

Anna KAMIŃSKA*, Małgorzata JĘDRZEJCZAK*, Krzysztof WOJCIECHOWSKI*

OZNACZANIE STOPNIA ODBARWIENIA I ZAWARTOŚCI CHROMU W ROZTWORACH BARWNIKÓW METALOKOMPLEKSOWYCH PO ICH ADSORPCJI NA WĘGLU AKTYWNYM

Zanieczyszczenie wody spowodowane emisją barwnych ścieków przemysłowych jest obecnie poważnym zagrożeniem dla środowiska. Barwniki i pigmenty, nawet w bardzo małych stężeniach, mogą zmieniać właściwości chemiczne i fizyczne wody oraz są toksyczne dla wodnej roślinności, zwierząt i ludzi. Pośród wielu technologii oczyszczania, adsorpcja na węglu aktywnym jest jedną z najbardziej wydajnych i niezawodnych metod usuwania barwy specyficznej ze ścieków. Celem pracy było zbadanie roztworów wodnych wybranych barwników metalokompleksowych – Granatu Gryfalanowego (Acid Blue 193) i Czerni Gryfalanowej (Acid Black 194) pod kątem zawartości chromu (III), który jest uważany za nieszkodliwy, jednakże w niekontrolowanych warunkach w środowisku może ulec utlenieniu do mutagennej formy (VI). Oznaczono także stężenia chromu w roztworach barwników po adsorpcji na węglu aktywnym. W zależności od stężenia początkowego uzyskano 75÷96% oraz 40÷99% stopień usunięcia barwnika i 55÷97% oraz 35÷97% stopień usunięcia chromu z roztworów odpowiednio dla Granatu i Czerni. Określono również pojemność adsorpcyjną węgla aktywnego w stosunku do badanych barwników.

1. WSTĘP

Barwniki azowe stanowią najliczniejszą i najbardziej uniwersalną klasę barwników syntetycznych, używanych w przemyśle tekstylnym, farmaceutycznym, spożywczym i kosmetycznym. Barwa tych związków zależy od liczby i położenia wiązań azowych i sprzężonych chromoforów [1]. Wiele zakładów przemysłowych, szczególnie włókienni-

*Instytut Inżynierii Środowiska i Instalacji Budowlanych, Politechnika Łódzka, Al. Politechniki 6, 90-924 Łódź

czych, używa barwników azowych do barwienia swoich produktów, co prowadzi do powstawania znacznych ilości silnie zabarwionych ścieków.

Przyjmuje się, że na postrzeganie przez ludzi jakości wody duży wpływ ma jej barwa. Zabarwienie jest pierwszym zanieczyszczeniem, jakie jest wykrywane w ściekach. Obecność nawet niewielkiej ilości barwnika (dla niektórych nawet poniżej 1mg/dm^3) jest bardzo widoczna i niepożądana [2]. Uwolnienie barwnych ścieków do odbiorników wodnych wpływa negatywnie nie tylko na ich estetykę, ale także utrudnia przenikanie światła do wód, co prowadzi do zahamowania procesu fotosyntezy [1].

Jedną z grup substancji barwnych obecnych w ściekach, które stwarzają najwięcej problemów, są barwniki metalokompleksowe [4]. Barwniki metalokompleksowe mogą pojawiać się w ściekach poprodukcyjnych i po procesach barwienia, głównie włókien naturalnych. Metale występujące w barwnikach to chrom, kobalt i miedź [5]. Kontakt z chromem może powodować wiele problemów zdrowotnych u ludzi – od prostego podrażnienia skóry do raka płuc [6, 7]. Dodatkowo, na skutek biologicznej redukcji wiązania azowego barwników, w wodzie mogą pojawić się niebezpieczne aminy aromatyczne, jak np. anilina i jej pochodne, które są rakotwórcze [1]. Związki te należą do grupy MAK III A1 (grupa związków rakotwórczych dla ludzi) i możliwość ich odtwarzania, np. w wyniku rozpadu barwników, spowodowała zakaz stosowania do powszechnego użytku barwników je zawierających.

Wydajną metodą usuwania barwy specyficznej ze ścieków jest zastosowanie odpowiednich adsorbentów. Pomimo, że w procesach oczyszczania stosowano wiele różnych materiałów sorpcyjnych, to ciągle najczęściej wykorzystywanym adsorbentem do usuwania barwników ze ścieków jest węgiel aktywny [8].

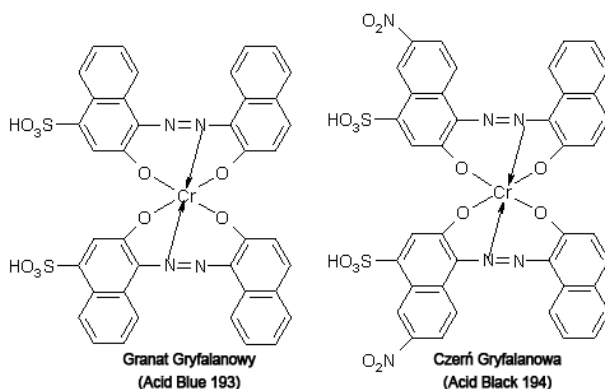
Węgiel aktywny ma szeroki zakres zastosowań. Udowodniono, że jest on efektywnym adsorbentem służącym do usuwania z różnych mediów różnorodnych zanieczyszczeń organicznych i nieorganicznych, jak barwniki i niektóre jony metali [9]. Jeżeli proces adsorpcji jest zaprojektowany prawidłowo, będzie on generował wysokiej jakości oczyszczone ścieki [2]. Duża pojemność adsorpcyjna węgla aktywnego w stosunku do barwników jest rezultatem jego porowatej struktury, zapewniającej rozbudowaną powierzchnię czynną oraz obecności wielu różnych typów grup funkcyjnych na jego powierzchni [10].

W niniejszym artykule przedstawiono wyniki badań nad efektywnością procesu adsorpcji z wykorzystaniem handlowego węgla aktywnego w stosunku do wybranych barwników metalokompleksowych. Wykonano także oznaczenia stężenia chromu w roztworach barwników przed i po procesie adsorpcji. Zanieczyszczenie ścieków pobarwnikarskich chromem może bowiem wynikać z nadmiaru kompleksujących soli chromowych stosowanych w syntezie barwników. Również próby standaryzacji wybarwień mogą powodować nieprzewidywalny wzrost zanieczyszczeń ścieków chromem [11].

2. CZĘŚĆ DOŚWIADCZALNA

2.1. MATERIAŁY I SPRZĘT

Badania zostały przeprowadzone na dwóch chromowych barwnikach metalokompleksowych, wytworzonych w Instytucie Barwników i Produktów Organicznych w Zgierzu. Był to Granat Gryfalanowy (Acid Blue 193), o wzorze cząsteczkowym $C_{40}H_{22}CrN_4O_{10}S_2 \cdot 2H$ i $\lambda_{max}=592$ nm oraz Czerń Gryfalanowa (Acid Black 194) o wzorze cząsteczkowym $C_{40}H_{20}CrN_6O_{14}S_2 \cdot 2H$ i $\lambda_{max}=572$ nm. Budowę obu barwników przedstawiono na rysunku 1. Do eksperymentów zostały użyte roztwory barwników o stężeniach 100, 200 i 500 $\mu\text{mol}/\text{dm}^3$, przygotowane z roztworu wyjściowego 4 mmol/dm^3 metodą rozcieńczeń.

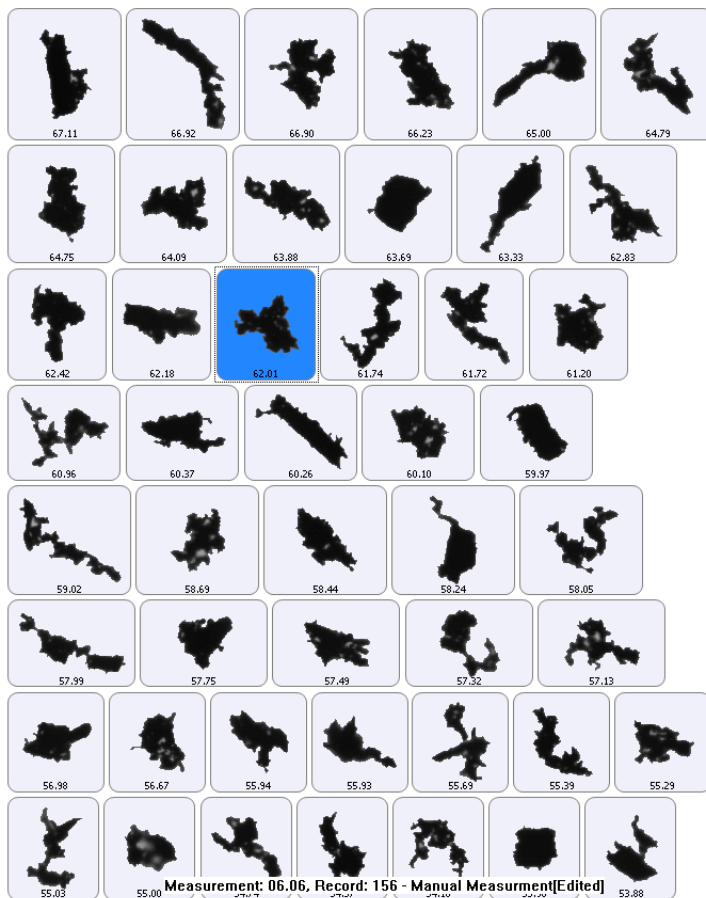


Rys. 1. Symbole barwników i ich budowa

Jako adsorbent zastosowano węgiel aktywny granulowany o rozmiarach cząstek 1-4 mm firmy Chempur. W badaniach wstępnych nad procesem adsorpcji nie był on modyfikowany, natomiast do dalszych badań został rozdrobniony w młynku i przesiany przez sito analityczne, aby uzyskać materiał sorpcyjny o wielkości cząstek poniżej 0,2 mm. Parametry cząstek adsorbentu, uzyskane przy użyciu wysokoczułego analizatora wielkości i kształtu cząstek Morphologi G3 firmy Malvern, zostały przedstawione w tabeli 1.

Tabela 1. Parametry cząstek węgla aktywnego po zmieleniu i odsianiu

Średnia średnica [μm]	14,90	Udział poszczególnych frakcji [%]	
Średnia kulistość (0÷1)	0,801	0÷10 μm	55
Średnie wydłużenie (0÷1)	0,365	10÷50 μm	35
Średnia porowatość (0÷1)	0,949	50÷100 μm	8
Średnia zwartość (0÷1)	0,911	> 100 μm	2



Rys. 2. Zdjęcia przykładowych cząstek węgla aktywnego stosowanego w doświadczeniu, wykonane za pomocą analizatora cząstek Morphologi G3

2.2. PRZEBIEG BADAŃ

Proces adsorpcji prowadzono w zlewkach o pojemności 800 cm^3 poprzez wymieszanie 250 cm^3 roztworu barwnika z 1 g węgla aktywnego, w pH 6. Zawartość zlewek była mieszana przez cały czas trwania doświadczenia przy użyciu mieszadeł magnetycznych. Próbki do analiz pobierano natychmiast po wymieszananiu roztworów z adsorbentem oraz po 1, 2, 4 i 6 godzinach, a następnie odwirowywano je w wirówce. W celu określenia stopnia odbarwienia roztworów, ciecz nadosadową analizowano na spektrofotometrze UV-Vis Hitachi U-2010, przy długości λ_{max} barwnika. Przedstawione wyniki stanowią średnią z trzech niezależnych eksperymentów.

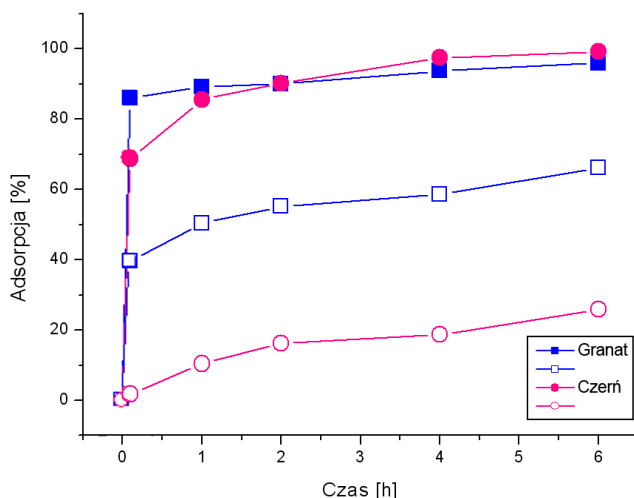
Znając ilość μg barwnika zaadsorbowanego przez węgiel aktywny (wyznaczoną na podstawie stopnia dekoloryzacji roztworów) oraz masę adsorbentu w 250 cm^3 roztwo-

ru barwnika obliczono zdolność adsorpcyjną (mg/g) węgla aktywnego wobec badanych barwników metalokompleksowych.

Oznaczenie chromu w próbkach przed i po procesie adsorpcji (po 6 godzinach) przeprowadzono w oparciu o normę PN-EN 1233. Metoda ta polega na pomiarze zawartości chromu w zakwaszonej próbce techniką atomowej spektrometrii absorpcyjnej, przy długości fali 357,9 nm, z atomizacją w płomieniu powietrze-C₂H₂. Próbki zostały wcześniej zmineralizowane w mineralizatorze MARS.

2.3. WYNIKI BADAŃ I ICH OMÓWIENIE

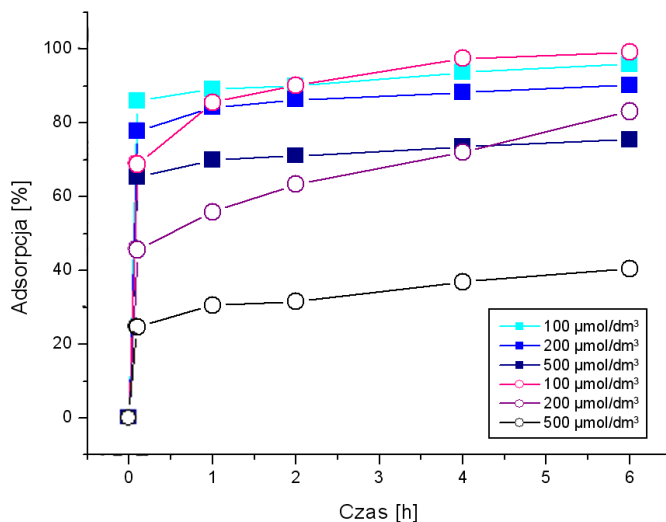
Początkowo badania przeprowadzono na niepreparowanym węglu aktywnym o rozmiarze cząstek podanym przez producenta (1÷4 mm). Dodatek niezmielonego węgla aktywnego spowodował usunięcie tylko około 60% Granatu i zaledwie 5÷25% Czerni po 6 godzinach prowadzenia badań, prawdopodobnie ze względu na jego słabo rozwiniętą powierzchnię czynną (niską wartość stosunku powierzchni do objętości). Ze względu na niezadowalające wyniki adsorpcji, stosowany węgiel aktywny został zmielony i przesiany przez sito o rozmiarze oczek 0,2 mm. Do dalszych badań stosowano wyłącznie uzyskaną w ten sposób frakcję. Wpływ rozmiaru cząstek adsorbentu na przebieg procesu adsorpcji przedstawiono na rysunku 3.



Rys. 3. Wpływ wielkości cząstek węgla aktywnego na efektywność adsorpcji barwników z roztworów o stężeniu początkowym 100 $\mu\text{mol}/\text{dm}^3$ w funkcji czasu kontaktu barwników z adsorbentem
 ■ węgiel aktywny < 0,2 mm, □ węgiel aktywny 1-4 mm

Na rysunku 4 pokazano wpływ czasu kontaktu z węglu aktywnym na procent usunięcia barwników z roztworów o różnych stężeniach początkowych. Wykresy spo-

rzędzono dla obu badanych barwników. W obu przypadkach można stwierdzić, że proces adsorpcji przebiega najszybciej w ciągu pierwszych 20 minut.



Rys. 4. Ilość zaadsorbowanego barwnika w funkcji czasu kontaktu roztworów barwników z adsorbentem o wielkości cząstek < 0,2 mm ■ Granat, ○ Czern

Zaobserwowano także, iż wraz ze wzrostem stężenia początkowego od 100 do 500 $\mu\text{mol}/\text{dm}^3$ rośnie pojemność adsorpcyjna węgla aktywnego (Tabela 3). Wynika to z faktu, iż większe stężenie początkowe barwnika zapewnia siłę napędową, zdolną pokonać opory transportu masy barwnika pomiędzy fazą ciekłą a stałą oraz powoduje zwiększenie liczby zderzeń pomiędzy cząsteczkami barwnika a węglem aktywnym. W efekcie powoduje to zwiększenie pochłaniania barwnika przez adsorbent. Z drugiej strony wraz ze wzrostem stężenia barwnika w roztworze zmniejsza się procent usunięcia zabarwienia, ze względu na ograniczoną dostępność miejsc wiązania barwnika na powierzchni węgla aktywnego [12]. Pojemności adsorpcyjne węgla aktywnego oraz badanych wcześniej adsorbentów [13] zostały podane w tabeli 3. We wszystkich badanych przypadkach pojemność adsorpcyjna dla Czerni w większych stężeniach (powyżej 200 $\mu\text{mol}/\text{dm}^3$) jest mniejsza niż dla Granatu, co prawdopodobnie wynika z budowy cząsteczki barwnika (w badanym pH powierzchnia adsorbentów jest naładowana ujemnie, a Czern posiada dodatkowo dwie grupy nitrowe o silnie akceptorowym charakterze).

Do uzyskanych wyników nie udało się na razie dopasować żadnej znanej z literatury izotermy adsorpcji.

Tabela 2. Pojemności adsorpcyjne różnych adsorbentów wobec Granatu i Czerni [mg/g].
Wyniki odniesiono do [13]

Stężenie molowe barwnika [$\mu\text{mol}/\text{dm}^3$]	Granat Gryfalanowy				Czerń Gryfalanowa			
	Żywy osad czynny	Wysu- szony osad czynny	Popioły lotne	Węgiel aktywny	Żywy osad czynny	Wysu- szony osad czynny	Popioły lotne	Węgiel aktywny
100	17,2	17,9	13,5	20,1	20,2	20,1	7,1	20,8
200	37,2	-	23,9	37,8	39,6	-	8,8	34,8
500	85,0	86,8	49,5	79,0	85,3	51,5	5,9	42,3

Równoległe do spadku zabarwienia oznaczano stężenie chromu w roztworach przed i po procesie adsorpcji. Wraz z obniżeniem się stężenia barwników po dodaniu węgla aktywnego, zmalała także zawartość chromu (tabela 3). Wyniki oznaczeń dla wzorcowych roztworów barwników świadczą o braku zanieczyszczenia barwników solami chromu, gdyż są zbliżone do wartości obliczonych teoretycznie. Podobne badania należałoby przeprowadzić dla odpowiednich handlowych barwników metalo-kompleksowych, które zwykle nie mają tak wysokiej czystości analitycznej. Z tego powodu rzeczywiste ścieki pobarwnikarskie mogą zawierać znaczne ilości soli chromu, pozostałych po syntezie barwników.

Tabela 3. Efektywność usuwania barwy i chromu z roztworów barwników na węglu aktywnym

		Roztwory barwników przed procesem adsorpcji		Roztwory barwników po procesie adsorpcji					
		Granat	Czerń	Granat		Czerń			
C_0	$C_{r\text{teor}}$	Cr	Cr	Pozostały barwnik	Pozostały Cr		Pozostały barwnik	Pozostały Cr	
[$\mu\text{mol}/\text{dm}^3$]	[mg/dm^3]	[mg/dm^3]	[mg/dm^3]	[%]	[mg/dm^3]	[%]	[%]	[mg/dm^3]	[%]
100	5,2	4,05	4,59	4,06	0,11	2,7	0,84	0,13	2,8
200	10,4	8,48	9,77	9,78	1,51	17,8	16,86	2,07	21,2
500	26,0	21,10	22,79	24,49	9,44	44,7	59,53	14,7	64,6

2.4. WNIOSKI

Badane barwniki były syntezowane w laboratorium, stąd też ich czystość analityczna może być wysoka, na co wskazują wyniki oznaczenia chromu w czystych roztworach barwników. Na drodze adsorpcji na węglu aktywnym, w zależności od stężenia początkowego roztworu barwnika ($100\div 500 \mu\text{mol}/\text{dm}^3$), uzyskano zmniejszenie stopnia zabarwienia oraz zawartości chromu w roztworach o $75\div 96\%$ oraz $55\div 97\%$ (Granat) i $40\div 99\%$ oraz $35\div 97\%$ (Czerń). Zastosowanie adsorbentu o mniejszych

rozmiarach cząstek znacznie poprawiło efektywność procesu. Pojemność adsorpcyjna węgla aktywnego w stosunku do badanych barwników jest zbliżona do pojemności innych alternatywnych materiałów sorpcyjnych (osad czynny) i można by rozważyć jego zastąpienie tańszym adsorbentem.

LITERATURA

- [1] SHAHUL HAMEED K., MUTHIRULAN P., MEENAKSHI SUNDARAM M., *Adsorption of chromotrope dye onto activated carbons obtained from the seeds of various plants: Equilibrium and kinetics studies*, Arabian Journal of Chemistry, 2013, <http://dx.doi.org/10.1016/j.arabjc.2013.07.058>.
- [2] CRINI G., *Non-conventional low-cost adsorbents for dye removal: A review*, Bioresource Technology, 2006, Vol. 97, 1061-1085.
- [3] PALANISAMY P.N., SIVAKUMAR P., *Kinetic and isotherm studies of the adsorption of Acid Blue 92 using a low-cost non-conventional activated carbon*, Desalination, 2009, Vol. 249, 388-397.
- [4] TREVIÑO-CORDERO H., JUÁREZ-AGUILAR L.G., MENDOZA-CASTILLO D.I., HERNÁNDEZ-MONTOYA V., BONILLA-PETRICIOLET A., MONTES-MORÁN M.A., *Synthesis and adsorption properties of activated carbons from biomass of Prunus domestica and Jacaranda mimosifolia for the removal of heavy metals and dyes from water*, Industrial Crops and Products, 2013, Vol. 42, 315-323.
- [5] KAUSPĖDIENĖ D., KAZLAUSKIENĖ E., GEFENIENĖ A., BINKIENĖ R., *Comparison of the efficiency of activated carbon and neutral polymeric adsorbent in removal of chromium complex dye from aqueous solutions*, Journal of Hazardous Materials, 2010, Vol. 179, 933-939.
- [6] OLIVEIRA L., VAN ZANTEN COURA C., GUIMARÃES I., GONÇALVES M., *Removal of organic dyes using Cr-containing activated carbon prepared from leather waste*, Journal of Hazardous Materials, 2011, Vol. 192, 1094-1099.
- [7] KHEZAMI L., CAPART R., *Removal of chromium(VI) from aqueous solution by activated carbons: Kinetic and equilibrium studies*, Journal of Hazardous Materials, 2005, Vol. 123, 223-231.
- [8] Lu P.J., Lin H.C., Yu W.T., Chern J.M., *Chemical regeneration of activated carbon used for dye adsorption*, Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers, 2011, Vol. 42, 305-311.
- [9] EL NEMR A., KHALED A., ABDELWAHAB O., EL-SIKAILY A., *Treatment of wastewater containing toxic chromium using new activated carbon developed from date palm seed*, Journal of Hazardous Materials, 2008, Vol. 152, 263-275.
- [10] CHAN L.S., CHEUNG W.H., ALLEN S.J., MCKAY G., *Error Analysis of Adsorption Isotherm Models for Acid Dyes onto Bamboo Derived Activated Carbon*, Chinese Journal of Chemical Engineering, 2012, Vol. 20, 535-542.
- [11] WOJCIECHOWSKI K., SZUSTER L., RUTOWICZ J., KAMIŃSKA A., *Dyeing properties of CI Acid Blue 193 and non-equivalent properties of CI Acid Black 194 produced by different manufacturers*, Coloration Technology, materiały w druku.
- [12] AKSU Z., AKIN A.B., *Comparison of Remazol Black B biosorptive properties of live and treated activated sludge*, Chemical Engineering Journal, 2010, Vol. 165, 184-193.
- [13] KAMIŃSKA A., JĘDRZEJCZAK M., WOJCIECHOWSKI K., *Porównanie zdolności adsorpcyjnych biomasy osadu czynnego i popiołów lotnych ze spalania węgla kamiennego wobec wybranych barwników metalokompleksowych*, [w:] Interdyscyplinarne Zagadnienia w Inżynierii i Ochronie Środowiska, Oficyna Wydawnicza Politechniki Wrocławskiej, Wrocław 2013, 245-252.

DETERMINATION OF COLOR REMOVAL AND CONTENT OF CHROMIUM
IN THE SOLUTIONS OF METAL COMPLEX DYES AFTER THEIR ADSORPTION
ON ACTIVATED CARBON.

Water pollution caused by emissions of color industrial wastewater is now a serious environmental threat. Dyes and pigments, even at very low concentrations, may modify the physical and chemical properties of water and they are toxic to aquatic flora, animals and human beings. Among the many wastewater treatment technologies, adsorption on activated carbon is one of the most efficient and reliable methods [1, 2].

The aim of the study was to examine the selected metal complex dyes Acid Blue 193 (AB 193) and Acid Black 194 (AB 194) for the content of chromium(III), which is considered harmless, but in uncontrolled conditions in the environment can be oxidized to the mutagenic form (VI) [3]. The concentration of chromium in the dye solution after adsorption on the activated carbon was also determined. 96÷75% and 99÷40% removal of color and 55÷97% and 35÷97% removal of chromium for AB 193 and AB 194 respectively were obtained, depending on the initial concentration of the dye. The adsorption capacities of activated carbon for the tested metal complex dyes were also determined.