

Adsorption of organic dyes onto activated carbons obtained from agricultural and industrial waste materials

Adsorpcja barwników organicznych na węglach aktywnych otrzymanych z porolniczych i poprodukcyjnych materiałów odpadowych

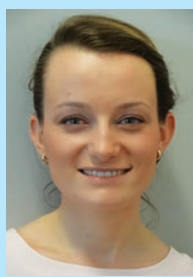
DOI: 10.15199/62.2016.7.XX

Two activated C were produced by carbonization of low quality hay and sawdust from coniferous wood in a microwave oven under CO₂ at 800°C, 1400 W, and 2.45 GHz studied for elementary compn., textural parameters and acid-base properties and then used for removal of methylene blue, methyl red and Congo red dyes from their aq. solns. (concns. 10–60 mg/L). The adsorption efficiency was described by Langmuir and Freundlich isotherms. The activated C produced by microwave heating were only in some cases more adsorbents than those produced under conventional heating.

Przedstawiono wyniki badań nad otrzymywaniem węgla aktywnych za pomocą ogrzewania mikrofalowego oraz wykorzystaniem ich jako adsorbentów barwników organicznych z roztworów wodnych. Sorbenty otrzymywano przez aktywację bezpośrednią niskiej jakości siana oraz trocin drzew iglastych w piecu mikrofalowym o mocy 1400 W, przy częstotliwości 2,45 GHz. Zbadano wpływ rodzaju użytego prekursora na parametry teksturalne, właściwości kwasowo-zasadowe powierzchni oraz zdolności sorpcyjne otrzymanych materiałów. W celu porównania efektywności stosowanej metody badania obejmowały również wytworzenie węgla aktywnych z wykorzystaniem ogrzewania konwencjonalnego.

Jednym z problemów środowiskowych współczesnego świata przybierającym charakter globalny jest zanieczyszczenie wód. Najbardziej narażone na zanieczyszczenie są wody powierzchniowe oraz gruntowe, w mniejszym stopniu podziemne i morskie. Największe skażenie wód morskich i oceanicznych powodują związki ołowiu, rtęci, toksyczne dioksyny, polichlorowane bifenyle oraz wycieki ropy naftowej pochodzące z platform wiertniczych lub katastrof tankowców¹⁻⁴). Wśród zanieczyszczeń wód powierzchniowych, gruntowych oraz ścieków przeważają różnego rodzaju barwniki i pigmenty. Ich źródłem są przede wszystkim różne gałęzie przemysłu, takie jak: przemysł włókienniczy, farbiarski, garbarski, papierniczy i kosmetyczny. Nawet niewielkie ilości barwnika mogą zabarwiać znaczne ilości wody, a że są to związki trudno biodegradowalne i kancerogenne, ich usuwanie powinno się odbywać zanim dostaną się do ścieków czy zbiorników wodnych. W procesach technologicznego oczyszczania ścieków zawierających barwniki wykorzystuje się metody chemiczne (chlorowanie, ozonowanie, utlenianie), biologiczne (beztlenowe lub tlenowe), fizyko-chemiczne (adsorpcja, koagulacja i flokulacja) oraz mechaniczne (sedymentacja, filtracja lub odwirowanie). Jedną ze skuteczniejszych metod usuwania barwników z roztworów wodnych jest ich adsorpcja przez sorbenty węglowe. Na efektywność tego procesu mają wpływ takie czynniki jak, wielkość powierzchni właściwej i rodzaj porów występujących w strukturze adsorbenta, ilość i rodzaj grup funkcyjnych obecnych na jego powierzchni oraz czas adsorpcji, stężenie i właściwości usuwanych barwników organicznych^{5, 6}).

Wysoki koszt produkcji komercyjnych węgla aktywnych, otrzymywanych zazwyczaj przez fizyczną aktywację węgla kopalnych



Mgr Justyna KAŹMIERCZAK-RAŻNA w roku 2012 ukończyła studia na Wydziale Chemii Uniwersytetu im. Adama Mickiewicza w Poznaniu. Obecnie jest słuchaczem studium doktorskiego. Specjalność – badanie właściwości fizyko-chemicznych adsorbentów węglowych otrzymanych z wykorzystaniem promieniowania mikrofalowego.

Dr Piotr NOWICKI – notkę biograficzną i fotografię Autora wydrukowaliśmy w nr. 4/2016, str. 856.

* Autor do korespondencji:

Pracownia Chemii Stosowanej, Wydział Chemii, Uniwersytet im. Adama Mickiewicza w Poznaniu, ul. Umultowska 89b, 61-614 Poznań, tel.: (61) 829-15-81, fax: (61) 829-15-55, e-mail: piotrnow@amu.edu.pl

lub drewna i torfu, przyczynia się do poszukiwania nowych prekursorów do ich wytwarzania. Dlatego też w ostatnich latach coraz większym zainteresowaniem cieszy się wykorzystanie odpadów pochodzących z rolnictwa i przemysłu jako prekursorów węgla aktywnych. W wyniku aktywacji materiałów odpadowych otrzymuje się bowiem węgle aktywne o bardzo dobrych zdolnościach sorpcyjnych, dobrej wytrzymałości mechanicznej oraz o niskiej zawartości popiołu. Dlatego też produkcja węgla aktywnych z tego typu materiałów jest obiecującą alternatywą dla rozwiązywania problemów ochrony środowiska, a zarazem zmniejszenia kosztów ich wytwarzania⁷⁾.

Węgle aktywne (głównie na skalę laboratoryjną) otrzymuje się obecnie poprzez aktywację pestek owoców takich jak: wiśnie⁸⁾, oliwki⁹⁾, winogrona¹⁰⁾, morele¹¹⁾, awokado¹²⁾ i granaty¹³⁾, a także lupin orzechów kokosowych¹⁴⁾, ziemnych¹⁵⁾, makadamia¹⁶⁾, migdałów¹⁷⁾ oraz skórek owoców cytrusowych, m.in. pomarańczy¹⁸⁾, mango¹⁹⁾ i pomelo²⁰⁾. Duże znaczenie mają również materiały odpadowe pochodzące z produkcji ryżu²¹⁾, kawy²²⁾ oraz kukurydzy²³⁾. Dość szeroką gamę prekursorów, które mogą być także z powodzeniem wykorzystane do produkcji adsorbentów węglowych oferuje także przemysł drzewny. Są to przede wszystkim odpady po obróbce drewna dębowego²⁴⁾, bambusowego²⁵⁾ i sosnowego²⁶⁾.

Na skalę przemysłową węgle aktywne produkuje się w dwuetapowym procesie obejmującym karbonizację materiału wyjściowego (prekursora), a następnie aktywację czyli częściowe zgazowanie otrzymanego wcześniej karbonizatu czynnikami utleniającymi, takimi jak tlenek węgla(IV), para wodna czy tlen. Etap aktywacji bardzo często wymaga długiego czasu i wysokich temperatur, które są konieczne do wytworzenia dobrze rozwiniętej struktury porowatej, co niestety powoduje wzrost kosztów procesu otrzymywania węgla aktywnych. Ponadto, podczas ogrzewania konwencjonalnego powstaje znaczny gradient temperatury pomiędzy gorącą powierzchnią ziaren karbonizatów, a ich zimnym wnętrzem, co znacznie utrudnia efektywne usuwanie substancji lotnych, wpływając tym samym na jakość otrzymanego węgla aktywnego. Dlatego też ogrzewanie z zastosowaniem promieniowania mikrofalowego, dzięki zdolności do bezpośredniego i objętościowego ogrzewania materiałów wydaje się być atrakcyjną metodą przyspieszenia przebiegu wielu procesów oraz wpływania na właściwości obrabianych materiałów²⁷⁾.

Wykorzystanie ogrzewania mikrofalowego w preparatyce węgla aktywnych z użytych do badań materiałów odpadowych jest w pełni uzasadnione, ponieważ celuloza, główny składnik drewna i siana, jest dielektrykiem wielocząsteczkowym, a to właśnie dielektryczne właściwości materiału w połączeniu z zastosowanym promieniowaniem mikrofalowym powodują konwersję energii elektromagnetycznej w ciepło.

Głównym celem pracy było otrzymanie węgla aktywnych z porolniczych i poprodukcyjnych materiałów odpadowych z wykorzystaniem ogrzewania mikrofalowego, a ponadto określenie ich właściwości fizykochemicznych oraz sorpcyjnych. Zbadano skuteczność otrzymanych materiałów węglowych jako taniach adsorbentów do usuwania błękitu metylenowego, czerwieni metylowej oraz czerwieni Kongo z roztworów wodnych.

Część doświadczalna

Materiały

Prekursorami użytymi do badań były trociny drzew iglastych (T) oraz niskiej jakości siano (S) w postaci peletu o średnicy ok. 0,5 cm i długości ok. 0,8 cm. Materiały wyjściowe poddano aktywacji bezpośredniej (A) w temp. 800°C, przez 15 min. Jako aktywatora użyto tlenku węgla(IV), którego przepływ wynosił 250 mL/min. Proces aktywacji prowadzono w piecu mikrofalowym (M) (Phoenix, CEM) o mocy 1400 W, przy częstotliwości 2,45GHz. Wilgoć zawarta w pelecie trocin ($W^p = 6,7\%$) oraz siana ($W^p = 7,8\%$) sprzyjała absorpcji promieniowania mikrofalowego przez materiały.

Wytworzono też węgle aktywne z wykorzystaniem ogrzewania konwencjonalnego. W tym przypadku zastosowano temperaturę aktywacji bezpośredniej równą 850°C i czas aktywacji 60 min.

Próbki węgla o rozdrobnieniu 0,09 mm suszono do stałej masy w temp. 105°C i przechowywano w eksykatorze.

Symboliki prekursorów i węgla aktywnych podano w tabeli 1. Pochodne i właściwości stosowanych barwników przedstawiono w tabeli 2.

Metodyka badań

Skład elementarny materiałów węglowych wyznaczono za pomocą analizatora CHNS Vario EL III (Elementar Analysensysteme GmbH, Niemcy). Oznaczenie zawartości popiołu i wilgoci przeprowadzono zgodnie z normami^{28, 29)}.

Charakterystykę struktury porowatej otrzymanych materiałów przeprowadzono metodą niskotemperaturowej adsorpcji-desorpcji azotu, za pomocą aparatu Autosorb iQ (Quantachrome Instruments USA).

Table 1. Symbols of prepared carbonaceous materials

Tabela 1. Symbole przygotowanych materiałów węglowych

Symbol	Surowiec	Ogrzewanie
SA M	siano (S)	mikrofalowe
SA	siano (S)	konwencjonalne
TA M	trociny (T)	mikrofalowe
TA	trociny (T)	konwencjonalne

Table 2. Dyes used

Tabela 2. Stosowane barwniki

Barwnik	Producent	Masa cząsteczkowa, g/mol	Wielkość cząsteczki, nm	Długość fali, nm
Czerwień metylowa		269,3	9,4	443
Błękit metylenowy		319,9	13,0	665
Czerwień Kongo		696,7	27,9	497



Dr hab. inż. Wojciech FRANUS, prof. PL, w roku 1996 ukończył studia na Wydziale Geologii, Geofizyki i Ochrony Środowiska AGH Akademii Górniczo-Hutniczej w Krakowie o specjalności mineralogia stosowana. Pracuje na stanowisku profesora w Katedrze Geotechniki na Wydziale Budownictwa i Architektury Politechniki Lubelskiej. Specjalność – badania zeolitów naturalnych i syntetycznych w aspekcie stosowania ich w technologiach usuwania zanieczyszczeń ze środowiska, produkcji materiałów budowlanych i rolnictwa.

Dr hab. Robert PIETRZAK, prof. UAM – notkę biograficzną i fotografię Autora wydrukowaliśmy w nr. 4/2016, str. 851.

Powierzchnia właściwa została obliczona metodą BET, a całkowita objętość porów odczytano z izotermi dla wartości $p/p_0 = 0,99$. Średnią średnicę porów obliczono z równania $d = 4Vt/S_{\text{BET}}$. Objętość oraz wielkość powierzchni mikroporów wyznaczono metodą t-plot.

Oznaczenie powierzchniowych grup tlenowych o charakterze kwasowym i zasadowym wykonano metodą Boehma³⁰. Analiza polegała na zobojętnieniu tlenowych grup funkcyjnych, znajdujących się na powierzchni badanego materiału za pomocą 0,1 M roztworu wodnego kwasu chlorowodorowego (w przypadku grup zasadowych) lub za pomocą 0,1 M roztworu wodnego wodorotlenku sodu (w przypadku ugrupowań kwasowych). Nadmiar kwasu miareczkowano 0,1 M roztworem NaOH, natomiast nadmiar zasady miareczkowano 0,1 M roztworem HCl, wobec oranżu metylowego jako wskaźnika.

Pomiary pH wykonano za pomocą pH-metru firmy Elmetron model CP-401 wg procedury opisanej we wcześniejszej pracy³¹.

Adsorpcję barwników organicznych badano w ten sposób, że odważoną masę 0,025 g węgla aktywnego umieszczano w kolbach płaskodennych ze szlifem i zalewano 50 mL roztworu barwnika o stężeniach początkowych 10–60 mg/L. Tak przygotowane próbki, szczelnie zamknięte, mieszano na mieszadle magnetycznym przez 24 h w temperaturze pokojowej. Po tym czasie zawieszinę przesączano przez miękki sączek ilościowy, a następnie określano stężenie wodnego roztworu barwnika po adsorpcji za pomocą dwuwieżkowego spektrofotometru UV-Vis (Cary Bio 100, Varian), mierząc absorbancję przy długościach fali podanych w tabeli 2, korzystając z uprzednio sporządzonych krzywych wzorcowych. Wszystkie doświadczenia zostały przeprowadzone w temp. $22 \pm 2^\circ\text{C}$.

Zbadano również wpływ pH na sorpcję barwników na otrzymanych węglach aktywnych. Żądane pH roztworów barwników wynoszące 2, 4, 6, 8, 10 ustalono, dodając do wcześniej przygotowanych roztworów barwników o stężeniu 30 mg/L 0,1 M roztwór HCl lub NaOH. Następnie zbadano absorbancję tych roztworów i wyznaczono maksimum absorbancji przy odpowiednich długościach fali. W kolejnym etapie badań do kolb odważono po 0,025 g każdej z próbki i zalano 50 mL roztworu barwnika o odpowiednim pH. Tak przygotowane próbki wytrząsano przez 24 h, następnie zmierzono absorbancję roztworów przy odpowiednich długościach fali.

Ilość zaadsorbowanego barwnika, q_e , mg/g, obliczono na podstawie równania (1):

$$q_e = \frac{V \cdot (C_0 - C_e)}{W} \quad (1)$$

w którym C_0 i C_e oznaczają odpowiednio stężenie początkowe i końcowe barwnika, mg/L, V objętość roztworu, L, a W naważkę węgla aktywnego, g.

Do analizy uzyskanych danych wykorzystano model Langmuira oraz Freundlicha. Według modelu Langmuira powierzchnia adsorbentu ma określoną liczbę miejsc aktywnych (centra aktywne), na jednym miejscu aktywnym może zaadsorbować się tylko jedna cząsteczka adsorbentu, wiązanie się cząsteczki adsorbentu z miejscem aktywnym może być fizyczne lub chemiczne, a zaadsorbowane cząsteczki tworzą warstwę monomolekularną i nie występują między nimi żadne wzajemne oddziaływania.

Równanie Langmuira przedstawiono w postaci (2):

$$\frac{C_e}{q_e} = \frac{1}{q_{\max} \cdot K_L} \cdot \frac{C_e}{q_{\max}} \quad (2)$$

w której C_e oznacza stężenie roztworu barwnika w stanie równowagi adsorpcyjnej, q_e ilość zaadsorbowanego barwnika na 1 g węgla aktywnego, mg/g, K_L stała adsorpcji Langmuira nawiązująca do ciepła adsorpcji, a q_{\max} pojemność adsorpcyjną monowarstwy.

Równanie izotermi Freundlicha przedstawiono w postaci (3):

$$q_e = K_F \cdot C_e^n \quad (3)$$

w której K_F i n to stałe izotermi. Wartości K_F i n można obliczyć z logarytmicznej postaci równania Freundlicha opisanej zależnością (4):

$$\log q_e = \log K_F + 1/n \log C_e \quad (4)$$

Omówienie wyników badań

Właściwości węgla aktywnych oraz ich prekursorów

Z analizy danych zestawionych w tabeli 3 wynika, iż na skutek działania podwyższonej temperatury oraz tlenu węgla(IV) w węglach aktywnych nastąpił znaczny wzrost zawartości popiołu w porównaniu z prekursorami. Zawartość popiołu w otrzymanych węglach aktywnych zależała przede wszystkim od rodzaju prekursora. Świadczy o tym fakt, że znacznie większy wzrost A^d obserwowano w przypadku próbek TA i TA M. Duży wpływ na ilość substancji mineralnej w produkcie aktywacji miał również wariant ogrzewania zastosowany podczas aktywacji. Próbkę SA i TA otrzymane za pomocą ogrzewania konwencjonalnego charakteryzowały się bowiem około dwukrotnie większą zawartością popiołu niż analogiczne węgle SA M i TA M, uzyskane z wykorzystaniem mikrofal.

Table 3. Elemental composition of the precursors and activated carbons; the yield of activation process, % by mass

Tabela 3. Skład elementarny prekursorów i otrzymanych węgla aktywnych oraz wydajność procesu aktywacji, % mas.

Próbka	A ^d	C ^{daf}	H ^{daf}	N ^{daf}	O ^{daf*}	Wydajność, %
S	5,7	48,1	6,1	1,6	44,3	-
T	0,5	46,3	7,1	1,4	45,2	-
SA M	26,1	82,2	1,5	2,3	13,5	18,0
SA	41,6	94,6	0,6	1,6	3,2	15,2
TA M	4,4	87,0	0,6	2,2	10,2	21,0
TA	8,5	87,3	0,5	2,1	10,0	13,7

A^d – zawartość popiołu w stanie suchym, ^{daf} – substancja sucha bezpopiołowa, * – ilość obliczona z różnicy

Przemiany termochemiczne zachodzące podczas procesu aktywacji bezpośredniej siana oraz trocin przyczyniły się również do istotnych zmian w składzie elementarnym węgla. Każdy z produktów aktywacji charakteryzował się znacznie większą zawartością węgla pierwiastkowego oraz azotu (z wyjątkiem próbki SA) niż użyty do badań materiał wyjściowy, a zarazem znacznie mniejszym udziałem wodoru i tlenu. Intensywność tych zmian była w znacznym stopniu uwarunkowana rodzajem użytego prekursora i wariantem ogrzewania podczas aktywacji. Węgle otrzymane za pomocą ogrzewania konwencjonalnego (w szczególności węgiel SA otrzymany z siana) charakteryzowały się wyższym udziałem węgla pierwiastkowego niż próbki otrzymane za pomocą ogrzewania mikrofalowego. W przypadku pozostałych pierwiastków obserwowano odwrotną tendencję.

Na uwagę zasługuje również fakt, że wydajność produktu końcowego aktywacji z wykorzystaniem ogrzewania mikrofalowego była o kilka procent większa niż dla metody konwencjonalnej (zwłaszcza dla próbki TA M otrzymanej z trocin), co jest korzystne z ekonomicznego punktu widzenia.

Parametry teksturalne węgla aktywnych

Na podstawie wyników badań teksturalnych przedstawionych w tabeli 3 można było stwierdzić, że aktywacja bezpośrednia siana oraz trocin nie pozwalała na zbyt efektywne rozwinięcie struktury porowatej. Świadczy o tym fakt, iż powierzchnia uzyskanych w ten sposób węgla aktywnych mieściła się w przedziale 365–456 m²/g, czyli znacznie poniżej wartości uzyskiwanych dla dostępnych na rynku produktów komercyjnych, w przypadku których powierzchnia właściwa wynosi zazwyczaj 600–1000 m²/g. Prawdopodobną przyczyną niezbyt korzystnych parametrów teksturalnych węgla jest zbyt duży rozmiar wyjściowego peletu, a także dość łagodny reżim czasowo/temperaturowy zastosowany podczas procesu aktywacji. Jak wynika z uzyskanych danych, wyraźny wpływ na parametry teksturalne węgla miał zarówno wariant aktywacji, jak i rodzaj użytego prekursora. Próbkę SA i TA ogrzewane metodą konwencjonalną charakteryzowały się nieznacznie lepszymi parametrami teksturalnymi niż analogiczne

węgle SA M i TA M ogrzewane mikrofalowo. Należy też zaznaczyć, że proces kształtowania struktury porowatej był nieco bardziej skuteczny w przypadku węgla uzyskanych z trocin drzew iglastych.

Z danych przedstawionych w tabeli 4 wynika, że wszystkie otrzymane węgle aktywne (niezależnie od wariantu aktywacji i rodzaju prekursora) wykazywały mikroporowaty charakter struktury. Udział mikroporów w całej objętości porów mieścił się w przedziale 59–89%, przy czym bardziej mikroporowatą teksturę wykazywały węgle TA i TA M. Pozostałą część porów stanowiły głównie małe mezopory, na co wskazywały średnie średnice porów mieszczące się w zakresie 2,51–3,10 nm.

Table 4. Textural parameters of the activated carbons

Tabela 4. Parametry teksturalne otrzymanych węgla aktywnych

Próbka	Powierzchnia BET, m ² /g	Powierzchnia mikroporów, m ² /g	Objętość całkowita porów, cm ³ /g	Objętość mikroporów, cm ³ /g	V_{mic}/V_t	Średnia średnica porów, nm
SA M	365	343	0,26	0,20	0,77	2,87
SA	425	359	0,33	0,20	0,59	3,10
TA M	414	390	0,26	0,21	0,81	2,51
TA	456	445	0,27	0,24	0,89	2,37

Właściwości kwasowo-zasadowe węgla aktywnych

Z danych przedstawionych w tabeli 5 wynika, że powierzchnia uzyskanych sorbentów węglowych miała wyraźnie zasadowy charakter. Potwierdzało to zarówno wysoka wartość pH, mieszcząca się w zakresie 8,1–10,5, jak również mała zawartość kwasowych powierzchniowych grup tlenowych. Z uzyskanych danych wynika jednoznacznie, że całkowita ilość tlenowych grup funkcyjnych występujących na powierzchni otrzymanych węgla aktywnych zależała przede wszystkim od rodzaju prekursora. Świadczył o tym fakt, że węgle SA i SA M otrzymane przez aktywację siana zawierały prawie dwukrotnie więcej grup powierzchniowych niż próbki uzyskane z trocin drzew iglastych. Wpływ wariantu ogrzewania próbek na całkowitą zawartość powierzchniowych grup funkcyjnych był zdecydowanie mniej istotny, zwłaszcza w przypadku próbek TA i TA M otrzymanych z trocin.

Oba te parametry miały również pewien wpływ na rodzaj generowanych ugrupowań tlenowych. Próbki otrzymane z niskiej jakości siana (niezależnie od wariantu ogrzewania) charakteryzują się niższą zawartością grup kwasowych i jednocześnie wyższą zawartością grup zasadowych w porównaniu z próbkami otrzymanymi z trocin drzew iglastych. Biorąc po uwagę wpływ metody ogrzewania, można zauważyć, że zastosowanie ogrzewania mikrofalowego sprzyjało generowaniu nieco większej liczby ugrupowań o charakterze kwasowym, a zarazem przyczyniało się do powstawania mniejszej liczby ugrupowań o charakterze zasadowym, w porównaniu z metodą konwencjonalną.

Zdolności adsorpcyjne węgla aktywnych

Analiza danych przedstawionych na rys. 1 pozwala stwierdzić, że otrzymane węgle aktywne charakteryzowały się bardzo zróżnicowanymi

Table 5. Acid-base properties of the activated carbons

Tabela 5. Właściwości kwasowo-zasadowe otrzymanych węgla aktywnych

Próbka	pH	Zawartość grup kwasowych, mmol/g	Zawartość grup zasadowych, mmol/g	Całkowita zawartość tlenowych grup funkcyjnych, mmol/g
SA M	10,5	0,12	2,41	2,53
SA	10,0	0,00	2,80	2,80
TA M	8,1	0,58	0,89	1,47
TA	10,3	0,20	1,28	1,48

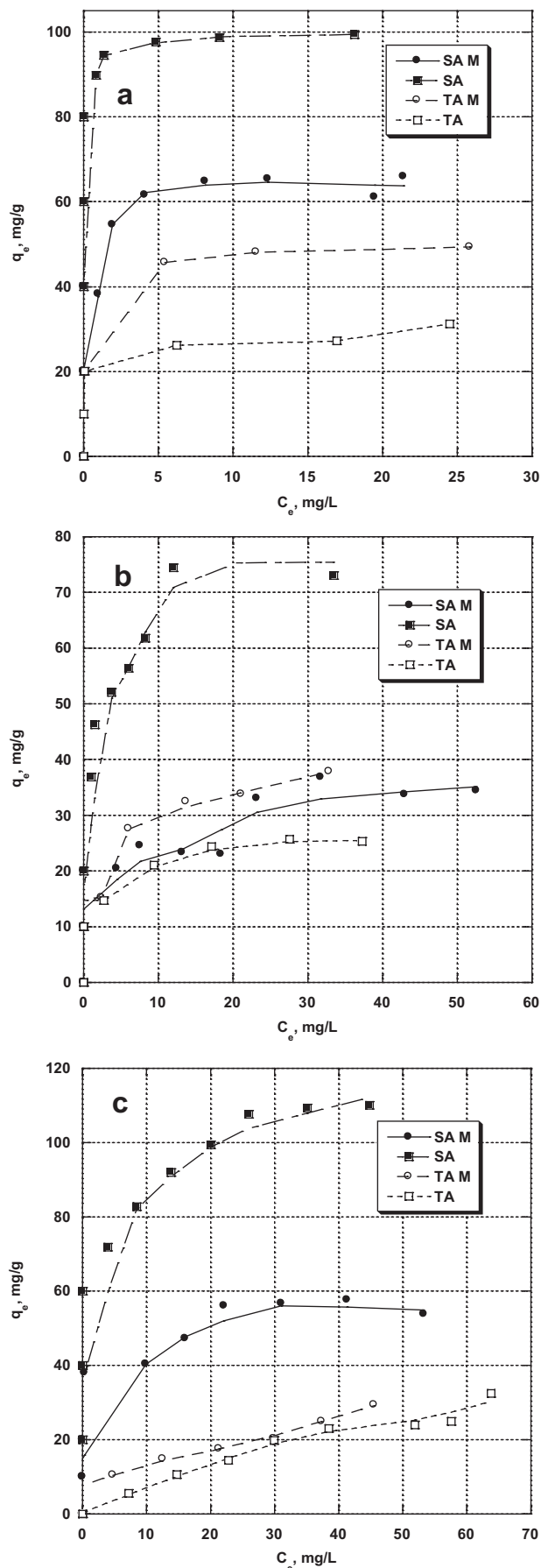


Fig. 1. Equilibrium adsorption of methylene blue (a), methyl red (b) and Congo red (c) as a function of equilibrium concentration

Rys. 1. Izotermy adsorpcji błękitu metylenowego (a), czerwieni metylenowej (b) oraz czerwieni Kongo (c) jako funkcja ilości zaadsorbowanej w stanie równowagi od stężenia końcowego roztworów

zdolnościami sorpcyjnymi wobec poszczególnych barwników organicznych. Efektywność sorpcji każdego z barwników (podobnie jak właściwości fizykochemiczne węgli) była uwarunkowana w dużej mierze rodzajem użytego prekursora oraz wariantem jego obróbki termochemicznej.

Najbardziej efektywnym adsorbentem spośród otrzymanych węgli aktywnych okazał się węgiel SA, którego zdolności sorpcyjne wobec każdego z badanych barwników znacznie przewyższały wyniki uzyskane dla pozostałych próbek. Wynikało to najprawdopodobniej ze znacznie większego udziału mezoporów w jego strukturze porowatej (w porównaniu z pozostałymi węglami), których obecność sprzyjała adsorpcji związków wielkocząsteczkowych, jakimi są barwniki organiczne. Zdolność sorpcyjna tego węgla wobec błękitu metylenowego była o ponad 30 mg/g większa niż analogicznego sorbentu otrzymanego za pomocą ogrzewania mikrofalowego (SA M) oraz ponad 2–3-krotnie większa od zdolności sorpcyjnej węgla aktywnych otrzymanych z trocin. W przypadku węgla otrzymanych z trocin znacznie więcej cząsteczek błękitu udało się zaadsorbować na próbce TA M otrzymanej za pomocą ogrzewania mikrofalowego. Wynikało to prawdopodobnie z faktu, iż węgiel ten zawierał w swej teksturze ok. 10% więcej mezoporów niż próbka TA. Biorąc pod uwagę, że pojemność sorpcyjna węgla nie przekraczała 100 mg/g, można było przypuszczać, że adsorpcja tego barwnika zachodziła głównie na powierzchni ziaren węglowych, a nie w ich strukturze porowatej.

Zdecydowanie mniej korzystne zdolności sorpcyjne obserwowano w przypadku adsorpcji czerwieni metylowej. Ilość barwnika zaadsorbowanego na otrzymanych węglach aktywnych mieściła się w przedziale 25,7–74,5 mg/g (rys. 1b). Podobnie jak to miało miejsce w przypadku błękitu metylenowego, największą skutecznością usuwania czerwieni metylowej z roztworu wodnego odznaczał się węgiel SA, a najmniej efektywnym adsorbentem okazała się próbka TA. W przypadku węgla ogrzewanych mikrofalowo więcej barwnika zaadsorbowała próbka TA M.

Bardzo podobne zależności obserwowano także podczas adsorpcji czerwieni Kongo z roztworów wodnych (rys. 1c). Najlepsze zdolności sorpcyjne wykazywała próbka otrzymana z niskiej jakości siana z wykorzystaniem ogrzewania konwencjonalnego (SA). Tak duża adsorpcja czerwieni Kongo w przypadku tej próbki była najprawdopodobniej konsekwencją jej mikro-mezoporowatego charakteru. W strukturze tej próbki występowały pory o średniej średnicy powyżej 3 nm, czyli dostępne dla cząsteczek barwnika o tak dużej masie i rozmiarach (ok. 697 g/mol i ok. 30 nm).

Próby dopasowania otrzymanych doświadczalnie izoterm do modelu równania Langmuira i równania Freundlicha (tabela 6) wykazały, że dla wszystkich otrzymanych materiałów w przypadku adsorpcji błękitu metylenowego znacznie lepszym dopasowaniem okazał się model Langmuira (stała R^2 bliska jedności), co świadczyło o tworzeniu się monowarstwy adsorpcyjnej na powierzchni adsorbenta. Również podczas adsorpcji czerwieni metylowej najlepsze dopasowanie danych eksperymentalnych w przypadku wszystkich próbek uzyskano dla modelu Langmuira (tabela 7).

Table 6. Langmuir and Freundlich parameters of the adsorption isotherms of methylene blue onto activated carbons

Tabela 6. Wartości stałych wyznaczone z izoterm Langmuira i Freundlicha dla błękitu metylenowego

Próbka	Parametry izoterm					
	Langmuir			Freundlich		
	R^2	q_{max} , mg/g	K_L , L/mg	R^2	n	K_F , mg/g
SA M	0,9937	67,11	2,710	0,7363	7,24	45,10
SA	0,9999	99,0	50,505	0,8031	34,84	92,41
TA M	0,9997	49,26	8,826	0,9519	20,49	42,26
TA	0,9910	30,30	2,245	0,9297	15,50	23,82

q_{max} – maksymalna pojemność monowarstwy; K_L – stała izoterm Langmuira; K_F , n – stałe izoterm Freundlicha

Table 7. Langmuir and Freundlich parameters of the adsorption isotherms of methyl red onto activated carbons

Tabela 7. Wartości stałych wyznaczone z izoterm Langmuira i Freundlicha dla czerwieni metylowej

Próbka	Parametry izoterm					
	Langmuir			Freundlich		
	R^2	q_{max} , mg/g	K_L , L/mg	R^2	n	K_F , mg/g
SA M	0,9657	35,97	0,319	0,7541	4,26	14,11
SA	0,9942	74,07	1,517	0,9022	5,05	40,13
TA M	0,9870	39,22	0,432	0,8961	3,04	12,86
TA	0,9963	26,39	0,743	0,9823	4,03	11,73

q_{max} – maksymalna pojemność monowarstwy; K_L – stała izoterm Langmuira; K_F , n – stałe izoterm Freundlicha

Analizując maksymalne pojemności sorpcyjne, stwierdzono, że czerwien metylowa była adsorbowana w mniejszej ilości w porównaniu z błękitem metylowym i czerwienią Kongo. Wynikało to z różnicy ich mas cząsteczkowych i wymiarów (tabela 2): w procesie adsorpcji z roztworów wodnych związki o większej masie cząsteczkowej wykazywały większe powinowactwo do powierzchni adsorbentu i cząsteczka, która miała większą masę cząsteczkową, szybciej się adsorbowała na powierzchni adsorbenta niż wewnątrz porów, a cząsteczki o mniejszej masie gromadziły się raczej wewnątrz porów. Adsorpcja czerwieni metylowej na otrzymanych węglach, które miały słabo rozwiniętą strukturę porowatą, była zatem dużo mniejsza (q_{max} 26,39–74,07 mg/g) niż miało to miejsce w przypadku adsorbentów o lepiej rozwiniętej strukturze porowatej¹⁶.

Nieco inaczej przedstawiała się sytuacja w przypadku czerwieni Kongo. Analizując dane zestawione w tabeli 8 można było bowiem zauważyć, że mechanizm adsorpcji tego barwnika na węglach otrzymanych z siana był opisywany modelem Langmuira, co wskazywało na jednowarstwowe pokrycie powierzchni adsorbenta cząsteczkami barwnika. Jednak w przypadku materiałów otrzymanych z trocin drzew iglastych znacznie lepsze dopasowanie danych eksperymentalnych uzyskano dla modelu Freundlicha, co mogło świadczyć o występowaniu wielowarstwowej sorpcji na tych węglach aktywnych.

Ważnym czynnikiem wpływającym w znacznym stopniu na adsorpcję barwników z roztworów wodnych były oddziaływania międzycząsteczkowe na granicy adsorbent-roztwór, które w dużej mierze zależały od pH roztworu. Na rys. 2 przedstawiono wpływ pH na adsorpcję błękitu metylenowego, czerwieni metylowej oraz czerwieni Kongo na otrzymanych węglach aktywnych. W przypadku adsorpcji błękitu metylenowego na wszystkich otrzymanych materiałach skuteczność usuwania barwnika zwiększyła się wraz ze wzrostem pH roztworu (rys. 2a). Z przeprowadzonych badań wynikało również, że niezależnie od rodzaju użytego prekursora oraz sposobu ogrzewania, zdolności adsorpcyjne węgla aktywnych przy pH mieszczącym się w przedziale 6–10 były porównywalne.

Table 8. Langmuir and Freundlich parameters of the adsorption isotherms of Congo red onto activated carbons

Tabela 8. Wartości stałych wyznaczone z izoterm Langmuira i Freundlicha dla czerwieni Kongo

Próbka	Parametry izoterm					
	Langmuir			Freundlich		
	R^2	q_{max} , mg/g	K_L , L/mg	R^2	n	K_F , mg/g
SA M	0,9922	56,18	1,134	0,7002	11,84	39,57
SA	0,9935	116,28	0,978	0,9831	5,32	55,99
TA M	0,9283	31,65	0,105	0,9874	2,40	5,28
TA	0,9246	52,63	0,017	0,9807	1,27	1,20

q_{max} – maksymalna pojemność monowarstwy; K_L – stała izoterm Langmuira; K_F , n – stałe izoterm Freundlicha

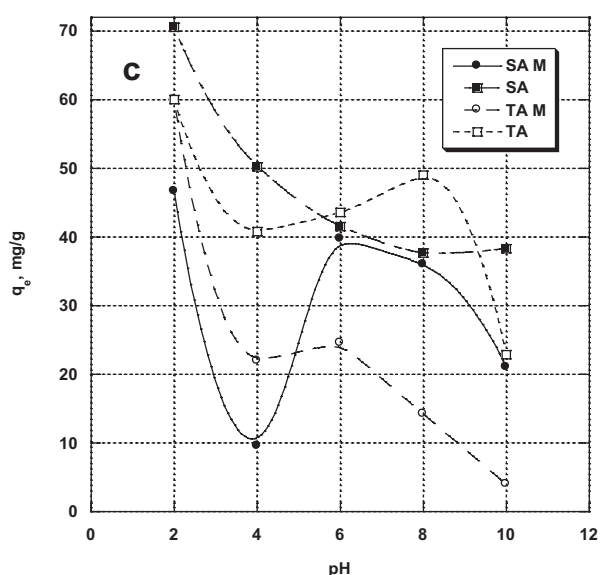
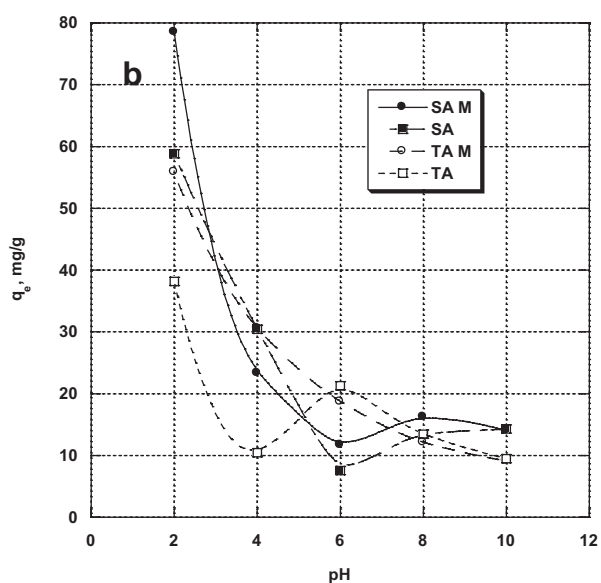
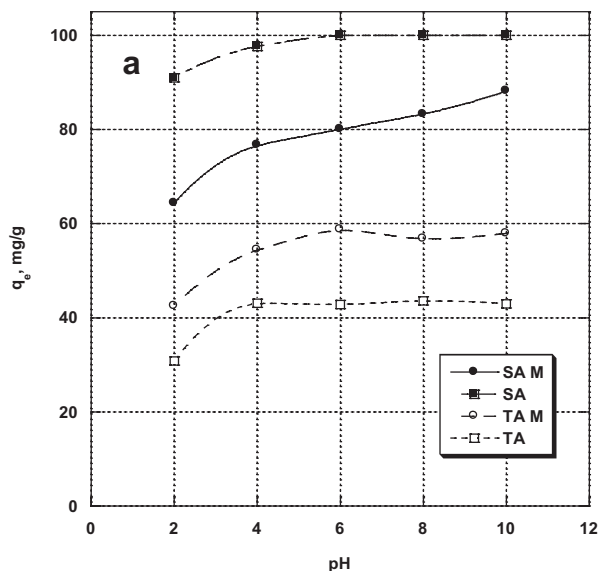


Fig. 2. Effect of pH on methylene blue (a), methyl red (b) and Congo red (c) sorption onto activated carbons

Rys. 2 Wpływ pH na sorpcję błękitu metylenowego (a), czerwieni metylowej (b) oraz czerwieni Kongo (c) na węglach aktywnych

Przeciwną tendencję można było zaobserwować w przypadku czerwieni metylowej. Największe pojemności sorpcyjne uzyskano wówczas, gdy proces był prowadzony w środowisku kwasowym (maksymalne przy pH 2). Różnice między ilością zaadsorbowaną przy pH roztworu 2 i 10 były znaczne i mieściły się w zakresie 30–60 mg/g (rys. 2b). Maksymalny spadek pojemności sorpcyjnej wobec czerwieni metylowej (o ponad 70 mg) został jednak odnotowany w przypadku próbki SA M przy pH 6. Najmniej zróżnicowane pojemności sorpcyjne w zależności od pH obserwowano z kolei dla węgla TA.

Podobnie jak w przypadku adsorpcji czerwieni metylowej, tak i dla czerwieni Kongo największe pojemności sorpcyjne uzyskano przy pH 2 (rys. 2c). Przy wyższych wartościach pH tendencja zmian była dość zróżnicowana i jedynie w przypadku próbki SA ilość zaadsorbowanego barwnika systematycznie spadała wraz ze wzrostem pH.

Podsumowanie

Przeprowadzone badania pozwalają stwierdzić, że węgle aktywne otrzymane z materiałów odpadowych, takich jak niskiej jakości siano czy też trociny drzew iglastych mogą być stosowane jako efektywne adsorbenty do usuwania barwników organicznych z roztworów wodnych. Jak wykazano właściwości sorpcyjne otrzymanych materiałów węglowych zmieniają się w znacznym stopniu w zależności od rodzaju użytego materiału wyjściowego, metody ogrzewania zastosowanej podczas aktywacji oraz pH roztworu wodnego. Najskuteczniejszym adsorbentem wobec wszystkich badanych barwników organicznych okazała się próbka SA otrzymana poprzez aktywację bezpośrednią niskiej jakości siana za pomocą ogrzewania konwencjonalnego. Warto jednak podkreślić, iż zastosowanie ogrzewania mikrofalowego podczas aktywacji trocin wpływa bardzo korzystnie na poprawę zdolności sorpcyjnych, szczególnie wobec czerwieni metylowej.

Justyna Kaźmierczak-Razna jest stypendystką Fundacji Uniwersytetu im. Adama Mickiewicza w Poznaniu na rok akademicki 2015/2016.

Otrzymano: 01-02-2016

LITERATURA

- [1] I. Ostolska, M. Wiśniewska, *J. Hazard. Mater.* 2015, **290**, 69.
- [2] F. Kaczala, M. Marques, W. Holland, *Bioresource Technol.* 2009, **100**, 235.
- [3] M. Özacar, I.A. Şengil, *Bioresource Technol.* 2005 **96**, 791.
- [4] M. Wiśniewska, I. Ostolska, K. Szewczuk-Karpisz, A. Nosal-Wiercińska, *Adsorpt. Sci. Technol.* 2015, **33**, 693.
- [5] E. Bezak-Mazur, D. Adamczyk, *Zesz. Nauk. Politechniki Rzeszowskiej* 2011, **276**, 17.
- [6] E. Bezak-Mazur, D. Adamczyk, *Polska Inżynieria Środowiska* 2012, **2**, 27.
- [7] J.M. Dias, M.C.M. Alvim-Ferraz, M.F. Almeida, J. Rivera-Utrilla, M. Sánchez-Polo, *J. Environ. Manage.* 2007, **85**, 833.
- [8] P. Nowicki, J. Kaźmierczak, R. Pietrzak, *Powder Technol.* 2015, **269**, 312.
- [9] C. Kutahyalı, M. Eral, *J. Nucl. Mater.* 2010, **396**, 251.
- [10] D. Özçimen, A. Ersoy-Merçiboş, *J. Hazard. Mater.* 2009, **168**, 1118.
- [11] M. Soleimani, T. Kaghazchi, *Bioresource Technol.* 2008, **99**, 5374.
- [12] M.P. Elizalde-González, J. Mattusch, A.A. Peláez-Cid, R. Wennrich, *J. Anal. Appl. Pyrol.* 2007, **78**, 185.
- [13] S. Uçar, M. Erdem, T. Tay, S. Karagoz, *Appl. Surf. Sci.* 2009, **255**, 8890.
- [14] D. Mohan, K.P. Singh, V.K. Singh, *J. Hazard. Mater.* 2008, **152**, 1045.
- [15] K. Wilson, H. Yang, Ch.W. Seo, W.E. Marshall, *Bioresource Technol.* 2006, **97**, 2266.
- [16] G.E.J. Poinern, G. Senanayake, N. Shah, X.N. Thi-Le, G.M. Parkinson, D. Fawcett, *Mineral. Eng.* 2011, **24**, 1694.
- [17] R.R. Bansode, J.N. Losso, W.E. Marshall, R.M. Rao, R.J. Portier, *Bioresource Technol.* 2003, **90**, 175.
- [18] J.M. Rosas, J. Bedia, J. Rodríguez-Mirasol, T. Cordero, *Fuel Process. Technol.* 2010, **91**, 1345.
- [19] K.Y. Foo, B.H. Hameed, *Chem. Eng. J.* 2012, **180**, 66.
- [20] P. Nowicki, J. Kaźmierczak-Razna, R. Pietrzak, *Mater. Design.* 2016, **90**, 579.
- [21] Ch.H. Yun, Y.H. Park, Ch.R. Park, *Carbon* 2001, **39**, 559.
- [22] P. Nowicki, P. Skibiszewska, R. Pietrzak, *Adsorption* 2013, **19**, 521.
- [23] J. Kaźmierczak, P. Nowicki, R. Pietrzak, *Adsorption* 2013, **19**, 273.
- [24] S. Timur, I.C. Kantarli, S. Onenc, J. Yanik, *J. Anal. Appl. Pyrol.* 2010, **89**, 129.
- [25] Q. Liu, T. Zheng, P. Wang, L. Guo, *Ind. Crop. Prod.* 2010, **31**, 233.
- [26] J. Kaźmierczak-Razna, B. Gralak-Podemska, P. Nowicki, R. Pietrzak, *Chem. Eng. J.* 2015, **269**, 352.
- [27] M. Rumian, L. Czepirski, *Przem. Chem.* 2005, **85**, 329.
- [28] PN-ISO 1171:2002, *Paliwa stałe. Oznaczanie popiołu.*
- [29] PN-ISO: 589:2006, *Węgiel kamienny. Oznaczanie wilgotności całkowitej.*
- [30] H.P. Boehm, *Carbon* 1994, **32**, 759.
- [31] P. Nowicki, M. Skrzyżczak, R. Pietrzak, *Chem. Eng. J.* 2010, **162**, 723.