

## WYKORZYSTANIE KOMPOSTU JAKO BIOSORBENTU W USUWANIU BARWNIKÓW KWASOWYCH ZE ŚCIEKÓW PRZEMYSŁU WŁÓKIENNICZEGO

JOANNA KYZIOŁ-KOMOSIŃSKA\*, CZESŁAWA ROSIK-DULEWSKA,  
AGNIESZKA DZIENISZEWSKA, MAGDALENA PAJĄK

Instytut Podstaw Inżynierii Środowiska Polskiej Akademii Nauk  
ul. M. Skłodowskiej-Curie 34, 41-819 Zabrze, Polska  
Adres e-mail do korespondencji: joasia@ipis.zabrze.pl

**Słowa kluczowe:** Barwniki kwasowe, kompost, sorpcja, izotermy Langmuira, Freundlicha i Dubinina-Radushkevicha.

**Streszczenie:** W pracy przedstawiono wyniki badań sorpcji wybranych barwników kwasowych: Acid Red 18 (AR-18), Acid Blue 9 (AB-9), Acid Green 16 (AG-16) i Acid Black 1 (ABk-1) na kompoście wytwarzanym w Miejskim Zakładzie Gospodarki Komunalnej. Określono wpływ zarówno stężenia barwników w roztworze, jak i dawki kompostu na jego pojemność sorpcyjną w stosunku do barwników. Badania przeprowadzono w statycznych warunkach kontaktu: faza stała – roztwór (metoda batch) dla stężeń barwników w zakresie 1–1000 mg/dm<sup>3</sup> oraz dwóch dawek kompostu (20 g kompostu/dm<sup>3</sup> roztworu i 50 g kompostu/dm<sup>3</sup> roztworu). Badany kompost wykazywał wysoką pojemność sorpcyjną w stosunku do barwników kwasowych, która zmieniała się w szeregu: ABk-1 > AG-16 > AB-9 > AR-18. Zdolność ich usuwania zależała od stężenia zawiesiny kompostu w roztworze i od stężenia barwników. Najwyższą skuteczność usuwania barwników zaobserwowano dla stężenia zawiesiny 50 g/dm<sup>3</sup> i stężenia barwników w roztworze 1–50 mg/dm<sup>3</sup>.

Stwierdzono, że barwniki kwasowe były wiązane na powierzchni cząstek kompostu w wyniku oddziaływań elektrostatycznych między ujemnie naładowaną powierzchnią kompostu a kationami barwnika (AG-16) lub poprzez wiązania wodorowe utworzone między grupami funkcyjnymi kwasów humusowych obecnych w kompoście (-OH, -COOH) i grupami funkcyjnymi barwników (-OH, -NH<sub>2</sub>). Wyniki badań doświadczalnych najlepiej opisywały równania izoterm Freundlicha i Dubinina-Radushkevicha, a oszacowane parametry w równaniach wskazywały na adsorpcję fizyczną. W związku z tym badany kompost może być brany pod uwagę jako skuteczny i ekonomiczny sorbent barwników kwasowych, jednak nie należy zapominać o wzroście wartości ChZT w oczyszczanych ściekach, powstającej w wyniku rozpuszczania kwasów humusowych obecnych w kompoście.

### WSTĘP

Do zanieczyszczeń organicznych występujących w ściekach przemysłowych zaliczane są barwniki. Stosowane są one do barwienia różnych produktów w wielu gałęziach przemysłu włókienniczego,

drukarskiego, papierniczego, kosmetycznego, farmaceutycznego, spożywczego. Obecnie używanych jest ponad 100 000 barwników handlowych. Ich roczna produkcja szacowana jest na ponad  $7 \times 10^5$  Mg [29], a około 10–15% ilości użytych barwników przedostaje się do środowiska wodnego jako zanieczyszczenia [7]. Barwniki obecne w wodzie negatywnie wpływają na procesy fotosyntezy. Ponadto chemiczne zapotrzebowanie na tlen (ChZT) w ściekach zawierających barwniki znacznie przekracza dopuszczalne wartości dla ścieków odprowadzanych do wód i ziemi [27] oraz do sieci kanalizacyjnych [26]. Niektóre barwniki mogą powodować alergie, zapalenia skóry, a także działać kancerogenicznie i mutagenie [8]. Dlatego ścieki przemysłowe zawierające barwniki muszą być oczyszczone przed odprowadzaniem ich do środowiska naturalnego.

Barwniki to syntetyczne związki aromatyczne i mogą być klasyfikowane zgodnie z ich zastosowaniem (bezpośrednie, kwasowe, zasadowe, reaktywne i in.) oraz strukturą chemiczną (azo, antrachinonowe, ftalocyjaninowe, ksantenowe, nitrozowe, nitro i in.).

Do oczyszczania ścieków wykorzystuje się metody fizyczne, fizykochemiczne, chemiczne i biologiczne różniące się skutecznością usuwania barwników ze ścieków. Procesy biologiczne są mało efektywne, ponieważ barwniki nie ulegają biodegradacji [1, 19, 20]. Fizyczne i fizykochemiczne procesy, takie jak: flokulacja, flotacja, filtracja membranowa, strącanie chemiczne i ozonowanie, są kosztowne, a ponadto ich stosowanie wiąże się z generowaniem wtórnych osadów i ścieków. Najbardziej efektywną metodą usuwania barwników ze ścieków przemysłu włókienniczego jest adsorpcja na węglu aktywnym. Jednak wysokie koszty i problemy z jego regeneracją powodują, że wzrasta zainteresowanie alternatywnymi, ekonomicznymi i efektywnymi sorbentami do usuwania barwników z roztworów.

Wśród nich są sorbenty bogate w substancje humusowe, zawierające organiczne grupy funkcyjne (tj. karboksylowe, hydroksylowe i in.), takie jak biolity – torf, lignit, humolit [13, 15, 16, 17, 24, 25] oraz odpady i produkty uboczne z rolnictwa – trociny, liście, skórki z owoców, komposty itp. [4, 11, 12, 14, 21, 23, 31].

Konieczność przeprowadzenia odzysku i/lub unieszkodliwiania odpadów organicznych powoduje, że komposty są powszechnie dostępne. Ponadto wytwarzane obecnie komposty z odpadów nie zawsze spełniają wymagania nawozowe, jakie są im stawiane przez Ustawę o nawozach i nawożeniu, co jednak nie stoi w sprzeczności z użyciem ich jako biosorbentów. W pracy wykorzystano kompost pochodzący z przetworzonych liści, trawy, rozdrobnionych gałęzi, drewna, odpadów organicznych z restauracji i gospodarstw domowych wytwarzany w Miejskim Zakładzie Gospodarki Komunalnej. Przeprowadzono badania sorpcji czterech barwników kwasowych (Acid Red 18 – AR-18, Acid Blue 9 – AB-9, Acid Green 16 – AG-16 oraz Acid Black 1 – AB-1) w warunkach laboratoryjnych metodą statyczną batch.

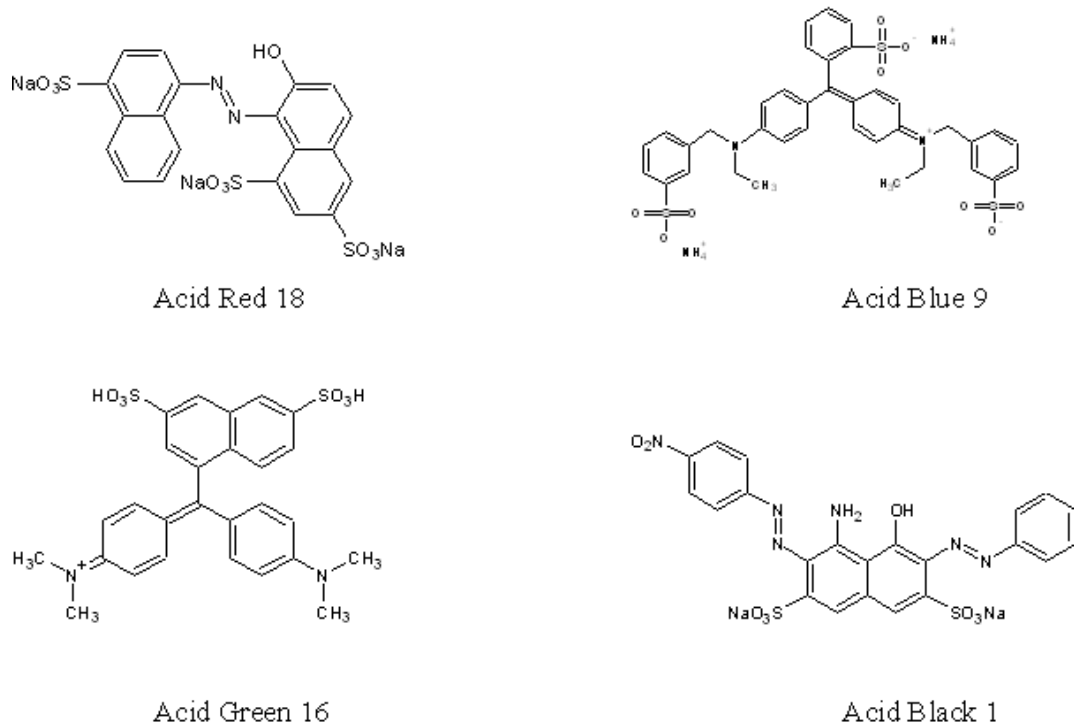
## MATERIAŁ I METODY BADAŃ

Do badań wykorzystano cztery barwniki kwasowe często stosowane w przemyśle włókienniczym:

- C.I. Acid Red 18 (AR-18) – CI 16255, CAS 2611-82-7,  $C_{20}H_{11}N_2O_{10}S_3 \cdot 3Na$ , 604 g mol<sup>-1</sup>,
- C.I. Acid Blue 9 (AB-9) – CI 42090, CAS 2650-18-2,  $C_{37}H_{36}N_2O_9S_3 \cdot 2H_3N$ , 782 g mol<sup>-1</sup>,
- C.I. Acid Green 16 (AG-16) – CI 44025, CAS 12768-78-4,  $C_{27}H_{27}N_2O_6S_2$ , 539 g mol<sup>-1</sup>,
- C.I. Acid Black 1 (ABk-1) – CI 20470, CAS 1064-48-8,  $C_{22}H_{14}N_6O_9S_2Na$ , 616.6 g mol<sup>-1</sup>.

Ich wzory strukturalne przedstawione zostały na rysunku 1.

Barwniki te produkowane są przez Zakład Boruta Zachem-Kolor (Polska), wiodącego na polskim rynku producenta syntetycznych barwników organicznych.



Rys. 1. Wzory strukturalne barwników kwasowych wykorzystanych w badaniach

Roztwory podstawowe barwników przygotowane zostały poprzez rozpuszczenie poszczególnych barwników w wodzie destylowanej do stężenia 1000 mg/dm<sup>3</sup>. Do badań użyto roztworów barwników o następujących stężeniach początkowych: 1, 10, 25, 50, 100, 250, 500, 750 mg/dm<sup>3</sup>. Wartości pH roztworów barwników wynosiły: AR-18 pH = 7,65; AB-9 pH = 6,09; AG-16 pH = 5,67; ABk-1 pH = 7,95.

### **Charakterystyka adsorbentu**

Jako biosorbent w badaniach wykorzystano kompost pochodzący z przetworzonych liści, trawy, rozdrobnionych gałęzi, drewna, odpadów organicznych z restauracji i gospodarstw domowych wytwarzany w Miejskim Zakładzie Gospodarki Komunalnej. Naturalny kompost suszony był przez 8 h w temperaturze 328 ± 2K, następnie został rozdrobniony i przesiany do frakcji < 1000 μm.

Oznaczone zostały główne właściwości fizyczne i fizykochemiczne kompostu:

- całkowita powierzchnia właściwa (SSA) oznaczona została za pomocą standardowej procedury BET z wykorzystaniem sorpcji azotu (Fisons, Sorptomatic 1990),
- porowatość całkowita oznaczona została przy użyciu porożymentru rtęciowego (Carlo Erba model 2000),
- punkt izoelektryczny (opisany poprzez pH roztworu, przy którym ładunek powierzchni cząstek jest zerowy) został oznaczony zgodnie z procedurą opisaną przez Calvete i in. [5] oraz Cardoso i in. [6],
- główne powierzchniowe grupy funkcyjne materii organicznej kompostu oznaczono za pomocą spektroskopii w podczerwieni z zastosowaniem spektrometru FTIR (Nicolet Perkin Elmer),

- skład chemiczny i zawartość metali ciężkich oznaczono metodą rentgenowskiej spektrometrii fluorescencyjnej EDXRF (Epsilon 5, Panalytical),
  - ługowanie składników rozpuszczalnych zawartych w kompoście oznaczono za pomocą standardowego testu wymywania (EN 12457-2).
- Ponadto w roztworach oznaczano wartości pH oraz chemiczne zapotrzebowanie na tlen (ChZT).

### **Badania sorpcji barwników przez kompost**

Pojemność sorpcyjną kompostu w stosunku do wybranych barwników kwasowych AR-18, AB-9, AG-16 oraz ABk-1 wyznaczono metodą statyczną batch z roztworów wodnych w zakresie stężeń 1–1000 mg/dm<sup>3</sup>. Masa kompostu wynosiła 50 g/dm<sup>3</sup> (stosunek fazy stałej (m): roztworu (V) = 1:20) oraz 20 g/dm<sup>3</sup> (stosunek fazy stałej (m): roztworu (V) = 1:50). Kompost z roztworem barwnika wytrząsany był przez 24 godziny, a następnie wirowany przez 20 minut z prędkością 4000 obr/min w celu oddzielenia fazy ciekłej od fazy stałej. Sprawdzone jednocześnie, czy nie zachodzi adsorpcja barwnika na ściankach pojemników, w których przeprowadzano badania, pozostawiając roztwór barwnika (bez adsorbentu) w pojemnikach na 24 godziny i obserwując barwę ścianek pojemników.

Początkowe ( $C_0$ ) i równowagowe ( $C_{eq}$ ) stężenia barwników AR-18, AB-9, AG-16 oraz ABk-1 w roztworze oznaczono metodą spektrometrii UV-Vis (Spektrometr Varian Cary 50 Scan UV-VIS) przy długościach fal: 506, 630, 426 oraz 619 nm. Wszystkie pomiary adsorpcji powtarzano trzykrotnie. Badania sorpcji prowadzone były w temperaturze  $296 \pm 2$  K. Zaabsorbowaną ilość barwnika (S) przez kompost oraz stopień usunięcia barwników z roztworów R wyliczono ze wzorów:

$$S = \frac{(C_0 - C_{eq}) \cdot V}{m} \quad (1)$$

$$R = \frac{(C_0 - C_{eq})}{C_0} \cdot 100 \quad (2)$$

gdzie: S – zaabsorbowana ilość barwnika przez kompost (mg/kg), R – stopień usunięcia barwnika z roztworu (%),  $C_0$ ,  $C_{eq}$  – stężenie początkowe, stężenie równowagowe barwnika w roztworze (mg/dm<sup>3</sup>), m – masa kompostu (g), V – objętość roztworu (ml).

We wszystkich roztworach równowagowych dokonywano pomiarów pH.

### **Wyznaczenie stałych w izotermach adsorpcji Freundlicha, Langmuira i Dubinina-Raduszkiewicza**

Do opisu sorpcji barwników kwasowych na kompoście użyte zostały izotermy Freundlicha, Langmuira oraz Dubinina-Raduszkiewicza.

Izoterma Freundlicha jest modelem empirycznym powszechnie stosowanym do opisu układów heterogenicznych, a w szczególności adsorpcji związków organicznych. Jest ona wyrażona jako:

$$S = K_F C_{eq}^{1/n} \quad (3)$$

gdzie:  $K_F$  i  $1/n$  – stałe.

Wartość  $1/n$  jest miarą niejednorodności powierzchni. Wartość  $1/n$  powyżej 1 oznacza chemisorpcję, poniżej 1 adsorpcję fizyczną,  $1/n = 1$  świadczy o adsorpcji liniowej [9].

Izoterma Langmuira jest podstawową izotermą adsorpcji, w której adsorbat tworzy na powierzchni adsorbentu monowarstwę cząsteczek oddziaływujących z miejscami adsorpcyjnymi. Jest ona wyrażona jako:

$$S = \frac{Q K_L C_{eq}}{1 + K_L C_{eq}} \quad (4)$$

gdzie:  $Q$  oznacza maksymalną pojemność sorpcyjną adsorbentu w stosunku do barwnika (mg/kg),  $K_L$  – stałą równowagi adsorpcji ( $\text{dm}^3/\text{mg}$ ).

$R_L$  jest bezwymiarowym współczynnikiem separacji, wyrażonym jako:

$$R_L = \frac{1}{1 + K_L \cdot C_0} \quad (5)$$

gdzie:  $C_0$  – maksymalne stężenie początkowe barwnika ( $\text{mg}/\text{dm}^3$ ).

$R_L$  określa naturę adsorpcji: gdy  $R_L > 1$  – warunki adsorpcji niekorzystne,  $R_L = 1$  – adsorpcja liniowa,  $0 < R_L < 1$  – warunki adsorpcji korzystne,  $R_L = 0$  – adsorpcja nieodwracalna.

Izoterma adsorpcji Dubinina-Raduszkiewicza jest modelem empirycznym, używanym głównie do opisu adsorpcji z Gaussowskim rozkładem energii na powierzchniach heterogenicznych i wyrażona jest jako:

$$Q_e = Q_D \cdot \exp(-\beta \varepsilon^2) \quad (6)$$

gdzie:  $Q_D$  – stała,  $\beta$  – stała zależna od energii sorpcji,  $\varepsilon$  jest potencjałem Polanyi'ego:

$$\varepsilon = RT \ln(1 + 1/C_{eq}) \quad (7)$$

gdzie:  $R$  – stała gazowa ( $8.314 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$ ),  $T$  – temperatura bezwzględna (K),  $C_{eq}$  – stężenie równowagowe adsorbentu ( $\text{mol}/\text{dm}^3$ ).

Izoterma ta jest używana do odróżnienia adsorpcji fizycznej od chemisorpcji jonów, a wolna energia przypadająca na cząsteczkę adsorbentu ( $E$ ) może być obliczona z równania:

$$E = \frac{1}{(2\beta)^{1/2}} \quad (8)$$

Parametry sorpcji można oszacować stosując analizę regresji liniowej lub nieliniowej [2, 30]. W niniejszej pracy wykorzystano formy liniowych izoterm opisanych równaniami 3, 4 i 6.

Do określenia stałych  $K_F$  i  $1/n$  w równaniu (3) skorzystano z postaci:

$$\ln S = \ln K_F + 1/n \cdot \ln C_{eq} \quad (9)$$

Stałe izotermy Langmuira (4)  $K_L$  i  $Q$  oznaczono z postaci:

$$\frac{C_{eq}}{S} = \frac{C_{eq}}{Q} + \frac{1}{K_L Q} \quad (10)$$

Natomiast stałe  $Q_D$  i  $\beta$  w równaniu Dubinina-Raduszkiewicza (6), oznaczono ze wzoru:

$$\ln Q_e = \ln Q_D - \beta \varepsilon^2 \quad (11).$$

## WYNIKI BADAŃ I DYSKUSJA

### Właściwości fizykochemiczne kompostu

Całkowita powierzchnia właściwa badanego kompostu wynosiła 14,54 m<sup>2</sup>/g, natomiast porowatość całkowita 0. Punkt izoelektryczny dla kompostu wynosił pH 7,72. Oznacza to, że przy pH poniżej 7,72 powierzchnia cząstek koloidalnych zawartych w kompoście posiada ładunek dodatni, natomiast przy pH powyżej 7,72 – ładunek ujemny.

Analizując widma FTIR stwierdzono w kompoście obecność następujących grup: COOH (3300–2500 cm<sup>-1</sup>, 1110 cm<sup>-1</sup>), OH (3427 cm<sup>-1</sup>), C = C (1675 cm<sup>-1</sup>), C = O (1680 cm<sup>-1</sup>).

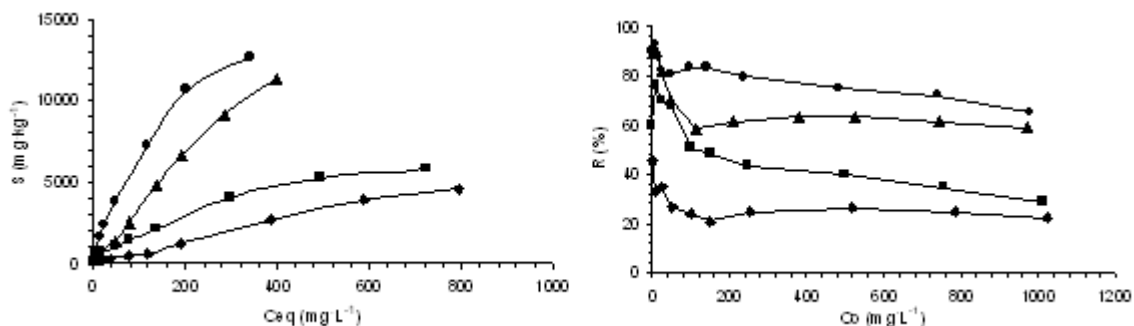
Zawartość popiołu w kompoście wynosiła 22,47%. Składał się on w 4,82% z SiO<sub>2</sub>, 1,21% z Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 3,36% z Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 5,24% z CaO, 2,98% z K<sub>2</sub>O, 1,34% z MgO oraz w 0,21% z Na<sub>2</sub>O. Zawartość metali ciężkich w kompoście przedstawiała się następująco: Cu – 172,49 mg/kg, Zn – 1112 mg/kg, Ni – 15,73 mg/kg, Pb – 22,17 mg/kg, Cr – 145,8 mg/kg oraz Cd – 5,55 mg/kg.

Stężenia tych metali w roztworach wodnych były niskie: Cu – 0,23 mg/dm<sup>3</sup>, Zn – 1,23 mg/dm<sup>3</sup>, Ni – 0,05 mg/dm<sup>3</sup>, Pb – 0,18 mg/dm<sup>3</sup>, Cd – 0,012 mg/dm<sup>3</sup> oraz Cr – 0,04 mg/dm<sup>3</sup>.

Niska zawartość metali ciężkich w roztworach była spowodowana zasadowym odczynem zawiesiny kompostu (pH około 7,98). Ponadto wyciąg wodny charakteryzował się wysokimi zawartościami ChZT, na poziomie 482 mgO<sub>2</sub>/dm<sup>3</sup>, co było spowodowane rozpuszczaniem kwasów humusowych.

### Sorpcja barwników kwasowych

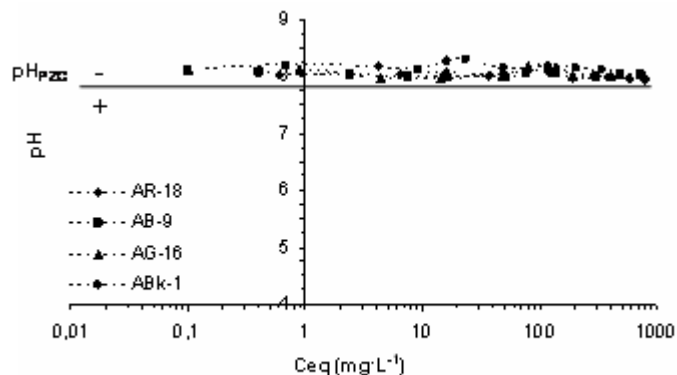
Zbadano sorpcję czterech barwników kwasowych AR-18, AB-9, AG-16 oraz ABk-1 na kompoście przy różnych początkowych stężeniach barwników i przy różnych dawkach kompostu. Rysunek 2A przedstawia sorpcję barwników kwasowych na kompoście przy stosunku faza stała: roztwór 1:20 (50g kompostu na 1 litr roztworu). Gdy początkowe stężenia barwników w roztworze zmieniały się od 1 do 1000 mg/dm<sup>3</sup>, pojemności sorpcyjne kompostu w warunkach równowagi wzrastały z 12 do 4580 mg/kg w stosunku do barwnika AR-18, z 12 do 5780 mg/kg – dla barwnika AB-9, z 16 do 11440 mg/kg – dla barwnika AG-16 oraz z 18 do 12740 mg/kg dla barwnika ABk-1 (Rys. 2A).



Rys. 2. Izotermy adsorpcji barwników kwasowych na kompoście (A) i stopień usuwania barwników (B);  $m : V = 1:20$  (50 g kompostu na litr roztworu)

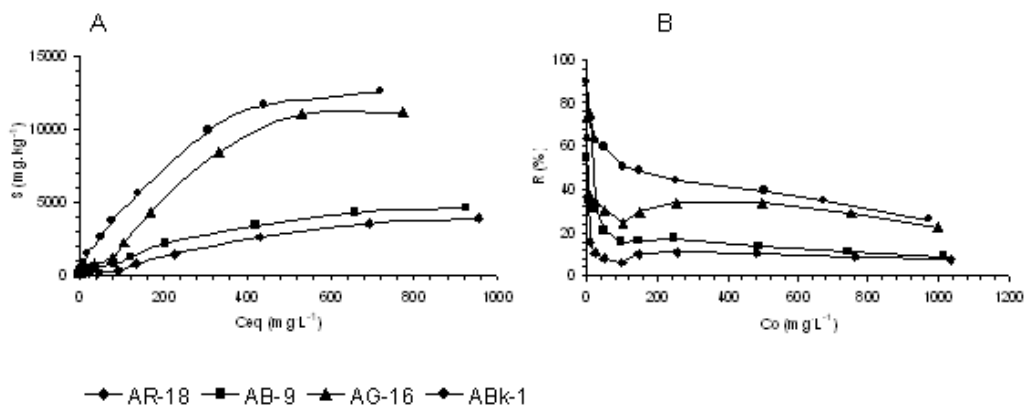
Najbardziej efektywnie kompost wiązał barwniki przy niskich stężeniach. Wraz ze wzrostem stężenia początkowego barwników efektywność  $R$  kompostu do usuwania barwników malała z 65,11 do 22,39% dla barwnika AR-18, z 60 do 28,55% dla AB-9, z 88,89 do 58,90% dla AG-16 oraz 96,55 do 65,13% dla barwnika ABk-1 (Rys. 2B).

Na Rysunku 3 przedstawiono pH roztworów. Wartości pH w roztworach równowagowych mieściły się w zakresie 7,93–8,11. Sorpcja wszystkich barwników odbywała się przy praktycznie stałych wartościach pH, a  $\text{pH}_{\text{PZC}} < \text{pH}_{\text{roztwór}}$  co świadczyło o tym, że powierzchnia cząstek kompostu podczas procesu sorpcji naładowana była ujemnie.



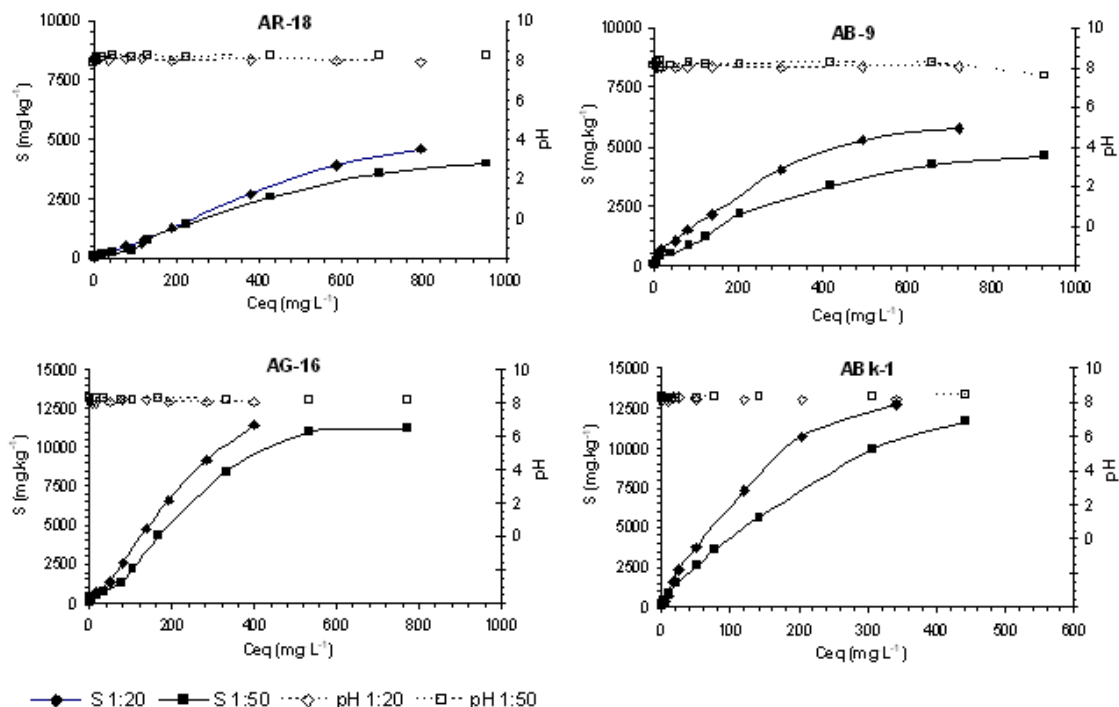
Rys 3. Zależność pH od stężenia barwnika w roztworze równowagowym

Stosując klasyfikację izoterm wg Giles'a, izoterm sorpcji barwników ABk-1 i AB-9 zaliczono do typu L, natomiast AR-18 oraz AG-16 do typu S. Przy stosunku faza stała (m): roztwór (V) wynoszącym 1:50 (20 g kompostu na 1 litr roztworu), pojemność sorpcyjna (S) kompostu w stosunku do barwników wzrastała wraz ze wzrostem stężenia barwnika w roztworze z 35 do 3940 mg/kg dla barwnika AR-18, z 30 do 4600 mg/kg dla AB-9, z 40 do 11200 mg/kg dla AG-4 oraz z 45 do 12580 mg/kg dla barwnika ABk-1 (Rys. 4A). Procentowy stopień usunięcia ( $R$ ) barwników wahał się w zakresie między 63,64 a 7,62% dla barwnika AR-18, 54,55 a 9,06% dla AB-9, 72, 73 a 22,48% dla AG-16 oraz między 90 a 25,83% dla barwnika ABk-1 (Rys. 4B).



Rys.4. Izoterm adsorpcji barwników kwasowych (A) i stopień usuwania barwników (B); m: V = 1:50 (20 g kompostu na litr)

Przy niższych stężeniach barwnika (do  $25 \text{ mg/dm}^3$ ) ilości wiązanych barwników były wyższe, przy dawce kompostu  $20 \text{ g/dm}^3$ , niż przy dawce  $50 \text{ g/dm}^3$ . Wraz ze wzrostem stężenia barwnika w roztworze powyżej  $25 \text{ mg/dm}^3$  ilości wiązanych barwników przez kompost wzrastała wraz ze wzrostem dawki kompostu (Rys. 5).



Rys. 5. Wpływ dawki kompostu na jego pojemność sorpcyjną w stosunku do barwników kwasowych

Stopień usuwania barwników (R) ze ścieków zależał od masy adsorbentu, co tłumaczyć można zwiększeniem powierzchni adsorbentu. Do podobnych wniosków doszedł Calvete ze współpracownikami [5].

Sorpcja przebiegała przy praktycznie stałych wartościach pH, niezależnie od stężenia barwnika w roztworze oraz masy kompostu (Rys. 5). Również masa kompostu nie miała wpływu na rodzaj izotermy.

Posługując się programem STATISTICA wykonano test statystyczny polegający na porównaniu parami wartości sorpcji barwników wyznaczonej przy różnych dawkach kompostu. Nie stwierdzono istotnych różnic pomiędzy seriami wyników dla barwników AR-18 i AG-16, natomiast serie wyników dla barwników AB-9 i ABk-1 różniły się istotnie. Stwierdzono, iż efektywność adsorpcji barwników kwasowych na kompoście zależała od struktury barwników (Rys. 1). Barwniki AR-1 i ABk-1 tworzą w roztworach wodnych aniony, natomiast barwnik AG-16 tworzy kationy, a barwnik AB-9 jest solą wewnętrzną (Rys. 1). Część cząsteczki barwnika ABk-1 zawiera jedną grupę hydroksylową (-OH) i jedną aminową (-NH<sub>2</sub>), AR-18 – jedną grupę hydroksylową (-OH). Oznacza to, że barwnik AR-18 ma jedno, a ABk-1 3 centra H-donorowe, które mogą brać udział w powstaniu wiązania wodorowego z powierzchniowymi grupami funkcyjnymi substancji



humusowych (OH, COOH) pełniącymi w wiązaniu rolę akceptora. Natomiast barwniki AG-16 i AB-9 mają charakter kationowy i mogą być wiązane w wyniku oddziaływań elektrostatycznych z powierzchnią cząstek kompostu, która przy  $\text{pH} > 7,72$  posiada ładunek ujemny.

Stwierdzono zatem, że barwniki kwasowe usuwane są z roztworów w wyniku oddziaływań elektrostatycznych pomiędzy ujemnie naładowaną powierzchnią kompostu a barwnikiem o charakterze kationowym (AG-16, AB-9) lub w wyniku wytworzenia wiązania wodorowego pomiędzy grupami funkcyjnymi (-OH,  $-\text{NH}_2$ ) barwników (AR-18, AB-9, ABk-1) a powierzchniowymi grupami funkcyjnymi (-OH, -COOH) cząstek materii organicznej kompostu. Podobne zależności między sorpcją barwników syntetycznych a ich strukturą zanotowali także Sahadevan ze współpracownikami [28], Wong & Yo [32].

### Modele izoterm adsorpcji Freundlicha, Langmuira i Dubinina-Raduszkiewicza

Parametry izoterm sorpcji barwników, oszacowane na podstawie równań 9, 10, 11 oraz odpowiadające im wartości  $R^2$  przedstawiono w Tabeli 1.

Tabela 1. Stałe izoterm adsorpcji badanych barwników

Barwnik	S:L	Izoterma Freundlicha			Izoterma Langmuira				Izoterma Dubinina-Raduszkiewicza				
		1/n	$K_F$ ( $\text{L}^3 \cdot \text{kg}^{-1}$ )	$R^2$	S (mg $\text{kg}^{-1}$ )	Q (mg $\text{kg}^{-1}$ )	$K_L$ ( $\text{L} \cdot \text{mg}^{-1}$ )	$R^2$	$R_L$	$\beta$ ( $\text{mol}^2 \cdot \text{kJ}^{-2}$ )	q (mg $\text{kg}^{-1}$ )	$R^2$	E (kJ $\text{mol}^{-1}$ )
AR-18	1:20	0,8611	13,71	0,9933	4580	13513	0,00062	0,2715	n.e.	0,0079	10113	0,9700	7,9556
	1:50	0,6752	28,39	0,9834	3940	11235	0,00059	0,1375	n.e.	0,0085	8441	0,9480	7,6696
AB-9	1:20	0,7576	50,36	0,9799	5780	7692	0,00369	0,8206	0,2112	0,0081	7118	0,9785	7,8567
	1:50	0,6826	47,93	0,9937	4600	6211	0,00287	0,8419	0,2551	0,0095	6132	0,9781	7,2548
AG-16	1:20	0,7525	112,9	0,9835	11440	17857	0,00330	0,4242	n.e.	0,0079	21964	0,9711	7,9255
	1:50	0,7089	95,49	0,9699	11200	21739	0,00148	0,3531	n.e.	0,0075	24630	0,9320	8,0761
Abk-1	1:20	0,7983	154,3	0,9864	12740	18182	0,00648	0,8759	0,1363	0,0080	20440	0,9851	7,9008
	1:50	0,6599	198,0	0,9972	12580	15385	0,00574	0,9261	0,1517	0,0074	18948	0,9982	7,9988

n.e. – nieoszacowane

Sorpcję barwników na kompoście bardzo dobrze opisuje równanie izoterm Freundlicha i Dubinina-Raduszkiewicza, o czym świadczą bardzo wysokie współczynniki determinacji  $R^2$  ( $> 0,97$ ). Oszacowane wartości  $1/n < 1$  w równaniu Freundlicha wskazują na adsorpcję fizyczną. Sorpcja odbywająca się zgodnie z modelem Freundlicha pokazuje, że cząsteczki barwnika mogą tworzyć kilka warstw na powierzchni sorbenta. Podobne obserwacje odnotowano w przypadku adsorpcji barwników na węglach aktywnych przygotowanych z trocin i łusek ryżu [18]. Oszacowane na podstawie równania (8) wartości parametru E we wszystkich badaniach adsorpcji barwników kwasowych na kompostach mieściły się w granicach między 7,2548 a 8,0761 kJ/mol i wskazywały na adsorpcję fizyczną. Stwierdzono ponadto, że sorpcję barwników AB-9 oraz ABk-1 można opisać także za pomocą modelu Langmuira (Tab. 1), co sugeruje powstawanie na powierzchni adsorbentu monowarstwy. Do podobnych wniosków doszli Ho i Chiang [12]. Wyliczone z równania 5 wartości współczynnika  $K_L$ , dla sorpcji barwników AB-9 i ABk-1 mieściły się w granicach

od 0 do 1 i świadczyły o adsorpcji barwników AB-9 i ABk-1. Sorpcji barwników AR-18 i AG-16 nie można natomiast opisać za pomocą modelu Langmuira w całym zakresie stężeń.

## WNIOSKI

Oznaczona pojemność sorpcyjna kompostu w stosunku do czterech barwników kwasowych: Acid Red 18, Acid Blue 9, Acid Green 16 oraz Acid Black 1 zależała zarówno od początkowego stężenia barwników w roztworze, masy sorbentu, jak i od struktury barwnika (ilość i rodzaj grup funkcyjnych). Maksymalne pojemności sorpcyjne kompostu w stosunku do barwników kwasowych zmieniały się w szeregu:

ABk-1 > AG-16 > AB-9 > AR-18.

Ilość wiązanych barwników i ich procentowy ubytek z roztworu zależał od masy kompostu. Obserwowano wzrost ilości wiązanego barwnika wraz ze wzrostem masy adsorbentu, co można tłumaczyć wzrostem powierzchni adsorpcji.

Barwniki wiązane były w wyniku oddziaływań elektrostatycznych pomiędzy ujemnie naładowaną powierzchnią kompostu a barwnikiem o charakterze kationowym (AG-16) i/lub w wyniku utworzenia wiązań wodorowych pomiędzy grupami funkcyjnymi (-OH, -NH<sub>2</sub>) barwników (AR-18, AB-9, ABk-1) a powierzchniowymi grupami funkcyjnymi substancji humusowych (-OH, -COOH) kompostu. Proces sorpcji barwników kwasowych przez kompost najlepiej opisuje izoterma Freundlicha i Dubinina-Raduszkieвича.

Na podstawie przeprowadzonych badań stwierdzono, że badany kompost może być stosowany jako ekonomiczny i efektywny biosorbent do usuwania barwników ze ścieków przemysłu farbiarskiego w szerokim zakresie stężeń. Jednak należy brać pod uwagę wzrost wartości ChZT w roztworach po sorpcji, co związane jest z rozpuszczaniem związków humusowych.

## Podziękowania

Badania były wykonane w ramach projektu własnego No. N523 350933 Ministerstwo Nauki i Szkolnictwa Wyższego.

## LITERATURA

[1] Aksu Z.: *Application of biosorption for the removal of organic pollutants: a review*, Process Biochem., **40**(3–4), 997–1026 (2005).

[2] Allen S.J., G. Mckay, J.F. Porter: *Adsorption isotherm models for basic dye adsorption by peat in single and binary component systems*, J. Colloid Interface Sci., **280**, 322–333 (2004).

[3] Babel S., T.A. Kurniawan: *Low-cost adsorbents for heavy metals uptake from contaminated water: a review*, J. Hazard. Mater., **97**(1–3), 219–243 (2003).

[4] Bhattacharyya K.G., A. Sharma: *Kinetics and thermodynamics of Methylene Blue on neem (Azadirachta indica) leaf powder*, Dyes Pigm., **65**, 51–59 (2005).

[5] Calvete T., E.C. Lima, N.F. Cardoso, S.L.P. Dias, F.A. Pavan: *Application of adsorbents prepared from the Brazilian-pine fruit shell for removal of Procion Red MX 3B from aqueous solution – kinetic, equilibrium, and thermodynamic studies*, Chem. Eng. J., **155**, 627–636 (2009).

[6] Cardoso N.F., E.C. Lima, I.S. Pinto, C.V. Amaavisca, B. Royer, R.B. Pinto, W.S. Alencar,

- S.F.P. Pereira: *Application of cupuassu shell as biosorbent for removal of textile dyes from aqueous solution*, J. Environ. Manage., **92**, 1237–1247 (2011).
- [7] Clarke E.A., R. Anliker, In: O. Hutzinger (ed): *The handbook of Environmental Chemistry*, vol. 3A, Springer-Verlag, Berlin 1980.
- [8] Lima de R.O.A., A.P. Bazo, D.M.F. Salvadori, C.M. Rech, D.P. Oliveira, G.A. Umbuzeiro: *Mutagenic and carcinogenic potential of a textile azo dye processing plant effluent that impacts a drinking water source*, Mutat. Res., **626**, 53–60 (2007).
- [9] Foo K.Y., B.H. Hameed: Insights into the modeling of adsorption isotherm systems, Chem. Eng. J., **156**, 2–10 (2010).
- [11] Gong R., Y. Sun, J. Chen, H. Liu, C. Yang: Effect of chemical modification on dye adsorption capacity of peanut hull, Dyes Pigm., **67**(3), 175–181 (2005).
- [12] Ho Y.S., C.C. Chiang: Sorption studies of acid dyes by mixed sorbents, Adsorption, **7**, 139–147 (2001).
- [13] Ho Y.S., G. McKay: Sorption of dye from aqueous solution by peat, Chem. Eng. J., **70**, 115–124 (1998).
- [14] Ho Y.S., T.H. Chiang, Y.M. Hsueh: *Removal of basic dye from aqueous solution using tree fern as biosorbent*, Process Biochem., **40**, 119–124 (2005).
- [15] Ho Y.S., G. McKay: The kinetics of sorption of basic dyes from aqueous solution by sphagnum moss peat, Can. J. Chem. Eng., **76**, 822–827 (1998).
- [16] Janos P., P. Michalek, L. Turek: Sorption of ionic dyes onto untreated low-rank coal – oxihumolite: A kinetic study, Dyes Pigm., **74**, 363–370 (2007).
- [17] Kyzioł-Komosińska J., Cz. Rosik-Dulewska, M. Pajak: *The potential of metal-complex dyes removal from wastewater using the sorption method onto organic matter-rich substances*, Environmental Engineering III, CRC Press, Boca Raton, New York 2010.
- [18] Malik P.K.: *Use of activated carbons prepared from sawdust and rice-husk for adsorption of acid dyes: a case study of Acid Yellow 36*, Dyes Pigm., **56**, 239–249 (2003).
- [19] Mohan S.V., J. Karthikeyan: *Removal of lignin and tannin colour from aqueous solution by adsorption onto activated charcoal*, Environ. Pollut., **97**, 183–187 (1997).
- [20] Mohan S.V., N.C. Rao, J. Karthikeyan: *Adsorptive removal of direct azo dye from aqueous phase onto coal based sorbents: a kinetic and mechanistic study*, J. Hazard. Mater., **90**(2), 189–204 (2002).
- [21] Ofomaja A.E.: *Sorptive removal of methylene blue from aqueous solution using palm kernel fibre: Effect of fibre dose*, Biochem. Eng. J., **40**, 8–18 (2008).
- [22] Ozcan A., E.M. Oncu, A.S. Ozcan: *Kinetics, isotherm and thermodynamic studies of adsorption of Acid Blue 193 from aqueous solutions onto natural sepiolite*, Colloids Surf., A, **277**, 90–97 (2006).
- [23] Pavan F.A., E.C. Lima, S.L.P. Dias, A.C. Mazzocato: *Methylene blue biosorption from aqueous solutions by yellow passion fruit waste*, J. Hazard. Mater., **150**, 703–712 (2008).
- [24] Ramakrishna K.R., T. Viraraghavan: *Dye removal using low cost adsorbents*, Water Sci. Technol., **36**(2–3), 189–196 (1997).
- [25] Reddad Z., C. Gerente, Y. Andres, P.L. Cloirec: *Adsorption of several metal ions onto a low-cost biosorbent: kinetic and equilibrium studies*, Environ. Sci. Technol., **36**, 2067–2073 (2002).
- [26] Rozporządzenie MB z dnia 28 lipca 2006 r. w sprawie sposobu realizacji obowiązków dostawców ścieków przemysłowych oraz warunków wprowadzania ścieków do urządzeń kanali

zacyjnych, Dz.U. 2006, nr 136, poz. 964.

[27] Rozporządzenie Ministra Środowiska z dnia 24 lipca 2006 r. w sprawie warunków, jakie należy spełnić przy wprowadzaniu ścieków do wód lub do ziemi, Dz. U. 2006, nr 137, poz. 984.

[28] Sahadevan R., D.K. Mahendradas, V. Shanmugasundaram, K. Shanmugam, M. Velan: *Sorption kinetics and equilibrium analysis for the removal of Reactive Red 2 and Reactive Blue 81 dyes from synthetic effluents using dried soya bean meal*, Int. J. Chem. Reactor Eng., **7**, A33 (2009).

[29] Shen D., J. Fan, W. Zhou, B. Gao, Q. Yue, Q. Kang: *Adsorption kinetics and isotherm of anionic dyes onto organo-bentonite from single and multisolite systems*, J. Hazard. Mater., **172**, 99–107 (2009).

[30] Vasanth K.K., S. Sivanesan: *Prediction of optimum sorption isotherm: Comparison of linear and non-linear method*, J. Hazard. Mater., **126**, 198–201 (2005).

[31] Wei Y.L., Y.C. Lee, Y.W. Yang, J.F. Lee: *Molecular study of concentrated copper pollutant with a compost*, Chemosphere, **57**, 1201–1205 (2004).

[32] Wong Y., J. Yu: *Laccase-catalyzed decolorization of synthetic dyes*, Water Res., **33**, 3512–3520 (1999).