
Zastosowanie	Barwienie: bawełny, wiskozy, wełny, włókien poliamidowych	Barwienie: wełny, bawełny, jedwabiu, skóry, papieru
Inne nazwy handlowe	Begazol Black B, Celmazol Black B, Diamira Black B, Levafix Black E-B, Primazin Black BN, Remazol Black B Czerń helaktynowa B (PL)	Aniline green; Malachite green; Diamond green B; Victoria green B Zieleń malachitowa (PL), Zieleń borucelowa KM (PL)

## 2.2. METODY

### Przygotowanie zeolitu niemodyfikowanego

Zeolit przed zastosowaniem przemity został wodą destylowaną w celu pozbycia się zbędnych minerałów ilastych a następnie poddany suszeniu w temperaturze 110 °C przez 180 minut. Po wysuszeniu zeolit był gotowy do sorpcji.

### Modyfikowanie zeolitu w 6M roztworze NaOH

Zeolit niemodyfikowany w ilości 100 g umieszczony został w kolbie stożkowej o pojemności 500 cm<sup>3</sup>, po czym został zalany 100 cm<sup>3</sup> roztworu 6M NaOH. Kolba została zamieszczona na wstrząsarce (150 obr./min) na 24 h. Po wyznaczonym czasie zeolit został odcedzony i przemyty dużą ilością wody destylowanej w celu pozbycia się wodorotlenku sodu. Modyfikowany zeolit został następnie ponownie odsączony i wysuszony w temperaturze 110 °C przez 180 minut. Tak przygotowany zeolit zastosowano w badaniach adsorpcji.

### Wyznaczenie pojemności sorpcyjnej sorbentów zeolitowych

Do 10 kolb Erlenmayera o pojemności 300 cm<sup>3</sup> odważono po 0,2 g sorbentu zeolitowego a następnie dodano po 200 cm<sup>3</sup> roztworów barwnika (BG4 lub RB5) o stężeniu kolejno: 0,1 / 1,0 / 2,0 / 5,0 / 10,0 / 20,0 / 30,0 / 50,0 / 75,0 / 100,0 mg/dm<sup>3</sup> oraz odczynnie pH 7. Kolby następnie umieszczono na wstrząsarce (120 obr./min) na 120 min. Po wyznaczonym czasie oznaczone zostało stężenie barwników pozostałych w roztworze. W analogiczny sposób przygotowane zostały próby kontrolne (bez dodatku sorbentu). Wszystkie doświadczenia przeprowadzone zostały w temperaturze pokojowej 22°C.

### Metody analityczne

Stężenie barwników w roztworze wodnym oznaczane było metodą kolorymetryczną na spektrofotometrze UV-VIS SP 3000. Do pomiaru odczynu wykorzystany został pH-metr HI-122.

### Metody obliczeniowe

Ilość zasorbowanego barwnika liczona była z zależności (1):

$$Q_s = \frac{C_o - C}{m} \quad (1)$$

Do opisu danych użyte zostały dwa heterogeniczne modele adsorpcji : model Langmuira (2) oraz model Freundlicha (3).

$$q_e = \frac{q_{\max} \cdot K_c \cdot C}{1 + K_c \cdot C} \quad (2)$$

$$q_e = K \cdot C^n \quad (3)$$

Dopasowanie danych eksperymentalnych do modeli matematycznych określano za pomocą współczynnika korelacji  $R^2$  (4):

$$R^2 = \frac{\sum (q_{cal} - \bar{q}_{exp})^2}{\sum (q_{cal} - \bar{q}_{exp})^2 + \sum (q_{cal} - q_{exp})^2} \quad (4)$$

gdzie:

$Q_s$  – masa zasorbowanego barwnika [mg/g.s.m.]

$C_o$  – początkowe stężenie barwnika [mg/dm<sup>3</sup>]

$m$  – masa sorbentu [g.s.m.]

$q_e$  – równowagowa ilość zasorbowanego barwnika [mg/g.s.m.]

$q_{max}$  – maksymalna pojemność sorpcyjna (Langmuir) [mg/g].,

$K_c$  – stała w równaniu Langmuira [dm<sup>3</sup>/mg]

$C$  – stężenie barwnika pozostałego w roztworze [mg/dm<sup>3</sup>]

$K$  – stała równowagi sorpcji w modelu Freundlicha

$n$  – parametr heterogeniczności

$R^2$  – współczynnik korelacji – miara dopasowania danych do modelu

$q_{exp}$  – dane eksperymentalne - ilość zasorbowanego barwnika [mg/g.s.m.]

$q_{cal}$  – dane teoretyczne wynikające z modelu - ilość zasorbowanego barwnika [mg/g.s.m.]

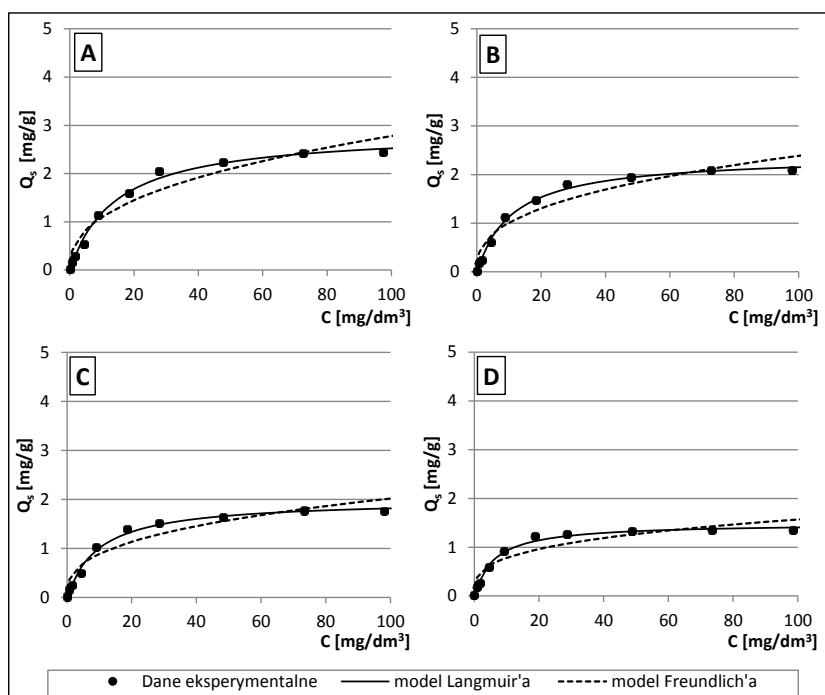
### 3. WYNIKI I DYSKUSJA

Do opisu sorpcji zastosowany został heterogeniczny model Langmuira oraz model Freundlicha. Na podstawie współczynnika korelacji między danymi eksperymentalnymi a teoretycznymi (modelowymi) stwierdzono, że proces sorpcji barwników na sorbentach zeolitowych lepiej opisuje model Langmuira. Stałe wyznaczone z zastosowanych modeli zestawione zostały w tabeli 3.

We wszystkich seriach badawczych efektywność adsorpcji barwników na sorbentach zeolitowych drobnoziarnistych była wyższa niż na gruboziarnistych. Tłumaczyć to można większą powierzchnią sorbentu o mniejszych rozmiarach, a tym samym łatwiejszym dostępem sorbatu do miejsc aktywnych. Jednocześnie uzyskany rezultat może świadczyć o ograniczonej dyfuzji barwników do wnętrza minerału.

Na podstawie przeprowadzonych badań stwierdzono, że efektywność sorpcji RB5 była ogólnie wyższa na zeolitach niemodyfikowanych (Rys. 1). Maksymalna pojemność sorpcyjna ZDN i ZGN względem RB5 wyniosła odpowiednio 2,89 i 2,39 mg RB5/g. Skuteczność sorpcji RB5 na zeolitach modyfikowanych 6M NaOH była odpowiednio o 30,8 i 37,7 % niższa (tabela 3).

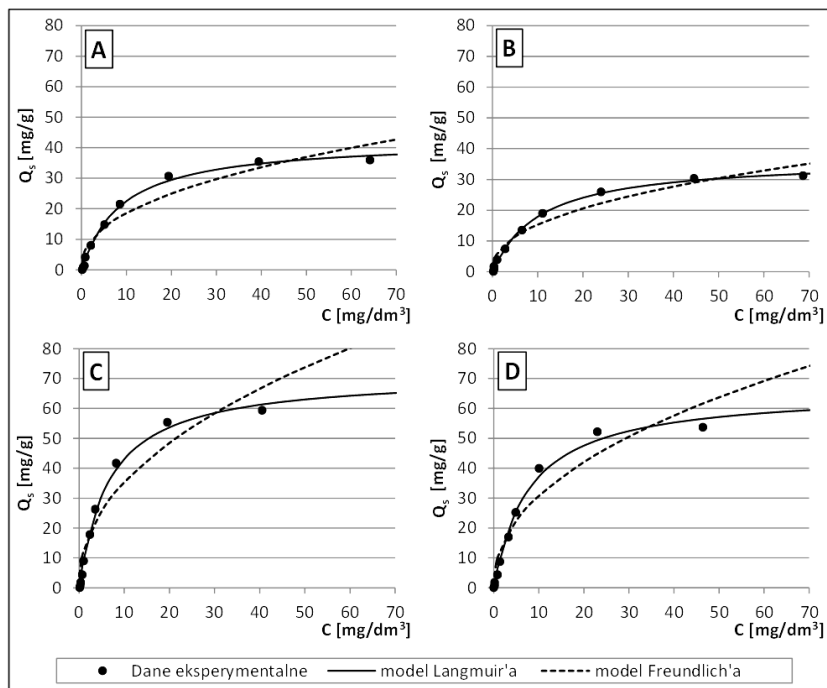
Zastosowane w badaniach sorbenty zeolitowe wykazywały o wiele większe powinowactwo w stosunku do barwnika kationowego. Ponadto sorpcja kationowego barwnika BG4, w przeciwieństwie do anionowego RB5 zachodziła lepiej na modyfikowanych sorbentach zeolitych. Pojemność sorpcyjna ZDM i ZGM wyniosła odpowiednio 71,28 mg BG4/g i 66,03 mg BG4/g i była wyższa w stosunku do ZDN i ZGN o 67,3 % i 80,1 %.



Rys. 1. Izotermy sorpcji RB5 na sorbentach zeolitych: A - ZDN; B - ZGN; C - ZDM; D - ZGM

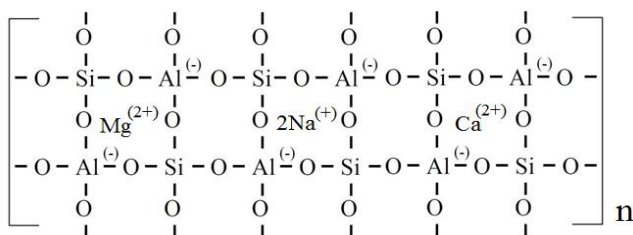
Tabela 3. Stałe wyznaczone z modelu Langmuira i Freundlicha

Barwnik	Sorbent	Model Langmuira			Model Freundlicha		
		$q_{\max}$ [mg/g.s.m.]	$K_c$	$R^2$	$n$	$K$	$R2$
RB5	ZDN	2,89	0,0697	0,994	0,4045	0,4311	0,939
	ZGN	2,39	0,0892	0,996	0,3754	0,4234	0,931
	ZDM	2,00	0,1017	0,992	0,3578	0,3885	0,918
	ZGM	1,49	0,1626	0,991	0,3032	0,3878	0,884
BG4	ZDN	42,61	0,1121	0,994	0,4276	6,9373	0,929
	ZGN	36,67	0,0953	0,999	0,4272	5,7195	0,957
	ZDM	71,28	0,1524	0,995	0,4581	12,2843	0,928
	ZGM	66,03	0,1287	0,992	0,4531	10,8235	0,924



Rys. 2. Izotermi sorpcji BG4 na sorbentach zeolitych: A - ZDN; B - ZGN; C – ZDM; D – ZGM

Wyższe powinowactwo sorbentów zeolitych w stosunku do barwnika kationowego może wynikać ze struktury minerału (Rys.3). Każdy atom glinu ( $\text{Al}^{3+}$ ) generuje jeden ładunek ujemny, dzięki czemu powierzchnia zeolitu przyciąga elektrostatycznie substancje posiadające ładunek dodatni [8]. Dane literaturowe potwierdzają wysoką przydatność zeolitów do usuwania barwników kationowych z roztworów wodnych [2, 3, 6, 7].



Rys. 3. Uproszczony wzór strukturalny zeolitu

Podczas modyfikacji zeolitu  $6\text{M NaOH}$ , jony  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{Ca}^{2+}$  które początkowo neutralizowały ujemnie naładowaną powierzchnię minerału [5], zostały przypuszczalnie wyparte przez nadmiar jonów  $\text{Na}^+$ . Po przemyciu zeolitu wodą destylowaną, więk-

szość kationów prawdopodobnie została wypłukana z sorbentu, dzięki czemu powierzchnia modyfikowanego sorbentu zyskała większy ładunek ujemny. Oczywistym skutkiem modyfikacji zeolitu przez NaOH jest więc potwierdzone w badaniach zwiększenie zdolności sorpcyjnej minerału względem związków kationowych, oraz zmniejszenie skuteczności sorpcji związków anionowych.

#### 4. WNIOSKI

1. Minerały zeolitowe wykazują dobrą efektywność sorpcji barwnika Basic Green 4.
2. Modyfikacja zeolitu za pomocą NaOH poprawia zdolności sorpcyjne minerału względem barwnika kationowego, jednak wpływa negatywnie na sorpcję barwnika anionowego.
3. Sorbent zeolitowy w formie drobnoziarnistej wykazuje większą efektywność sorpcji RB5 i BG4 w porównaniu do formy gruboziarnistej. Wskazywać to może na utrudnienia dyfuzji barwników do wnętrza minerału.

#### LITERATURA

- [1] CARLIELL C.M., BARCLAY S.J., BUCLEY C.A., *Treatment of exhausted reactive dye bath effluent using anaerobic digestion*, WATER S.A., 1996, Vol. 22, 225-233.
- [2] FILIPKOWSKA U., RODZIEWICZ J., MOCZKOWSKA I., *Basic Violet 10 Dye Removal from Water Solutions onto Zeolite*, Annual Set The Environment Protection, 2010, Vol. 12, 747-760.
- [3] MESHKO V., MARKOVSKA L., MINCHEVA M., RODRIGUES A.E., *Adsorption of basic dyes on granular activated carbon and natural zeolite*, Water Research, 2001, Vol. 35, No. 14, 3357-3366.
- [4] 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, Vol. 77, 247-255.
- [5] ROZIC M., CERJAN-STEFANOVIC S., KURAJICA S., VANCINA V., HODZIC E., *Ammoniacal nitrogen removal from water by treatment with clays and zeolites*, Water Research, 2000, Vol. 34, 3675-3681.
- [6] SOHRABNEZHAD S., POURAHMAD A., *Comparison absorption of new methylene blue dye in zeolite and nanocrystal zeolite*, Desalination, 2010, Vol. 256, 84-89.
- [7] WANG C., LI J., SUN X., HUANG J., *Adsorption of Dye from Wastewater by Zeolites Synthesized from Fly Ash: Kinetic and Equilibrium Studies*, Chinese Journal of Chemical Engineering, 2009, Vol. 17, No. 3, 513-521.
- [8] WIDIASTUTI N., WU H., ANG H.M., ZHANG D., LI R.-K., *Removal of ammonium from grey-water using natural zeolite*, Desalination, 2011, Vol. 277, 21-27.



## REMOVAL OF DYES FROM WATER SOLUTIONS ONTO MODIFIED ZEOLITE

This study investigated sorption effectiveness of Reactive Black 5 – RB5 and Basic Green 4 – BG4 dyes onto non-modified zeolite and onto zeolite modified with 6M NaOH. Both analyzed sorbents were in the fine-grain ( $\emptyset$  0.5-1.0 mm) and coarse-grain form ( $\emptyset$  2.0 -3.0 mm). Sorption of dyes onto zeolite sorbents was described using the Langmiur's model and the Freundlich's model. Owing to their negative charge in an aqueous solution, the zeolites demonstrated generally higher sorption capacity of cationic dye BG4, compared to the anionic dye RB5. Modification of zeolites with NaOH resulted in increased negative charge of the mineral and, thereby, in the increased affinity of the mineral to BG4 and deteriorated sorption ability of RB5. In all experimental series, the fine-grain zeolite sorbents were characterized by higher sorption capability than the coarse-grain zeolites, which may indicate limited diffusion of dyes to the interior of mineral and surface character of the sorption process.

The maximum sorption capacity of the modified zeolite against BG4 reached 71.28 mg/g for the fine-grain sorbent and 66.03 mg/g for the coarse grain sorbent. In the case of the non-modified zeolite, the efficiency of BG4 sorption was lower by 40.2 % and 44.5 %, respectively. The sorption capability of the modified fine-grain and coarse-grain zeolite against RB5 accounted for 2.00 mg/g and 1.49 mg/g. In turn, the efficiency of this dye sorption by the non-modified zeolite was higher by 44.5 % and 60.4 %, respectively.