

## ZASTOSOWANIE NIEKONWENCJONALNYCH SORBENTÓW DO USUWANIA BASIC VIOLET 10 Z ROZTWORÓW WODNYCH

Tomasz Jóźwiak<sup>1</sup>, Urszula Filipkowska<sup>1</sup>, Paula Szymczyk<sup>1</sup>, Artur Mielcarek<sup>1</sup>

<sup>1</sup> Katedra Inżynierii Środowiska, Uniwersytet Warmińsko-Mazurski w Olsztynie, ul. Warszawska 117a, 10-719 Olsztyn, e-mail: tomasz.jozwiak@uwm.edu.pl

### STRESZCZENIE

W pracy przedstawione zostały wyniki badań efektywności sorpcji popularnego w przemyśle barwnika kationowego Basic Violet 10 (BV10) z wykorzystaniem na sześciu różnych niekonwencjonalnych sorbentów: chityny, trocin, kompostu, kiszonki kukurydzianej, zeolitu i popiołów lotnych. Dla każdego testowanego sorbentu ustalono optymalne pH sorpcji a także wyznaczona została maksymalna pojemność sorpcyjna względem Basic Violet 10. Do opisu danych eksperymentalnych zastosowano trzy popularne modele sorpcji: Langmuir'a, Langmuir'a 2 oraz Freundlicha. Spośród testowanych sorbentów organicznych, najwyższą pojemność względem Basic Violet 10 wykazały trociny ( $Q_{\max} = 156,5$  mg/g) i kiszonka kukurydziana ( $Q_{\max} = 180,8$  mg/g). W przypadku sorbentów mineralnych, takich jak zeolit czy popioły lotne, maksymalna zdolność sorpcyjna Basic Violet 10 wynosiła odpowiednio  $Q_{\max} = 144,1$  mg/g i 170,1 mg/g.

**Słowa kluczowe:** sorpcja, Basic Violet 10, chityna, trociny, kompost, kiszonka, zeolit, popioły lotne.

### THE USE OF NON-CONVENTIONAL SORBENTS FOR REMOVAL OF BASIC VIOLET 10 FROM AQUEOUS SOLUTIONS

#### ABSTRACT

In this study the effectiveness of sorption Basic Violet 10 were examined (the popular in the industry cationic dye), on 6 different non-conventional sorbents: chitin, sawdust, compost, silage corn, zeolite and fly ash. For each test sorbent was determined optimum pH of sorption. Was also a designated the maximum sorption capacity with respect to the Basic Violet 10. The results obtained were analyzed with the use of three sorption isotherms: Freundlich, Langmuir and double Langmuir. Among the organic sorbents tested, the highest capacity relative to Basic Violet 10 shown sawdust ( $Q_{\max} = 156.5$  mg/g) and corn silage ( $Q_{\max} = 180.8$  mg/g). In the case of mineral sorbents such as zeolite or fly ash, the maximum absorptive capacity Basic Violet 10 was respectively  $Q_{\max} = 144.1$  mg/g and 170.1 mg/g.

**Keywords:** adsorption, Basic Violet 10, chitin, sawdust, compost, silage, zeolite, fly ash.

### WSTĘP

Szacuje się, że aktualnie na potrzeby przemysłu włókienniczego, garbarskiego czy papierniczego produkuje się rocznie ponad 700 000 Mg barwników [Liang i in. 2014]. Dość dużą grupę produkowanych barwników stanowią barwniki zasadowe, do których należy Basic Violet 10. Z powodu niedoskonałości metod barwienia, od kilku do kilkunastu procent zastosowanych barwników trafia do ścieków poprodukcyjnych [Lewis 1999]. Stosowane obecnie technologie dekoloryzacji ścieków

są często albo drogie (ozonowanie, ultrafiltracja), albo skomplikowane i nie zawsze skuteczne (metody biologiczne, metody kombinowane).

Wśród naukowców panuje pogląd, że jedną z najbardziej skutecznych metod oczyszczania barwnych ścieków przemysłowych jest sorpcja. Szeroko stosowanymi sorbentami, wykazującymi wysoką zdolność sorpcyjną względem większości barwników są różnego rodzaju węgle aktywne. Poza dobrymi właściwościami sorpcyjnymi, wspólną cechą sorbentów na bazie węgla aktywnego jest ich wysoka cena. Z tego względu obec-

nie poszukuje się tańszych niekonwencjonalnych sorbentów, stanowiących ekonomiczniejszą alternatywę dla węgla aktywnego.

W pracy przedstawione zostały wyniki badań efektywności sorpcji popularnego w przemyśle barwnika kationowego Basic Violet 10 (BV10) z wykorzystaniem na sześciu różnych niekonwencjonalnych sorbentów. Wśród testowanych materiałów, stanowiących potencjalnie alternatywę dla węgla aktywnego, znalazły się: chityna, trociny, kompost, kiszonka z kukurydzy, zeolit i popioły lotne. Zakres badań obejmował wyznaczenie optymalnego pH sorpcji BV10 na poszczególnych sorbentach, a także wyznaczenie maksymalnej pojemności sorpcyjnej testowanych sorbentów względem BV10.

## MATERIAŁY I METODY

### Sorbenty i ich przygotowanie

**Chityna.** Chityna z kryla bałtyckiego w formie płatków 1,5–2,0 mm, udostępniona została przez Morski Instytut Rybacki w Gdyni. Charakteryzowała się zawartością suchej masy 95,64%, popiołu – 0,32% oraz stopniem deacetylacji < 3%.

**Trociny.** Trociny dębowe o średnicy 2,0–3,0 mm pochodziły z lokalnego przemysłu obróbki drewna. Charakteryzowały się zawartością celulozy – 38,9%, ligniny 27,5% i hemicelulozy 31,7%. Trociny przed badaniami poddane zostały kąpeli (12 h) w 2M roztworze  $H_2SO_4$ . Po 12 h trociny zostały odsączone i przemyte wodą destylowaną. Następnie trociny poddane zostały kąpeli (12 h) w 2M roztworze NaOH. Po 12 h trociny zostały przemyte wodą destylowaną aż do uzyskania neutralnego pH.

**Kompost.** Kompost wykorzystany w badaniach powstał w procesie kompostowania mie-

szanki zawierającej 60% osadu ściekowego nadmiernego (Oczyszczalnia Ścieków w Olsztynie), 22% słomy rzepaczanej, 15% trocin brzoźowych i 3% zaszczenia (dojrzałego kompostu). Kompost przed wykorzystaniem w badaniach suszony był w suszarce (60 °C) przez 12 h, po czym został przesiany przez sito laboratoryjne o gęstości oczek 0,25 mm.

**Kiszonka.** Kiszonka przygotowana z kukurydzy zwyczajnej *Zea Mays L.* udostępniona została przez Katedrę Agrotechnologii i Zarządzania Produkcją Roślinną UWM w Olsztynie. Przed wykorzystaniem, kiszonka suszona była przez 12 h w temp. 60 °C, a następnie została przesiana przez sito o średnicy „oczka” 0,25 mm.

**Zeolit.** Zeolit drobnoziarnisty o średnicy 0,5–1,0 mm pochodził z kopalni Sorknica (Ukraina). W skład glinokrzemianu wchodziły  $SiO_2$  – 66,9%,  $Al_2O_3$  – 11,7%, CaO – 3,3%,  $K_2O$  – 2,9%, FeO – 0,9%,  $Fe_2O_3$  – 0,9% i MgO – 0,7%. Przed wykorzystaniem zeolit przemity został wodą destylowaną a następnie wysuszony w temp. 105 °C. Zeolit po wystudzeniu był gotowy do badań.

**Popioły lotne.** Popioły lotne z procesów spalania węgla kamiennego udostępnione zostały przez olsztyńską elektrociepłownię. Popioły lotne przed wykorzystaniem poddane były 24 h kąpeli w 1M roztworze  $HNO_3$ . Popioły przemity następnie wodą destylowaną i wysuszone w temp. 105 °C. Po wysuszeniu popioły zostały przesiane przez sito laboratoryjne o średnicy „oczka” 0,25 mm.

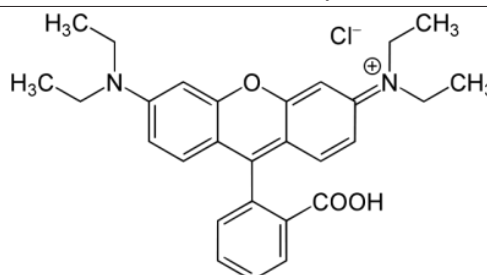
### Sorbat – barwnik basic Violet 10 i jego przygotowanie

Basic Violet 10 (BV10) wyprodukowany został przez Zakładu Produkcji Barwników „Boruta” SA. Charakterystyka barwnika zestawiona została w tabeli 1.

**Tabela 1.** Charakterystyka Basic Violet 10

**Table 1.** Characteristics of Basic Violet 10

| Basic Violet 10 – BV10 |   | Wzór strukturalny |
|------------------------|---|-------------------|
| Masa molowa            | 479 g/mol   |                   |
| $\lambda_{max}$        | 554 [nm]  |                   |
| Rodzaj barwnika        | zasadowy (kationowy)  |                   |
| Klasa barwnika         | trójfenylometanowy  |                   |
| Zastosowanie           | barwienie: bawełny, papieru, skóry<br>wytwarzanie: farb drukarskich, malarskich |                   |
| Inne nazwy handlowe    | Rhodamine B, Futramine D, Peltol D,<br>Basic Red RB, Basazol Red 71 L, Violet B |                   |



W celu sporządzenia roztworu podstawowego o stężeniu 1000 mg/L sproszkowany barwnik w ilości 1 g (odważony na wadze analitycznej) został wymieszany w zlewce (obj. 500 ml) z wodą destylowaną (300–400 ml), po czym otrzymany roztwór przeniesiony został ilościowo do kolby miarowej (1L). Kolba została uzupełniona do kreski wodą destylowaną. Sporządzony w ten sposób roztwór barwnika przechowywany był w chłodziarce laboratoryjnej w temperaturze 4°C. Z roztworu podstawowego przygotowywano roztwory robocze barwników. W badaniach korzystano z roztworów roboczych o następujących stężeniach 1, 2, 5, 10, 20, 25, 30, 40, 50, 100, 150, 200, 250 mg BV10/L.

### Badania nad wpływem pH na skuteczność sorpcji

Do kolb stożkowych o pojemności 300 ml naważone zostały sorbenty w ilości po 0,2 g s.m. po czym dodane zostały roztwory BV10 (200 ml) o pH 3,0–9,0. Następnie kolby zostały umieszczone na wytrząsarce. Po 2 h prowadzenia procesu sorpcji, pobrane zostały próbki (10 cm<sup>3</sup>) w celu oznaczenia stężenia barwnika pozostałego w roztworze. Najważniejsze parametry badań zestawiono w tabeli 2.

### Badania nad wyznaczeniem maksymalnej pojemności sorpcyjnej

Do szeregu kolb stożkowych o pojemności 300 ml odmierzone zostały sorbenty (0,2 g s.m.) a następnie dodane zostały roztwory BV10 (200 ml) o stężeniach 1,0–250,0 mg BV10/L. Roztwory posiadały optymalne, wyznaczone poprzednim punkcie pH. Kolby zostały umieszczone na wytrząsarce. Po 24 h pobrane zostały próbki w celu oznaczenia stężenia BV10 pozostałego w roztworze. Najważniejsze parametry badań zestawiono zostały w tabeli 3.

**Tabela 2.** Parametry badań nad wpływem pH na skuteczność sorpcji BV10

**Table 2.** Parameters of studies on the effect of pH on the effectiveness of the sorption BV10

| Testowane sorbenty   | Stężenie sorbentu [g/L] | Stężenie BV10 [mg/L] | Testowane pH sorpcji [pH] | Czas sorpcji [h] | Prędkość mieszania [r.p.m] | Temp. [°C] |
|--|-------------------------|----------------------|---------------------------|------------------|----------------------------|------------|
| Chityna, trociny, kompost, kiszonka, zeolit, popioły lotne | 1                       | 50,0                 | 3 / 6 / 9                 | 2                | 150                        | 22         |

**Tabela 3.** Parametry badań nad wyznaczeniem maksymalnej pojemności sorpcyjnej sorbentów względem BV10

**Table 3.** Parameters research on determining the maximum sorption capacity of sorbent relative to the BV10

| Testowane sorbenty   | Stężenie sorbentu [g/L] | Stężenie BV10 [mg/L]   | Czas sorpcji [h] | Prędkość mieszania [r.p.m] | Temp. [°C] |
|--|-------------------------|--|------------------|----------------------------|------------|
| Chityna, trociny, kompost, kiszonka, zeolit, popioły lotne | 1                       | 1,0 / 5,0 / 10,0 / 25,0 / 50,0 / 100,0 / 150,0 / 200,0 / 250,0 | 24               | 150                        | 22         |

### Metody obliczeniowe

Ilość barwnika Basic Violet 10 zasorbowanego na testowanych sorbentach liczona była z zależności (1):

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

gdzie:  $Q_s$  – masa zasorbowanego BV10 [mg/g],  
 $C_o$  – początkowe stężenie BV10 [mg/L],  
 $C_s$  – stężenie BV10 po sorpcji [mg/L],  
 $V$  – objętość roztworu [L],  
 $m$  – masa sorbentu [g].

Do wyznaczenia maksymalnej pojemności sorpcyjnej użyte zostały trzy różne modele adsorpcji.

- Model Langmuira (2):

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

gdzie:  $q_e$  – równowagowa ilość zasorbowanego BV10 [mg/g],  
 $q_{\max}$  – maksymalna pojemność monowarstwy [mg/g],  
 $K_c$  – stała w równaniu Langmuira [L/mg],  
 $C$  – stężenie barwnika pozostałego w roztworze [mg/L].

- Podwójny model Langmuir'a (podwójna izoterma Langmuir'a (3):

$$Q_s = \frac{b_1 \cdot k_1 \cdot C}{1 + k_1 \cdot C} + \frac{b_2 \cdot k_2 \cdot C}{1 + k_2 \cdot C} \quad (3)$$

gdzie:  $Q_s$  – masa zasorbowanego BV10 [mg/g.s.m.],  
 $b_1$  – maksymalna pojemność miejsc aktywnych I typu w monowarstwie [mg/g],  
 $b_2$  – maksymalna pojemność miejsc aktywnych II typu w monowarstwie [mg/g],  
 $k_1$ ;  $k_2$  – stałe w równaniu Langmuira 2 [L/mg],  
 $C$  – stężenie BV10 pozostałego w roztworze [mg/L].

- Heterogeniczny model Freundlicha (4)

$$q_e = K \cdot C^n \quad (4)$$

gdzie:  $q_e$  – równowagowa ilość zasorbowanego BV10 [mg/g],  
 $C$  – stężenie barwnika pozostałego w roztworze [mg/L],  
 $K$  – stała równowagi sorpcji w modelu Freundlicha,  
 $n$  – parametr heterogeniczności.

Dopasowanie danych eksperymentalnych do modeli matematycznych określano za pomocą współczynnika determinacji  $R^2$  (5):

$$R^2 = \frac{\sum(q_{cal} - \bar{q}_{exp})^2}{\sum(q_{cal} - \bar{q}_{exp})^2 + \sum(q_{cal} - q_{exp})^2} \quad (5)$$

gdzie:  $R^2$  – współczynnik korelacji – miara dopasowania danych do modelu,  
 $q_{exp}$  – dane eksperymentalne - ilość zasorbowanego BV10 [mg/g],  
 $q_{cal}$  – dane teoretyczne wynikające z modelu – ilość zasorbowanego BV10 [mg/g].

## WYNIKI I DISKUSJA

### Wpływ pH na efektywność sorpcji Basic Violet 10

Na podstawie wyników z przeprowadzonych badań stwierdzono, że wpływ pH na skuteczność sorpcji BV10 na sorbentach organicznych (chityna, trociny, kompost, kiszonka) był niewielki (rys. 1). Uzyskiwane efektywności usuwania BV10 w skrajnie różnych pH 3 i 9 różniły się nie więcej niż 14–15%. Sugeruje to brak konieczności korekty pH przy oczyszczaniu ścieków zawierających barwnik BV10 z wykorzystaniem tych sorbentów.

Większy wpływ pH na zdolność wiązania BV10 wykazały sorbenty mineralne, takie jak popioły lotne czy zeolity. W przypadku zeolitu – minerału z grupy glinokrzemianów, efektywność sorpcji BV10 wyraźnie wzrastała wraz ze zmniejszeniem początkowego pH sorpcji. Przykładowo efektywność sorpcji BV10 na zeolicie w pH 3 była o 43,2% większa niż w pH 6. Może to wynikać z większej zdolności jonowymiennej glinokrzemianów w niskim pH, co przekłada się na większą skuteczność sorpcji względem związków posiadających w roztworze wodnym ładunek dodatni. Pozytywny wpływ niskiego pH na skuteczność sorpcji BV10 zaobserwował także Zhang i in. [2012] podczas badań nad dekoloryzacją wód przy wykorzystaniu  $BiFeO_3$  (ceramika).

Na podstawie uzyskanych danych, kolejne badania nad sorpcją BV10 na testowanych sorbentach, prowadzone przy początkowym pH 3.

### Maksymalna pojemność sorpcyjna testowanych sorbentów względem Basic Violet 10

Uzyskane w badaniach dane zostały opisane przez model Langmuir'a, model Langmuir'a 2 oraz model Freundlich'a. W większości serii badawczych, najlepsze dopasowanie do danych eksperymentalnych wykazywał podwójny model Langmuir'a (tabela 4).

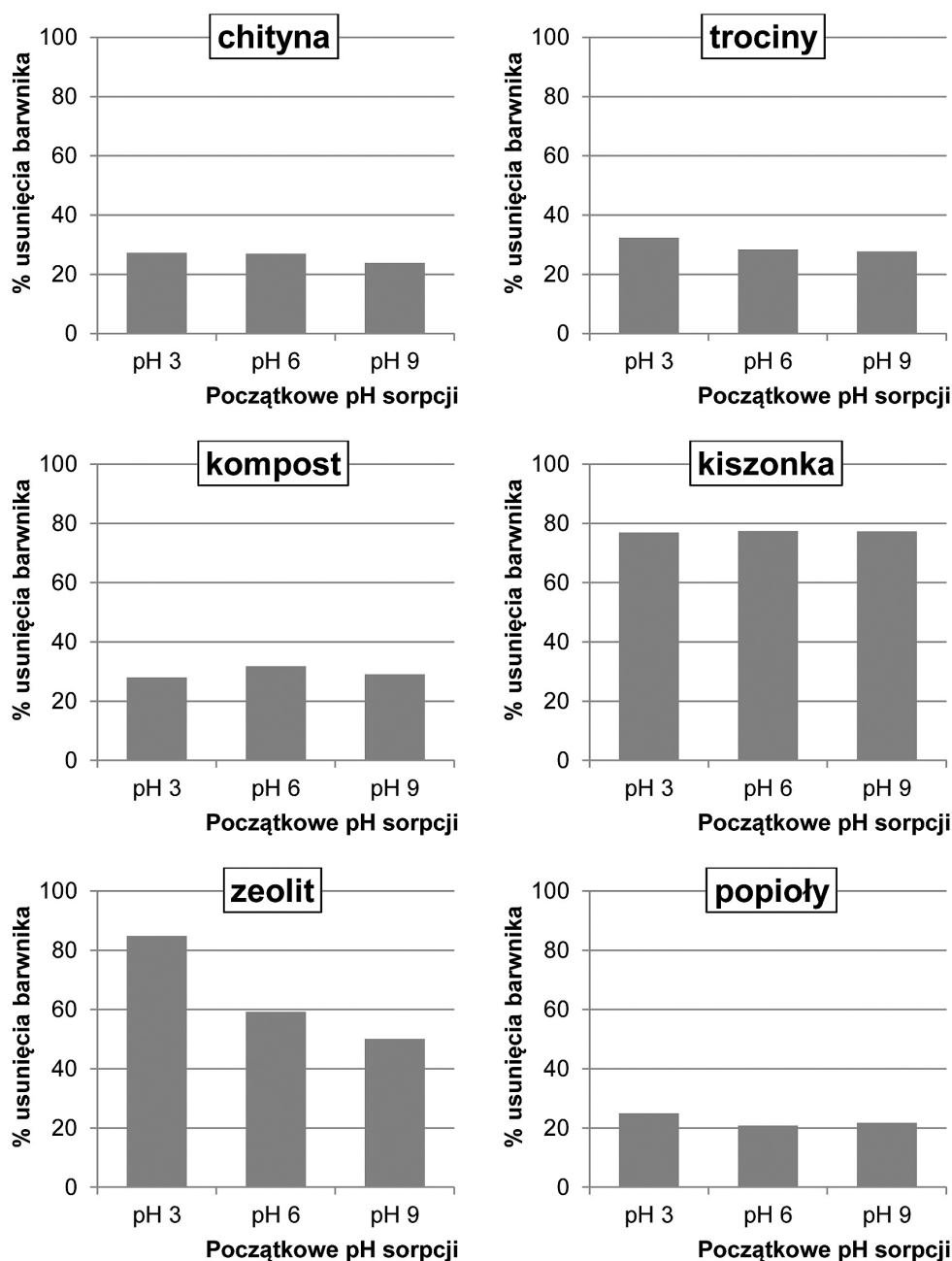
Spośród testowanych biosorbentów, największą pojemność sorpcyjną względem BV10 wykazywały trociny oraz kiszonka kukurydzy.

Wysoka zdolność sorpcyjna trocin ( $Q = 156,46$  mg/g) wynika z dużej zawartości polisacharydów (celulozy, hemicelulozy i ligniny). Obecność hydroksylowych (-OH) oraz aldehydowych (-CHO) grup funkcyjnych na powierzchni trocin sprzyja sorpcji barwników kationowych.

W porównaniu z trocinami, kiszonka kukurydzy, poza większą pojemnością sorpcyjną ( $Q = 180,77$  mg/g), wykazuje większe powinowactwo do BV10 (wartość  $k_1$  i  $k_2$ ). Wynika to z obecności grup karboksylowych (-COOH) w strukturze kiszonki. W roztworze wodnym grupa karboksylowa z łatwością ulega deprotonowaniu, dzięki czemu sorbent zyskuje większy ładunek ujemny. Przyciąganie elektrostatyczne pomiędzy naładowaną powierzchnią kiszonki a barwnikiem posiadającym ładunek dodatni – sprzyja jego sorpcji.

Względnie niską pojemność sorpcyjną chityny ( $Q = 44,06$  mg/g) można wytłumaczyć zasadowym charakterem polisacharydu. Obecne w strukturze chityny grupy acetamidowe oraz nieliczne grupy aminowe są odpowiedzialne za dodatni ładunek na powierzchni sorbentu. Odpychanie elektrostatyczne pomiędzy dodatnio naładowaną powierzchnią sorbentu a barwnikiem kationowym hamuje proces sorpcji.

Najniższą pojemnością sorpcyjną względem BV10 spośród testowanych sorbentów cechował się kompost ( $Q = 29,64$  mg/g). Za niską zdolność sorpcyjną kompostu odpowiadają najprawdopodobniej składniki, z których powstał. Do procesu kompostowania zastosowano głównie osad ściekowy, posiadający według piśmiennictwa pojemność  $Q = 4,6 - 19,5$  mg BV10/g [Wang i in. 2006, Ju i in. 2008].



Rys. 1. Wpływ pH na skuteczność sorpcji BV10 na: chitynie, trocinach, kompoście, kiszonce, zeolicie i popiołach

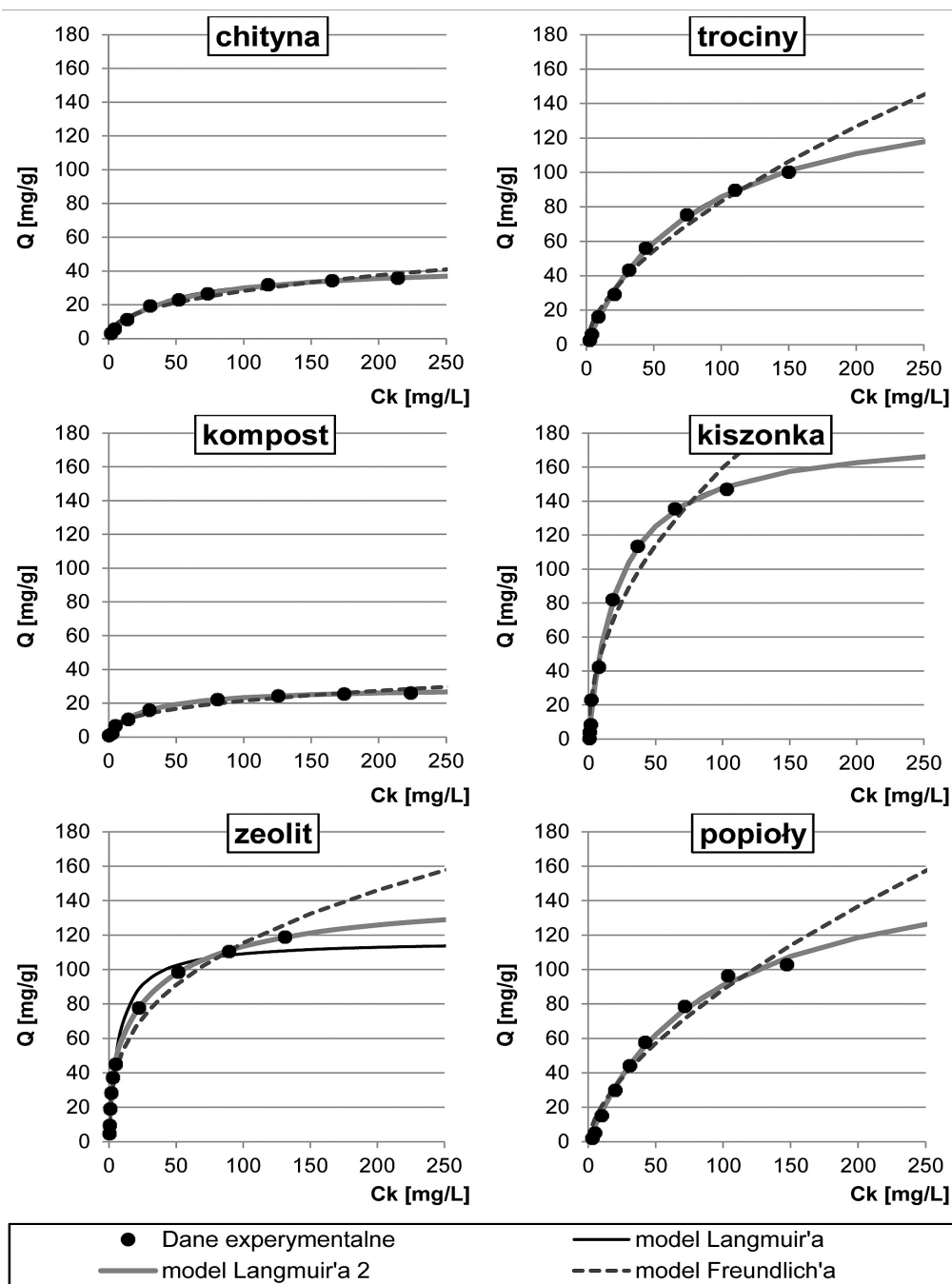
Fig. 1. Effect of pH on the effectiveness of the sorption BV10 on: chitin, sawdust, compost, silage, zeolite and fly ash

Wysoką pojemność sorpcyjną względem BV10 wykazały również sorbenty mineralne (zeolit i popioły lotne). Zeolit, ze względu na wysokie zdolności jonowymiennie, będące cechą charakterystyczną glinokrzemianów wykazywał zarówno wysoką pojemność sorpcyjną względem BV10 ( $Q = 144,08$  mg/g), jak i duży stopień powinowactwa ( $k_1$  i  $k_2$ ). Wyliczona z modelu pojemność sorpcyjna popiołów lotnych ( $Q = 170,05$  mg/g) była wyższa w porównaniu z zeolitem, jednak popioły wykazywały o wiele niższe powinowactwo do barwnika (niższe wartości  $k_1$  i  $k_2$ ).

Z tego względu, zeolit wydaje się być wydajniejszym sorbentem w przypadku niższych stężeń, co widać na rysunku 2.

Porównanie pojemności sorpcyjnych wielu różnych niekonwencjonalnych sorbentów chitozanowych względem BV 10 zestawione zostało w tabeli 5. Zestawienie zawiera wyniki badań własnych oraz dane z piśmiennictwa.

Skutecznymi sorbentami dla BV10, których zastosowanie jest w pełni bezpieczne dla środowiska, są materiały wysoko-celulozowe. Poza przebadanymi w pracy trocinami oraz kiszonce,



Rys. 2. Izotermi sorpcji barwnika BV10 na niekonwencjonalnych sorbentach  
 Fig. 2. Isotherms of BV10 sorption on non-conventional sorbents

wysoką skuteczność sorpcji BV10 wykazują także bogate w celulozę roślinne odpady garbarskie ( $Q = 212,8$  mg/g), włókna orzecha kokosowego ( $Q = 203,2$  mg/g) i łupiny palmy olejowej ( $Q = 243,9$  mg/g) (tab. 5). Materiały wysoko-celulozowe są powszechne i tanie a skutecznością sorpcyjną niewiele ustępują węglom aktywnym.

Na podstawie danych literaturowych można stwierdzić, że do najbardziej efektywnych sorbentów względem Basic Violet 10 można zaliczyć węgle aktywne wyprodukowane w

wysokocelulozowych odpadów rolnych [Gad i El-Sayed 2009, Guo i in. 2005]. Ich pojemność sorpcyjna sięga od 263,9 do 479,0 mg/g, czyli dorównuje komercyjnym węglom aktywnym, stosowanym przy oczyszczaniu ścieków. Poważną wadą powyższych sorbentów są jednak koszty produkcji, związane z wysokimi nakładami energetycznymi. Interesującą alternatywą dla węgla aktywnego są zużyte opony samochodowe [Li i in. 2010], których pojemność sorpcyjna względem BV10 wynosi 280,1 mg/g. Wadą zużytych

**Tabela 4.** Stałe oraz pojemności sorpcyjne niekonwencjonalnych sorbentów względem BV10, wyznaczone z różnych modeli sorpcji**Table 4.** Sorption capacity of non-conventional sorbents against BV10, designated from different models of adsorption

| Model / stałe      |                          | Rodzaj sorbentu |         |         |          |         |         |
|--------------------|--------------------------|-----------------|---------|---------|----------|---------|---------|
|                    |                          | chityna         | trociny | kompost | kiszonka | zeolit  | popioły |
| Model Langmuir'a 2 | $Q_{max}$ (b1+b2) [mg/g] | 44,06           | 156,46  | 29,64   | 180,77   | 144,08  | 170,05  |
|                    | b1 [mg/g]                | 4,18            | 78,24   | 5,83    | 100,07   | 89,67   | 98,86   |
|                    | k1 [L/mg]                | 0,3536          | 0,0122  | 0,1408  | 0,0450   | 0,0203  | 0,0115  |
|                    | b2 [mg/g]                | 39,88           | 78,22   | 23,81   | 80,70    | 54,41   | 71,19   |
|                    | k2 [L/mg]                | 0,0186          | 0,0122  | 0,0298  | 0,0450   | 0,4839  | 0,0115  |
|                    | $R^2$                    | 0,9984          | 0,9983  | 0,9949  | 0,9948   | 0,9994  | 0,9934  |
| Model Langmuir'a   | $Q_{max}$ [mg/g]         | 41,82           | 156,46  | 28,86   | 180,77   | 116,91  | 170,05  |
|                    | Kc [L/mg]                | 0,0262          | 0,0122  | 0,0430  | 0,0450   | 0,1404  | 0,0115  |
|                    | $R^2$                    | 0,9953          | 0,9983  | 0,9942  | 0,9948   | 0,9817  | 0,9934  |
| Model Freundlich'a | K                        | 4,2999          | 5,0641  | 4,1402  | 17,1317  | 24,0700 | 4,8529  |
|                    | n                        | 0,4082          | 0,6077  | 0,3565  | 0,4847   | 0,3403  | 0,6301  |
|                    | $R^2$                    | 0,9736          | 0,9806  | 0,9621  | 0,9571   | 0,9754  | 0,9672  |

**Tabela 5.** Porównanie efektywności sorpcji BV10 na różnych niekonwencjonalnych sorbentach**Table 5.** Comparison of the effectiveness of BV10 sorption on different non-conventional sorbents

| Rodzaj sorbentu   | $Q_{max}$ [mg/g] | Czas sorpcji | pH   | Temp. | Źródło                    |
|---|------------------|--------------|------|-------|---------------------------|
| Bentonit-Fe   | 98,6             | b.d.         | 7    | 25    | [Hou i in. 2011]          |
| BiFeO <sub>3</sub> (ceramika)                                 | 11,9             | b.d.         | 4    | 25    | [Zhang i in. 2012]        |
| BiFeO <sub>3</sub> (ceramika)                                 | 2,5              | b.d.         | 6,9  | 25    | [Zhang i in. 2012]        |
| Biomasa z trzciny cukrowej                                    | 4,3              | b.d.         | 7,5  | 25    | [Khattri i Singh 1999]    |
| Chitozan (kulki hydrożelowe)                                  | 8,7              | 2            | 5    | 25    | [Józwiak i in. 2013]      |
| Chityna (płatki)  | 44,1             | 24           | 3    | 25    | Badania własne            |
| Drożdże piekarskie  | 25,2             | 1,2          | 6,5  | 25    | [Yu i in. 2009]           |
| Juta w proszku  | 87,7             | 1            | 7    | 25    | [Panda i in. 2009]        |
| Kaolinit  | 46,1             | 1,3          | 7    | 30    | [Khan i in. 2012]         |
| Kiszonka kukurydzy  | 180,8            | 24           | 3    | 25    | Badania własne            |
| kompost   | 29,6             | 24           | 3    | 25    | Badania własne            |
| Kwasy huminowe modyfikowane z Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub>  | 161,8            | 0,25         | 6    | 70    | [Peng i in. 2012]         |
| Liście A. nilotica (modyf. mikrofalami)                       | 22,4             | 3            | 7    | 30    | [Santhi i in. 2014]       |
| Liście A. nilotica (modyf. z H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> ) | 24,4             | 3            | 7    | 30    | [Santhi i in. 2014]       |
| Łupiny palmy olejowej   | 243,9            | b.d.         | 6,5  | 30    | [Tan i in. 2008]          |
| Montmorylonit   | 181,8            | 3            | 6,9  | 30    | [Bhattacharya i in. 2014] |
| Odpady garbarskie (roślinne)                                  | 212,8            | 24           | 3,5  | 30    | [Anandkumara i in. 2011]  |
| Odpady z przemysłu roślinnego (zwęglone)                      | 91,1             | 0,5          | b.d. | 25    | [Bhatnagar i Jain 2005]   |
| Osad czynny (beztlenowy)                                      | 19,5             | 1,5          | 7    | 20    | [Wang i in. 2006]         |
| Osad czynny niemodyfikowany                                   | 4,6              | 2            | 6,5  | 25    | [Ju i in. 2008]           |
| Popioły lotne   | 170,1            | 24           | 3    | 25    | Badania własne            |
| Skórka banana   | 20,6             | 24           | 6-7  | 30    | [Namasivayam i in. 1996]  |
| Skórka pomarańczy   | 14,3             | 24           | 6-7  | 30    | [Namasivayam i in. 1996]  |
| Szyszki cedrowe   | 17,2             | 8            | 5    | 25    | [Zamouche i in. 2012]     |
| Trociny   | 156,5            | 24           | 3    | 25    | Badania własne            |
| Węgiel aktywny z łusek ryżu                                   | 479,0            | b.d.         | b.d. | 25    | [Guo i in. 2005]          |
| Węgiel aktywny z odpadów rolnych                              | 263,9            | 4            | 5,7  | 20    | [Gad i El-Sayed 2009]     |
| Węgiel niespalony   | 46,4             | b.d.         | b.d. | 30    | [Wang 2005]               |
| Włókno orzecha kokosowego                                     | 203,2            | 2,5          | 6,5  | 30    | [Namasivayam i in. 2001]  |
| Zeolit  | 144,1            | 24           | 3    | 25    | badania własne            |
| Zużyte opony  | 280,1            | 8,3          | b.d. | 25    | [Li i in. 2010]           |
| Zwęglone skórki chlebowca                                     | 121,5            | b.d.         | 6    | 32    | [Stephen i in. 2006]      |
| Żywica Duolite C-20   | 28,6             | 0,5          | b.d. | 30    | [Al.-Rashed i in. 2012]   |

opon jest jednak ich skład chemiczny i obawa przed wtórnym zanieczyszczeniem ścieków toksycznymi substancjami uwolnionymi z sorbentu.

Ciekawym sorbentem w zestawieniu okazały się popioły lotne ( $Q = 170,1$  mg BV10/g), cechujące się szeroką dostępnością i bardzo niską ceną. Przed zastosowaniem popiołów lotnych do oczyszczania ścieków należy jednak sprawdzić ich skład i upewnić się czy nie zawierają zbyt dużej ilości metali ciężkich.

Osobną grupą materiałów, aktywnie wiążących BV10, są minerały z grupy glinokrzemianów. Oprócz przetestowanego w pracy zeolitu, wysoką zdolność sorpcyjną wykazuje także montmorylonit ( $Q = 181,8$  mg BV10/g), oraz składający się głównie z glinokrzemianów bentonit ( $Q = 98,6$  mg BV10/g). Dużą zaletą sorbentów mineralnych jest ich względnie niska cena i możliwość wielokrotnej regeneracji.

Jako alternatywę dla węgla aktywnego mogą być stosowane także nieprzetworzone odpady pochodzenia roślinnego, takie jak liście, skórki po owocach, jednak ich pojemność względem barwników kationowych jest niewielka ( $Q = 14,3$ – $24,4$  mg/g) (tabela 5).

Chityna, z powodu dość niskiej pojemności sorpcyjnej ( $Q = 44,1$  mg BV10/g) a także względnie wysokiej ceny, sprawia wrażenie sorbentu nieekonomicznego. Chityna wykazuje jednak wysoką przydatność przy usuwaniu barwników anionowych, względem których uzyskuje pojemności sorpcyjne porównywalne z komercyjnymi węglami aktywnymi [Filipkowska i Rodziewicz 2009].

## PODSUMOWANIE

Wysoko-celulozowe biosorbenty stanowią doskonałą alternatywę dla komercyjnych węgla aktywnych. Ich najważniejsze zalety to szeroka dostępność, niska cena a także wysoka pojemność sorpcyjna względem barwników kationowych. Zastosowanie wysoko-celulozowych biosorbentów jest także bezpieczne dla środowiska, gdyż nie wiąże się z ryzykiem uwolnienia do wody toksyn lub metali ciężkich. Na uwagę zasługuje również fakt, że sorbenty te zachowują wysoką zdolność sorpcyjną w szerokim zakresie pH, co eliminuje potrzebę wstępnej korekty pH przed oczyszczaniem ścieków.

Pośród sorbentów mineralnych, najbardziej efektywnymi sorbentami względem BV10 są minerały z grupy glinokrzemianów (zeolity, mont-

morylonity). Sorpcja barwników kationowych na glinokrzemianach wynika głównie z ich zdolności jonowymiennej. Sorpcja BV10 na sorbentach mineralnych jest najbardziej efektywna w niskim pH. Uzyskanie najlepszych rezultatów sorpcji wiązać się więc może z koniecznością korekty pH ścieków.

## Podziękowania

Badania zostały sfinansowane w ramach projektu nr 18.610.008-300 Uniwersytetu Warmińsko-Mazurskiego w Olsztynie, Polska

## LITERATURA

1. Al-Rashed S.M., Al-Gaid A.A., 2012. Kinetic and thermodynamic studies on the adsorption behavior of Rhodamine B dye on Duolite C-20 resin. *Journal of Saudi Chemical Society*, 16, 209–215.
2. Anandkumara J., Mandal B., 2011. Adsorption of chromium(VI) and Rhodamine B by surface modified tannery waste: Kinetic, mechanistic and thermodynamic studies. *Journal of Hazardous Materials*, 186, 1088–1096.
3. Bhatnagar A., Jain A.K., 2005. A comparative adsorption study with different industrial wastes as adsorbents for the removal of cationic dyes from water. *Journal of Colloid and Interface Science*, 281, 49–55.
4. Bhattacharyya K.G., SenGupta S., Sarma G.K., 2014. Interactions of the dye, Rhodamine B with kaolinite and montmorillonite in water. *Applied Clay Science*, 99, 7–17.
5. Filipkowska U., Rodziewicz J., 2009. Effectiveness of dye rb5 adsorption onto chitin and chitosan under static and dynamic conditions. *Progress in the Chemistry and Application of Chitin and its Derivatives*, XIV, 33–40.
6. Gad H.M., El-Sayed A.A., 2009. Activated carbon from agricultural by-products for the removal of Rhodamine-B from aqueous solution. *Journal of Hazardous Materials*, 168, 1070–1081.
7. Guo Y., Zhao J., Zhang H., Yang S., Qi J., Wang Z., Xu H., 2005. Use of rice husk-based porous carbon for adsorption of Rhodamine B from aqueous solutions. *Dyes and Pigments*, 66, 123–128.
8. Hou M.F., Ma C.X., Zhang W.D., Tang X.Y., Fan Y.N., Wan H.F., 2011. Removal of rhodamine B using iron-pillared bentonite. *Journal of Hazardous Materials*, 186, 1118–1123.
9. Józwiak T., Filipkowska U., Rodziewicz J., Grabowski P., 2013. Wykorzystanie niekonwencjonalnych sorbentów do usuwania barwników ze ścieków przemysłowych. *Instal*, 6, 48–51.



10. Ju D.J., Byun I.G., Park J.J., Lee C.H., Ahn G.H., Park T.J., 2008. Biosorption of a reactive dye (Rhodamine-B) from an aqueous solution using dried biomass of activated sludge. *Bioresource Technology*, 99, 7971–7975.
11. Khan T.A., Dahiya S., Ali I., 2012. Use of kaolinite as adsorbent: Equilibrium, dynamics and thermodynamic studies on the adsorption of Rhodamine B from aqueous solution. *Applied Clay Science*, 69, 58–66.
12. Khattri S.D., Singh M.K., 1999. Colour removal from dye wastewater using sugar cane dust as an adsorbent. *Adsorption Science and Technology*, 17, 269–282.
13. Lewis D.M., 1999. Coloration in the next century. *Review of Progress in Coloration and Related Topics*, 29, 23–28.
14. Li L., Liu S., Zhu T., 2010. Application of activated carbon derived from scrap tires for adsorption of Rhodamine B. *Journal of Environmental Sciences*, 22, 1273–1280.
15. Liang C.Z., Sun S.P., Li F.Y., Ong Y.K., Chung T.S., 2014. Treatment of highly concentrated wastewater containing multiple synthetic dyes by a combined process of coagulation/flocculation and nanofiltration. *Journal of Membrane Science*, 469, 306–315.
16. Namasivayam C., Muniasamy N., Gayatri K., Rani M., Ranganathan K., 1996. Removal of dyes from aqueous solutions by cellulosic waste orange peel. *Bioresource Technology*, 57, 37–43.
17. Namasivayam C., Kumar M.D., Selvi K., Begum R.A., Vanathi T., Yamuna R.T., 2001. 'Waste' coir pith—a potential biomass for the treatment of dyeing wastewaters. *Biomass and Bioenergy*, 21, 477–483.
18. Panda G.C., Das S.K., Guha A.K., 2009. Jute stick powder as a potential biomass for the removal of congo red and rhodamine B from their aqueous solution. *Journal of Hazardous Materials*, 164, 374–379.
19. Peng L., Qin P., Lei M., Zeng Q., Song H., Yang J., Shao J., Liao B., Gu J., 2012. Modifying Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> nanoparticles with humic acid for removal of Rhodamine B in water. *Journal of Hazardous Materials*, 209–210, 193–198.
20. Santhi T., Prasad A.L., Manonmani S., 2014. A comparative study of microwave and chemically treated *Acacia nilotica* leaf as an eco friendly adsorbent for the removal of rhodamine B dye from aqueous solution. *Arabian Journal of Chemistry*, 7, 494–503.
21. Stephen I.B., Sulochana N., 2006. Use of jackfruit peel carbon (JPC) for adsorption of rhodamine-B, a basic dye from aqueous solution. *Indian Journal of Chemical Technology*, 13, 17–23.
22. Tan I.A.W., Ahmad A.L., Hameed B.H., 2008. Adsorption of basic dye using activated carbon prepared from oil palm shell: batch and fixed bed studies. *Desalination*, 225, 13–28.
23. Wang S., Li H., 2005. Dye adsorption on unburned carbon: Kinetics and equilibrium. *Journal of Hazardous Materials*, 126, 71–77.
24. Wang Y., Mu Y., Zhao Q.B., Yu H.Q., 2006. Isotherms, kinetics and thermodynamics of dye biosorption by anaerobic sludge. *Separation and Purification Technology*, 50, 1–7.
25. Yu J.X., Li B.H., Sun X.M., Yuan J., Chi R., 2009. Polymer modified biomass of baker's yeast for enhancement adsorption of methylene blue, rhodamine B and basic magenta. *Journal of Hazardous Materials*, 168, 1147–1154.
26. Zamouche M., Hamdaoui O., 2012. A Use of Cedar Cone for the Removal of a Cationic Dye from Aqueous Solutions by Sorption. *Energy Procedia*, 18, 1047–1058.
27. Zhang J., Gondal M.A., Wei W., Zhang T., Xu Q., Shen K., 2012. Preparation of room temperature ferromagnetic BiFeO<sub>3</sub> and its application as an highly efficient magnetic separable adsorbent for removal of Rhodamine B from aqueous solution. *Journal of Alloys and Compounds*, 530, 107–110.