

Paula SZYMCZYK, Urszula FILIPKOWSKA, Tomasz JÓŹWIAK,
Izabella KŁODOWSKA*

WYKORZYSTANIE BIOMASY GLONÓW DO USUWANIA BARWY Z ROZTWORÓW WODNYCH

W pracy zbadano skuteczność adsorpcji barwników reaktywnych Reactive Black 5 i Reactive Yellow 84 na martwej biomase glonów. Sorbentem była mieszana kultura składająca się w 90% z *Chlorella sp.* i w 10% z *Scenedesmus sp.*, z której wcześniej próbowano pozyskać olej. Hodowlę prowadzono w warunkach kontrolowanych w Katedrze Inżynierii Środowiska, Uniwersytetu Warmińsko-Mazurskiego w Olsztynie. Zakres pracy obejmował: określenie optymalnego odczynu w procesie adsorpcji barwników na biomase glonów, wyznaczenie czasu równowagi adsorpcji barwników na biosorbencie oraz określenie maksymalnej pojemności adsorpcyjnej. Stężenie sorbentu w roztworze wynosiło 5g s.m./dm³. Stężenie barwnika pozostałego w roztworze oznaczono metodą spektrofotometryczną za pomocą spektrofotometru UV-VIS SP 2000. Optymalny odczyn dla adsorpcji barwników reaktywnych ustalono na poziomie pH=3. Czas równowagi adsorpcji barwników na biomase glonów wyniósł 180 minut. Maksymalną pojemność adsorpcyjną określono po ustaleniu optymalnego odczynu adsorpcji. Otrzymane wyniki opisano za pomocą trzech modeli: podwójnego równania Langmuira, Langmuira oraz Freundlicha. Dwa modele - heterogeniczny model Langmuira i Langmuira charakteryzowały się najlepszym dopasowaniem danych eksperymentalnych ($R^2 > 0,99$). Z tego względu, że powierzchnia biomasy glonów jest naładowana ujemnie konieczne było zastosowanie niskiego pH. Ustalona wartość pH=3 spowodowała protonowanie niektórych grup funkcyjnych biosorbentu, w wyniku czego dochodziło do adsorpcji barwników reaktywnych. Maksymalna pojemność adsorpcyjna glonów dla barwnika RY84 wyniosła 73,49 mg/g s.m. natomiast dla barwnika RB 5 -5,12 mg/g s.m. Znacznie lepszą skuteczność sorbowania barwnika RY84 na biomase glonów jest spowodowana prawdopodobnie większym powinowactwem grup funkcyjnych barwnika w stosunku do sorbentu oraz wyższą masą cząsteczkową barwnika.

* Katedra Inżynierii Środowiska, Uniwersytet Warmińsko – Mazurski w Olsztynie ul. M. Oczapowskiego 2, 10-719 Olsztyn

1. WSTĘP

Coraz więcej gałęzi przemysłu odprowadza do środowiska zanieczyszczenia w postaci barwnych ścieków [27]. Barwniki są stosowane w przemyśle włókienniczym, tekstylnym, garbarskim skórzanym, papierniczym, gumowym, tworzyw sztucznych, kosmetycznym, farmaceutycznym oraz spożywczym. Obecnie na rynku istnieje ponad 10000 barwników, z których rocznie na świecie przemysł wytwarza około 700000 ton [25]. Barwniki te można podzielić na trzy podstawowe grupy: barwniki anionowe (bezpośrednie, kwasowe, reaktywne), kationowe (zasadowe) i niejonowe (zawieszinowe). Największy, bo około 30% udział w rynku mają barwniki reaktywne, ponieważ charakteryzują się wysoką intensywnością koloru oraz łatwością aplikacji [8, 34]. Niedoskonałość procesu barwienia oraz wysoka rozpuszczalność szczególnie barwników reaktywnych powodują, że znaczna ilość związków barwnych (od 2 do 50%) przedostaje się do ścieków, a w konsekwencji trafia do środowiska naturalnego [4, 7, 22].

Barwniki, które nie zostały usunięte podczas procesów technologicznych, przedostają się do środowiska i w wodach naturalnych bywają widoczne nawet przy stężeniach rzędu $0,005 \text{ mg/dm}^3$ [8]. Barwniki wpływają na walory estetyczne środowiska wodnego oraz ograniczają dostęp światła dla autotrofów przez co hamują proces fotosyntezy. Poza tym, niektóre barwniki zawierają metale ciężkie, takie jak: miedź, nikiel, rtęć, chrom, kobalt i mają właściwości kancerogenne oraz mutagenne [32]. Z danych literaturowych wynika, że typowe metody oczyszczania ścieków oparte na osadzie czynnym charakteryzują się niską skutecznością usuwania barwników [28]. W związku z tym celowym wydaje się poszukiwanie nowych metod usuwania zanieczyszczeń barwnych z roztworów wodnych.

Do oczyszczania ścieków barwnych mogą być wykorzystywane zarówno metody chemiczne jak i fizyczne. Wśród metod chemicznych wyróżnia się: koagulację [22], flokulację, elektroflotację, naświetlanie i utlenianie ozonem [10, 25, 33]. Natomiast do metod fizycznych zalicza się procesy membranowe – nanofiltrację, elektrodializę, odwróconą osmozę, oraz proces adsorpcji.

Alternatywą dla tradycyjnych sorbentów mogą być biosorbenty, które obficie występują w naturze, są proste i skuteczne w użyciu. Do tej pory najczęściej stosowanym sorbentem był węgiel aktywny, który skutecznie usuwa barwniki z roztworów wodnych [26]. Wykorzystywanie tego sorbentu jest jednak nie zawsze opłacalne ze względu na wysokie koszty jego produkcji oraz regeneracji. Od niedawna, coraz większym zainteresowaniem cieszy się chitozan, jednak jego wadą jest fakt, iż w kwasowych roztworach ulega on rozpuszczaniu i traci zdolność wiązania sorbatów [18]. Innymi biosorbentami mogą być produkty odpadowe pochodzenia roślinnego lub zwierzęcego, m.in. bakterie, glony [1], grzyby [2] oraz różne części roślin [12].

Alternatywnym biosorbentem mogą być również glony. W ostatnim czasie biomasę glonów wykorzystywano głównie do usuwania metali ciężkich z roztworów wod-

nych. Stosowanie glonów w procesie sorpcji jest obecnie przedmiotem licznych prac badawczych, ponieważ jest to tani, szybko zwiększający biomasę surowiec odnawialny, występujący w dużych ilościach w morzach i oceanach [15, 29]. Szacuje się, że z ponad 25000 poznanych gatunków alg tylko około 70 wykorzystuje się do produkcji żywności, paszy, kosmetyków i biochemikaliów [29]. W związku z tym wykorzystywanie glonów do podczyszczania ścieków przemysłowych mogłoby rozwiązać problem wielu państw nadmorskich związany z ich usuwaniem z plaż i utylizacją.

Wiązanie zanieczyszczeń przez algi może zachodzić zgodnie z mechanizmem adsorpcji fizycznej lub chemicznej (wymiana jonowa, kompleksowanie, mikrostrącanie, chelatowanie, chemisorpcja) [29]. Podstawowym czynnikiem, mającym wpływ na występowanie i wydajność zjawiska biosorpcji jest specyficzna budowa chemiczna ściany komórkowej organizmów wchodzących w skład biomasy. Powierzchnię alg tworzą głównie polisacharydy, lipidy i białka. Związki te umożliwiają wiązanie zanieczyszczeń, ponieważ zawierają różnego rodzaju grupy funkcyjne - aminowe, siarczynowe, fosforanowe, karboksylowe i hydroksylowe [17].

W niniejszej pracy zbadano skuteczność adsorpcji popularnych w przemyśle tekstylnym barwników reaktywnych (Reactive Black 5 [RB 5] i Reactive Yellow 84 [RY 84]) przez martwą biomasę glonów. Celem badań wstępnych było określenie optymalnych warunków procesu adsorpcji, takich jak odczyn. Po zrealizowaniu badań wstępnych, wyznaczona została maksymalna pojemność adsorpcyjna sorbentu względem badanych barwników.

2. METODYKA BADAŃ

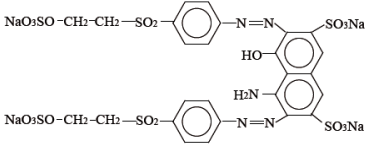
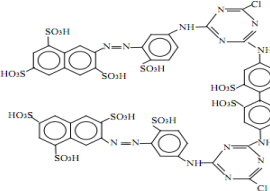
2.1. CHARAKTERYSTYKA SORBENTU

Sorbentem była biomasa glonów, która pochodziła z hodowli prowadzonej w warunkach kontrolowanych w Katedrze Inżynierii Środowiska Uniwersytetu Warmińsko-Mazurskiego w Olsztynie. Jako sorbent wykorzystano martwą biomasę glonów, z której wcześniej próbowano pozyskać olej w sposób fizyczny na czterowarstwowym filtrze, w którym siła nacisku tłoka na biomasę glonów wynosiła 2 kN. Do doświadczeń wytypowano grupy taksonomiczne najczęściej występujące w wodach Zalewu Wiślanego, a mianowicie mieszaną kulturę składającą się w 90% z *Chlorella sp.* i w 10% z *Scenedesmus sp.*

2.2. CHARAKTERYSTYKA I SPOSÓB PRZYGOTOWANIA BARWNIKÓW

Do badań wykorzystano barwniki anionowe Reactive Black 5 i Reactive Yellow 84. Budowę i właściwości barwników pokazano w tabeli 1.

Tabela 1. Zastosowane barwniki reaktywne

	Reactive Black 5 - [RB5]	Reactive Yellow 84 - [RY84]
Wzór strukturalny		
Masa molowa	991 g/mol	1701 g/mol
Rodzaj grupy chromoforowej	azowa	azowa
Rodzaj grup aktywnych	winylosulfonowe	chlorotriazynowe

W celu otrzymania roztworu roboczego odważano 1 g czystego barwnika RB 5 lub RY 84 w postaci sproszkowanej, który następnie przenoszono ilościowo do kolby miarowej o pojemności 1 dm³, po czym uzupełniano wodą destylowaną. Stężenie barwników w otrzymanym roztworze wynosiło 1000 mg/dm³.

2.3. WYZNACZENIE OPTIMALNEGO ODCZYNU ADSORPCJI

W celu określenia optymalnego odczynu adsorpcji zostały przygotowane roztwory wodne o stężeniu barwników 100 mg/dm³ i odczynach: pH 1, pH 3, pH 5, pH 7, pH 9 i pH 11. Do zlewek o pojemności 150 cm³ dodano adsorbent w postaci martwej biomasy glonów w ilości 5 g s.m./dm³ oraz 100 cm³ roztworów barwników o odpowiednim pH. Korekty odczynu odbywały się za pomocą wodnych roztworów HCl oraz NaOH. Proces adsorpcji barwników zachodził w zlewkach umieszczonych na mieszadłach magnetycznych. Po 2 godzinach adsorpcji oznaczone zostało stężenie adsorbentu w roztworze.

2.4. WYZNACZENIE CZASU RÓWNOWAGI PROCESU

Do zlewek o pojemności 500 cm³ odmierzone 5g s.m./dm³ martwej biomasy glonów oraz roztwory barwników o stężeniu 100 mg/dm³. W określonych odstępach czasu pobierano próbki (5 cm³) w celu oznaczenia stężenia pozostałego w roztworze barwnika.

2.5. WYZNACZENIE MAKSYMALNEJ POJEMNOŚCI ADSORPCYJNEJ

Do zlewek o pojemności 250 cm³ odmierzone adsorbent w ilości 5g s.m./dm³ oraz roztwór badanego adsorbentu o stężeniu 10, 50, 100, 200, 300, 400, 500 mg/dm³ i od-

powiednim odczynie. Następnie zlewki te umieszczono na wytrząsarce laboratoryjnej. Po upływie czasu określonego na podstawie badań wstępnych, oznaczone zostało stężenie barwników pozostałych w roztworze. Na podstawie uzyskanych wyników ustalona została maksymalna pojemność adsorpcyjna biomasy glonów.

2.6. METODY OBLICZENIOWE

Ilość zaadsorbowanego barwnika została obliczona z zależności (1):

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

gdzie:

Q_s – masa zaadsorbowanego barwnika (mg/g s.m.),

C_o – początkowe stężenie barwnika (mg/dm³),

C_s – stężenie barwnika po adsorpcji (mg/dm³),

m – masa sorbentu (g s.m).

Do opisu danych zostały użyte modele: Freundlicha, model Langmuira i podwójny model Langmuira.

Model Freundlicha (2) jest stosowany do opisu adsorpcji na powierzchniach niejednorodnych energetycznie. Według tej teorii, ilość zaadsorbowanych cząsteczek nie może być większa od liczby miejsc aktywnych, a powstała warstwa umożliwia powstawanie następnych warstw [9].

$$Q = C^n \cdot k \quad (2)$$

gdzie:

Q – masa adsorbowanego związku (mg/g s.m.),

k – stała adsorpcji,

C – stężenie adsorbowanej substancji w stanie równowagi (mg/dm³),

n – współczynnik rozdziału określający stosunek ilości zaadsorbowanej do ilości pozostałej w roztworze, w stanie równowagi (dm³/g s.m.).

Według modelu Langmuira (3) wiązanie cząsteczek adsorbentu może mieć charakter chemiczny lub fizyczny. Między zaadsorbowanymi cząsteczkami nie występuje żadne oddziaływanie i tworzą one warstwę monomolekularną. Ilość zaadsorbowanej substancji zależy głównie od pojemności adsorpcyjnej monowarstwy (q_{max}) oraz powinowactwa adsorpcyjnego adsorbentu do adsorbentu (K_c).

$$Q = \frac{q_{max} \cdot K_c \cdot C}{1 + K_c \cdot C} \quad (3)$$

gdzie:

Q – masa adsorbowanego związku (mg/g s.m.),

K_c – stała w równaniu Langmuira ($\text{dm}^3/\text{g s.m.}$),

q_{max} – maksymalna pojemność sorpcyjna monowarstwy adsorbentu (mg/g s.m.),

C – stężenie adsorbowanej substancji w stanie równowagi (mg/dm^3).

Maksymalna pojemność adsorpcyjna wyznaczona została również za pomocą podwójnego modelu Langmuira (4). Model ten zakłada, że powierzchnia adsorbentu jest energetycznie niejednorodna i posiada centra aktywne o różnej energii wiązania cząsteczek adsorbentu. Miejsca aktywne charakteryzują stałe: b_1, K_1 i b_2, K_2 , natomiast pojemność adsorpcyjna jest równa sumie maksymalnej pojemności adsorpcyjnej miejsc aktywnych I i II rodzaju (b_1+b_2) [19,31].

$$Q = \frac{b_1 \cdot K_1 \cdot C}{1 + K_1 \cdot C} + \frac{b_2 \cdot K_2 \cdot C}{1 + K_2 \cdot C} \quad (4)$$

gdzie :

Q – adsorpcja rzeczywista sorbatu na sorbencie (mg/g.s.m)

b_1 – maksymalna pojemność adsorpcyjna sorbentu (miejsca aktywne I typu)
(mg/g s.m)

b_2 - maksymalna pojemność adsorpcyjna sorbentu (miejsca aktywne II typu)
(mg/g s.m)

K_1, K_2 – stałe w równaniu Langmuira (dm^3/mg)

C – stężenie adsorbowanej substancji w stanie równowagi (mg/dm^3).

2.7. METODY ANALITYCZNE

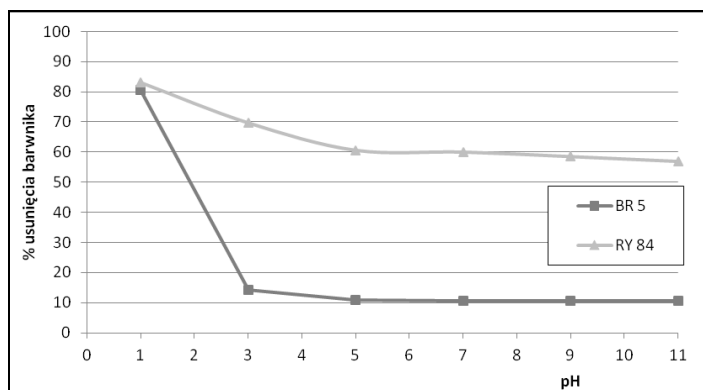
Pomiar stężenia barwników w roztworze został określony metodą spektrofotometryczną na spektrofotometrze UV-VIS SP 2000.

3. WYNIKI I DYSKUSJA

Na rysunku 1 przedstawiona została zdolność adsorpcyjna biomasy glonów w stosunku do barwników RB 5 i RY 84, w zależności od odczynu adsorpcji.

Najlepszą efektywność adsorpcji dla obu barwników uzyskano przy pH 1. W obu przypadkach z roztworu zostało usunięte ponad 80% barwników. Dla barwnika Reactive Yellow 84 wysoką efektywność (wynoszącą około 70%) uzyskano również dla pH równego 3, natomiast dla Reactive Black 5 efektywność wynosiła już tylko 14%. Dla barwnika RY 84 skuteczność adsorpcji w zakresie od 3 do 11 pH malała wraz ze wzrostem odczynu, natomiast dla barwnika RB 5 skuteczność adsorpcji zmieniała się

nieznacznie w przedziale 5–11 pH. Na podstawie badań wstępnych można zauważyć, że barwnik RY 84 jest lepiej usuwany przez biomasę glonów z roztworu wodnego.

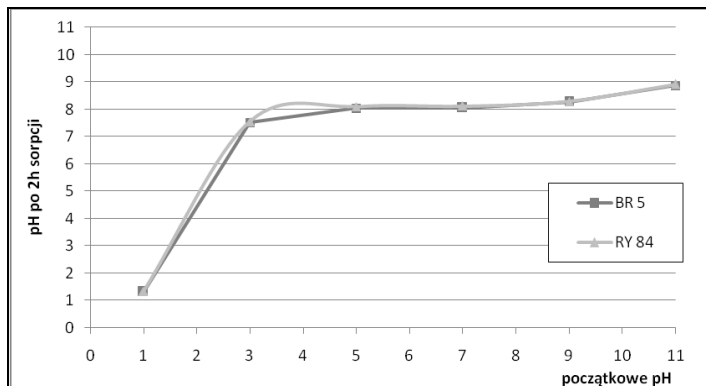


Rys. 1. Wpływ odczynu na skuteczność adsorpcji barwników

Na rysunku 2 przedstawiono zmianę pH roztworu zawierającego barwniki RB 5 i RY 84 po 2 godzinach adsorpcji.

Początkowe pH adsorpcji w większości przypadków ulegało zmianie i dla początkowych wartości z przedziału 3–11 pH osiągało pod koniec procesu zbliżoną wartość, w granicach 7,5–8,9 pH dla obu barwników. Jedynie dla 1 pH wartość ta praktycznie nie uległa zmianie i dla barwnika RB 5 oraz barwnika RY 84 po upływie 2 godzin wynosiła 1,3 pH.

Na podstawie wyników badań (rys.1) można stwierdzić, że biomasa glonów wykazywała największą zdolność adsorpcji barwnika RY 84 w zakresie pH 1–3. Dla barwnika RB 5 największą efektywność uzyskano dla pH 1. Ponieważ odczyn ścieków przemysłowych zawierających barwniki reaktywne waha się zazwyczaj w granicach 3–4 pH, optymalny odczyn adsorpcji przy którym kontynuowano dalsze badania, ustalony został na 3 pH. Odczyn równy 1 pH został pominięty, ponieważ w takim przypadku konieczne byłoby zneutralizowanie ścieków przed ich wprowadzeniem do odbiornika, a to byłoby nieekonomiczne. Warto zaznaczyć, że przy wartości pH 3 biomasa glonów jest w stanie sama doprowadzić odczyn ścieków oczyszczonych do neutralnego (rys. 2).



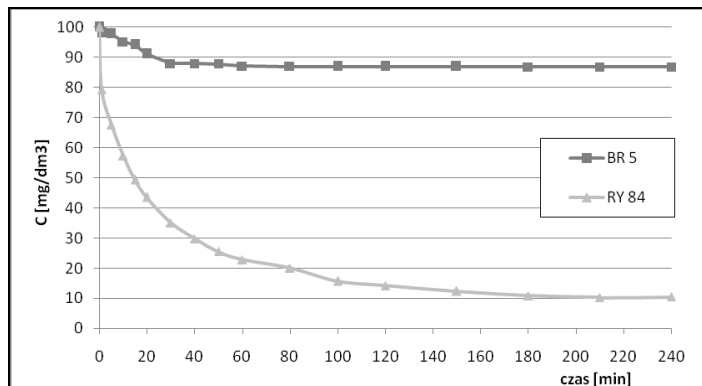
Rys. 2. Zmiana odczynu po 2 godzinach adsorpcji

Odczyn 1 pH, podczas adsorpcji barwnika reaktywnego RB 5 na biomase glonów został uznany za najbardziej korzystny również przez Vijayaraghavan K. i wsp. [31]. Natomiast większość autorów publikacji, którzy stosowali biomasę glonów, jako najlepsze wartości pH dla adsorpcji barwników reaktywnych podaje zakres pH od 1 do 3 [1, 5, 11, 16].

Barwniki reaktywne są nazywane barwnikami anionowymi z powodu ujemnego ładunku grup funkcyjnych [24]. Powierzchnia glonów jest naładowana ujemnie, a przy wysokim pH dodatkowo jeszcze wzrasta ilość anionów na ich powierzchni, co nie sprzyja adsorpcji barwników anionowych [21]. Natomiast znaczny wzrost efektywności adsorpcyjnej zauważalny jest przy silnie kwasowym pH. Jest to związane z obecnością azotu w grupach funkcyjnych biomasy glonów, który ulega protonowaniu w niskim pH. W wyniku tego procesu powierzchnia biosorbentu zmienia swój ładunek na dodatni i wzrasta oddziaływanie elektrostatyczne między cząstkami biomasy i barwnikiem [6, 20, 23].

Na rysunku 3 wyznaczono czas równowagi reakcji adsorpcji barwników przy wcześniej ustalonej, optymalnej wartości pH 3. Z przedstawionych danych wynika, iż czas równowagi dla obu barwników został osiągnięty po upływie około 180 minut. Taki czas adsorpcji zastosowany został we wszystkich przeprowadzonych seriach badawczych. Jest to czas, po jakim osiągnana jest równowaga adsorpcyjna na wielu innych adsorbentach.

Z danych przedstawionych na rysunku 3 można również wywnioskować, że na biomase glonów dużo lepiej sorbuje się barwnik Reactive Yellow 84. Wciążu 180 minut usunięto około 90% tego barwnika, natomiast barwnik Reactive Black 5 został usunięty tylko w 14%.

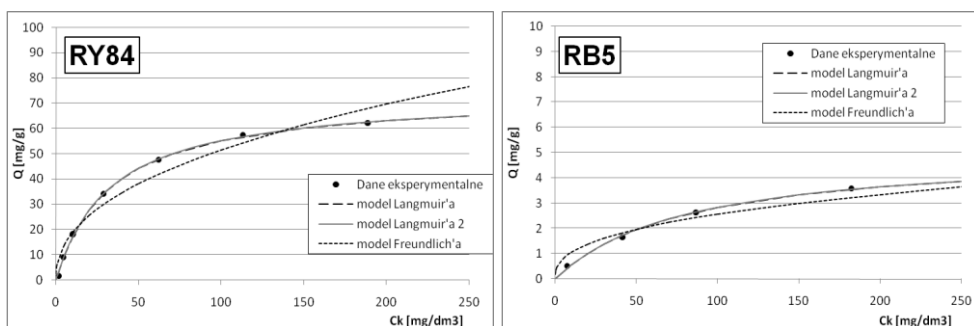


Rys. 3. Wyznaczenie czasu równowagi reakcji adsorpcji barwników RB 5 i RY 84 na sorbencie z biomasy glonów

Na podstawie badań wstępnych przeprowadzono badania pozwalające na ustalenie maksymalnej pojemności adsorpcyjnej dla obu barwników.

Efektywność adsorpcji barwnika RB 5 oraz barwnika RY 84 z roztworów wodnych na biomasy glonów analizowano na podstawie zależności pomiędzy ilością barwnika adsorbowanego, a jego stężeniem równowagowym. Do analizy uzyskanych wyników wykorzystano trzy izotermy adsorpcji: Freundlicha, Langmuira i podwójnego równania Langmuira.

Dla wszystkich modeli: Freundlicha, Langmuira i podwójnego modelu Langmuira wyznaczono stałe metodą regresji nieliniowej. Współczynnik R^2 został przyjęty jako miara dopasowania krzywej do danych eksperymentalnych. Rysunek 4 przedstawia dane eksperymentalne zaprezentowane za pomoc trzech modeli.



Rys. 4. Porównanie dopasowania modeli Freundlicha, Langmuira i podwójnego modelu Langmuira dla barwników RY84 i RB5

Na podstawie uzyskanych wyników można stwierdzić, że adsorpcja barwników na biomacie glonów jest dobrze opisana przez dwa spośród trzech testowanych modeli – model Langmuira i podwójny model Langmuira. Potwierdzają to bardzo wysokie wartości współczynnika R^2 , które zbliżone są do wartości 1. Natomiast znacznie gorsze dopasowanie danych doświadczalnych uzyskano w przypadku modelu Freundliha. Wartości współczynnika dopasowania dla trzech modeli przedstawiono w tabeli 2.

Tabela 2. Stałe i współczynniki dopasowania wyznaczone z równania Langmuira, podwójnego równania Langmuira i równania Freundliha.

Barwnik	Stałe w równaniu Langmuira	R^2	Stałe w podwójnym równaniu Langmuira				R^2	Stałe w równaniu Freundliha		R^2
	K_c		K_1	b_1	K_2	b_2		k	n	
RY 84	0,0302	0,9985	0,0302	51,053	0,0302	22,443	0,9985	6,9746	0,4341	0,9515
RB 5	0,0123	0,9975	0,0123	2,613	0,0123	2,5066	0,9975	0,4402	0,3824	0,9547

Do dalszej analizy procesu adsorpcji barwników RB 5 i RY 84 na biomacie glonów wykorzystano stałe wyznaczone z modelu Langmuira i podwójnego modelu Langmuira, ponieważ ich wartości były analogiczne.

Badania wykazały, że spośród dwóch testowanych barwników wyższą pojemność adsorpcyjną biomasy glonów uzyskano dla barwnika reaktywnego RY 84. Maksymalna pojemność adsorpcyjna glonów dla barwnika Reactive Yellow 84 wyniosła 73,49 mg/g s.m. a w przypadku barwnika Reactive Black 5-5,12 mg/g s.m.

Różnice w pojemnościach adsorpcyjnych dla dwóch barwników reaktywnych mogą wynikać z ich budowy – różnych grup funkcyjnych i masy cząsteczkowej. Prawdopodobnie biomasa glonów, zawierająca wiele grup funkcyjnych (aminowa, siarczynowa, fosforanowa, karboksylowa i hydroksylowa) wykazuje większe powinowactwo do grup chlorotriazynowych, z których zbudowany jest barwnik RY 84, niż do grup winylosulfonowych barwnika RB 5. Poza tym, masa molowa barwnika RY 84 jest prawie dwukrotnie wyższa niż barwnika RB 5, co miało wpływ na uzyskaną efektywność adsorpcji RY 84. Może to być spowodowane zwiększonym powinowactwem cząsteczek o większej masie do powierzchni adsorbentu.

Z badań własnych przedstawionych w pracy i danych literaturowych wynika, że wyższą pojemność adsorpcyjną dla barwnika RB 5 można osiągnąć przy pH 1 i temperaturze 40°C - w takiej sytuacji pojemność ta może wynosić nawet 100 mg/g [30]. Jednak przy takich parametrach procesowych koszty oczyszczania ścieków wzrastają. W związku z tym w niniejszym badaniu zaproponowano odczyn, który może zostać zneutralizowany przez biomasę glonów oraz temperaturę pokojową.

Warto dodać, że RY 84 jest barwnikiem, który sorbuje się także na innych sorbentach pochodzenia naturalnego, ale z mniejszą skutecznością. Barka i wsp. podjęli próby adsorpcji tego barwnika na hydroksyapatycie. Maksymalna pojemność adsorpcyjna minerału dla barwnika RY 84 wyniosła 24,31 i 26,45 mg/g, odpowiednio w temperaturze 20 i 50°C [3]. Haddad i wsp. badali zdolność adsorpcyjną mączki z kości zwierzęcych w stosunku do RY 84. Maksymalna pojemność adsorpcyjna jaką uzyskali wyniosła 57,15 mg/g [13].

4. PODSUMOWANIE

Przeprowadzone badania wykazały, że biosorbent jakim była biomasa glonów może być dobrym adsorbentem stosowanym do usuwania barwników ze ścieków przemysłowych.

Efektywność usuwania barwników na martwej biomase glonów w znacznym stopniu zależała od odczynu w jakim przeprowadzany był proces. W niskim odczynie (1-3 pH) część grup funkcyjnych biosorbentu ulegała protonowaniu, co pozytywnie wpływało na adsorpcję barwników anionowych RB 5 oraz RY 84. W związku z tym, optymalny odczyn adsorpcji dla barwników został ustalony na 3 pH.

Biomasa glonów wykazywała szczególną skuteczność przy usuwaniu barwnika Reactive Yellow 84. Maksymalna pojemność adsorpcyjna glonów dla barwnika RY 84 wyniosła 73,49 mg/g s.m. natomiast dla barwnika RB 5–5,12 mg/g s.m. Znacznie lepsza skuteczność sorbowania barwnika RY 84 jest spowodowana prawdopodobnie większym powinowactwem grup funkcyjnych barwnika w stosunku do sorbentu oraz wyższą masą cząsteczkową.

W porównaniu z maksymalnymi pojemnościami adsorpcyjnymi innych biosorbentów przedstawionymi w literaturze można stwierdzić, że biomasa glonów wykazuje dobre właściwości adsorpcyjne, szczególnie w stosunku do barwnika Reactive Yellow 84.

Biomasa glonów w roztworach wodnych, ze względu na obecność aminowych, siarczynowych, fosforanowych, karboksylowych i hydroksylowych grup funkcyjnych, charakteryzuje się ujemnie naładowaną powierzchnią. Z tego powodu adsorpcja związków posiadających ładunek ujemny możliwa jest wyłącznie w odczynie kwasowym, przy którym zachodzi protonowanie części grup funkcyjnych biosorbentu.

LITERATURA

- [1] AKSU Z., TEZER S., *Biosorption of reactive dyes on the green alga *Chlorella vulgaris**, Process Biochemistry, 2005, Vol. 40, 1347–1361.

- [2] AKSU Z., BALIBEK E., *Effect of salinity on metal-complex dye biosorption by Rhizopus arrhizus*, Journal Environmental Management, 2010, Vol. 91, 1546–1555.
- [3] BARKA N., QOURZAL S., ASSABBANE A., NOUNAH A., AIT-ICHOU Y., *Removal of Reactive Yellow 84 from aqueous solutions by adsorption onto hydroxyapatite*. Journal of Saudi Chemical Society, 2011, Vol. 15, 263–267.
- [4] BURKINSHAW S.M., KABAMBE O., *Attempts to reduce water and chemical usage in the removal of bifunctional reactive dyes from cotton: Part 2 bis(vinyl sulfone), aminochlorotriazine/vinyl sulfone and bis(aminochlorotriazine/vinyl sulfone) dyes*, Dyes and Pigments, 2011, Vol. 88, 220-229.
- [5] ÇELEKLI A., YAVUZATMACA M., BOZKURT H., *Binary Adsorption of Reactive Red 120 and Yellow 81 on Spirogyra majuscula. Middle-East.*, Journal of Scientific Research, 2013, Vol. 13, 740-748.
- [6] DAVIS T.A., VOLESKY B., MUCCI A. A review of the biochemistry of heavy metal biosorption by brown algae. Water Research 2003, Vol. 37, 4311-4330.
- [7] FILIPKOWSKA U., JANCZUKOWICZ W., RODZIEWICZ J., SZMIT R., *Adsorpcja barwników z roztworów wodnych na popiołach*, Annual Set The Environment Protection, 2011, Tom 13, 1173-1184.
- [8] FILIPKOWSKA U., JÓŹWIAK T., *Application of chemically-cross-linked chitosan for the removal of Reactive Black 5 and Reactive Yellow 84 dyes from aqueous solutions*, Journal of Polymer Engineering, 2013, Vol. 33, 735–747.
- [9] FILIPKOWSKA U., JÓŹWIAK T., RODZIEWICZ J., KUCIEJEWSKA J., *Zastosowanie kiszonki z kukurydzy Zea Mays L. do usuwania barwników z roztworów wodnych*. Annual Set The Environment Protection, 2013, Tom 15, 2324-2338.
- [10] FILIPKOWSKA U., RODZIEWICZ J., *Effect of electric current on adsorption effectiveness on chitin and chitozan*, Environmental Technology, 2012, Vol. 33(7), 821–827.
- [11] GUEZGUEZ I., DRIDI-DHAOUADI S., MHENNI F., *Sorption of Yellow 59 on Posidonia oceanica, a non-conventional biosorbent: Comparison with activated carbons. Industrial crops and products*, 2009, Vol. 29, 197–204.
- [12] HAMEED B.H., MAHMOUD D.K., AHMAD A.L., *Equilibrium modeling and kinetic studies on the adsorption of basic dye by a low-cost adsorbent: Coconut (Cocos nucifera) bunch waste*, Journal of Hazardous Materials, 2008, Vol. 158, 65–72.
- [13] HADDAD M., MAMOUNI R., SLIMANI R., SAFFAJ N., RIDAOUI M., ELANTRI S., LAZAR S., *Adsorptive removal of Reactive Yellow 84 dye from aqueous solutions onto animal bone meal* Journal of Materials and Environmental Science, 2012, Vol. 3, 1019-1026.
- [14] HE Z.Q., SONG S., QIU J.P., YAO J., CAO X.Y., HU Y.Q., CHEN J.M., *Decolorization of C.I. Reactive Yellow 84 in Aqueous Solution by Electrocoagulation Enhanced with Ozone*, Influence of Operating Conditions Environmental Technology, 2007, Vol. 28, 1257-1263.
- [15] KARADEDE-AKIN H., ÜNLÜ E., *Heavy metal concentrations in water, sediment, fish and some benthic organisms from Tigris River*, Environmental Monitoring and Assessment, 2007, Vol. 131, 323-337.
- [16] KHALAF M. A., *Biosorption of reactive dye from textile wastewater by non-viable biomass of Aspergillus niger and Spirogyra sp.*, Bioresource Technology, 2008, Vol. 99, 6631–6634.
- [17] KLIMMEK S., STAN H. J., WILKE A., BUNKE G., BUCHHOLZ R., *Comparative analysis of the biosorption of cadmium, lead, nickel, and zinc by algae*, Environmental Science & Technology, 2001, Vol. 35, 4283-4288.
- [18] LAUSA R., COSTAA T., SZPOGANICZA B., FÁVERE V.T., *Adsorption and desorption of Cu(II), Cd(II) and Pb(II) ions using chitosan crosslinked with epichlorohydrin-triphosphate as the adsorbent*, Journal of Hazardous Materials, 2010, Vol. 183, 233-241.

- [19] MACHIDA M, KIKUCHI Y., AIKAWA M., TATSUMOTO H., *Kinetics of adsorption and desorption of Pb(II) in aqueous solutions on activated carbon by two-site adsorption model*. *Colloids and Surfaces A, Physicochemical and Engineering Aspects*, 2004, Vol. 240, 179-186.
- [20] MOHARAMI S., JALALI M., *Removal of phosphorus from aqueous solution by Iranian natural adsorbents*, *Chemical Engineering Journal*, 2013, Vol. 223, 328-339.
- [21] NAMASIVAYAM C., KAVITHA D., *Removal of congo red from water by adsorption onto activated carbon prepared from coir pith, an agricultural solid waste*. *Dyes Pigments*, 2002, 54, 47-58.
- [22] NETPRADITA S., THIRAVETYANB P., TOWPRAYOONA S., *Evaluation of metal hydroxide sludge for reactive dye adsorption in a fixed-bed column system*, *Water Research*, 2004, Vol.38, 71-78.
- [23] O'MAHONY T., GUIBAL E., TOBIN J.M., *Reactive dye biosorption by Rhizopus arrhizus biomass*, *Enzyme and Microbial Technology*, 2002, Vol. 31, 456-463.
- [24] OZER A., AKKAYA G., TURABIK M., *Biosorption of acid red 274 (AR274) on Enteromorpha prolifera in a batch system*, *Journal of Hazardous Materials*, 2005, Vol. 126, 119-127.
- [25] PAPIĆ S., KOPRIVANAC N., BOŽIĆ A. L., METES A., *Removal of some reactive dyes from synthetic wastewater by combined Al.(III) coagulation/carbon adsorption process*, *Dyes and Pigments*, 2004, Vol. 62, 291-298.
- [26] RAHMAN A., URABE T., KISHIMOTO N., *Color removal of reactive procion dyes by clay adsorbents*, *Procedia Environmental Sciences*, 2013, Vol. 17, 270-278.
- [27] RENMIN G., LI M., YANG Ch., SUN Y., CHEN J., *Removal of cationic dyes from aqueous solution by adsorption on peanut hull*, *Journal of Hazardous Materials*, 2005, Vol. 121, 247-250.
- [28] 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.
- [29] URBAŃSKA M., KŁOSOWSKI G., *Algi jako materiał biosorpcyjny – usuwanie i odzysk metali ciężkich ze ścieków przemysłowych*, *Ochrona Środowiska i Zasobów Naturalnych*, 2012, Nr 51, 62-77.
- [30] VIJAYARAGHAVAN K., YUN Y. S., *Biosorption of C.I. Reactive Black 5 from aqueous solution using acid-treated biomass of brown seaweed Laminaria sp.* *Dyes and Pigments*, 2008, Vol. 76, 726-732.
- [31] WANG S., ZHU Z.H., *Sonochemical treatment of fly ash for dye removal from wastewater*. *Journal of Hazardous Materials*, 2005, Vol. 126, 91-95.
- [32] WIJANNARONG S., AROONSRIMORAKOT S., THAVIPOKE P., KUMSOPA A., SANGJAN S., *Removal of Reactive Dyes from Textile Dyeing Industrial Effluent by Ozonation Process*, *Biological & Environmental Engineering Society*, 2013, Vol. 5, 279 – 282.
- [33] WYSOCKA I., GIZA M.N., *Comparison of the results of removing orthophosphates from sewage using the electrocoagulation method and the metal digestion method*. *Annual Set The Environment Protection*, 2011, Vol. 13, 1915-1925.
- [34] YANG X.Y., BUSHRA A.D., *Application of branched pore diffusion model in the adsorption of reactive dyes on activated carbon*, *Chemical Engineering Journal*, 2001, Vol. 83, 15-23.

ALGAE BIOMASS APPLICATION TO REMOVAL OF COLOUR FROM AQUEOUS SOLUTIONS

The aim of this study was to determine the effectiveness of synthetic dyes removal from aqueous solutions with the use of dead algal biomass as a biosorbent. Two dyes were used as adsorbates: Reactive Black 5 (RB5) and Reactive Yellow (RY84).

The scope of the study included: determination of the optimal pH value of dyes adsorption onto biomass of algae, determination of equilibrium time of dyes sorption onto biomass of algae, determination of the maximum adsorption capacity of the analyzed dyes on algae. Removal efficiency of dyes on dead algal biomass depend on the pH. Adsorption of the anionic reactive dyes RY84 and RB5 was the most effective at pH = 3. Sorbents functional groups have been proposing in pH 1-3, so better overlap adsorption of anionic dyes RB5 and RY84.

The equilibrium time of dyes adsorption on biomass of algae accounted for 180 min. Results obtained were described with the use of three adsorption models: a heterogenous Langmuir 2 model (double Langmuir equation), Langmuir and Freundlich model. The Langmuir 2 model showed the best fit to experimental data ($R^2 > 0,99$). The maximum adsorption capacity of biomass in the case of RY84 reached 73,49 mg/g d.m. and in the case of RB5 - it reached 5,12 mg/g d.m. Better effectiveness adsorption of RY84 on the algae biomass was probably due to the higher affinity of the functional groups of the dye with respect to the sorbent and a higher molecular weight of the dye.