

Elżbieta BEZAK-MAZUR  
Dagmara ADAMCZYK  
Politechnika Świętokrzyska

## BADANIE ADSORPCJI BŁĘKITU METYLOWEGO NA WĘGLU AKTYWNYM

W pracy podjęto temat wykorzystania procesów sorpcyjnych do usuwania barwników ze ścieków tekstylnych. Wykorzystano badania modelowe na roztworach wybranego barwnika – błękitu metylowego. Barwnik adsorbowano na węglu aktywnym WDex świeżym i regenerowanym. Zauważono, że użycie węgla regenerowanego przy zastosowaniu odczynnika Fentona nie pogorszyło właściwości sorpcyjnych tegoż węgla.

### 1. Wprowadzenie

Ścieki pochodzące z przemysłu, rolnictwa i gospodarstw domowych trafiają do różnego rodzaju zbiorników wodnych, tj. rzek, jezior oraz morza. Jednym ze stałych źródeł zanieczyszczeń środowiska jest proces barwienia stosowany w przemyśle tekstylnym. Barwniki można sklasyfikować na kilka grup, np. kwasowe, zasadowe, bezpośrednie, siarkowe, dyspersyjne i reaktywne. Barwniki syntetyczne są używane na dużą skalę, m.in. w przemyśle papierniczym i skórzanym, technologii produkcji żywności, rolnictwie, farbowaniu włosów. Barwniki należą do związków trudno biodegradowalnych i kancerogennych, dlatego też ich usuwanie powinno się odbywać w etapach wcześniejszych, tj. zanim dopłyną do zbiorników wodnych [4, 7].

Do dziś nie odkryto jednej najskuteczniejszej metody usuwania niebiodegradowalnych i nadających kolor barwników. Powołując się na źródła literaturowe, można wymienić kilka metod usuwania barwników ze ścieków tekstylnych, tj. metody biologiczne (osad aktywny, grzyby), fizykochemiczne (koagulacja – flokulacja, za pomocą membran, flotacja, elektroliza, adsorpcja), chemiczne (chlorowanie, ozonowanie, nowoczesne techniki utleniania, wymiana jonowa), mechaniczne (sedymentacja, filtracja, wirowanie) [5, 10, 12].

Opierając się na doniesieniach literaturowych o możliwości wykorzystania węgla aktywnych jako sorbentu [9, 11], podjęte zostały badania modelowe sorpcji wybranych barwników na węglu WDex. W pracy [2] zostały zbadane możli-

wości sorpcji zieleni naftolowej B, natomiast w niniejszym artykule podjęto badania adsorpcji błękitu metylowego.

Celem badań było sprawdzenie właściwości sorpcyjnych węgla aktywnego WDex świeżego i regenerowanego, na którym adsorbowany był barwnik – błękit metylowy (C.I. 42780). Regeneracji zużytego węgla WDex dokonano za pomocą odczynnika Fentona.

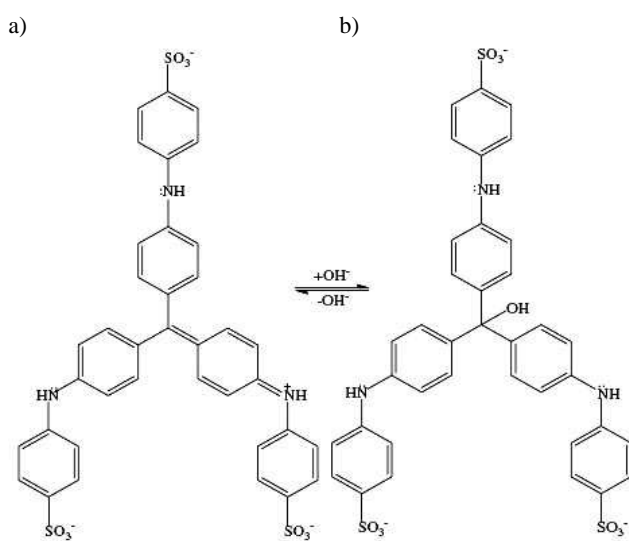
## 2. Materiał i metody badań

### 2.1. Charakterystyka węgla aktywnego

W eksperymencie został użyty świeży węgiel aktywny WDex, wyprodukowany przez firmę Gryfskand, wykorzystywany m.in. do oczyszczania wody. Według źródła literaturowego [3] zdolności sorpcyjne tego węgla, tj. powierzchnia właściwa ( $1050 \text{ m}^2/\text{g}$ ), objętość porów ( $1,20 \text{ cm}^3/\text{g}$ ) oraz liczba jodowa ( $943 \text{ mg/g}$ ), wskazują, że może on być doskonałym sorbentem.

### 2.2. Charakterystyka błękitu metylowego

Błękit metylowy (Acid Blue 93) należy do barwników triaminotrifenyłometanowych. Wzór sumaryczny tego barwnika jest następujący:  $\text{C}_{37}\text{H}_{27}\text{N}_3\text{Na}_2\text{O}_9\text{S}_3$ . Jest on związkiem łatwo rozpuszczalnym w wodzie, natomiast słabo rozpuszczalnym w etanolu. Barwik ten w zależności od środowiska (pH) przyjmuje postać zasadową albo kwasową, co zaprezentowano na rys. 1.



Rys. 1. Kwasowa (a) i zasadowa forma (b) błękitu metylowego

### 2.3. Przebieg eksperymentu

#### Adsorpcja na świeżym węglu aktywnym

W kolbach stożkowych umieszczono świeży węgiel aktywny WDex (odpowiednio 0,2 g; 0,5 g; 1 g; 1,5 g; 2 g). Następnie do kolb zadano 100 cm<sup>3</sup> roztworu barwnika – błękitu metylowego o stężeniu 200 mg/dm<sup>3</sup> i całość wytrząsano przez 6 godz. Po tym czasie rozdzielono fazy, tj. roztwór barwnika i zużyty sorbent. Węgiel aktywny WDex został następnie przemyty wodą destylowaną i wysuszony w suszarce.

#### Adsorpcja na regenerowanym węglu aktywnym

Węgiel aktywny WDex po procesie adsorpcji został poddany procesowi regeneracji za pomocą odczynnika Fentona, który został przyrządzony w następujący sposób: do zlewki o pojemności 1 dm<sup>3</sup> wlano wodę destylowaną, dodano do niej stężony kwas siarkowy (VI), tak aby pH wynosiło 3, następnie dodano 10 cm<sup>3</sup> roztworu FeSO<sub>4</sub> · 7 H<sub>2</sub>O (co odpowiadało ilości jonów żelaza 9,27 mg) i 1,5 cm<sup>3</sup> nadtlenu wodoru. Węgiel aktywny WDex zadano przygotowanym w opisany sposób roztworem odczynnika Fentona (500 ml), a następnie mieszano przez 15 min. Węgiel aktywny został przepłukany wodą destylowaną i raz jeszcze poddany procesowi regeneracji. Przygotowany węgiel aktywny ponownie użyto do przeprowadzenia adsorpcji błękitu metylowego na węglu aktywnym. Cykl adsorpcja–regeneracja powtórzono 10-krotnie.

#### Oznaczanie stężenia barwnika

Stężenie błękitu metylowego oznaczano metodą spektrofotometryczną, za pomocą spektrofotometru UV/VIS Marcel Media. W pierwszej kolejności zarejestrowano widmo z maximum przy długości fali  $\lambda = 591$  nm. Próbkę barwnika po sorpcji pobierano pipetą z kolby stożkowej do plastikowej kuwety, następnie umieszczano je w spektrofotometrze. Na monitorze komputera odczy-

Tabela 1. Zmiana parametrów węgla w czasie eksperymentu

Węgiel	Masa
Świeży	15,001
Po I regeneracji	13,786
Po II regeneracji	13,002
Po III regeneracji	12,786
Po IV regeneracji	12,234
Po V regeneracji	11,656
Po VI regeneracji	11,079
Po VII regeneracji	10,541
Po VIII regeneracji	10,328
Po IX regeneracji	10,141
Po X regeneracji	10,019

tano stężenie barwnika, mierzone przy wcześniej ustalonej długości fali, czyli  $\lambda = 591 \text{ nm}$ .

### Zmiana parametrów węgla w czasie eksperymentu

W trakcie eksperymentu sprawdzano, jak procesy adsorpcji i regeneracji wpływają na masę węgla. Zauważono, że z masy początkowej 15,001 g po 10 regeneracjach zostało 10,019 g węgla. Przebieg ubytku węgla przedstawiono w tab.1.

## 3. Wyniki i dyskusja

W pierwszym etapie badań obliczono adsorpcję właściwą, korzystając ze wzoru [8]:

$$A = \frac{(C_0 - C_i) \cdot V}{m_c} \quad (1)$$

gdzie:  $A$  – adsorpcja,

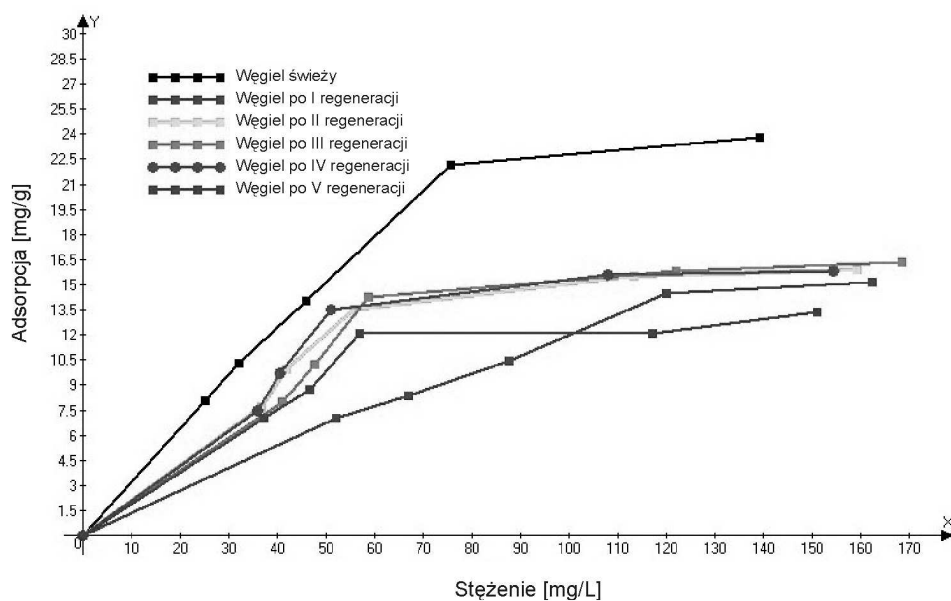
$C_0, C_i$  – stężenie początkowe i równowagowe błękitu metylowego,

$V$  – objętość roztworu,

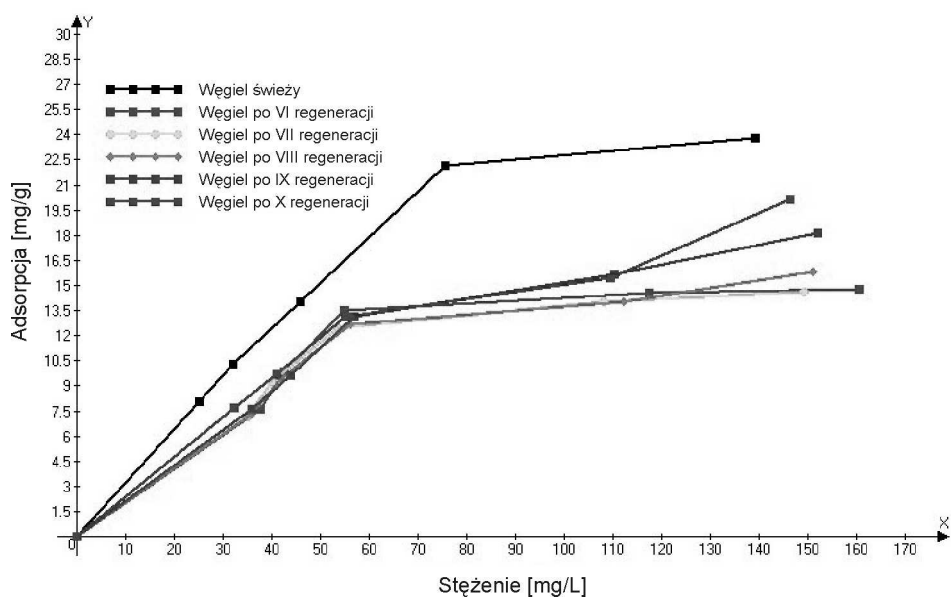
$m_c$  – masa suchego węgla aktywnego.

Na podstawie wyników adsorpcji właściwej zostały wykreślone izotermy sorpcji (rys. 2. i 3.). Rysunek 2. przedstawia zależność adsorpcji od stężenia błękitu metylowego dla węgla świeżego i węgla od I do V regeneracji. W przypadku świeżego węgla WDex uzyskano najwyższą wartość adsorpcji właściwej wynoszącą 23,77 mg/g. Jednakże zdolności sorpcyjne węgla po regeneracji odczynnikami Fentona były zdecydowanie niższe. Po I regeneracji uzyskano wartości adsorpcji wynoszące 15,13 mg/g (rys. 2.), a po kolejnych regeneracjach: II – 15,92 mg/g, III – 16,36 mg/g, IV – 15,80 mg/g, V – 13,36 mg/g. Rysunek 3. przedstawia izotermy sorpcji dla węgla świeżego i węgla po kolejnych regeneracjach, gdzie wielkości adsorpcji właściwej wyniosły: VI – 14,77 mg/g, VII – 14,66 mg/g, VIII – 15,79 mg/g, IX – 18,15 mg/g, X – 20,14 mg/g.

Zauważono, że po regeneracjach od I do VIII adsorpcja była zdecydowanie mniejsza niż po sorpcji na węglu świeżym. Przyczyną takich wyników mogła być obecność popiołów w porach węgla aktywnego. W trakcie przeprowadzania kolejnych regeneracji popioły zostały wypłukane z porów, dodatkowo grupy funkcyjne uległy utlenieniu, dlatego zauważono, że po regeneracji IX i X adsorpcja zdecydowanie wzrosła do 18,15 mg/g i 20,14 mg/g. Podobnie jak w poprzedniej publikacji, odnotowano ubytek masy wzrastający z krotnością regeneracji (tab. 1.). Po dziesięciu regeneracjach z ilości wyjściowej sorbentu 15,001 g pozostało 10,019 g, co stanowi 66,79%. Tak duży ubytek masy uniemożliwił przeprowadzenie kolejnych procesów regeneracji.



Rys. 2. Izotermy sorpcji błękitu metylowego na świeżym oraz regenerowanym (I-V) węgla aktywnym WDex



Rys. 3. Izotermy sorpcji błękitu metylowego na świeżym oraz regenerowanym (VI-X) węgla aktywnym WDex

W kolejnym etapie badań podjęto próbę dopasowania modelu adsorpcji spełniającego otrzymane doświadczalnie izotermy. Do analizy izoterm adsorpcji stosuje się dwa modele, tj. równanie Freundlicha (2) i równanie Langmuira (3) [1, 6]. Równanie Langmuira można przedstawić w postaci:

$$\frac{C}{A} = \frac{1}{a_m \cdot k} + \frac{1}{a_m} \cdot C \quad (2)$$

gdzie:  $C$  – stężenie barwnika w roztworze,  
 $A$  – adsorpcja,  
 $k$  – stała nawiązująca do ciepła adsorpcji,  
 $a_m$  – powierzchnia zaadsorbowana.

Model Freundlicha przedstawia się wzorem:

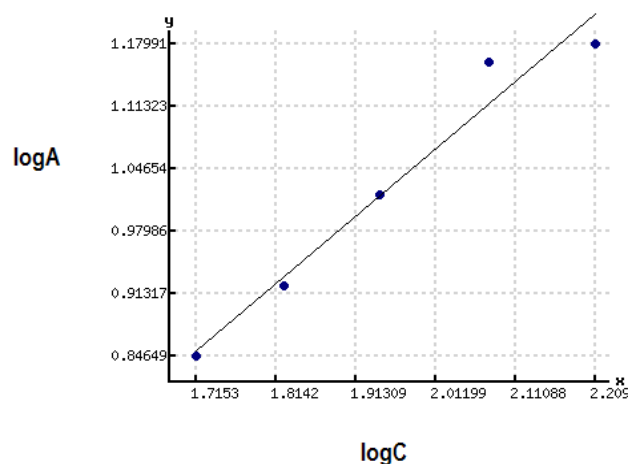
$$A = k \cdot C^{1/n} \quad (3)$$

gdzie:  $A$  – adsorpcja,  $C$  – stężenie,  $k$  – stała Freundlicha,  $1/n$  – wykładnik Freundlicha,

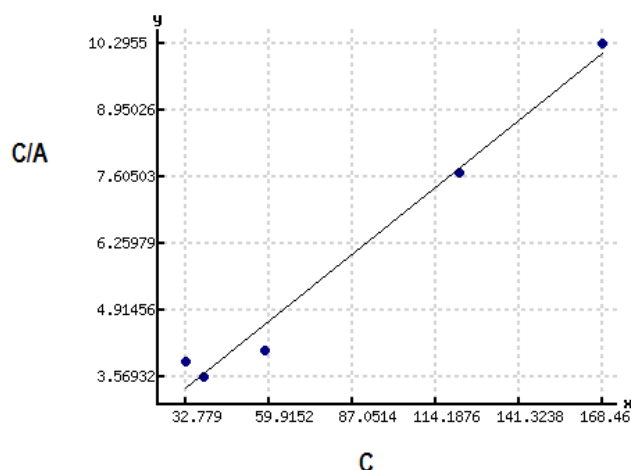
lub w postaci logarytmicznej:

$$\log a = \log k + \frac{1}{n} \log C \quad (4)$$

Na rysunku 4. umieszczono przykładową izotermę Freundlicha dla węgla aktywnego WDex po I regeneracji, natomiast na rys. 5. przykładową izotermę Langmuira dla węgla aktywnego WDex po III regeneracji.



Rys. 4. Izoterma Freundlicha dla węgla aktywnego WDex po I regeneracji



Rys. 5. Izoterma Langmuira dla węgla aktywnego WDex po III regeneracji

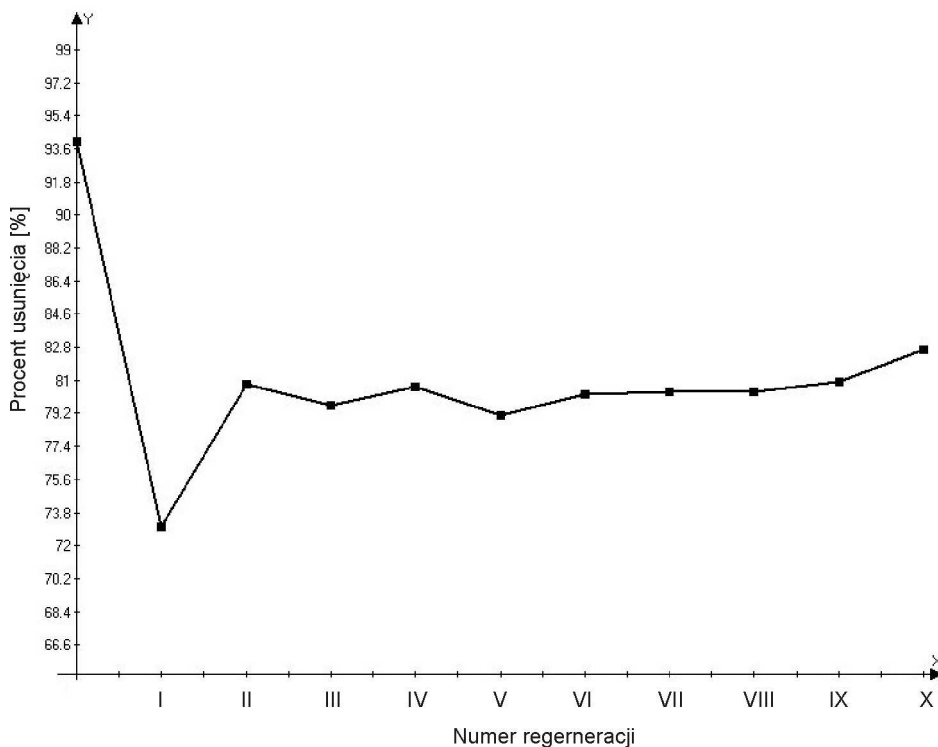
Parametry modelu, otrzymane w wyniku analizy regresji liniowej, wraz ze współczynnikiem korelacji ( $r^2$ ) zestawiono w tab. 2. Analizując dane przedstawione w tab. 2., można zauważyć, że oba modele stanowią opis danych eksperymentu, przy czym wartości współczynnika  $r^2$  dla izoterm sorpcji na świeżym węglu wskazują na lepsze dopasowanie modelu Langmuira. Dla węgla świeżego i węgla po I i X regeneracji lepsze dopasowanie było modelu Freundlicha, natomiast dla pozostałych lepiej przedstawiał się model Langmuira.

Tabela 2. Współczynniki równania Freundlicha i Langmuira dla adsorpcji błękitu metylowego na badanych węglach aktywnych

Węgiel aktywny	Izoterma Freundlicha			Izoterma Langmuira		
	$k$	$n$	$r^2$	$a_m$	$k$	$r^2$
Świeży	1,07	1,52	0,921	41,67	0,011	0,897
Po I regeneracji	0,40	1,38	0,962	38,46	0,004	0,836
Po II regeneracji	2,08	2,39	0,815	20,83	0,023	0,965
Po III regeneracji	2,79	2,78	0,819	20,41	0,028	0,982
Po IV regeneracji	2,37	2,54	0,780	20,41	0,027	0,964
Po V regeneracji	2,32	2,81	0,769	16,39	0,028	0,969
Po VI regeneracji	2,90	2,98	0,748	17,85	0,034	0,976
Po VII regeneracji	1,76	2,28	0,783	20,00	0,020	0,944
Po VIII regeneracji	1,56	2,13	0,834	22,22	0,017	0,945
Po IX regeneracji	1,20	1,81	0,909	28,57	0,012	0,948
Po X regeneracji	1,16	1,76	0,937	31,25	0,011	0,919

Sorpcję barwnika opisano także za pomocą procentu usunięcia (rys. 6). Jak wynika z rys. 6., najniższy procent usunięcia barwnika z roztworu wodnego

otrzymano po I regeneracji i wyniósł on tylko 73%, najwyższy zaś procent usunięcia był dla węgla świeżego i wyniósł 94%. Dodatkowo zauważono, że od regeneracji VII wzrastał procent usunięcia, co było spowodowane zwiększeniem adsorpcji i modyfikacją powierzchni węgla aktywnego WDex.



Rys. 6. Procent usunięcia błękitu metylowego dla świeżego i zregenerowanego węgla

#### 4. Podsumowanie

Wyniki przedstawionych badań modelowych wskazują, że adsorpcja na węglu aktywnym WDex może być skuteczną metodą usuwania barwników. Dodatkowo węgiel aktywny może być poddany procesowi regeneracji. Dobre wyniki sorpcji uzyskano dla węgla świeżego (23,77 mg/g), jak i dla węgla po regeneracji, chociaż w miarę regeneracji zmniejszał się procent sorpcji spowodowany działaniem odczynnika Fentona, który powoduje utlenienie zaadsorbowanej substancji i matrycy węglowej oraz zmianę właściwości węgla. Niekorzystnym zjawiskiem towarzyszącym sorpcji na regenerowanym węglu jest ubytek masy sorbentu, który po dziecięciu regeneracjach wyniósł prawie 67%.



## Literatura

1. Al-Degs Y. et.al.: Effect of carbon surface chemistry on the removal of reactive dyes from textile effluent, PII: S0043-1354, (99), 00200-6.
2. Bezak-Mazur E. i in.: Badanie adsorpcji barwników na węglach aktywnych, mat. konf. „Oczyszczanie ścieków i przeróbka osadów ściekowych”, t. 4, Zielona Góra 2010, s. 297-304.
3. Dąbek L. i in.: Utlenianie zanieczyszczeń organicznych zaadsorbowanych na węglach aktywnych, Ochrona Środowiska i Zasobów Naturalnych, nr 41, 2009.
4. Forgacs E. et.al.: Removal of synthetic dyes from wastewaters: a review, Environment International, no 30, 2004, s. 953-971.
5. Gupta V.K. et.al.: Application of low-cost adsorbents for dye removal – A review, Journal of Environmental Management, no 90, 2009, s. 2313-2342.
6. Hameed B.H.: Adsorption of methylene blue onto bamboo based activated carbon: Kinetics and equilibrium studies, Journal of Hazardous Materials, no 141, 2007, s. 819-825.
7. Iqbal M.J. et.al.: Adsorption of dyes from aqueous solutions on activated charcoal, Journal of Hazardous Materials, no B139, 2007, s. 57-66.
8. Kumar A., Vasauth K.: Removal of methylene blue by mango seed kernel powder, Biochemical Engineering Journal, no 27, 2005, s. 83-93.
9. Minguang D.: Mechanism of Adsorption for Dyes on Activated Carbon, Journal of Colloid and Interface Science, no 198, 1998, s. 6-10.
10. Robinson J. et.al.: Remediation of dyes in textile effluents: a critical review on current treatment technologies with a proposed alternative, Biotechnology Research Group, University of Ulster, Bioresource technology, vol. 77(3), 2001, s. 247-255.
11. Tamai H. et.al.: Dye adsorption on mesoporous activated carbon fiber obtained from pitch containing yttrium complex, Carbon, no 37, 1999, s. 983-989.
12. Zollinger H.: Color chemistry: Syntheses, properties and applications of organic dyes and pigments, Wiley-VCH, Weinheim 1991.

*Praca została wykonana w ramach projektu KBN NN205 1993 33 finansowanego przez Ministerstwo Nauki i Szkolnictwa Wyższego.*

## INVESTIGATION OF METHYL BLUE ADSORPTION ON ACTIVATED CARBON

### Abstract

The aim of work was to investigate sorption processes to remove dyes from sludges. Model experiment was made on aqueous solutions of chosen dye – Methyl blue. Dye from aqueous solution was investigated on fresh and regenerated activated carbon. It was noticed, that the use of regenerated active carbon by Fenton reaction didn't influence on adsorption.

*Złożono w Oficynie Wydawniczej w lipcu 2011 r.*

