



UNIWERSYTET MARII CURIE SKŁODOWSKIEJ
W LUBLINIE
Wydział Chemii
Zakład Chemii Nieorganicznej

AUTOREFERAT

Załącznik 2a do wniosku
o przeprowadzenie postępowania habilitacyjnego

Dr Monika Wawrzekiewicz

Lublin, 2015

1. IMIĘ I NAZWISKO: Monika Wawrzekiewicz

Adres służbowy: Uniwersytet Marii Curie-Skłodowskiej

Wydział Chemii

Zakład Chemii Nieorganicznej

Pl. Marii Curie-Skłodowskiej 2

20-031 Lublin

tel. 81 537 57 38, fax: 81 533 33 48

e-mail: m.wawrzekiewicz@poczta.umcs.lublin.pl

m.wawrzekiewicz@op.pl

2. POSIADANE DYPLOMY, STOPNIE NAUKOWE – Z PODANIEM NAZWY, MIEJSCA I ROKU ICH UZYSKANIA ORAZ TYTUŁU ROZPRAWY DOKTORSKIEJ

- 29.05.2001** dyplom magistra
Uniwersytet Marii Curie-Skłodowskiej w Lublinie, Wydział Chemii
Kierunek: chemia podstawowa i stosowana
- 19.09.2005** stopień naukowy doktora w dziedzinie nauk chemicznych
Uniwersytet Marii Curie-Skłodowskiej w Lublinie, Wydział Chemii
Tytuł rozprawy doktorskiej: *Badania procesu sorpcji jonów palladu(II) z chlorkowych i chlorkowo-azotanowych(V) układów modelowych na jonitach i sorbentach różnego typu*
Promotor: prof. dr hab. Zbigniew Hubicki

3. INFORMACJE O DOTYCHCZASOWYM ZATRUDNIENIU W JEDNOSTKACH NAUKOWYCH

- 01.10.2005 – 30.09.2006** asystent w Zakładzie Chemii Nieorganicznej Wydziału Chemii
Uniwersytetu Marii Curie-Skłodowskiej w Lublinie
- 01.10.2006 – obecnie** adiunkt w Zakładzie Chemii Nieorganicznej Wydziału Chemii
Uniwersytetu Marii Curie-Skłodowskiej w Lublinie

4. WSKAZANIE OSIĄGNIĘCIA WYNIKAJĄCEGO Z ART.16 UST. 2 USTAWY Z DNIA 14 MARCA 2003 R. O STOPNIACH NAUKOWYCH I TYTULE NAUKOWYM ORAZ O STOPNIACH I TYTULE W ZAKRESIE SZTUKI (Dz.U. Nr 65, Poz. 595 ze zm.)

a) tytuł osiągnięcia naukowego

Jednotematyczny cykl publikacji zatytułowany

Badania procesu sorpcji barwników na jonitach różnego typu oraz sorbentach z roztworów wodnych i ścieków

b) spis publikacji będących podstawą do ubiegania się o nadanie stopnia naukowego doktora habilitowanego

Prace stanowiące podstawę postępowania habilitacyjnego zostały oznaczone symbolem **H** oraz uszeregowane zgodnie z rokiem opublikowania. Komentarz zawarty w autoreferacie stanowi podsumowanie najważniejszych osiągnięć badawczych.

[H1] Z. Hubicki, M. Wawrzekiewicz

Zastosowanie anionitów słabo i silnie zasadowych w procesie usuwania indygokarminu z roztworów wodnych

Przemysł Chemiczny 87 (2008) 711-714

IF^a=0,254

[H2] M. Wawrzekiewicz, Z. Hubicki

Kinetics of adsorption of sulphonated azo dyes on strong basic anion exchangers

Environmental Technology 30 (2009) 1059-1071

IF=0,762

[H3] M. Wawrzekiewicz, Z. Hubicki

Removal of tartrazine from aqueous solutions by strongly basic polystyrene anion exchange resins

Journal of Hazardous Materials 164 (2009) 502-509

IF=4,144

[H4] M. Wawrzekiewicz, Z. Hubicki

Equilibrium and kinetic studies on the adsorption of acidic dye by the gel anion exchanger

Journal of Hazardous Materials 172 (2009) 868-874

IF=4,144

[H5] M. Wawrzekiewicz, Z. Hubicki

Kinetic studies of dyes sorption from aqueous solutions onto the strongly basic anion-exchanger Lewatit MonoPlus M-600

Chemical Engineering Journal 150 (2009) 509-515

IF=2,816

^a IF – impact factor zgodny z rokiem opublikowania lub najnowszy dostępny

- [H6] **M. Wawrzekiewicz**, Z. Hubicki
Equilibrium and kinetic studies on the sorption of acidic dye by macroporous anion exchanger
Chemical Engineering Journal 157 (2010) 29-34
IF=3,074
- [H7] **M. Wawrzekiewicz**, Z. Hubicki
Weak base anion exchanger Amberlite FPA51 as effective adsorbent for Acid Blue 74 removal from aqueous medium – kinetic and equilibrium studies
Separation Science and Technology 45 (2010) 1076-1083
IF=1,015
- [H8] **M. Wawrzekiewicz**
Application of weak base anion exchanger in sorption of tartrazine from aqueous medium
Solvent Extraction and Ion Exchange 28 (2010) 845-863
IF=1,821
- [H9] **M. Wawrzekiewicz**
Sorption of Sunset Yellow dye by weak base anion exchanger – kinetic and equilibrium studies
Environmental Technology 32 (2011) 455-465
IF=1,406
- [H10] **M. Wawrzekiewicz**, Z. Hubicki
Remazol Black B removal from aqueous solutions and wastewaters using weakly basic anion exchange resins
Central European Journal of Chemistry 9 (2011) 867-876
IF=1,073
- [H11] **M. Wawrzekiewicz**
Comparison of gel anion exchangers of various basicity in direct dye removal from aqueous solutions and wastewaters
Chemical Engineering Journal 173 (2011) 773-781
IF=3,461
- [H12] **M. Wawrzekiewicz**
Zastosowanie sorbentów różnego typu w procesie usuwania barwników z roztworów wodnych i ścieków przemysłowych
Przemysł Chemiczny 91 (2012) 45-52
IF=0,344
- [H13] **M. Wawrzekiewicz**
Anion exchange resins as effective sorbents for acidic dye removal from aqueous solutions and wastewaters
Solvent Extraction and Ion Exchange 30 (2012) 507-523
IF=2,375

[H14] M. Wawrzekiewicz

Comparison of the efficiency of Amberlite IRA 478RF for acid, reactive, and direct dyes removal from aqueous media and wastewaters

Industrial and Engineering Chemistry Research 51 (2012) 8069–8078

IF=2,206

[H15] M. Wawrzekiewicz

Removal of C.I. Basic Blue 3 dye by sorption onto cation exchange resin, functionalized and non-functionalized polymeric sorbents from aqueous solutions and wastewaters

Chemical Engineering Journal 217 (2013) 414-425

IF=4,058

[H16] M. Wawrzekiewicz

Anion-exchange resins for C.I. Direct Blue 71 removal from aqueous solutions and wastewaters: effects of basicity and matrix composition and structure

Industrial and Engineering Chemistry Research 53 (2014) 11838-11849

IF=2,235

[H17] M. Wawrzekiewicz, M. Nowacka, Ł. Kłapiszewski, Z. Hubicki

Treatment of wastewaters containing acid, reactive and direct dyes using aminosilane functionalized silica

Open Chemistry 13 (2015) 82-95 (dawniej Central European Journal of Chemistry)

IF=1,329

[H18] M. Wawrzekiewicz, Z. Hubicki

Anion exchange resins as effective sorbents for removal of acid, reactive and direct dyes from textile wastewaters w "Ion Exchange: Studies and Applications" (ed. A. Kilislioglu) InTech Publishers, Rijeka 2015, ISBN 978-953-51-4225-6

[H19] M. Wawrzekiewicz, M. Wiśniewska, V. M. Gun'ko, V. I. Zarko

Adsorptive removal of acid, reactive and direct dyes from aqueous solutions and wastewater using mixed silica-alumina oxide

Powder Technology 278 (2015) 306-315

IF=2,499

Sumaryczny *impact factor* (IF) jednotematycznego cyklu publikacji [H1-H19]: **39,016**

5. OMÓWIENIE CELU NAUKOWEGO WW. PRAC I OSIĄGNIĘTYCH WYNIKÓW WRAZ Z OMÓWIENIEM ICH EWENTUALNEGO WYKORZYSTANIA

Wstęp

Ścieki pochodzące z przemysłu włókienniczego, celulozowo-papierniczego, chemicznego, garbarskiego, spożywczego i kosmetycznego zawierające barwniki należą do ścieków przemysłowych stanowiących groźne źródło zanieczyszczeń środowiska naturalnego. Wzmożony rozwój wielu gałęzi przemysłu, często bardzo wodochłonnych, przyczynia się bezpośrednio do zanieczyszczenia środowiska wodnego, a w wielu przypadkach nawet do skażenia wód powierzchniowych. Ochrona tych wód wobec powyższego jest koniecznością, przy czym do najważniejszych zadań w tej dziedzinie należy zaliczyć znaczne ograniczenie zrzutów nieoczyszczonych ścieków przemysłowych do odbiorników jak również kompleksowe ich oczyszczanie [1,2].

Ścieki zawierające barwniki sprawiają duże kłopoty w procesach oczyszczania z uwagi na złożoną budowę cząsteczek barwników. Nawet małe ilości barwników (rzędu kilku ppm) są niepożądane, gdyż zabarwiają wodę, nadając jej nieestetyczny wygląd i zakłócają procesy życiowe w wodzie. Większość barwników nie ulega biodegradacji, osłabia przenikanie światła do wody i hamuje procesy fotosyntezy, zwiększa chemiczne i biologiczne zapotrzebowanie tlenu. Niektóre barwniki wykazują działanie toksyczne, a niekiedy nawet kancerogenne i mutagenne w stosunku do organizmów żywych i dlatego powinny być usuwane [1-5]. Oczyszczanie ścieków zawierających barwniki staje się więc coraz ważniejsze i ma na celu unikanie potencjalnego zagrożenia dla środowiska i rosnących konsekwencji prawnych. Realizacja barwienia wielu wyrobów, niezależnie od poddawanego tej obróbce surowca, stosowanej metody oraz grupy barwników, prowadzi do powstawania kilku rodzajów zagrożeń środowiskowych. Można tutaj wymienić nie tylko barwniki (w postaci roztworów rzeczywistych lub w postaci koloidalnej), ale również całą gamę tzw. środków pomocniczych (są to m.in. sole, kwasy organiczne i nieorganiczne, alkalia, środki utleniające i redukujące, detergenty, klejonki). O wadze i aktualności tego problemu świadczy bogata literatura w tym zakresie. Konieczne jest zatem odbarwianie tych ścieków przed odprowadzeniem do wód odpływowych. Konwencjonalne metody oczyszczania ścieków nie powodują całkowitego usunięcia barwy. Celowe zatem wydaje się opracowanie bardziej efektywnych metod oczyszczania tych ścieków, które umożliwiłyby nie tylko redukcję ładunku odprowadzanych zanieczyszczeń, ale również odzysk wody i surowców wykorzystywanych w procesach technologicznych. Trudności w opracowaniu jednocześnie ekonomicznie uzasadnionej i prostej metody usuwania barwników spowodowane są ciągłymi zmianami w technologii ich produkcji oraz wykorzystywaniu w procesie technologicznym różnych barwników. W przypadku zanieczyszczeń, których powstawaniu nie można zapobiec, zasadnym jest stosowanie wysoko efektywnych technologii ich unieszkodliwiania, które można połączyć ze sobą w wieloetapowe systemy oczyszczania. Pozwalają one osiągnąć kilkakrotnie wyższy stopień obniżenia ładunku zanieczyszczeń obciążającego ścieki w porównaniu z wydajnością uzyskiwaną, gdy każdy z procesów stosowany jest oddzielnie. Możliwości takie stwarzają procesy adsorpcyjne z wykorzystaniem m.in. wymienniczy jonowych, pozwalające nie tylko na oddzielenie

substancji rozpuszczonych w oparciu o selektywne oddziaływanie, ale również załadowanie ładunku zanieczyszczeń jak i stworzenie zamkniętego obiegu wody w procesie technologicznym [1,2].

Barwniki – definicja i klasyfikacja

Najbardziej popularna definicja barwników mówi, że są to związki organiczne pochodzenia naturalnego lub syntetycznego, selektywnie absorbujące światło widzialne w zakresie 400-700 nm, oraz mające zdolność barwienia różnorodnych materiałów (tkanin, papieru, skór, drewna, tworzyw sztucznych, żywności, kosmetyków) [6-9, **H12**, **H18**]. W cząsteczkach barwników można wyróżnić ugrupowania chromoforowe, np. $-N=N-$, $-NO_2$, $-NO$, $-CH=CH-$, dzięki którym związki te selektywnie absorbują promieniowanie elektromagnetyczne w zakresie widzialnym, oraz auxochromowe (np. $-NH_2$, $-OH$, $-OR$), nadające barwnikom powinowactwo do materiałów barwionych [6-8]. Cząsteczki barwników mogą zawierać także inne podstawniki, które nadają im specyficzne właściwości wpływając na ich rozpuszczalność czy poprawę trwałości.

Istnieją dwa zasadnicze sposoby klasyfikacji barwników. Uwzględniając budowę chemiczną cząsteczki barwnika, wyróżnić można barwniki karbocykliczne i heterocykliczne. Z uwagi na rodzaj występującego w barwniku chromoforu do barwników karbocyklicznych zalicza się m.in. barwniki azowe, nitrowe, antrachinonowe; do heterocyklicznych zaś – barwniki ksantenowe, akrydynowe, indygoide. Stosowanie klasyfikacji chemicznej barwników jest dogodne podczas omawiania metod ich syntezy, budowy chemicznej oraz zależność pomiędzy budową, a różnymi właściwościami [6]. Klasyfikacja techniczna barwników opiera się na sposobie wykonania barwienia, uwzględnia rozpuszczalność i chemiczne właściwości barwników (Tabela 1) [**H12**]. Przydatna jest wówczas, kiedy mówimy o różnym zastosowaniu barwników. Nie każdy barwnik jest uniwersalny, a sposób jego wykorzystania wynika z odmiennej metody łączenia się barwnika z materiałem barwionym. Na tej podstawie barwniki dzieli się na: bezpośrednie, kwasowe, zasadowe, lodowe, kadziowe, zaprawowe, zawieszinowe, siarkowe, oksydacyjne, pigmenty, laki. Z użytkowego punktu widzenia barwniki dzieli się na dwie grupy. Pierwszą stanowią barwniki rozpuszczalne w wodzie z wytworzeniem barwnego kationu (barwniki zasadowe) lub anionu (barwniki kwasowe, kwasowo-chromowe, metalokompleksowe, reaktywne i bezpośrednie), drugą natomiast barwniki nierozpuszczalne w wodzie (zawieszinowe i barwniki tworzone na włóknie, np. lodowe, oksydacyjne, zaprawowe) oraz pigmenty. Wśród tej grupy barwników można wyróżnić takie, których sole rozpuszczają się w wodzie (barwniki siarkowe i kadziowe), i takie, które rozpuszczają się w rozpuszczalnikach organicznych, np. barwniki tłuszczowe.

Barwniki zostały uporządkowane w specjalnym rejestrze, zwanym *Color Index*, który po raz pierwszy został opublikowany w 1924 r. Na dualny system klasyfikacji *Colour Index*, składają się: *Colour Index Generic Name (CIGN)*, np. C.I. Disperse Yellow 1 (żółcień dyspersyjna (syntenowa) 1), czyli nazwa określająca rodzaj barwnika pod względem jego zastosowania technicznego i barwę oraz chronologiczny zapis w rejestrze, a w przypadku znanej i opublikowanej struktury chemicznej tzw. *Colour Index Constitution Number (CICN)*, w tym przypadku C.I. 10345 [10].

Zapotrzebowanie na barwniki i pigmenty wzrasta z roku na rok, szacunkowo o 3,9% w latach 2008-2013 [11]. Największe zużycie barwników i pigmentów odnotowano w 2008 r. w Azji, zwłaszcza w Chinach i Indiach [11]. Światowa produkcja barwników w skali roku to 700 000-1000 000 ton, co odpowiada ponad 100 000 komercyjnych produktów handlowych, przy czym 70% stanowią barwniki azowe [12-18]. Barwniki pochodzenia naturalnego takie jak indygo, urzet, czy marzanna utraciły swą pozycję w związku z dynamicznym rozwojem przemysłu tekstylnego w XVIII w. W drugiej połowie XIX w. rozpoczęła się synteza półproduktów i nowych barwników, nie mających już odpowiedników w przyrodzie, charakteryzujące się różnorodnością barw, odcieni i wysoką jakością (odporność na czynniki chemiczne, światło, tarcie). Pierwszymi barwnikami syntetycznymi były fuksyna (otrzymana w 1855 r. przez J. Natansona) i moweina (otrzymana w 1856 r. przez W. Perkina) [8, H12].

Tabela 1. Techniczna klasyfikacja barwników [H12].

| Klasa barwników | Charakter chemiczny barwników | Przykład barwników | Rodzaj barwionego surowca |
|-----------------------------|--|---|--|
| Kwaśne | rozpuszczalne w wodzie organiczne sole kwasów sulfonowych i karboksylowych | antrachinonowe, azowe, trifenylometanowe, nitrowe, ksantenowe | włókna białkowe (głównie wełna) i poliamidowe, papier, skóra, kosmetyki, żywność |
| Zasadowe | rozpuszczalne w wodzie sole zasad organicznych | arylometanowe, ksantenowe, azowe, akrydynowe, antrachinonowe | wełna, jedwab naturalny, włókna poliestrowe i poliakrylonitrylowe |
| Bezpośrednie (substantywne) | rozpuszczalne w wodzie sole organicznych kwasów sulfonowych | azowe, ftalocyjaninowe, stylbenowe, oksazynowe | włókna celulozowe (bawełna, len), skóra |
| Reaktywne | rozpuszczalne w wodzie sole organicznych zasad i kwasów | azowe, antrachinonowe, formazanowe, oksazynowe | włókna celulozowe i białkowe |
| Zaprawowe | rozpuszczalne w wodzie, tworzą kompleksy z metalami (barwienie na zaprawie z metalu) | barwniki nitrozowe, azowe, np. alizaryna i jej pochodne | włókna celulozowe i białkowe |
| Kadziowe | nierozpuszczalne w wodzie | antrachinonowe, indygoide | włókna celulozowe |
| Siarkowe | nierozpuszczalne w wodzie | - | włókna celulozowe |
| Zawiesinowe (dyspersyjne) | nierozpuszczalne lub słabo rozpuszczalne w wodzie | azowe, antrachinonowe, nitrowe, styrolowe | włókna syntetyczne, głównie poliestrowe, poliamidowe, poliakrylonitrylowe i octanowe |

Rozwój syntezy barwników jest spowodowany ogromnym ich znaczeniem w wielu dziedzinach przemysłu. Największym tonażowo odbiorcą barwników jest przemysł włókienniczy. Poza przemysłem włókienniczym, stosowane są one w przemyśle elektronicznym do produkcji ciekłokrystalicznych i elektrochromowych wskaźników optycznych oraz w technologii zapisu optycznego, fotograficznym (barwniki do tworzenia barwnego obrazu w fotografii kolorowej), reprograficznym (atramentów, papiery bezkalkowe), spożywczym (barwienie żywności) oraz do barwienia materiału biologicznego, papieru, skóry, drewna i kosmetyków, a także jako wskaźniki (np. redoks, pH) [6-8, H12].

Charakterystyka ścieków przemysłowych zawierających barwniki

Zasadniczym źródłem barwników w ściekach przemysłowych są złożone procesy technologiczne prowadzone w zakładach przemysłu produkcji barwników organicznych, zakładach włókienniczych, zakładach produkcji papieru oraz zakładach futrzarskich i garbarskich. W znacznie mniejszych ilościach ścieki przemysłowe zawierające barwniki pochodzą z fabryk produkujących tworzywa sztuczne, zakładów przemysłu spożywczego, naftowego, poligraficznego, kosmetycznego, fotograficznego czy elektronicznego.

Ścieki pochodzące z przemysłu półproduktów i barwników organicznych zawierają zwykle bardzo różnorodne związki chemiczne, które występują nie tylko w postaci roztworów wodnych, ale także trudno rozpuszczalnych w wodzie cieczy, emulsji, zawiesin i smół. W ich skład oprócz pozostałości surowców i półproduktów takich jak: benzen, anilina, fenol, aminy, nitrozwiazki, alkohole, estry, sole, kwasy nieorganiczne (głównie HNO_3 , H_2SO_4) wchodzi pozostałości gotowych produktów, czyli barwników. Ilości wagowe nieprzereagowanych substratów, produktów ubocznych czy związków pomocniczych stanowiące ładunek obciążający ścieki znacznie przekraczają ilości produktu głównego. Ścieki te charakteryzuje intensywne zabarwienie, pomimo nawet nieznacznego stężenia barwnika oraz zapach i smak na skutek obecności związków nitrowych. Niektóre barwniki anilinowe są wyraźnie dostrzegalne nawet przy stężeniu ok. 40 mg/L [1]. W tabeli 2 podano charakterystykę ścieków generowanych z zakładu produkującego barwniki.

Tabela 2. Skład ścieków z zakładu produkującego barwniki [19].

| Wskaźnik | Rodzaj produkowanego barwnika | | | | |
|--------------------------------------|-------------------------------|---------------|------------------|----------------|-------------------|
| | Żółcień pigmentowa 10G | Oranż kwasowy | Bordo lakowe BLC | Barwniki azowe | Fiolet kwasowy 2R |
| pH | 4,3 | 8,8 | 4,7 | 2,6 | 0,8 |
| ChZT (mg/L) | - | 83735 | 2269 | 19410 | 5200 |
| Utlenialność (mg O_2 /L) | 688 | 8375 | 780 | 1630 | 460 |
| Siarczany (mg SO_4^{2-} /L) | 620 | 1887 | 16527 | 5921 | 249595 |
| Chlorki (mg Cl/L) | 975 | 153500 | 17750 | 20500 | 1300 |
| Sucha pozostałość (mg/L) | 11910 | 393600 | 49400 | 377800 | 291400 |
| Zawiesiny (mg/L) | 3858 | - | - | - | - |

Ilość i skład ścieków powstających w zakładach włókienniczych są zależne od wielu czynników, m.in. od rodzaju włókna lub tkaniny, sposobu farbowania (rodzaj stosowanych barwników) oraz używanej aparatury (tabela 3). Największe ich ilości powstają w procesie chemicznej obróbki wyrobów włókienniczych. Zakład włókienniczy pracujący w systemie trójzmianowym (24 h/dobę) wyposażony w 40 maszyn barwiących generuje od 2400 do 5200 m³ ścieków na dobę, przy założeniu, że średnia objętość maszyny barwiącej wynosi 200-6500 litrów i po uwzględnieniu 7-10 napełnień (kąpieli) maszyny podczas trwania jednego procesu barwienia. Procesy chemicznej obróbki wyrobów włókienniczych stanowią odrębną gałąź technologii wytwarzania i przetwarzania tych wyrobów

Tabela 3. Skład ścieków przemysłu włókienniczego [1,9,19,20-22].

| Wskaźnik | Zakres wahań wskaźników zanieczyszczenia ścieków przemysłu włókienniczego | | | | |
|---|---|------------|--------------------------------|-----------------------|-------------|
| | bawełnianego | wełnianego | jedwabniczego | dziwiarskiego | lniarskiego |
| Klasa barwnika | reaktywny, kadziowy | kwasowy | kasowy, reaktywny, bezpośredni | zawiesinowy, zasadowy | bezpośredni |
| Próg barwy* | 1:10-1:250 | 1:10-1:300 | 1:8-1:400 | 1:5-1:350 | 1:2-1:150 |
| pH | 6,1-11,2 | 4,1-8,8 | 3,7-9,5 | 2-11,6 | 2,2-11 |
| Utlenialność (mg O ₂ /L) | 80-450 | 52-495 | 32-412 | 32-728 | 40-3600 |
| Siarczany (mg SO ₄ ²⁻ /L) | 50-690 | 32-423 | 70-520 | 23-883 | 35-150 |
| Chlorki (mg Cl ⁻ /L) | 80-650 | 44-530 | 40-1400 | 18-3000 | 20-360 |
| Siarczki (mg H ₂ S/L) | 2,2-30 | 1-20 | 1-40 | - | - |
| Chrom ogólny (mg Cr/L) | - | 1-5 | - | - | - |
| Detergenty (mg/L) | 1-70 | 5-124 | 4-35 | 1-134 | - |
| Tłuszcze (mg/L) | 5-15 | 10-150 | - | - | - |
| Sucha pozostałość (mg/L) | 300-3500 | 478-2120 | 400-4100 | 380-6600 | 400-2450 |
| Zawiesiny ogólne (mg/L) | 50-530 | 69-403 | 40-330 | 79-660 | 20-350 |
| Temperatura (° C) | 30-50 | 25-50 | 36-40 | 35-60 | 25-45 |

* Próg barwy – podaje się wg skali platynowej (np. w mg Pt/L) lub opisowo z podaniem stopnia rozcieńczenia, przy którym zanika barwa specyficzna

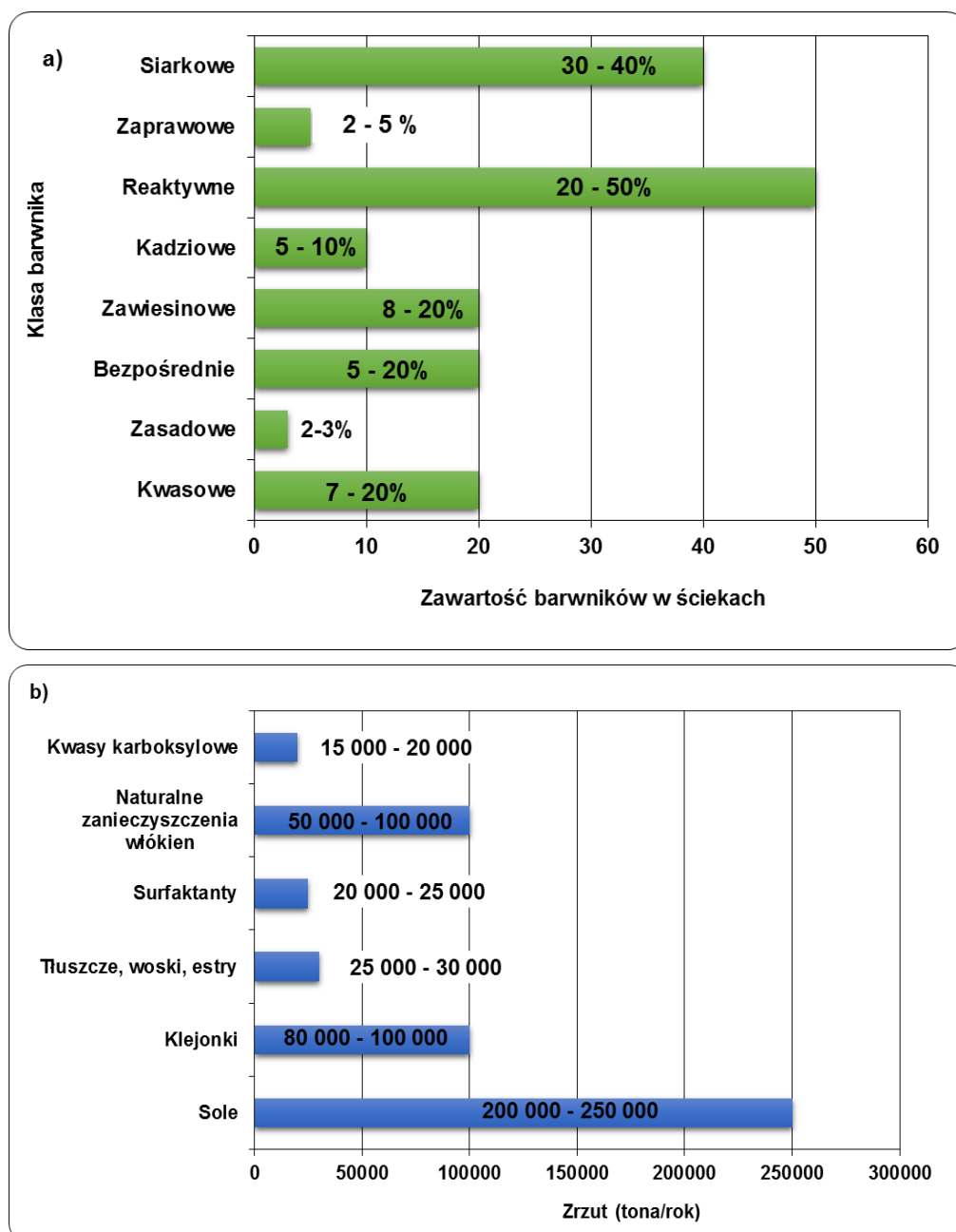
podobnie jak obróbka mechaniczna [9,22]. Głównym jej celem jest nadanie wyrobom włókienniczym odpowiednich właściwości ułatwiających ich dalszy przerób lub pożądanych cech użytkowych takich jak: trwałość kształtu, odporność na działanie czynników zewnętrznych (pranie, tarcie, brud, pot) oraz wygląd powierzchni (gładka, marszczona, błyszcząca, matowa, barwna). Wymienione powyżej właściwości wyrobów włókienniczych uzyskuje się w procesach ich obróbki za pomocą szerokiej gamy substancji chemicznych: alkaliów, kwasów, soli, związków powierzchniowo czynnych, utleniaczy, reduktorów, barwników, zagęstników, wody, rozpuszczalników i wielu innych. Ilości tych substancji jakie zostają wprowadzone do kąpieli barwiarских w zależności od intensywności wybarwienia zestawiono w tabeli 4.

Tabela 4. Ładunek zanieczyszczeń wprowadzonych z kąpieli barwiarских w zależności od intensywności wybarwienia [21].

| Intensywność wybarwienia | Odcień | | |
|--|--------|---------|----------|
| | jasny | średni | ciemny |
| Barwniki (g/kg tekstyliów) | 0,5-4 | 5-30 | 30-80 |
| Organiczne środki pomocnicze (g/kg tekstyliów) | 0-30 | | 0-35 |
| Nieorganiczne środki pomocnicze (g/kg tekstyliów) | 50-250 | 30-150 | |
| Sole nieorganiczne NaCl, Na ₂ SO ₄ (g/kg tekstyliów) | 90-400 | 500-700 | 800-1500 |

Oprócz barwników i środków pomocniczych w ściekach przemysłu tekstylnego obecne są również specyficzne zanieczyszczenia, takie jak: tłuszcze, woski, dekstryny, krochmal, klejonki czy kazeina.

Na podstawie badań prowadzonych w Niemczech i Austrii, oszacowano, że ilość niezwiązanych z kąpeli barwników oraz środków pomocniczych wprowadzona do ścieków z przemysłu włókienniczego w Europie waha się w bardzo szerokich granicach [24]. Szczegółowe zestawienie zamieszczono na rys. 1 [24]. Ścieki farbiarskie charakteryzuje więc nie tylko intensywne zabarwienie, ale również wysokie pH i zasolenie oraz wysoki współczynnik ChZT, przy niewspółmiernie niskim współczynniku BZT₅, co powoduje, że są one mało podatne na procesy biologicznego oczyszczania [21,23].



Rys. 1. Ilości barwników (a) i środków pomocniczych (b) w ściekach włókienniczych na terenie Europy.

Ścieki pochodzące z garbarni zawierają oprócz zanieczyszczeń usuwanych ze skór (włosie, krew, tkanka tłuszczowa naskórka) znaczne ilości chemikaliów: kwasu siarkowego (VI)

i chlorowodorowego, wapna, sody, siarczku sodu, związków chromu(III), detergentów i rozpuszczalników organicznych [25]. Zużycie wody w garbarniach i zakładach futrzarskich wynosi odpowiednio od 30 do 81 m³ oraz od 8,5 do 400 m³ na 1000 skór w zależności od ich rodzaju. Stężenie zanieczyszczeń organicznych z zakładów futrzarskich jest nieco mniejsze niż z garbarni. Barwniki zawarte w tych ściekach pochodzą z procesów garbowania, barwienia i płukania surowca, a ich stężenie waha się na poziomie 1 kg/m³ [25]. Stanowią one od 17 do 32,5% ogólnej ilości ścieków wytwarzanych przez te zakłady [1]. Skład ścieków pochodzących z garbarni i zakładów futrzarskich zestawiono w tabeli 5.

Tabela 5. Stężenie zanieczyszczeń w ściekach z garbarni i zakładów futrzarskich [25].

| Wskaźnik | Garbarnia | Zakład futrzarski |
|---|-----------|-------------------|
| pH | 7,8-9,8 | 3-10 |
| Chlorki (mg Cl ⁻ /L) | 1600-4000 | 30000 |
| Siarczany (mg SO ₄ ²⁻ /L) | 500-2000 | 1000 |
| Chrom(III) (mg/L) | 30-80 | 3000 |
| Chrom(VI) (mg/L) | 300-500 | 500 |
| Substancje powierzchniowo czynne (mg/L) | 60-200 | 2000 |
| ChZT (mg O ₂ /L) | 1000-9000 | - |
| BZT ₅ (mg O ₂ /L) | 500-4500 | - |

Ścieki z fabryk papieru zawierające barwniki zwłaszcza anilinowe i siarkowe, generowane są z procesu obróbki papieru polegającym na dodawaniu wypełniaczy i barwników do wybielonego materiału celulozowego. W wyniku wieloetapowego oczyszczania ścieków z zakładów celulozowych uzyskuje się niską wartość BZT₅ – 4 mg/L, zaś ChZT utrzymuje się na poziomie 75 mg/L. Ścieki te zawierają mało zawiesin – 5 mg/L, ale charakteryzuje je intensywna barwa – 40 mg Pt/L [25].

Metody oczyszczania ścieków zawierających barwniki

W świetle przytoczonych powyżej danych odnośnie ilości ścieków przemysłowych różnego typu zawierających barwniki wprowadzanych do środowiska wszelkie działania ukierunkowane na zmniejszenie tych ilości są w pełni uzasadnione. Podstawowe metody oczyszczania ścieków zawierających barwniki możemy podzielić na cztery zasadnicze grupy:

- metody mechaniczne,
- biologiczne,
- chemiczne i/lub fizyczne (utlenianie, koagulacja, flokulacja, flotacja, sorpcja) oraz
- kombinacja wcześniej wymienionych metod.

Do prowadzenia procesów biologicznego rozkładu zanieczyszczeń organicznych wykorzystuje się populacje mikroorganizmów zawieszone w toni ścieków (osad czynny) lub mikroorganizmy tworzące utwardzoną biomasę (złoże biologiczne). Oczyszczanie ścieków metodą biologiczną w warunkach tlenowych, beztlenowych bądź beztlenowo-tlenowych przebiega tym sprawniej, im lepiej uśrednione

są ścieki i im bardziej wyrównany jest ich dopływ do urządzeń z osadem czynnym lub złożem. Jednak większość barwników zawarta w ściekach (np. zasadowe barwniki anilinowe, fiolet krystaliczny, czy zieleń malachitowa) posiada działanie bakteriostatyczne lub wręcz bakteriobójcze [1,2]. Za silne inhibitory wzrostu i aktywności enzymatycznej drobnoustrojów w biologicznych systemach oczyszczania uznaje się barwniki azowe [2]. Oczyszczanie ścieków włókienniczych metodami biologicznymi uchodzi powszechnie za najkorzystniejsze pod względem ekonomicznym, jednakże poważnym ich mankamentem jest stosunkowo niski efekt redukcji barwy i poziomu detergentów [2]. Detergenty zawarte w ściekach włókienniczych zakłócają pracę oczyszczalni biologicznych wpływając ujemnie na stan i strukturę osadu czynnego poprzez powstawanie nadmiernej ilości piany w komorach napowietrzania oraz hamowanie opadania zawieszin w osadnikach [26]. Razem z biologicznym oczyszczaniem ścieków stosowane jest oczyszczanie mechaniczne, dzięki któremu można uzyskać nie tylko zmniejszenie zawartości zawieszin, ale również osłabienie barwy. Przykładowo, podczas dwugodzinnej sedymentacji ścieków włókienniczych w osadnikach można uzyskać zmniejszenie zawartości zawieszin od 40 do 50% oraz osłabienie barwy od 15 do 20% [20].

Do najbardziej popularnych metod fizykochemicznych oczyszczania ścieków włókienniczych należy zaliczyć: koagulację (lub elektrokoagulację), flokulację, współstrącenie, elektrolizę, flotację, utlenianie (lub pogłębione utlenianie), filtrację przez membrany (mikro-, ultra-, nanofiltracje) oraz sorpcję. Każdą z wymienionych metod charakteryzuje zarówno szereg wad jak i zalet, które opisano w pracach [H10,H18] (rys. 2).



Rys. 2. Wady i zalety wybranych metod oczyszczania ścieków zawierających barwniki [H18].

Skuteczność tych metod zależy od wielu parametrów, a zasadniczym kryterium ich zastosowania w technologii oczyszczania ścieków zawierających barwniki jest nie tylko poziom zmniejszenia stężenia substancji szkodliwej, ale również ekonomia procesu. Uwzględniając koncepcję zrównoważonego rozwoju społeczno-gospodarczego (tzw. ekorozwoju) w wielu dziedzinach przemysłu, polegającą na minimalizacji ilości wytwarzanych zanieczyszczeń, odzysku pewnych

substancji z powstających zanieczyszczeń oraz kontrolowanym zużyciu wody, zasadnym wydaje się łączenie ww. metod w wieloetapowe systemy oczyszczania pozwalające na uzyskanie znacznie wyższego poziomu obniżenia ładunku zanieczyszczeń. Nagromadzony do tej pory materiał badawczy pokazuje, że zastosowanie różnego typu metod adsorpcyjnych i sorbentów w procesie oczyszczania ścieków z barwników daje dobre efekty ekonomiczne, możliwość projektowania nowoczesnych, prostych i mało energochłonnych instalacji technologicznych. Do prawidłowego przeprowadzenia procesu sorpcji konieczna jest znajomość współzależności sorbentu i sorbatu. Popularnym sorbentem do usuwania barwników ze ścieków z uwagi na dużą powierzchnię właściwą, rozwiniętą strukturę porowatą oraz wysoką reaktywność powierzchni jest węgiel aktywny. Jego wadą jest jednak stosunkowo wysoka cena, co w pewnym stopniu ogranicza jego zastosowanie. W literaturze można spotkać wiele doniesień poświęconych zastosowaniu substancji odpadowych jako sorbentów w procesie oczyszczania ścieków zawierających barwniki. Charakteryzuje je przede wszystkim dostępność oraz bardzo niskie koszty eksploatacji (z ang. *low-cost sorbents*), co ze względu na ekonomię procesu jest zjawiskiem bardzo pożądanym. Warto wspomnieć, że niektóre z tych sorbentów powstają z substancji, które wymagają składowania bądź utylizacji i nie znajdują szerszego zastosowania, np. skórki i pestki owoców cytrusowych, łupiny orzechów, trociny, pyły i szlamy elektrowniane, itp. Szeroką gamę tych materiałów wraz z optymalnymi warunkami sorpcji barwników opisano w pracy [H12]. Należy jednak podkreślić, że charakteryzuje je niska pojemność sorpcyjna względem barwników w porównaniu do węgla aktywnych czy jonitów, dodatkowo są sorbentami jednorazowego użytku, które wymagają składowania bądź utylizacji. Alternatywą dla tego typu sorbentów wydają się być wymiennicze jonowe. Końcem ubiegłego wieku wraz z publikacją kilku prac przeglądowych dotyczących usuwania barwników ze ścieków upowszechniło się stwierdzenie, że wymiennicze jonowe są mało efektywnymi sorbentami względem barwników różnego typu [27-29]. W świetle prowadzonych przez autorkę badań stwierdzenie to wydaje się bezpodstawne, gdyż niejednokrotnie dowiedziono, że wymiennicze jonowe mogą być z dużym powodzeniem stosowane do oczyszczania mocno zabarwionych ścieków. Spełniają one wymagania stawiane efektywnym sorbentom, wśród których najważniejsze to: duża pojemność sorpcyjna w stosunku do większości barwników, możliwość regeneracji oraz wysoka efektywność niezależnie od warunków prowadzenia procesu (pH, temperatura, szeroki zakres stężeń barwników). Zastosowanie wymienniczy jonowych umożliwia nie tylko oddzielenie substancji rozpuszczonych w oparciu o selektywne oddziaływanie, ale również zatężenie ładunku zanieczyszczeń jak i stworzenie zamkniętego obiegu wody w procesie technologicznym.

Przedstawione powyżej informacje dotyczące charakterystyki barwników, ścieków zawierających barwniki oraz metod ich oczyszczania stanowią treść dwóch artykułów przeglądowych opublikowanych w czasopiśmie *Przemysł Chemiczny* [H12] oraz w książce *Ion Exchange: Studies and Applications* [H18].

Cel badań

W ramach cyklu prac habilitacyjnych podjęto badania, których **celem było zastosowanie wymienników jonowych i innych sorbentów do usuwania barwników różnego typu z roztworów wodnych i ścieków pod kątem ich zastosowania w instalacjach przemysłowych oczyszczania ścieków**. Z szerokiej gamy wymienników jonowych dostępnych na rynku wytypowano aniony polistyrenowe, poliakrylowe oraz fenolowo-formaldehadowe, zarówno o strukturze makroporowatej, jak i żelowej, różniące się zasadowością grup funkcyjnych (aniony słabo zasadowe o trzeciorzędowych grupach aminowych, aniony średnio zasadowe oraz aniony silnie zasadowe o czwartorzędowych grupach amoniowych (typu 1 oraz typu 2). W wybranych przypadkach do badań zastosowano również kationit polistyrenowy o grupach sulfonowych, sorbenty polimerowe (Dowex Optipore SD 2 i Amberlite XAD 1180), węgiel aktywny (Purolite AC 20G), modyfikowany sorbent krzemionkowy, tlenek mieszany na bazie tlenków krzemu(IV) i glinu(III) oraz biosorbent przygotowany ze skórki pomarańczy. W tabeli 6 zamieszczono krótką charakterystykę stosowanych jonitów i sorbentów polimerowych.

Tabela 6. Właściwości fizykochemiczne stosowanych jonitów i sorbentów.

| Nazwa handlowa | Rodzaj jonitu | Grupa funkcyjna | Matryca | Struktura | Pojemność sorpcyjna (val/L) |
|-------------------------|-------------------------|---|---------|-----------|-----------------------------|
| Amberlite IRA 67 | aniony słabo zasadowe | — N(CH ₃) ₂ | A-DVB | ż | > 1,6 |
| Amberlite FPA 51 | | — N(CH ₃) ₂ | S-DVB | m | > 1,3 |
| Lewatit MonoPlus MP 62 | | — N(CH ₃) ₂ | | m | 1,7 |
| Amberlyst A 23 | | — N(CH ₃) ₂ | F-F | m | > 1,8 |
| Lewatit MonoPlus MP 64 | aniony średnio zasadowe | — N(CH ₃) ₂ oraz | S-DVB | m | 1,3 |
| Amberlite IRA 478RF | | — N ⁺ (CH ₃) ₃ | A-DVB | ż | 1,15 |
| Amberlite IRA 910 | aniony silnie zasadowe | — N ⁺ (CH ₃) ₂ C ₂ H ₄ OH | S-DVB | m | ≥ 1,0 |
| Amberlite IRA 900 | | — N ⁺ (CH ₃) ₃ | | M | > 1,0 |
| Purolite A 520 E | | — N ⁺ (CH ₃) ₃ | | m | > 1,0 |
| Lewatit MonoPlus MP 500 | | — N ⁺ (CH ₃) ₃ | | m | 1,1 |
| Lewatit MonoPlus M 500 | | — N ⁺ (CH ₃) ₃ | | m | 1,2 |
| Amberlite IRA 402 | | — N ⁺ (CH ₃) ₃ | | Ż | > 1,2 |
| Lewatit MonoPlus M 600 | | — N ⁺ (CH ₃) ₂ C ₂ H ₄ OH | | ż | 1,3 |
| Amberlite IRA 458 | | — N ⁺ (CH ₃) ₃ | A-DVB | ż | > 1,25 |
| Amberlite IRA 958 | | — N ⁺ (CH ₃) ₃ | | m | 0,8 |
| Purolite A 850 | | — N ⁺ (CH ₃) ₃ | | ż | 1,25 |
| Lewatit MonoPlus SP 112 | kationit silnie kwasowy | — SO ₃ H | S-DVB | m | 1,7 |
| Dowex Optipore SD 2 | Sorbenty polimerowe | — N ⁺ (CH ₃) ₃ | S-DVB | m | 0,8 |
| Amberlite XAD 1180 | | - | S-DVB | m | - |

gdzie: A-DVB – szkielet akrylowo-diwinilobenzenowy, S-DVB – szkielet styrenowo-diwinilobenzenowy, F-F – szkielet fenolowo-formaldehadowy, m – struktura makroporowata, ż – struktura żelowa

Parametry procesu sorpcji wyznaczono dla barwników różniących się nie tylko budową chemiczną, ale również ich zastosowaniem. Do badań wytypowano barwniki stosowane w przemyśle

spożywczym (Tartrazine, Sunset Yellow, Allura Red, Indigo Carmine) oraz włókienniczym (C.I. Acid Orange 7, C.I. Acid Blue 29, C.I. Reactive Black 5, C.I. Direct Blue 71, C.I. Direct Blue 75, C.I. Basic Blue 3). Wzory strukturalne oraz nazwy systematyczne w/w barwników zamieszczono w pracach [H2-H5,H11,H14]. Proces sorpcji prowadzono techniką statyczną i dynamiczną (kolumnową). Realizacja ww. celu obejmowała badania prowadzące do:

- ustalenia mechanizmu oddziaływania w układzie barwnik - jonit/sorbent w zależności od czasu kontaktu faz, stężenia początkowego barwnika w układzie, szybkości wytrząsania, pH, temperatury oraz rodzaju i stężenia środków pomocniczych (NaCl, Na₂SO₄, Na₂CO₃, CH₃COOH, substancje powierzchniowo czynne) uziarnienia jonitu/sorbentu, właściwości fizykochemicznych jonitu/sorbentu (budowa chemiczna, struktura matrycy, rodzaj grup funkcyjnych);
- wyznaczenia parametrów kinetycznych sorpcji w oparciu o równania pseudo pierwszego-rzędu i pseudo drugiego-rzędu oraz określenie, który z procesów decyduje o szybkości sorpcji (dyfuzja wewnątrzcząstkowa czy dyfuzja „filmowa”);
- określenia efektywności odbarwiania modelowych i rzeczywistych ścieków tekstylnych uwzględniając rodzaj zastosowanego jonitu/sorbentu;
- wyznaczenia izoterm adsorpcji i odpowiadających im parametrów z wykorzystaniem wybranych modeli adsorpcji Langmuira, Freundlicha, Tempkina i Dubinina-Radushkevicha;
- wyznaczenia najbardziej efektywnego odczynnika desorbującego barwnik z jonitu;
- wyliczenia roboczych pojemności jonowymiennych w oparciu o krzywe przebiecia kolumny;
- scharakteryzowania zmian w strukturze jonitów zachodzących po procesie sorpcji poprzez zarejestrowanie widm w podczerwieni.

Przedstawione cele badawcze realizowano stosując następujące techniki pomiarowe: spektrofotometria UV-Vis w celu określenia ilości zaadsorbowanych barwników z roztworów wodnych i poziomu zmniejszenia zabarwienia ze ścieków, spektroskopia w podczerwieni z transformacją Fouriera (FT-IR) lub przystawką odbiciową (ATR) pozwalająca na przybliżone określenie mechanizmu sorpcji barwników.

Omówienie wyników

Kinetyka sorpcji barwników

Metody adsorpcyjne należą do bardzo popularnych technik oczyszczania ścieków zarówno ze związków organicznych, w tym barwników, ale i nieorganicznych, np. jonów metali szlachetnych czy toksycznych [30-35]. Nabierają one szczególnego znaczenia w przypadkach, gdy metody konwencjonalne, np. strącanie okazują się być zawodnymi. W celu pełnego opisu procesu chemicznego, w tym przypadku sorpcji barwników kwasowych, reaktywnych, bezpośrednich i zasadowych na jonitach różnego typu i innych sorbentach, niezwykle istotny staje się opis przebiegu tego procesu w czasie oraz określenie wpływu różnych czynników na szybkość usuwania barwników z roztworów wodnych.

Przy procesach technologicznych różnego rodzaju szybkość wymiany jonów na jonitach ma bardzo duże znaczenie. Na proces ten wpływa szereg parametrów, które wynikają przede wszystkim z charakteru jonitu, roztworu elektrolitu oraz warunków w jakich odbywa się ten proces. Fizykochemiczny charakter jonitu uzależniony jest od jego budowy przestrzennej, w tym struktury szkieletu, co związane jest z „dostępnością” do grup funkcyjnych, a także od ilości i rodzaju grup funkcyjnych.

Znajomość mechanizmów adsorpcji w świetle kinetyki reakcji umożliwia sterowanie odpowiednimi parametrami w taki sposób, aby efektywność tego procesu była możliwie jak największa. Z tego powodu większość prac włączonych do cyklu habilitacyjnego ujmuje ten aspekt badań. W literaturze tematu opisano wiele modeli kinetycznych, które opierają się m.in. na wyrażeniu szybkości adsorpcji poprzez stężenie adsorbentu w roztworze jak i na powierzchni adsorbentu. Do najczęściej stosowanych wyrażeń empirycznych opisujących kinetykę adsorpcji barwników na sorbentach różnego typu zaliczyć można następujące równania: pseudo-pierwszorzędowe (z ang. *pseudo-first order equation*, PFO), pseudo-drugorzędowe (z ang. *pseudo-second order equation*, PSO) oraz model dyfuzji wewnątrzcząstkowej (wewnątrzziarnowej).

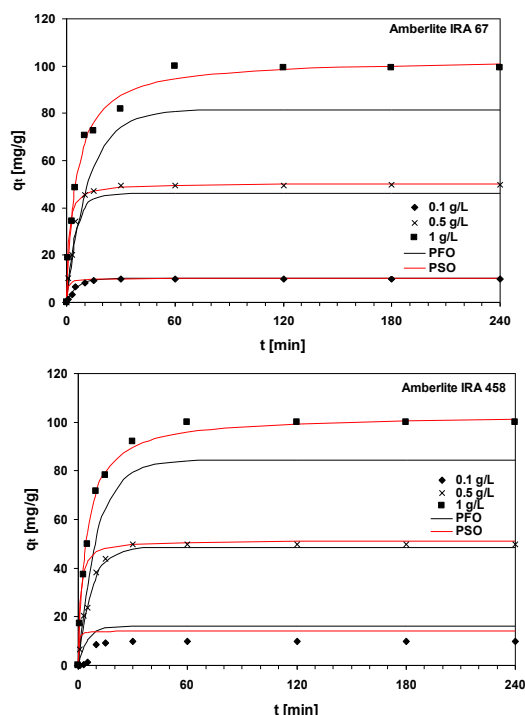
Równanie pseudo-pierwszorzędowe uznawane jest za najstarsze równanie kinetyczne, a zastosowane zostało przez Lagergrenę do opisu kinetyki adsorpcji kwasów karboksylowych na węglu drzewnym w 1898 roku [30]. Ho [31-33] zaproponował liniową postać równania Blancharda i współ. [34] do opisu kinetyki adsorpcji jonów metali ciężkich na torfie. Powyższe równania zastosowano w pracach [H2-H9,H11,H14-H19] do opisu kinetyki adsorpcji barwników spożywczych (Tartrazine, Allura Red, Sunset Yellow, Indigo Carmine) i włókienniczych (C.I. Acid Orange 7, C.I. Acid Blue 29, C.I. Reactive Black 5, C.I. Direct Blue 71, C.I. Direct Red 75, C.I. Basic Blue 3) na jonitach różnego typu i innych sorbentach ze względu na fakt, iż pierwsze z nich dobrze opisuje początkowy etap sorpcji barwników, drugie natomiast, umożliwia dobre dopasowanie danych eksperymentalnych w całym zakresie trwania tego procesu, rozpatrując sorpcję jako reakcję chemiczną (chemisorpcję). Szczegółową charakterystykę równania pseudo-pierwszorzędowego zamieszczono w pracach [H2-H9]. Liniową postać równania pseudo-drugiego rzędu wraz ze sposobami wyznaczania poszczególnych parametrów kinetycznych opisano z dużą dokładnością w pracach [H2,H5,H9], uwzględniając pięć różnych sposobów liniowej interpretacji tego równania, często określanych w literaturze jako równania pseudo-drugorzędowe typu I-V. Stwierdzono, że szybkość sorpcji Tartrazine, Allura Red, Sunset Yellow oraz Indigo Carmine na anionitach polistyrenowych o różnej zasadowości grup funkcyjnych (Amberlite FPA 51, Amberlite IRA 900, Amberlite IRA 910, Lewatit MonoPlus M 600) podobnie jak barwników stosowanych w przemyśle tekstylnym: C.I. Acid Orange 7, C.I. Acid Blue 29, C.I. Reactive Black 5, C.I. Direct Blue 71, C.I. Direct Red 75 na anionitach słabo, średnio i silnie zasadowych o szkielecie polistyrenowym lub poliakrylowym uwarunkowana jest nie tylko rodzajem barwnika i jonitu, ale za jej przebieg odpowiedzialne są: czas kontaktu faz, stężenie wyjściowe barwnika oraz porowatość jonitu i jego hydrofilowość. W początkowym etapie sorpcji obserwuje się szybki wzrost ilości zaadsorbowanych barwników (q_t), co związane jest z dużą ilością dostępnych centrów adsorpcyjnych, których liczebność na skutek wysycenia anionami barwnika maleje w miarę postępu tego procesu, powodując mniejsze zmiany wartości q_t . Zależność ta jest

zachowana dla wszystkich badanych anionitów. Zaobserwowano, że układ barwnik-jonit dąży w dwojaki sposób do ustalenia stanu równowagi, tj. można wyróżnić dwa lub trzy etapy sorpcji. W zakresie stężeń początkowych barwnika 50-300 mg/L lub 100-300 mg/L wyznaczyć można dwa etapy sorpcji: etap 1 – obejmujący pierwsze 10 min., w którym obserwuje się gwałtowną sorpcję barwnika na anionicie z uwagi na znaczą ilość dostępnych centrów adsorpcyjnych głównie na powierzchni jonitu, etap 2 – obejmujący kolejne minuty, w których ustala się stan równowagi. W zakresie stężeń początkowych barwnika 500-1000 mg/L wyróżnić można trzy etapy sorpcji: etap 1 – obejmujący pierwsze 10 min. w trakcie których zachodzi bardzo szybka sorpcja barwnika, etap 2 – kolejne 20 min. – powolna sorpcja barwnika w centrach adsorpcyjnych dostępnych w wewnętrznych porach, etap 3 – kolejne minuty - ustalenie się dynamicznej równowagi. Podobnych obserwacji dokonał Amin [35], badając sorpcję C.I. Direct Blue 106 na ekologicznym sorbencie porowatym, uzasadniając początkowo szybką kinetykę sorpcji wiązaniem cząstek barwnika na powierzchni sorbentu przez powierzchniowe centra adsorpcyjne, a po ich wysyceniu dyfuzją cząstek adsorbentu przez pory sorbentu i ich adsorpcją przez centra adsorpcyjne w wewnętrznych porach sorbentu, co spowalnia i wydłuża proces sorpcji. Analiza wartości q_t , wyznaczonych dla początkowych stężeń barwników w zakresie 100-500 mg/L lub 100-1000 mg/L pozwala na stwierdzenie, że stan równowagi większości układów zostaje osiągnięty w ciągu 60 min. kontaktu faz, zwłaszcza w przypadku barwników o względnie małych rozmiarach i masie cząsteczkowej (np. Tartrazine, Allura Red, Sunset Yellow oraz Indigo Carmine, C.I. Acid Orange 7, C.I. Acid Blue 29). W ww. przypadkach zasadowość grup funkcyjnych nie wpływa w istotny sposób na osiągnięcie stanu równowagi, co potwierdzają wyniki badań sorpcji Indigo Carmine, Tartrazine oraz Sunset Yellow na polistyrenowym anionicie słabo zasadowym Amberlite FPA 51 ujęte w pracach [H7-H9] oraz Allura Red, Tartrazine i Sunset Yellow na anionitach silnie zasadowych typu 1 (Amberlite IRA 900) oraz typu 2 (Amberlite IRA 910) opublikowane w pracach [H2,H3]. W przypadku barwników o większych rozmiarach cząsteczek (rozmiar anionu, ilość i rodzaj grup funkcyjnych) i masie np. C.I. Reactive Black 5 lub C.I. Direct Blue 71 zaobserwowano, że stan równowagi sorpcji ustala się po 180 min. kontaktu faz względnie dłuższym, dochodzącym nawet do 24 godz. [H10]. Przykładowo, rozważając retencję C.I. Reactive Black 5 na anionitach słabo zasadowych o szkielecie poliakrylowym (Amberlite IRA 67), polistyrenowym (Lewatit MonoPlus MP 62) i fenolowo-formaldehydowym (Amberlyst A 23) wyraźnie daje się zaobserwować jego wpływ na kinetykę sorpcji barwnika [H10]. Stan równowagi sorpcji w układach 1000 mg/L C.I. Reactive Black 5 – Amberlite IRA 67, 1000 mg/L C.I. Reactive Black 5 – Amberlyst A 23, 1000 mg/L C.I. Reactive Black 5 – Lewatit MonoPlus MP 62 następuje odpowiednio po 4 godz., 6 godz. i 24 godz. kontaktu faz. Proces sorpcji zachodzi znacznie szybciej w przypadku anionitów o bardziej hydrofilowym szkielecie, do których zalicza się anionity poliakrylowe czy fenolowo-formaldehydowe. W porównaniu do ich polistyrenowych odpowiedników dzięki większej elastyczności szkieletu, obecności grupy karbonylowej i możliwości tworzenia wiązań wodorowych są one szczególnie efektywne w procesie sorpcji substancji organicznych [36,37]. Warto także zauważyć, że na kinetykę sorpcji barwników wpływa także struktura szkieletu jonitów. W przypadku sorpcji barwników na anionitach żelowych uwypukla się *efekt sitowy* polegający na ograniczonej dyfuzji anionów o dużych rozmiarach w porach wymieniających o strukturze mikroporowatej [38,H10]. Zjawisko

wykluczania anionów o dużych rozmiarach zostało zaobserwowane także w przypadku sorpcji C.I. Direct Blue 71 przez polistyrenowe anionity żelowe, np. Lewatit MonoPlus M 500 [H16] oraz Lewatit MonoPlus M 600 [H18].

Porównując parametry kinetyczne obliczone z równań PFO i PSO, można stwierdzić, że równanie Lagergrena, nie znajduje zastosowania do opisu kinetyki sorpcji barwników na wybranych jonitach różnego typu. Wynika to nie tylko z nieliniowej zależności $\log(q_e - q_t)$ vs. t (odchylenie od liniowości obserwuje się w pobliżu stanu równowagi), potwierdzonej małymi wartościami współczynników determinacji R^2 , ale także ze znacznych różnic pomiędzy wartościami pojemności sorpcyjnej wyznaczonej eksperymentalnie ($q_{e,exp}$), a obliczonej z równania Lagergrena (q_e). Dodatkowo, w niektórych przypadkach nie jest spełniony warunek równości $\log q_e$ z punktem przecięcia wykresu z osią rzędną (z ang. *intercept*), co również potwierdza brak zastosowania tego równania. Jedyny wyjątek stanowią badania kinetyczne sorpcji C.I. Direct Blue 71 z roztworu wodnego o stężeniu początkowym barwnika 200 mg/L prowadzone na poliakrylowym anionicie średnio zasadowym Amberlite IRA 478 RF [H14]. Wojaczyńska i Kolarz [39,40] z powodzeniem zastosowały równanie Lagergrena do opisu kinetyki sorpcji barwników o wzrastającej masie cząsteczkowej na anionitach polistyrenowych.

Wyniki badań opublikowane w pracach [H2-H7,H9,H11,H13-H19] pozwalają na stwierdzenie, że równanie kinetyczne pseudo-drugiego rzędu może być z powodzeniem zastosowane do opisu



Rys. 3. Porównanie kinetyki sorpcji C.I. Direct Red 75 na poliakrylowych anionitach słabo (Amberlite IRA 67) i silnie (Amberlite IRA 458) zasadowych z przewidywaniami modeli PFO i PSO [H11].

kinetyki sorpcji barwników na jonitach i sorbentach różnego typu, gdyż spełnione są następujące warunki: zależność t/q_t vs t jest liniowa, współczynniki determinacji osiągają duże wartości (rzędu 0.999), a obliczone wartości pojemności sorpcyjnych są w znacznym stopniu zgodne z pojemnościami sorpcyjnymi wyznaczonymi eksperymentalnie. Oznacza to, iż równanie pseudo-drugiego rzędu typu I pozwala na uzyskanie bardzo dobrego dopasowania danych doświadczalnych sorpcji barwników na anionitach o różnej zasadowości grup funkcyjnych [H2-H7,H9,H11,H13,H14], kationitach [H15] czy innych sorbentach [H6,H17,H19] w porównaniu z równaniami pseudo-drugiego rzędu typu II-V [H2,H3,H5,H9]. Jakość dopasowania modeli Lagergrena (PFO) i Ho (PSO) do danych eksperymentalnych w układzie 100-1000 mg/L C.I. Direct Red 75 – anionity poliakrylowe o różnej zasadowości grup funkcyjnych porównano na rys. 3 [H11]. Wyniki badań opublikowane w pracach [41-50] potwierdzają, że równanie pseudo-drugiego rzędu

może znaleźć zastosowanie w opisie sorpcji nie tylko barwników, ale i jonów metali na jonitach różnego typu i innych sorbentach.

Ze względu na porowatość jonitów celowym było zastosowanie modelu dyfuzji wewnątrzcząstkowej (wewnątrzziarnowej) Webera-Morrisa (z ang. *intraparticle diffusion model*, IDM) do opisu sorpcji barwników na anionitach, kationitach oraz innych sorbentach [H2-H7,H9,H11,H13-H19]. Model ten opiera się na następujących założeniach: (a) szybkość dyfuzji adsorbentu w porach cząstek adsorbentu odgrywa wiodącą rolę w całkowitej szybkości adsorpcji, a wpływ pozostałych procesów można zaniedbać; (b) cząstki adsorbentu o zdefiniowanym kształcie traktuje się jako jednorodny ośrodek, do którego wnikają cząstki adsorbentu; (c) dyfuzję adsorbentu opisują prawa Ficka; (d) stężenie adsorbentu w porach adsorbentu może maleć na skutek adsorpcji oraz rosnąć w wyniku dyfuzji z roztworu przez zewnętrzną granicę cząstki adsorbentu. Szczegółowego opisu modelu dyfuzji wewnątrzcząstkowej oraz najbardziej popularnych modyfikacji tego modelu dokonano w pracach [50-52]. Graficzną interpretację w/w modelu wraz z głównymi założeniami w odniesieniu do wymienników jonowych o kulistym kształcie przedstawiono w pracy [H9]. W publikacjach dotyczących problematyki objętej cyklem prac habilitacyjnych istnieją dwa zasadnicze trendy w liniowej interpretacji modelu Webera-Morrisa. Pierwszy z nich zakłada liniową zależność q_t vs $t^{0,5}$ przechodzącą przez początek układu współrzędnych, względnie nie przechodzącą przez początek układu współrzędnych z ekstrapolacją wykresu prowadzącą do uzyskania punktu przecięcia prostej z osią rzędnych (z ang. *intercept*), odzwierciedlającym grubość warstewki granicznej [53-56]. Drugi natomiast zakłada wieloliniowość wykresu q_t vs $t^{0,5}$, w której można wyróżnić dwa lub trzy etapy składające się na cały proces adsorpcji - pierwszy etap dotyczy adsorpcji na powierzchni adsorbentu, natomiast drugi etap odpowiada dyfuzji wewnątrzcząstkowej, która limituje szybkość procesu [57-61]. Długość drugiego etapu uzależniona jest m.in. od stężenia adsorbentu w fazie wodnej, temperatury, czy rozmiaru cząstek adsorbentu [59]. Ostatni etap odpowiada stanowi równowagi, w którym zachodzi przemieszczanie się cząstek adsorbentu z porów o większych rozmiarach do mikroporów. Uważa się, że proces sorpcji kontrolowany jest przez dyfuzję wewnątrzcząstkową w układach o dużym stężeniu adsorbentu, dobrym mieszaniu faz oraz dużym rozmiarze ziarna adsorbentu.

Parametry kinetyczne obliczone z równania Webera-Morrisa, na podstawie wykresów q_t vs $t^{0,5}$ w formie jednej lub kilku linii prostych stanowiących dopasowanie, odnoszące się do układów: Allura Red i Sunset Yellow – Amberlite IRA 900 oraz Amberlite IRA 910 [H2], Tartrazine – Amberlite IRA 900 i Amberlite IRA 910 [H3], C.I. Acid Blue 29 – Purolite A 850 [H4], Tartrazine (lub Allura Red, Sunset Yellow, Indigo Carmine) – Lewatit MonoPlus M 600 [H5], Indigo Carmine – Amberlite FPA 51 [H7], Tartrazine – Amberlite FPA 51 [H8], Sunset Yellow – Amberlite FPA 51 [H9] oraz C.I. Acid Orange 7 (C.I. Reactive Black 5 i C.I. Direct Blue 71) – krzemionka modyfikowana (3-aminopropyl)trietoksyloksylenem [H17] charakteryzują bardzo małe wartości współczynników determinacji. Na tej podstawie można stwierdzić, iż równanie IDM nie znajduje zastosowania do opisu kinetyki sorpcji w ww. układach. W przypadku sorpcji C.I. Basic Blue 3 na Amberlite XAD 1180, Dowex Optipore SD 2 lub Lewatit MonoPlus SP 112 [H15] oraz C.I. Acid Orange 7, C.I. Reactive Black 5 i C.I. Direct Blue 71 na tlenku mieszanym SA96 [H19] wyodrębniono trzy etapy sorpcji, przy czym etap drugi odpowiadał dyfuzji wewnątrzcząstkowej. Liniowość drugiej części wykresu q_t vs $t^{0,5}$ potwierdzona względnie

wysokimi wartościami współczynników determinacji, oznacza że w procesie sorpcji barwników: C.I. Basic Blue 3, C.I. Acid Orange 7, C.I. Reactive Black 5 i C.I. Direct Blue 71 na ww. sorbentach dyfuzja wewnątrzcząstkowa odgrywa ważną rolę, jednak nie jest etapem decydującym o szybkości całego procesu. Świadczą o tym wartości punktu przecięcia prostej z osią rzędnych różniące się od zera.

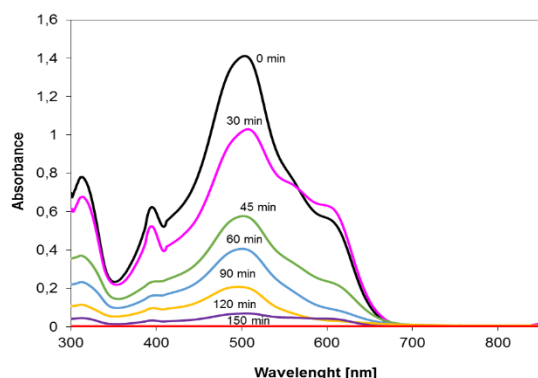
Dodatkowo w pracy [H8] zastosowano równanie Boyda i współl. [62-64] celem określenia, czy etapem determinującym sorpcję Tartrazine na anionicie słabo zasadowym Amberlite FPA 51 jest dyfuzja wewnątrzcząstkowa czy dyfuzja filmowa. Równanie Boyda i współl. uznaje się za jedną z interpretacji równania Lagergren, zostało ono wyprowadzone w celu opisu procesu wymiany jonowej na granicy faz polimer fenolowo-formaldehidowy/roztwór wodny przy następujących założeniach: (a) stechiometria reakcji wymiany jonowej wynosi 1:1; (b) szybkość reakcji adsorpcji wyrażona została jako różnica szybkości reakcji konkurencyjnych: wymiany jonu A na jon B i reakcji odwrotnej; (c) niezależne od czasu stężenie jonów A i B w roztworze. Powyższa interpretacja ma ograniczone zastosowanie, głównie z uwagi na założenie stałości stężeń jonów.

Aby przewidzieć, który z etapów decyduje o szybkości sorpcji wykreślono zależność B_t vs t oraz obliczono wartości współczynników dyfuzji wewnątrzcząstkowej (D_P) oraz dyfuzji przez warstwę cieczy (film) otaczającą ziarno jonitu (D_F) [H8]. Badania sorpcji Tartrazine o stężeniu wyjściowym 200 mg/L przeprowadzono na trzech frakcjach ziaren anionitu i uzyskano liniową zależność B_t vs t przechodzącą przez początek układu współrzędnych. Wartości współczynników D_P i D_F mieściły się odpowiednio w granicach od $1,1 \times 10^{-5}$ do $2,1 \times 10^{-6}$ cm²/s oraz od $1,8 \times 10^{-6}$ do $3,5 \times 10^{-6}$ cm²/s w zależności od średnicy ziarna anionitu. Szybkość mieszania faz nie wpływała na wartości pojemności sorpcyjnej, podczas gdy wraz ze wzrostem temperatury zaobserwowano zwiększenie się ilości zaadsorbowanego barwnika w pierwszych 30 min. kontaktu faz, co stanowi potwierdzenie, że dyfuzja wewnątrzcząstkowa jest etapem limitującym szybkość sorpcji Tartrazine na Amberlite FPA 51 [H8].

Model dyfuzji przez warstwę cieczy otaczającą ziarno jonitu zw. „dyfuzją przez film” (z ang. *film diffusion model*, FDM) zakłada, że w niewielkim obszarze roztworu znajdującym się w pobliżu powierzchni adsorbentu istnieje pewien gradient stężeń będący wynikiem szybkiej adsorpcji, co powoduje ubytek adsorbentu z obszaru przypowierzchniowego, który następnie jest wyrównywany przez proces dyfuzji. Dyfuzja filmowa jest etapem limitującym szybkość sorpcji w układach o dużym powinowactwie adsorbentu do adsorbentu oraz w układach o słabym mieszaniu faz i małym rozmiarze ziaren adsorbentu. W celu określenia, czy etapem kontrolującym kinetykę adsorpcji barwników na anionitach jest dyfuzja adsorbentu przez warstwę wykreślono zależność $\log(1-F)$ od t w układzie C.I. Direct Blue 71 – anionity słabo, średnio i silnie zasadowe (Amberlite IRA 67, Lewatit MonoPlus MP 62, Lewatit MonoPlus MP 64, Lewatit MonoPlus MP 500, Lewatit MonoPlus M 500, Amberlite IRA 458, Amberlite IRA 900, Amberlite IRA 958) [H16]. Odstępstwa od liniowości potwierdzają, że „dyfuzja przez film” nie jest etapem determinującym proces adsorpcji [59,64].

Wpływ czasu kontaktu faz na odbarwianie ścieków tekstylnych

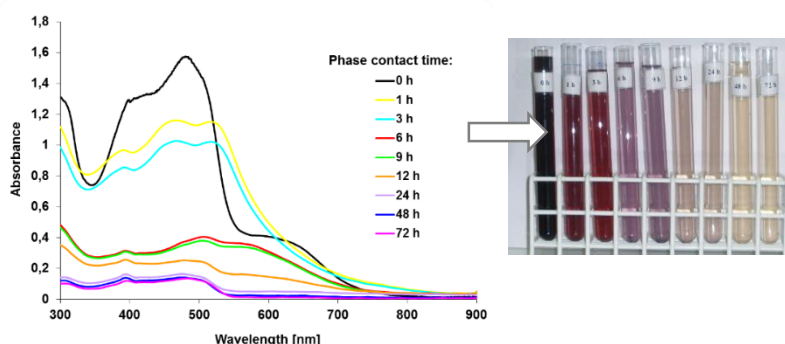
W bezpośrednim związku z szybkością reakcji wymiany na jonitach i innych sorbentach pozostaje czas zetknięcia się elektrolitu z jonitem/sorbentem. Wpływ czasu kontaktu faz jonit-roztwór



Rys. 4. Wpływ czasu kontaktu faz na odbarwianie ścieków zawierających barwniki kwasowe na silnie zasadowym anionicie polistyrenowym Lewatit MonoPlus MP 500 [H13].

na kinetykę sorpcji barwników kwasowych, reaktywnych, bezpośrednich i zasadowych na jonitach różnego typu zaznaczył się szczególnie podczas badań odbarwiania ścieków zarówno o charakterze modelowym, jak i rzeczywistym. Badania przeprowadzono metodą statyczną, wytrząsając próbkę analizowanego ścieku o określonej objętości z odważką jonitu o znanej masie w funkcji wzrastającego czasu kontaktu faz (t), a następnie rejestrując jej widmo w zakresie UV-vis. W pracach [H10,H11,H13-H15] podjęto próby odbarwiania czterech typów ścieków modelowych różniących się składem, zawierających barwniki tylko z grupy barwników kwasowych, tylko z grupy barwników reaktywnych, tylko z grupy barwników bezpośrednich bądź tylko z grupy barwników zasadowych. Ścieki przygotowano w oparciu o literaturę przedmiotu [65-67]. Odbarwiając ścieki modelowe zawierające barwniki kwasowe (skład ścieku: 100 mg/L C.I. Acid Orange 7, 100 mg/L C.I. Acid Blue 29, 100 mg/L C.I. Acid Red 88, 2 g/L Na_2SO_4) na polistyrenowych anionitach monodispersyjnych o różnej zasadowości grup funkcyjnych uzyskano całkowite zmniejszenie zabarwienia w krótkim czasie, tj. 150 min. stosując anionit silnie zasadowy Lewatit MonoPlus MP 500 (rys. 4) oraz 180 min. stosując anionit słabo zasadowy (Lewatit MonoPlus MP 62) i średnio zasadowy (Lewatit MonoPlus MP 64) [H13].

Wyniki badań opublikowane w pracy [H14] potwierdzają efektywność Amberlite IRA 478RF w procesie oczyszczania ścieków zawierających barwniki kwasowe (skład ścieków: 100 mg/L C.I. Acid Orange 7, 100 mg/L C.I. Acid Yellow 49, C.I. Acid Blue 40, C.I. Acid Blue 113, 2 g/L Na_2SO_4 , ~2 g/L CH_3COOH), jednak po czasie kontaktu faz dłuższym niż 72 godz. (rys. 5), natomiast w przypadku

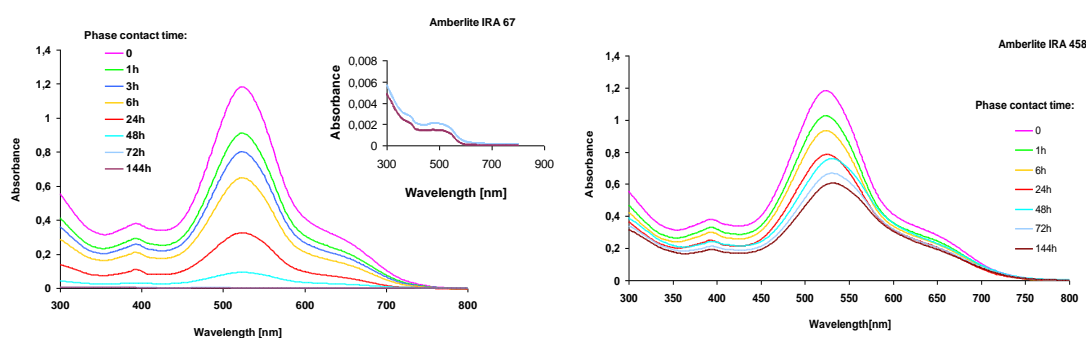


Rys. 5. Wpływ czasu kontaktu faz na odbarwianie ścieków zawierających barwniki kwasowe na anionicie Amberlite IRA 478RF [H14].

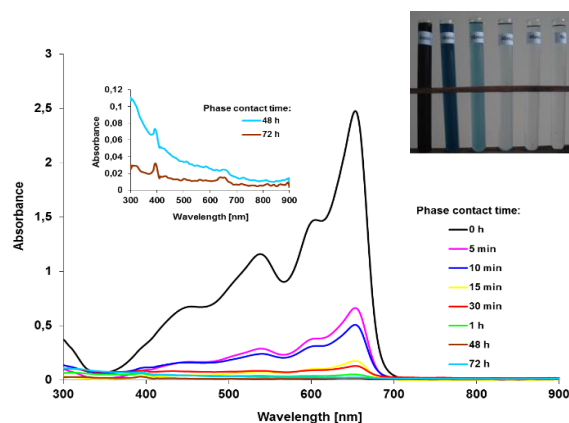
ścieków zawierających barwniki reaktywne lub bezpośrednie nie uzyskano zadowalającego zmniejszenia zabarwienia stosując Amberlite IRA 478RF.

Proces odbarwiania ścieków modelowych zawierających barwniki reaktywne (skład: 1000 mg/L C.I. Reactive Black 5, 1000 mg/L C.I. Reactive Red 2, 1000 mg/L C.I. Reactive Red 120, 5 g/L Na_2CO_3 ; pH 11,3) przeprowadzono na anionitach słabo zasadowych o szkieletie polistyrenowym (Lewatit MonoPlus MP 62), poliakrylowym (Amberlite IRA 67) oraz fenolowo-formaldehadowym (Amberlyst A 23) [H10]. Najbardziej efektywnym anionitem w tym procesie okazał się Lewatit MonoPlus MP 62. Wartość absorbancji (A) odczytana z zarejestrowanych widm absorpcji przy λ_{max} zmniejszała się z 0,5740 (przed procesem odbarwiania) do 0,4316, 0,3284 oraz 0,1537 odpowiednio po 1 godz., 3 godz. oraz 72 godz. kontaktu faz. Wydłużając czasu kontaktu faz do 216 godz. nie odnotowano istotnego zmniejszenia barwy ($A=0,1424$). Zmniejszenie zabarwienia o 33,9% oraz 25,1% przy użyciu odpowiednio Amberlyst A 23 i Amberlite IRA 67 uzyskano dopiero po 216 h kontaktu faz.

Całkowite odbarwienie ścieków zawierających barwniki bezpośrednie (skład ścieku: 1000 mg/L C.I. Direct Red 75, 1000 mg/L C.I. Direct Red 71, 1000 mg/L C.I. Direct Red 80, 5 g/L NaCl, 2 g/L Na_2CO_3 , pH 11,1) uzyskano po 144 godz. kontaktu faz stosując anionit poliakrylowy o trzeciorzędowych grupach aminowych Amberlite IRA 67 [H11]. W porównaniu z anionitem słabo zasadowym, anionit silnie zasadowy Amberlite IRA 458 w czasie 144 godz. redukował barwę ścieku jedynie o 50% (rys. 6).



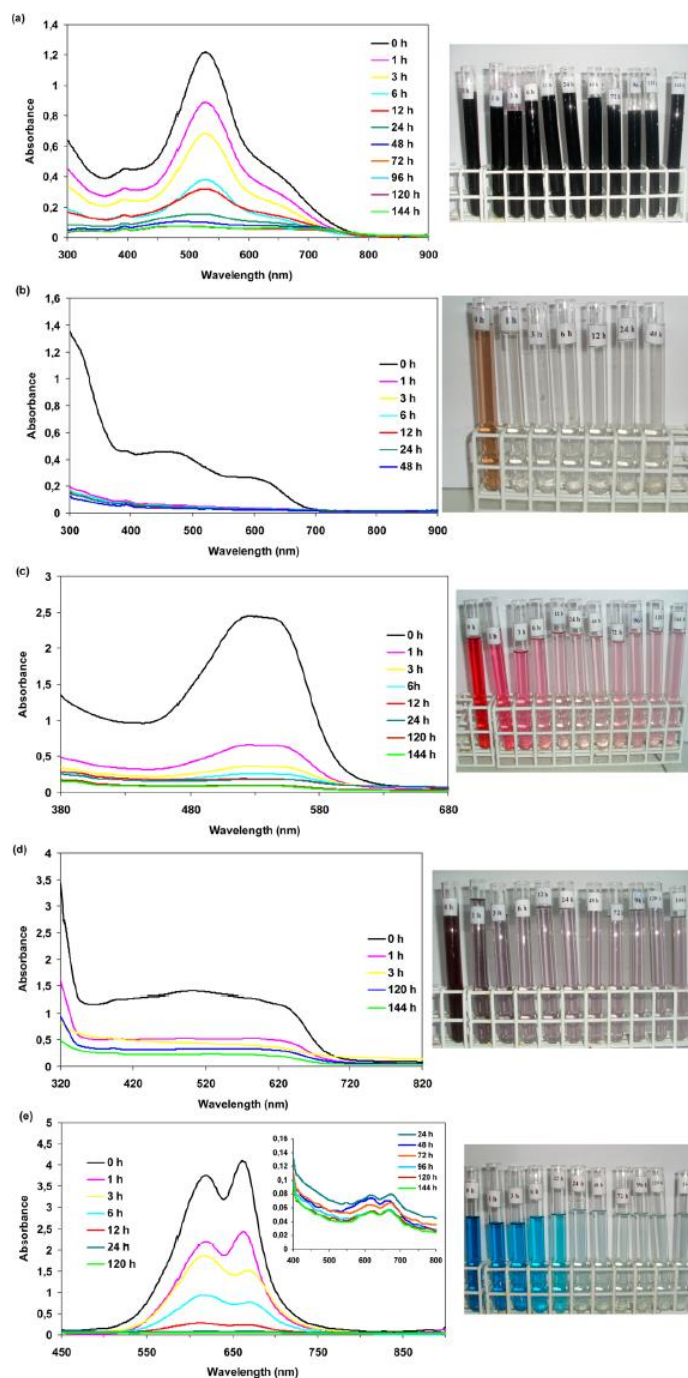
Rys. 6. Wpływ czasu kontaktu faz na odbarwianie ścieków zawierających barwniki bezpośrednie przy użyciu poliakrylowych anionitów słabo i mocno zasadowych [H11].



Rys. 7. Wpływ czasu kontaktu faz na odbarwianie ścieków zawierających barwniki zasadowe przy użyciu kationitu Lewatit MonoPlus SP 112 [H15].

Wydajność procesu odbarwiania ścieków zawierających barwniki zasadowe (skład ścieku: 100 mg/L C.I. Basic Blue 3, 100 mg/L Astrazon Blue FGRL₂₀₀, 100 mg/L C.I. Basic Yellow 2, 100 mg/L C.I. Basic Red 46, pH 4.25) na poziomie 98% w czasie 10 min. kontaktu faz uzyskano przy użyciu kationitu monodispersyjnego Lewatit MonoPlus SP 112 (rys. 7) [H15]. Analiza widm absorpcyjnych ww. ścieków przed i po procesie sorpcji na

sobentach polimerowych: Amberlite XAD 1180 oraz Dowex Optipore SD2 wykazuje 95% poziom redukcji zabarwienia po 72 godz. kontaktu faz.



Rys. 8. Wpływ czasu kontaktu faz na odbarwienie ścieków modelowych (a), rzeczywistych (b) i kąpieli barwiących (c-e) przy użyciu anionitu Amberlite IRA 958 [H16].

Rozważając możliwość zastosowania jonitów czy innych sorbentów w instalacjach przemysłowych oczyszczania ścieków zawierających barwniki interesujące wydają się być badania podjęte w pracy [H16]. Z uwagi na wysoką pojemność sorpcyjną w stosunku do szerokiej gamy barwników, poliakrylowy anionit silnie zasadowy Amberlite IRA 958 został zastosowany do odbarwiania kąpieli barwiących i ścieków pochodzących z Zakładu Włókienniczego „Biliński” w Konstancynie Łódzkim. Skład kąpieli barwiących i ścieków był różnorodny, zawierały one poza

barwnikami kwasowymi, reaktywnymi, bezpośrednimi, również barwniki metalokompleksowe, ale także środki pomocnicze (zarówno elektrolity jak i substancje powierzchniowo czynne). Nie zaobserwowano zmniejszenia poziomu zabarwienia ścieków modelowych zawierających barwniki reaktywne nawet po czasie kontaktu faz 144 godz. w porównaniu z barwą przed procesem sorpcji (rys. 8a). W przypadku próbki ścieku rzeczywistego odnotowano zmniejszenie zabarwienia o 87% już po 1 godz. kontaktu faz w porównaniu z barwą próbki przed procesem sorpcji (w składzie kąpieli barwiącej obecny był C.I. Reactive Black 5, rys. 8b). W przypadku kąpieli barwiącej na kolor czerwony, fioletowy oraz niebieski znaczne odbarwienie uzyskano odpowiednio po 12 godz., 3 godz. oraz 12 godz. kontaktu faz (rys. 8c-e). W świetle uzyskanych wyników anionit poliakrylowy o czwartorzędowych grupach amoniowych wydaje się być potencjalnym sorbentem w procesie oczyszczania ścieków tekstylnych.

W celu porównania właściwości sorpcyjnych analogiczne badania przeprowadzono z udziałem krzemionki modyfikowanej (3-aminopropyl)trietoksyilanem [H17] oraz tlenku mieszanego SA96 [H19]. Intensywność zabarwienia ścieków rzeczywistych po etapie ozonowania poddanych odbarwianiu na krzemionce modyfikowanej zmniejszyła się już po 1 min. kontaktu faz. Wartość absorbancji odczytana z widm absorbcyjnych zarejestrowanych przed i po procesie sorpcji zmniejszyła się z 0,8767 (dla próbki przed procesem sorpcji) do 0,1008 (po 60 min. wytrąsania) [H17].

W układzie tlenek mieszany SA96 – ściek rzeczywisty po etapie ozonowania nie zaobserwowano istotnych zmian zabarwienia nawet po 96 godz. kontaktu faz [H19]. Wprowadzenie tlenku mieszanego do próbki ścieków skutkowało także drastycznym obniżeniem jego ładunku powierzchniowego. Wynika to ze specyficznego składu ścieków. Za uzyskany spadek wartości σ_0 odpowiedzialne są ujemnie naładowane grupy cząsteczek adsorbentu, które nie są bezpośrednio związane z powierzchnią tlenku, ale występują w fazie przypowierzchniowej wraz z określonymi fragmentami zaadsorbowanych związków chemicznych zawartych w badanych ściekach.

Mechanizm sorpcji barwników na jonitach i innych sorbentach

Sorpcja barwników na wymienniczych jonowych jest procesem złożonym, a ich wiązanie przez jonity może zachodzić zgodnie z mechanizmem adsorpcji fizycznej, chemicznej, wymiany jonowej czy innych oddziaływań. Zazwyczaj mechanizmy te występują jednocześnie, mając większy bądź mniejszy udział w całym procesie i trudno jednoznacznie określić, który z nich jest mechanizmem dominującym. Wyznaczenie mechanizmu dominującego umożliwia kontrolę nad procesem adsorpcji, a tym samym stworzenie najdogodniejszych warunków, w których wydajność tego procesu będzie jak największa. Procesy adsorpcyjne wykorzystywane są z dużym powodzeniem do usuwania zanieczyszczeń organicznych z wód i ścieków, a opisuje się je często stosując modele izoterm adsorpcji Langmuira, Freundlicha, Dubinina-Radushkevicha oraz Temkina [68-71]. Dwa pierwsze modele należą do najczęściej stosowanych w literaturze.

Model Langmuira [68] został zaproponowany w 1918 roku do opisu adsorpcji gazów na ciałach stałych przy następujących założeniach: (a) powierzchnia adsorbentu jest homogeniczną

(energetycznie jednorodną) i posiada określoną liczbę centrów adsorpcyjnych; (b) na jednym miejscu adsorpcyjnym może zaadsorbować się tylko jedna cząsteczka adsorbatu; (c) wiązanie cząsteczek adsorbatu z adsorbentu może odbywać się na adsorpcji fizycznej bądź chemisorpcji; (d) cząsteczki adsorbatu tworzą na powierzchni adsorbentu warstwę monomolekularną, tzw. monowarstwę cząsteczek, które oddziałują z centrami adsorpcyjnymi na powierzchni adsorbentu, a nie oddziałują, bądź słabo oddziałują między sobą; (e) cząsteczki zaadsorbowane znajdują się w stanie równowagi dynamicznej z cząsteczkami fazy objętościowej. W przeciwieństwie do modelu Langmuira, izoterma adsorpcji Freundlicha [69] stosowana jest do opisu niejednorodnych energetycznie (heterogenicznych) powierzchni adsorbentu, podobnie jak izoterma Temkina. Szczególnie często wykorzystywana była do opisu adsorpcji substancji organicznych, zwłaszcza fenolu i jego pochodnych, na węglach aktywnych [72]. Izoterma Freundlicha uznawana jest za stosunkowo proste równanie, jednak nie zawsze z dużą dokładnością opisuje procesy zachodzące w szerokim zakresie ciśnień. Najpopularniejszym równaniem opisującym proces adsorpcji substancji w mikroporach adsorbentu jest izoterma Dubinina-Radushkevicha nazywana często teorią objętościowego zapelniania mikroporów. Stosowana jest ona bardzo często do odróżnienia adsorpcji fizycznej od chemisorpcji. Z uwagi na to w niektórych pracach dokonano opisu równowagi adsorpcji: C.I. Acid Blue 29 na anionitach silnie zasadowych Purolite A 850 i Purolite A 520E oraz węgla aktywnym Purolite AC 20G [H4,H6]; Indigo Carmine, Tartrazine i Sunset Yellow na anionicie słabo zasadowym Amberlite FPA 51 [H7-H9]; C.I. Acid Orange 7 na anionitach monodispersyjnych o różnej zasadowości grup funkcyjnych (Lewatit MonoPlus MP 62, Lewatit MonoPlus MP 64, Lewatit MonoPlus MP 500 [H13] oraz Lewatit MonoPlus M 500 i Lewatit MonoPlus M 600 [H18]) oraz anionicie Amberlite IRA 478RF [H14] i Amberlyst A 23 [H19]; C.I. Reactive Black 5 na anionitach słabo zasadowych (Amberlite IRA 67, Amberlyst A 23 i Lewatit MonoPlus MP 62 [H10]), średnio zasadowych (Amberlite IRA 478RF [H14] oraz Lewatit MonoPlus MP 64 [H19]) i silnie zasadowych (Lewatit MonoPlus MP500, Lewatit MonoPlus M 500, Lewatit MonoPlus M 600 [H18]); C.I. Direct Red 75 na anionitach Amberlite IRA 67 oraz Amberlite IRA 458 [H11]; C.I. Direct Blue 71 na anionitach poliakrylowych (Amberlite IRA 67, Amberlite IRA 478RF, Amberlite IRA 458, Amberlite IRA 958), polistyrenowych (Lewatit MonoPlus MP 62, Lewatit MonoPlus MP 64, Lewatit MonoPlus MP 500, Lewatit MonoPlus M 500, Lewatit MonoPlus M 600, Amberlite IRA 900, Amberlite IRA 910) oraz fenolowo-formaldehadowym (Amberlyst A 23) [H14,H16,H18]; C.I. Basic Blue 3 na kationicie i sorbentach polimerowych (Lewatit MonoPlus SP 112, Amberlite XAD 1180, Dowex Optipore SD 2 [H15]), wykorzystując liniowe formy wybranych izoterm i obliczając odpowiadające im parametry adsorpcyjne. Wyniki opublikowane w ww. pracach sugerują, na lepsze dopasowanie danych eksperymentalnych do modelu adsorpcji Langmuira niż Freundlicha, co potwierdzają wysokie wartości współczynników determinacji (R^2). Dla większości układów barwnik-jonit wartości te są większe niż 0,99. W oparciu o dane literaturowe oraz uzyskane wyniki badań uwzględniające wartości pojemności monowarstwy (Q_0) Langmuira anionity o różnej zasadowości grup funkcyjnych uszeregowano pod względem ich przydatności w procesie usuwania C.I. Acid Orange 7, C.I. Reactive Black 5, C.I. Direct Blue 71 z roztworów wodnych w następujący sposób [73-76,H18]:

- C.I. Acid Orange 7

Amberlite IRA 958 (1370,4 mg/g) > Amberlite IRA 900 (1289,7 mg/g) > Amberlite IRA 478RF (1279,2 mg/g) > Amberlite IRA 458 (1211,3 mg/g) > Amberlite IRA 910 (1012,6 mg/g) > Lewatit MonoPlus MP 500 (979 mg/g) > Lewatit MonoPlus MP 64 (586,5 mg/g) > Lewatit MonoPlus M 500 (215,9 mg/g) > Lewatit MonoPlus M 600 (174,1 mg/g) > Amberlite IRA 67 (168,2 mg/g) > Amberlyst A 23 (80,2 mg/g) \approx Lewatit MonoPlus MP 62 (79,9 mg/g)

- C.I. Reactive Black 5

Amberlite IRA 958 (1655,2 mg/g) > Amberlite IRA 900 (1351,8 mg/g) > Amberlite IRA 458 (1329,5 mg/g) > Amberlite IRA 910 (1219,9 mg/g) > Lewatit MonoPlus MP 500 (1170,5 mg/g) > Lewatit MonoPlus MP 62 (796,1 mg/g) > Lewatit MonoPlus MP 64 (592,7 mg/g) > Amberlyst A 23 (282,1 mg/g) > Amberlite IRA 478RF (150,4 mg/g) > Amberlite IRA 67 (66,4 mg/g) > Lewatit MonoPlus M 500 (17,4 mg/g) > Lewatit MonoPlus M 600 (4,6 mg/g)

- C.I. Direct Blue 71

Amberlite IRA 958 (1630,6 mg/g) > Amberlite IRA 900 (778,2 mg/g) > Amberlite IRA 910 (663,7 mg/g) > Lewatit MonoPlus MP 500 (523,6 mg/g) > Lewatit MonoPlus MP 62 (470,6 mg/g) > Amberlyst A 23 (456,2 mg/g) > Lewatit MonoPlus MP 64 (420,4 mg/g) > Amberlite IRA 67 (90,9 mg/g) > Amberlite IRA 458 (48,4 mg/g) > Amberlite IRA 478RF (41,8 mg/g) > Lewatit MonoPlus M 500 (2,02 mg/g) \approx Lewatit MonoPlus M 600 (1,89 mg/g).

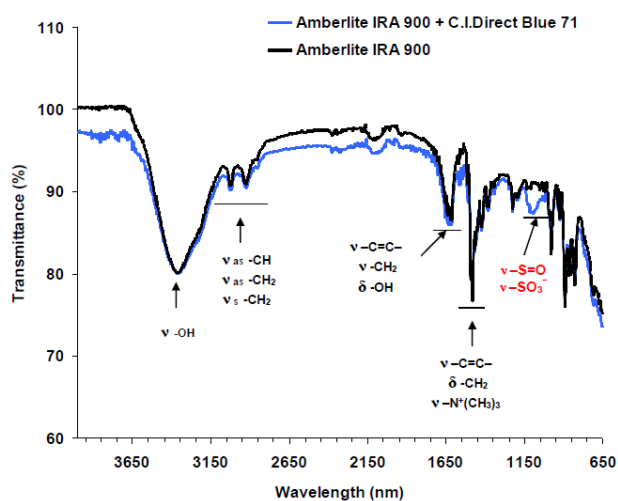
Dane literaturowe odnoszące się do sorpcji barwników na jonitach [73-76], sorbentach polimerowych [78,79] czy biosorbentach [80-84] potwierdzają znacznie lepszą jakość dopasowania danych eksperymentalnych do izotermy Langmuira niż izotermy Freundlicha. W nielicznych układach adsorpcyjnych barwnik – jonit, np. C.I. Direct Blue 71 – Amberlite IRA 67, Lewatit Mono Plus MP 62, Amberlite IRA 900 oraz skórka pomarańczowa uzyskano wyższe wartości współczynników determinacji przy dopasowania danych eksperymentalnych do modelu adsorpcji Freundlicha [H16]. Wartości parametru $1/n$ wskazują na wysokie powinowactwo barwnika do anionitów i skórki pomarańczowej oraz fizycznym charakterze oddziaływań adsorbat-adsorbent.

W przypadku adsorpcji Indigo Carmine, Tartrazine oraz Sunset Yellow na anionicie słabo zasadowym Amberlite FPA 51, wartości energii adsorpcji obliczone z równania Dubinina-Radushkevicha, przy względnie wysokich wartościach współczynników determinacji R^2 , wynoszą odpowiednio 14,5 kJ/mol, 9,3 kJ/mol oraz 14,6 kJ/mol [H7-H9]. Wartości te znajdują się w zakresie 8-15 kJ/mol co według Inglezakis [85] przemawia za jonowymiennym mechanizmem wiązania barwników z jednoczesnym udziałem chemisorpcji. Wraz ze wzrostem temperatury w zakresie od 25 do 45 °C zaobserwowano wzrost adsorpcji C.I. Acid Orange 7 na monodispersyjnych anioniach o różnej zasadowości grup funkcyjnych [H13]. Na szczególną uwagę zasługuje prawie dziesięciokrotne zwiększenie pojemności sorpcyjnej Lewatit MonoPlus MP 62 w stanie równowagi w temp. 45 °C w porównaniu z pojemnością sorpcyjną wyznaczoną w temperaturze 25 °C. W przypadku anionitów średnio (Lewatit MonoPlus MP 64) i silnie (Lewatit MonoPlus MP 500) zasadowych pojemności sorpcyjne zwiększały się wraz ze wzrostem temperatury odpowiednio o 328,3 mg/g i 25,4 mg/g. Podobny wpływ temperatury na równowagowe pojemności sorpcyjne opisano w układzie C.I. Basic Blue 3 – kationit Lewatit MonoPlus SP 112 oraz C.I. Basic Blue 3 –

sorbent polimerowy Amberlite XAD 1180 [H15]. Wyniki badań opublikowane w pracach [73-76] potwierdzają zwiększanie się ilości zaadsorbowanych barwników reaktywnych i metalokompleksowych przez aniony różnych typów i sorbenty polimerowe w miarę jak zwiększała się temperatura reakcji.

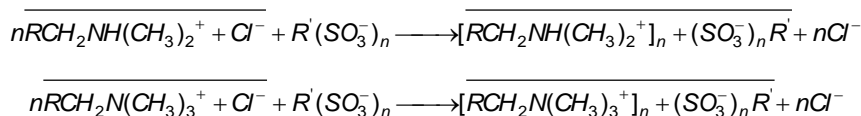
Zmianę porowatości powierzchni jonitów jako wynik sorpcji barwników zaobserwowano na zdjęciach jonitów wykonanych techniką AFM (z ang. *atomic force microscopy* – mikroskopia siła atomowych) przed i po procesie sorpcji na przykładzie układów: C.I. Acid Orange – Lewatit MonoPlus MP 62 [H13], C.I. Direct Red 81 – Amberlite IRA 900 [86] oraz C.I. Direct Blue 71 – Amberlite IRA 958 [87]. Zaobserwowano, że pory anionitów „zatykają się”, a powierzchnia jonitu staje się bardziej „wygładzona” czyli zmniejsza się jej heterogeniczność.

Z uwagi na to, że powyższe dane nie pozwoliły na jednoznaczne określenie mechanizmu sorpcji barwników na anionitach w pracach [H3,H4,H16] zarejestrowano widma FT-IR lub ATR-FT-IR jonitów przed procesem sorpcji i po procesie sorpcji. Zmiany w intensywności poszczególnych pasm



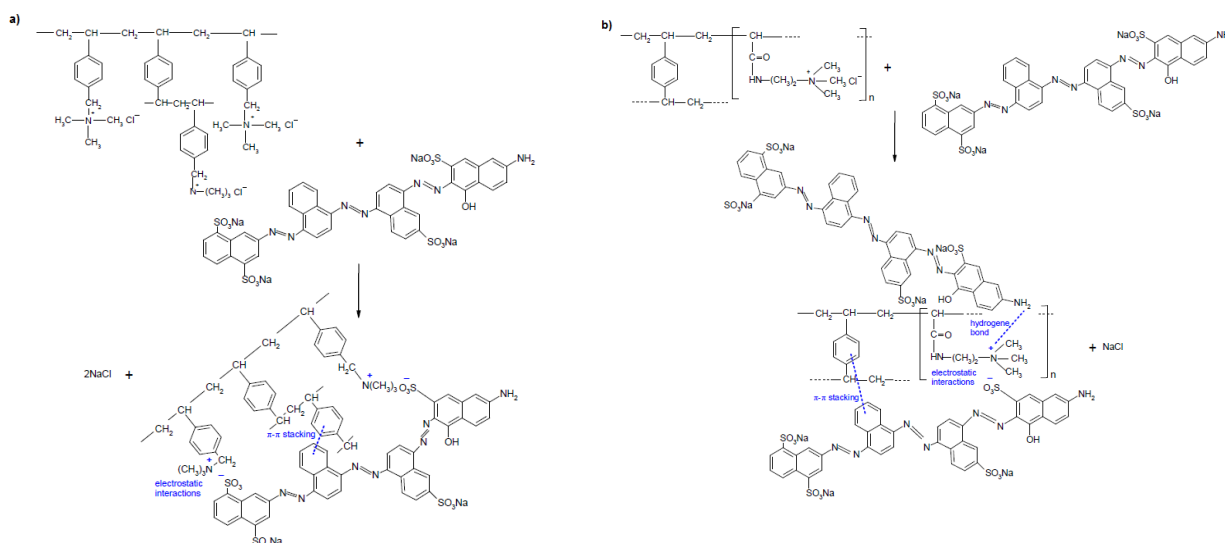
Rys. 9. Widmo ATR-FT-IR anionitu polistyrenowego Amberlite IRA 900 przed i po procesie sorpcji C.I. Direct Blue 71 [H16].

zaobserwowano w przypadku anionitów: Amberlite IRA 900 oraz Amberlite IRA 910 o czwartorzędowych grupach amoniowych typu 1 ($-N^+(CH_3)_3$) i typu 2 ($-N^+(CH_3)_2CH_2CH_2OH$) po sorpcji Tartrazine [H3] oraz C.I. Direct Red 81 [86], Purolite A 520E (anionit typu 1) obsadzonego C.I. Acid Blue 29 oraz Amberlite IRA 900 obsadzonego C.I. Direct Blue 71 (rys. 9). W analizowanych widmach anionitów po procesie sorpcji pojawiają się nowe drgania symetryczne i asymetryczne grupy $-SO_3^-$ oraz $-S=O$, co może wskazywać, że mechanizm retencji barwników w fazie anionitu zachodzi w wyniku utworzenia się pary jonowej pomiędzy grupami funkcyjnymi anionitu, a grupami sulfonowymi barwnika:



gdzie: $RCH_2NH(CH_3)_2^+ Cl^-$ - anionit słabo zasadowy w formie chlorkowej, $RCH_2N(CH_3)_3^+ Cl^-$ - anionit silnie zasadowy w formie chlorkowej, $R'(SO_3^-)_n$ - barwnik w formie anionowej o n grupach sulfonowych.

Uwzględniając wyniki badań odnoszące się do wpływu pH roztworu na sorpcję barwników oraz dane uzyskane z desorpcji można przypuszczać, że mechanizm wiązania barwników przez jonytę uzależniony jest od struktury chemicznej barwnika, rodzaju oraz ilości grup chromoforowych i auksochromowych oraz ich przestrzennej konfiguracji. Pomiędzy zdelokalizowanymi elektronami pierścieni benzenowych matrycy jonitów, a zdelokalizowanymi elektronami pierścieni aromatycznych barwników mogą występować oddziaływania typu π - π . Analiza widm w podczerwieni wykonanych przez Kaušpėdienė i współ. [88,89] dla układu barwniki metalokompleksowe – poliakrylowy anionit słabo zasadowy potwierdzają ten rodzaj interakcji. Ponadto, nie można wykluczyć oddziaływań van der Waalsa oraz tworzenia się wiązań wodorowych pomiędzy atomami wodoru np. grupy aminowej anionitów, a tlenem grupy sulfonowej względnie tlenem grupy hydroksylowej barwnika (rys. 10).



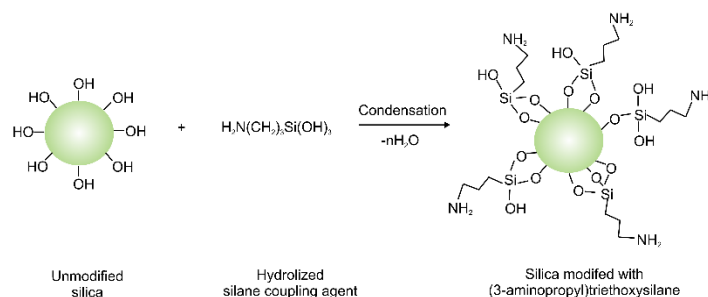
Rys. 10. Mechanizm oddziaływań pomiędzy anionitami silnie zasadowymi o szkieletie polistyrenowym (a) oraz poliakrylowym (b), a barwnikiem C.I. Direct Blue 71 [H16].

Oprócz powyżej opisanych czynników wpływających na stopień sorpcji barwników należy wziąć pod uwagę skład chemiczny matrycy i jej strukturę oraz rodzaj grup funkcyjnych. W przypadku sorpcji barwników na anionitach o strukturze żelowej pewną rolę może odgrywać *efekt sitowy*, stąd anionity makroporowate charakteryzują się zazwyczaj większymi wartościami pojemności sorpcyjnych [90]. Wpływ zasadowości grup funkcyjnych anionitów makroporowatych na ich powinowactwo w stosunku do barwników różnego typu można przedstawić w następujący sposób:

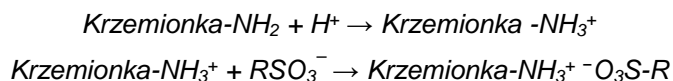
anionity silnie zasadowe typu 1 > anionity silnie zasadowe typu 2 > anionity słabo zasadowe.

W pracach [H17] oraz [H19] przedstawiono wyniki badań sorpcji barwników kwasowych, reaktywnych i bezpośrednich na sorbentach innych niż wymieniacze jonowe. Jeden z nich otrzymano na bazie krzemionki. W celu polepszenia właściwości sorpcyjnych lub zwiększenia zastosowań porowatych materiałów krzemionkowych, oprócz wprowadzania różnych atomów metali do krzemionkowej struktury uporządkowanego materiału, stosuje się funkcjonalizację ich powierzchni. Grupy organiczne (tj. łańcuchy alkilowe, rodniki aromatyczne, grupy funkcyjne) mogą być przyłączane do tych materiałów zarówno na etapie ich syntezy przez współkondensację lub przez wszczepianie (ang. *grafting*) do gotowych materiałów krzemionkowych. Metoda „post-syntezy” (ang. *post*

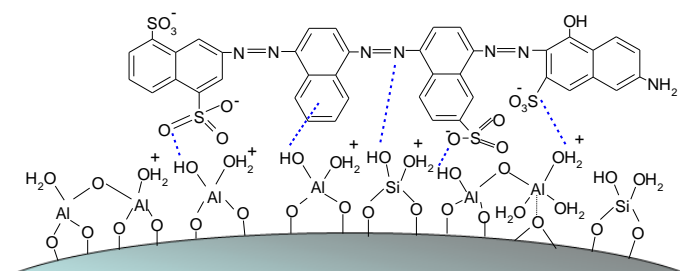
synthesis) polega na reakcji kalcynowanych mezoporowatych krzemionek z organosilanami zawierającymi pożądaną grupę funkcjonalną, które są kowalencyjnie przyłączane do grup silanoliowych obecnych na powierzchni porów. Modyfikacji krzemionki Syloid®244 dokonano przy użyciu 3-aminopropylotrietoksylanu zgodnie z uproszczonym schematem [H17]:



Obecność grup aminowych na powierzchni krzemionki po modyfikacji 3-aminopropylotrietoksylanem została potwierdzona analizą FT-IR. Powierzchnia właściwa otrzymanego w ten sposób sorbentu wynosiła 257 m²/g, zaś objętość porów 0,16 cm³/g [H17]. Pojemności sorpcyjne wyznaczone w stanie równowagi z równania izotermy Langmuira wynosiły: 5,3 mg/g ($R^2=0,999$), 58,7 mg/g ($R^2=0,978$) oraz 72,2 mg/g ($R^2=0,924$) odpowiednio dla C.I. Acid Orange 7, C.I. Direct Blue 71 oraz C.I. Reactive Black 5. Nieznacznie lepsze dopasowanie danych eksperymentalnych do izotermy adsorpcji Freundlicha uzyskano w przypadku sorpcji C.I. Direct Blue 71 oraz C.I. Reactive Black 5. Mechanizm sorpcji ww. barwników, na przykładzie C.I. Acid Orange 7 w formie anionowej o jednej grupie sulfonowej (RSO_3^-), w środowisku kwaśnym można opisać w następujący sposób:

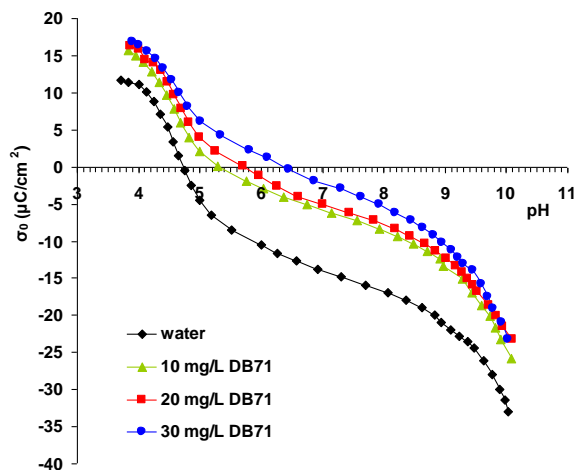


Równowaga sorpcji barwników anionowych C.I. Acid Orange 7, C.I. Reactive Black 5 oraz C.I. Direct Blue 71 na tlenku mieszanym SA96 (powierzchnia właściwa 75 m²/g; średnica porów 7,4 nm) otrzymanym metodą chemicznego osadzania z fazy gazowej (z ang. *chemical vapour deposition*, CVD) może być opisana na podstawie modelu Langmuira [H19]. Wysokie wartości współczynników determinacji świadczą o dobrym dopasowaniu danych eksperymentalnych do założeń teoretycznych modelu. Wartości pojemności monowarstwy wynoszą odpowiednio 41,1 mg/g dla C.I. Acid Orange 7, 47,1 mg/g dla C.I. Reactive Black 5 oraz 49,2 mg/g dla C.I. Direct Blue 71. Sorpcja w/w barwników uzależniona jest od rodzaju i stężenia grup powierzchniowych tlenku mieszanego SA96 (rys. 11).



Rys. 11. Mechanizm współoddziaływań pomiędzy tlenkiem mieszanym SA96, a C.I. Direct Blue 71.

Wśród nich wyróżnia się neutralne grupy hydroksylowe ($-\text{MOH}$, gdzie M: atom Si lub Al) oraz obdarzone ładunkiem grupy $-\text{MO}^-$ oraz $-\text{MOH}_2^+$, powstające w wyniku przyłączenia lub oddysocjowania protonu. Przeprowadzone miareczkowania potencjometryczne wykazały, że obecność barwnika powoduje wyraźne zwiększenie gęstości ładunku powierzchniowego ciała stałego



Rys. 12. Zmiany gęstości ładunku powierzchniowego (σ_0) w układzie 10-30 mg/L C.I. Direct Blue 71 – SA96 [H19].

(σ_0) oraz przesunięcie punktu pH_{pzc} adsorbentu (pzc - punkt ładunku zerowego) w kierunku większych wartości pH roztworu. Efekty te są tym wyraźniejsze im wyższe jest stężenie barwnika w układzie (rys. 12). Wzrost ładunku powierzchniowego SA96 spowodowany jest tworzeniem dodatkowych dodatnio naładowanych grup na powierzchni tlenku, co wymuszone jest oddziaływaniem ujemnie naładowanych cząsteczek adsorbentu. Największe różnice w wartościach σ_0 w obecności barwnika w porównaniu do układu pod jego nieobecność, uzyskano dla C.I. Direct Blue 71, co spowodowane jest jego najwyższą

adsorpcją na powierzchni ciała stałego (pojemność adsorpcyjna 49,2 mg/g). Z kolei najmniejsze efekty występowały w obecności najsłabiej adsorbującego się C.I. Acid Orange 7 (pojemność adsorpcyjna 41,1 mg/g).

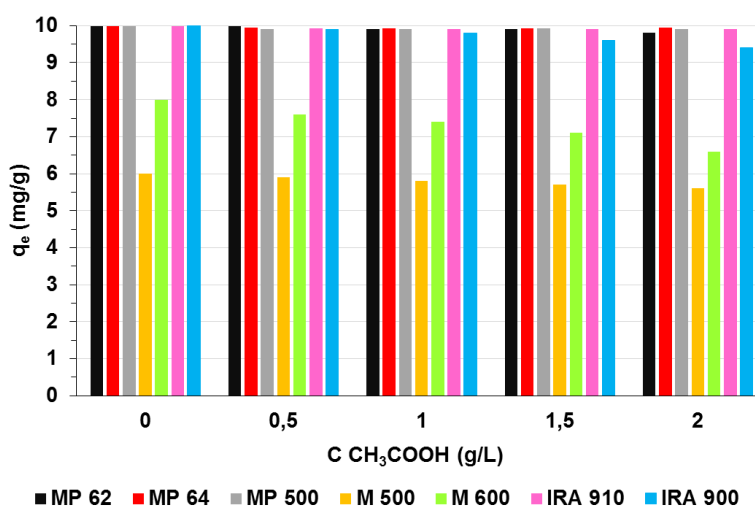
Wpływ środków pomocniczych na proces sorpcji barwników włókienniczych

Substancje stosowane w procesie chemicznej obróbki wyrobów włókienniczych typu alkaliów, kwasów, soli, związków powierzchniowo czynnych, utleniaczy, reduktorów, zagęstników, czy różnych rozpuszczalników określane są mianem środków pomocniczych (z ang. *auxiliaries*). Stanowią one główny ładunek obciążający ścieki tekstylne i poza barwnikami, pozostają w ściekach w stężeniu bliskim stężeniu początkowemu (część osadza się na wyrobie włókienniczym), gdyż nie zużywają się, a jedynie wytwarzają odpowiednie warunki do przebiegu procesu barwienia. Średnie zużycie wody we wszystkich procesach chemicznej obróbki włókna wynosi od ok. 150 do ponad 300 litrów na 1 kilogram włókna, powodując powstawanie takiej samej ilości silnie zanieczyszczonych ścieków [9]. W zależności od klasy technicznej barwnika (Tabela 1), proces barwienia wymaga użycia innych środków pomocniczych. Barwniki kwasowe stanowią najliczniejszą ze znanych grup barwników. Pod względem budowy chemicznej są to głównie barwniki azowe. Występują w postaci soli sodowych barwnych związków zawierających 1-3 grup sulfonowych lub grupy karboksylowe. Należą one do mocnych elektrolitów, ulegając całkowitej dysocjacji w wodzie na barwne aniony. Warunkiem wiązania się ich z włóknem jest utworzenie wystarczającej liczby grup $-\text{NH}_3^+$ w wełnie, co uzyskuje się przez dodanie do kąpieli barwiącej kwasów, stąd ich nazwa (barwią w kąpieli kwaśnej). Zrzut kwasów karboksylowych do ścieków tekstylnych w Europie waha się w zakresie 15 000-20 000 ton/rok [16].

Barwniki kwasowe dzieli się na trzy grupy, które różnią się warunkami barwienia. Do pierwszej grupy zalicza się tzw. barwniki dobrze egalizujące czyli dające równomierne wybarwienie o stosunkowo małej masie cząsteczkowej. Barwi się nimi w kąpielach kwaśnych o pH 2-2,5 z dodatkiem mocnych kwasów, np. H_2SO_4 . Drugą grupę stanowią barwniki o bardziej rozbudowanych cząsteczkach i większym powinowactwie do wełny. Barwi się nimi w kąpielach o pH 4,5-5 zakwaszonych kwasem octowym. Do trzeciej grupy zalicza się barwniki źle egalizujące o bardzo rozbudowanych cząsteczkach i dużym powinowactwie do wełny. Barwi się nimi w kąpielach o pH 5,5-6,5 w obecności soli amonowych (siarczan, octan), które w podwyższonej temperaturze rozkładają się, zakwaszając kąpiel. Zwykle do kąpeli barwiącej dodaje się elektrolit, np. siarczan(VI) sodu (lub chlorek sodu) w ilości 10-20% w stosunku do włókna. Jeśli wyczerpanie kąpeli jest niewystarczające dodaje się także 1-2% kwasu (mrówkowego, octowego lub siarkowego) i poddaje dalszemu barwieniu [9]. Dlatego też w pracach [H13,H14,H18] zbadano wpływ ww. elektrolitów i kwasu octowego na proces sorpcji C.I. Acid Orange 7 na anionitach polistyrenowych, poliakrylowych i fenolowo-formaldehydowych o różnej zasadowości grup funkcyjnych i strukturze szkieletu. Wraz ze wzrostem stężenia soli w układzie 100 mg/L – 1-25 g/L Na_2SO_4 (lub NaCl) zaobserwowano nieznaczne zmniejszenie się pojemności sorpcyjnych anionitów polistyrenowych o różnej zasadowości grup funkcyjnych (Lewatit MonoPlus MP 62, Lewatit MonoPlus MP 64, Lewatit MonoPlus MP 500, Lewatit MonoPlus M 500, Lewatit MonoPlus M 600, Amberlite IRA 900 and Amberlite IRA 910) [H18]. Różnica pomiędzy wartościami pojemności sorpcyjnych wyznaczona w układach nie zawierających elektrolitu oraz w ich obecności nie przekraczała 10% [H13,H14,H18]. W przypadku poliakrylowych anionitów słabo (Amberlite IRA 67) i średnio (Amberlite IRA 478RF) zasadowych zmniejszały się one odpowiednio wraz ze zwiększającym się stężeniem Na_2SO_4 (w zakresie 1-25 g/L) z 9,98 mg/g do 9,2 mg/g oraz z 9,98 mg/g do 8,9 mg/g. Podobną zależność ilości zaadsorbowanego C.I. Acid Orange 7 od stężenia chlorku sodu zaobserwowano dla krzemionki modyfikowanej (3-aminopropyl)trietoksylanem [H17]. Ponadto, dla anionitu średnio zasadowego Amberlite IRA 478RF odnotowano spadek pojemności sorpcyjnych wraz ze wzrostem stężenia chlorku sodu w zakresie od 5 g/L do 50 g/L i nie zaobserwowano wpływu Na_2CO_3 [H14]. Obecność Na_2HPO_4 oraz NaH_2PO_4 w ilości 0,1-2 g/L nie wpływała na pojemności adsorpcyjne Amberlite IRA 67 wyznaczone w układzie zawierającym 200 mg/L C.I. Acid Orange 7 [74]. W przypadku poliakrylowych anionitów silnie zasadowych różniących się strukturą matrycy (Amberlite IRA 458 oraz Amberlite IRA 958) również nie zaobserwowano znaczących zmian w wartościach pojemności sorpcyjnych wyznaczonych w układach zawierających i nie zawierających siarczan(VI) sodu. Obecność takich soli jak Na_2HPO_4 oraz NaH_2PO_4 w ilości 0,1-2 g/L również nie wpływa na retencję 200 mg/L C.I. Acid Orange 7 przez Amberlite IRA 458 oraz Amberlite IRA 958 [73,74].

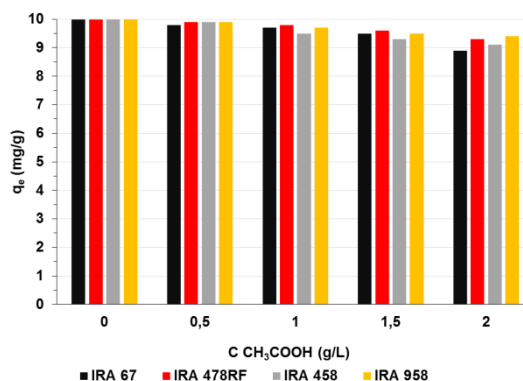
W przypadku sorpcji 100 mg/L C.I. Acid Orange 7 na polistyrenowych anionitach monodispersyjnych słabo (Lewatit MonoPlus MP 62), średnio (Lewatit MonoPlus MP 64) oraz silnie (Lewatit MonoPlus MP 500) zasadowych o strukturze makroporowatej zaobserwowano nieznaczne zmniejszanie się pojemności sorpcyjnej wraz ze zwiększającym się stężeniem kwasu octowego w układzie w zakresie od 0,5 g/L do 2 g/L [H13]. Ilość zaadsorbowanego barwnika na anionitach Lewatit MonoPlus MP 62, Lewatit MonoPlus MP 64 oraz Lewatit MonoPlus MP 500 w układach nie zawierających kwasu

octowego wynosiła 9,99 mg/g, wraz ze wzrostem jego stężenia do 2 g/L wartość ta zmniejszała się do 9,79 mg/g (dla Lewatit MonoPlus MP 62), 9,94 mg/g (dla Lewatit MonoPlus MP 62) oraz 9,9 mg/g (dla Lewatit MonoPlus MP 62). W przypadku słabo zasadowego anionitu fenolowo-formaldehydowego Amberlyst A-23 odnotowano taką samą zależność wartości zaadsorbowanego barwnika od ilości kwasu octowego w układzie 100 mg/L C.I. Acid Orange 7 – Amberlyst A 23 [H18]. Porównując wartości pojemności sorpcyjnych polistyrenowych anionitów silnie zasadowych typu 1 (Amberlite IRA 900) i typu 2 (Amberlite IRA 910) o strukturze makroporowatej z odpowiednimi wartościami wyznaczonymi dla polistyrenowych anionitów żelowych typu 1 (Lewatit MonoPlus M 500) i typu 2 (Lewatit MonoPlus M 600) w układach nie zawierających i zawierających kwas octowy w ilości 0,5-2 g/L stwierdzono, że rodzaj struktury anionitów wpływa na sorpcję C.I. Acid Orange 7 [H18]. Sorpcja barwnika na anionitach Amberlite IRA 900 i Amberlite IRA 910 w układzie o stężeniu początkowym barwnika 100 mg/L przebiega w sposób ilościowy, a obecność kwasu octowego nie wpływa na jego retencję. Wraz ze wzrostem stężenia kwasu octowego w zakresie od 0,5 g/L do 2 g/L wartości pojemności sorpcyjnej anionitu żelowego typu 2 Lewatit MonoPlus M 600 maleją w porównaniu z odpowiadającymi im wartościami wyznaczonymi dla żelowego anionitu typu 1 (rys. 13). Należy wspomnieć, że pojemności sorpcyjne anionitów polistyrenowych o strukturze żelowej różniących się typem grup funkcyjnych wyznaczone w układach bez dodatku kwasu octowego wynosiły 8 mg/g (dla Lewatit MonoPlus M 500) oraz 6 mg/g (dla Lewatit MonoPlus M 600).



Rys. 13. Wpływ kwasu octowego na pojemności sorpcyjne anionitów polistyrenowych o różnej zasadowości grup funkcyjnych i strukturze szkieletu w układzie 100 mg/L C.I. Acid Orange 7 – 0-2 g/L CH₃COOH [H18].

Wyniki badań przedstawione w pracy [H18] dotyczące wpływu stężenia kwasu octowego w zakresie 0,5-2 g/L na sorpcję C.I. Acid Orange 7 przez anionity poliakrylowe różniące się nie tylko zasadowością grup funkcyjnych, ale i strukturą szkieletu pozwalają na stwierdzenie, że różnice w wartościach pojemności sorpcyjnych obliczone dla układów nie zawierających tego kwasu nie przekraczają 11,5% (rys. 14).



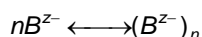
Rys. 14. Wpływ kwasu octowego na pojemności sorpcyjne anionitów poliakrylowych o różnej zasadowości grup funkcyjnych i strukturze szkieletu w układzie 100 mg/L C.I. Acid Orange 7 – 0-2 g/L CH₃COOH [H18].

Barwniki bezpośrednie, podobnie jak barwniki kwasowe, należą do mocnych elektrolitów i ulegają całkowitej dysocjacji w kąpielach wodnych na barwne aniony i kationy sodowe:



gdzie: B^{z-} - anion barwnika, z- liczba grup sulfonowych.

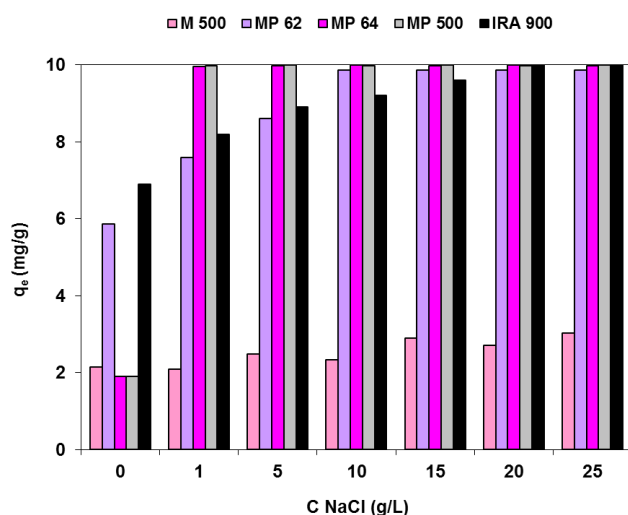
Z uwagi na płaską budowę i dużą masę cząsteczkową (zazwyczaj 600-1000) barwniki bezpośrednie wykazują tendencję do tworzenia jonów zasocjowanych (elektrolity koloidalne):



gdzie: n- stopień asocjacji [9].

Stopień asocjacji maleje wraz ze wzrostem temperatury. Zalkalizowanie kąpeli również sprzyja rozpadowi asocjatów, dlatego do kąpeli barwiącej dodaje się często węglanu sodu. Duży ładunek ujemny anionów barwników bezpośrednich (2-4 grup sulfonowych) powoduje, że w kąpeli wodnej są one odpychane przez powierzchnie włókien o ujemnym potencjale elektrokinetycznym dzeta. Aby pokonać tę barierę potencjału i zbliżyć się do powierzchni włókna, anionom barwników bezpośrednich należy nadać odpowiednią energię kinetyczną poprzez ogrzanie kąpeli. Dodanie elektrolitu, najczęściej siarczany sodowego lub chlorku sodowego, powoduje obniżenie ujemnego potencjału dzeta, ułatwiając tym samym anionom barwnika dostęp do powierzchni włókna. W skład kąpeli barwiącej wchodzi więc (w procentach ilości barwionego wyrobu) od 0,5 do 2% Na₂CO₃ oraz 4-30% Na₂SO₄ w zależności od metody barwienia i intensywności barwy. Z tego powodu w pracach [H14,H16,H18] opisano wpływ siarczany(VI) sodu lub chlorku sodu na sorpcję C.I. Direct Blue 71 z układów zawierających 100 mg/L barwnika oraz 1-25 g/L ww. elektrolitów. Obecności tych soli nie wpływa na sorpcję C.I. Direct Blue 71 na anionitach poliakrylowych o średnio (Amberlite IRA 478RF) i silnie (Amberlite IRA 958 and IRA 458) zasadowych grupach funkcyjnych pomimo różnicy w strukturze szkieletu [H14], podobnie jak na krzemionce modyfikowanej (3-aminopropyl)trietoksyksilanem [H17] i na tlenku mieszanym SA96 [H19]. Obecność NaCl (5 g/L), Na₂SO₄ (2 g/L) oraz Na₂CO₃ (2 g/L) nie wpływała także na retencję innego barwnika bezpośredniego C.I. Direct Red 75 na anionitach poliakrylowych o różnej zasadowości grup funkcyjnych (Amberlite IRA 67 oraz Amberlite IRA 458) co ujęto w pracy [H11]. Zawartość węglanu sodu nawet w znacznych ilościach (5-75 g/L) nie wpływa na sorpcję C.I. Direct Blue 71 na Amberlite IRA 478RF [H14].

W przypadku słabo zasadowego anionitu żelowego Amberlite IRA 67, pojemności sorpcyjne zmniejszały się nieznacznie wraz ze wzrostem stężenia elektrolitów, podobnie jak dla anionitu fenolowo-formaldehadowego Amberlyst A 23 [H16,H18]. Rozważając proces sorpcji C.I. Direct Blue 71 na anionitach polistyrenowych o strukturze żelowej odnotowano nieznaczny wzrost pojemności sorpcyjnych anionitów mocno zasadowych typu 1 (Lewatit MonoPlus M 500) oraz typu 2 (Lewatit MonoPlus M 600) wraz ze zwiększającym się stężeniem NaCl and Na₂SO₄ w układzie 100 mg/L C.I. Direct Blue 71 - 1-25 g/L NaCl (lub Na₂SO₄) [H16,H18]. Przykładowo, pojemność sorpcyjna Lewatit MonoPlus M 600 zwiększała się z 1,3 mg/g do 2,6 mg/g oraz z 1,3 mg/g do 2,4 mg/g odpowiednio wraz ze zwiększającym się stężeniem NaCl oraz Na₂SO₄ w zakresie 1-25 g/L [H18]. Typ grup funkcyjnych (I lub II) nie odgrywa więc istotnej roli w tym przypadku. Zauważalne zmiany wartości pojemności sorpcyjnych wyznaczone w obecności elektrolitów dla makroporowatych anionitów polistyrenowych o różnej zasadowości grup funkcyjnych opisano w pracy [H16]. Znaczny wzrost pojemności sorpcyjnej w układzie 100 mg/L C.I. Direct Blue 71 – 25 g/L NaCl w porównaniu do układów nie zawierających tej soli zaobserwowano dla anionitów słabo, średnio i silnie zasadowych takich jak: Lewatit MonoPlus MP 62, Lewatit MonoPlus MP 64, Lewatit MonoPlus MP 500 oraz Amberlite IRA 900 (rys. 15).



Rys. 15. Wpływ stężenia NaCl na pojemności sorpcyjne anionitów polistyrenowych o różnej zasadowości grup funkcyjnych wyznaczone w układzie 100 mg/L C.I. Direct Blue 71 – 1-25 g/L NaCl [H16].

grup funkcyjnych odnotowano wzrost ilości zaadsorbowanego barwnika odpowiednio z 6,9 mg/g do 9,9 mg/g oraz z 5,9 mg/g do 9,2 mg/g wraz ze wzrostem stężenia chlorku sodu w układzie sorpcyjnym. Podobną tendencję zaobserwowano w roztworach zawierających siarczan(VI) sodu, proces sorpcji przebiegał z wydajnością zwiększoną o 36% (dla Amberlite IRA 900) i 30% (dla Amberlite IRA 910) w porównaniu do wartości wyznaczonych w roztworach nie zawierających tej soli [H18].

Barwniki reaktywne zawierają w swojej strukturze układy atomów, które mogą tworzyć wiązania kowalencyjne z grupami wodorotlenowymi celulozy. Grupy wodorotlenowe celulozy reagują

Wraz ze wzrostem stężenia chlorku sodu i siarczanu(VI) sodu w zakresie 1-25 g/L pojemności sorpcyjne Lewatit MonoPlus MP 62 zwiększały się z 5,86 mg/g do 9,9 mg/g. W przypadku anionitu średnio zasadowego Lewatit MonoPlus MP 64 wartości pojemności sorpcyjnych zwiększały się z 1,9 mg/g do 9,97mg/g oraz z 1,9 mg/g do 9,95 mg/g wraz ze wzrostem ilości odpowiednio NaCl i Na₂SO₄ w układzie. Wyznaczone w stanie równowagi pojemności sorpcyjne Lewatit MonoPlus MP 500 zwiększały się w zakresie 1,89-9,98 mg/g oraz 1,89-9,95 mg/g wraz ze wzrostem stężenia NaCl i Na₂SO₄ od 1 do 25 g/L. Dla anionitów Amberlite IRA 900 oraz Amberlite IRA 910 różniących się typem

z reaktywnymi układami w cząsteczkach barwników według mechanizmów nukleofilowego podstawienia (np. barwniki z układem symetrycznej triazyny) lub przyłączenia (reszty siarczanów etylosulfonów). Warunkiem reakcji barwnika z włóknem jest środowisko alkaliczne (5-20 g/L Na_2CO_3). Substantywność barwników reaktywnych jest niewielka. Chcąc ją zwiększyć dodaje się do kąpieli elektrolit w postaci siarczanu sodowego w ilości od 15 do 100 g/L w zależności od barwnika. W pracach [H10,H14,H17-H19] opisano wyniki badań sorpcji C.I. Reactive Black 5 na anionitach różnego typu oraz innych sorbentach w obecności wspomnianych powyżej elektrolitów. Zwiększając stężenie siarczanu(VI) oraz węgla sodu w układzie w zakresie 1-25 g/L zaobserwowano nieznaczne zmniejszanie się pojemności sorpcyjnych Amberlite IRA 67, Amberlyst A 23, Lewatit MonoPlus MP 62 oraz Lewatit MonoPlus MP 64 wraz ze wzrostem stężenia soli [H18]. W przypadku anionitu Amberlite IRA 67, pojemność sorpcyjna wyznaczona w układzie 1000 mg/L C.I. Reactive Black 5 – 20-100 g/L Na_2SO_4 (lub 5-20 g/L Na_2CO_3) początkowo malała, a następnie nieznacznie zwiększała się wraz ze wzrostem stężenia soli [H10]. Obecność siarczanu(VI) i węgla (IV) sodu w ilości od 20 do 100 g/L nie wpływały na retencję C.I. Reactive Black 5 na anionitach poliakrylowych: Amberlite IRA 478RF, Amberlite IRA 458, Amberlite IRA 958 oraz polistyrenowych: Amberlite IRA 900, Amberlite IRA 910 i Lewatit MonoPlus MP 500 [75,76,H10,H14,H18]. Dla poliakrylowego anionitu średnio zasadowego Amberlite IRA 478RF zaobserwowano spadek wartości pojemności sorpcyjnych wraz ze wzrostem stężenia chlorku sodu w układzie [H14], podobnie jak dla krzemionki modyfikowanej (3-aminopropylotrietoksylanem [H17]. Dodatek Na_2SO_4 oraz Na_2CO_3 w ilości 25 g/L powodował zwiększenie adsorpcji barwnika odpowiednio przez żelowy Lewatit MonoPlus M 500 z 1,3 mg/g do 1,69 mg/g oraz z 1,3 mg/g do 1,72 mg/g. Podobną zależność odnotowano w przypadku żelowego anionitu Lewatit MonoPlus M 600 [H18].

Dodatkowo w pracy [H15] oceniono sorpcję barwnika o charakterze zasadowym C.I. Basic Blue 3 na kationicie sulfonowym Lewatit MonoPlus SP112, oraz sorbentach polimerowych Amberlite XAD 1180 i Dowex Optipore SD2 w obecności NaCl i Na_2SO_4 . W układzie zawierającym 100 mg/L C.I. Basic Blue 3 oraz 25-100 g/L NaCl lub Na_2SO_4 nie zaobserwowano istotnych zmian pojemności sorpcyjnych Amberlite XAD 1180 i Dowex Optipore SD2 nawet pomimo stosunkowo dużych ilości soli rzędu 100 g/L. W przypadku kationitu Lewatit MonoPlus SP112 pojemność sorpcyjna zmniejszała się odpowiednio wraz ze wzrostem stężenia NaCl i Na_2SO_4 z 10 mg/g do 8,3 mg/g oraz z 10 mg/g do 9,4 mg/g.

Podsumowując powyższe rozważania dotyczące wpływu soli nieorganicznych oraz kwasu octowego na sorpcję barwników kwasowych, reaktywnych i bezpośrednich na jonitach i sorbentach różnego typu, przedstawione w pracach [H10, H11, H13-H19], można stwierdzić, że związki te niejednokrotnie nie wpływają na efektywność sorpcji barwników lub nieznacznie ją obniżają. Zmniejszenie ilości zaadsorbowanego barwnika w przypadku niektórych układów w obecności soli można wytłumaczyć konkurencyjną sorpcją anionów chlorkowych, siarczanowych(VI) lub węglanowych w porównaniu z anionami barwników. Zróżnicowany wpływ ww. soli na sorpcję barwników wynika w pewnym stopniu z różnicy w powinowactwie anionów soli nieorganicznych do anionitów słabo zasadowych:

$F^- < ClO_3^- < BrO_3^- < HCOO^- < IO_3^- < CH_3COO^- < H_2PO_4^- < HCO_3^- < Cl^- < CN^- < NO_2^- < Br^- < NO_3^- < HPO_4^{2-} < SO_3^{2-} < SO_4^{2-} < C_2O_4^{2-} < CrO_4^{2-} < MoO_4^{2-} < WO_4^{2-} < S_2O_3^{2-} < I^- < SCN^- < ClO_4^- < \text{salicylan} < \text{cytrynian} < OH^-$

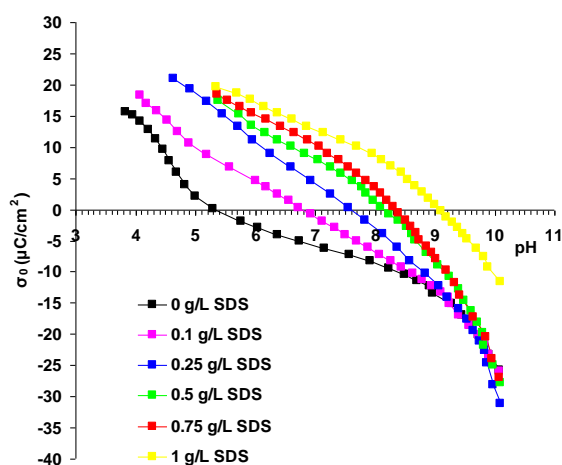
oraz mocno zasadowych:

$OH^- < F^- < ClO_3^- < BrO_3^- < HCOO^- < IO_3^- < CH_3COO^- < H_2PO_4^- < HCO_3^- < Cl^- < CN^- < NO_2^- < Br^- < NO_3^- < HPO_4^{2-} < SO_3^{2-} < SO_4^{2-} < C_2O_4^{2-} < CrO_4^{2-} < MoO_4^{2-} < WO_4^{2-} < S_2O_3^{2-} < I^- < SCN^- < ClO_4^- < \text{salicylan} < \text{cytrynian}.$

W przypadku niektórych układów barwnik - anionit ilość zaadsorbowanego barwnika w obecności soli wzrastała w porównaniu z ilością barwnika zaadsorbowanego z roztworu wodnego bez dodatku soli. Sole te zmieniając rozpuszczalność barwnika w fazie wodnej, sprzyjały jego adsorpcji i/lub agregacji w fazie anionitu. Opisując zwiększającą się adsorpcję C.I. Acid Blue 40 oraz C.I. Acid Green 20 na wełnie w obecności takich soli jak: NaCl, Na₂SO₄, NaNO₃ czy NaH₂PO₄, Yang [91,92] zaproponował zmodyfikowany model równowagi Donnan'a w celu opisu tego zjawiska. Sole takie jak Na₂SO₄ i NaH₂PO₄ (z ang. *kosmotropes*) wpływają na zmianę oddziaływań pomiędzy cząsteczkami wody zmniejszając entropię fazy wodnej, a tym samym zwiększając energię swobodną roztworu co skutkuje wzrostem adsorpcji barwnika na włóknie. Zjawisko to zależy w bardzo dużym stopniu od rodzaju soli i ich stężenia [91], ale również ładunku, rozmiaru, struktury oraz rodzaju barwnika i jego charakteru hydrofobowo-hydrofilowego [92,93]. Podobne wnioski wysnuł Janoš i wsp. [94] badając adsorpcję barwników o charakterze kwasowym (C.I. Acid Orange 7) i zasadowym (C.I. Basic Blue 9, C.I. Basic Green 4) na oksyhumolicie w obecności chlorku sodu oraz surfaktantów, a także Zhao i wsp. [95] rozważając wpływ efektu wysolenia na sorpcję 2-naftolu na osadach morskich niemodyfikowanych i modyfikowanych HCl oraz H₂O₂. Zwiększoną adsorpcję C.I. Basic Violet 3 w obecności chlorku sodu udokumentowali także Eren i Afsin [96].

Substancje powierzchniowo czynne z uwagi na ich właściwości użytkowe takie jak zdolności zwilżające, dyspergujące, pianotwórcze, myjące, piorące czy emulgujące znajdują zastosowanie w wielu dziedzinach przemysłu. W przemyśle włókienniczym stosowane są w procesie chemicznej obróbki włókna. Zmniejszając napięcie powierzchniowe wody, wpływają na zwilżalność włókien, a tym samym ułatwiają kontakt barwników z ich powierzchnią oraz usuwają brud. Światowa produkcja substancji powierzchniowo czynnych waha się na poziomie 12,7 mln ton/rok, z czego 75% przypada na surfaktanty anionowe i niejonowe [97]. W miarę zwiększającego się ich zużycia pojawiają się niekorzystne zjawiska związane z ich wpływem na czystość wód i gleb. Surfaktanty przedostając się do wód powierzchniowych, powodują ich pienienie oraz utrudniają dyfuzję tlenu z atmosfery. Działają jako emulgatory substancji hydrofobowych oraz zwiększają rozpuszczalność mikrozanieczyszczeń, np. pestycydów w glebach. Ścieki i wody poprocesowe z zakładów włókienniczych mogą zawierać znaczne ilości tych substancji, nawet 300 g/m³ [98,99]. Zrzut surfaktantów do ścieków włókienniczych w krajach europejskich waha się w zakresie 20 000-25 000 ton/rok [24]. Z tego względu w pracach [H10,H11,H13,H15-H19] opisano wpływ surfaktantów o charakterze anionowym, kationowym i niejonowym na sorpcję C.I. Acid Orange 7, C.I. Reactive Black 5, C.I. Direct Blue 71 i C.I. Direct Red 75 oraz C.I. Basic Blue 3 na jonitach różnego typu, sorbentach polimerowych oraz krzemionce modyfikowanej (3-aminopropylo)trietoksylanem i tlenku mieszanym. Do badań wytypowano

najczęściej stosowane surfaktanty takie jak: dodecylosiarczan sodu (SDS), bromek cetylotrimetyloamoniowy (CTAB) oraz eter polimeru glikolu polietylenowego i p-t-oktylofenolu (Triton X-100). Określenie wzajemnych relacji pomiędzy barwnikami i surfaktantami może mieć istotny wpływ na skuteczność oczyszczania ścieków zawierających te substancje, tym bardziej że barwniki coraz częściej wykorzystuje się w innych dziedzinach przemysłu do obniżania krytycznego stężenia micelnego surfaktantów [100]. O charakterze oddziaływań pomiędzy barwnikiem i związkiem powierzchniowo czynnym (podobnie jak w przypadku oddziaływań pomiędzy barwnikiem i włóknem oraz surfaktantem i włóknem) decyduje ich struktura chemiczna, ładunek oraz stężenie. Duże znaczenie odgrywa także polarność rozpuszczalnika, w którym rozpuszcza się barwnik. Analiza oddziaływań w układzie barwnik-surfaktant-adsorbent (jonit) jest dość trudna, gdyż po uwagę oprócz powyżej opisanych parametrów należy wziąć także budowę i strukturę sorbentu (zarówno jego matrycy jak i grup funkcyjnych). Rozpatrując retencję barwników o charakterze anionowym (barwniki kwasowe, reaktywne, bezpośrednie) na anionitach poliakrylowych i fenolowo-formaldehydowych o różnej zasadowości grup funkcyjnych z roztworów zawierających 100 mg/L C.I. Acid Orange 7 lub C.I. Reactive Black 5 lub C.I. Direct Blue 71 (względnie C.I. Direct Red 75) w obecności 0,1-1 g/L SDS lub Triton X-100, nie zaobserwowano wpływu stężenia tych surfaktantów na pojemności sorpcyjne anionitów względnie odnotowano ich spadek [H10,H11,H13,H16,H18]. Jest to wynikiem odpychania elektrostatycznego pomiędzy anionowym surfaktantem, a anionami barwników lub konkurencyjną sorpcją surfaktantu w porównaniu z barwnikiem. Obecność surfaktantów wpływała na czas osiągnięcia stanu równowagi w porównaniu z układami nie zawierającymi substancji powierzchniowo czynnych co opisano w pracy [H13]. Zmniejszanie się ilości zaadsorbowanego barwnika wraz ze wzrostem

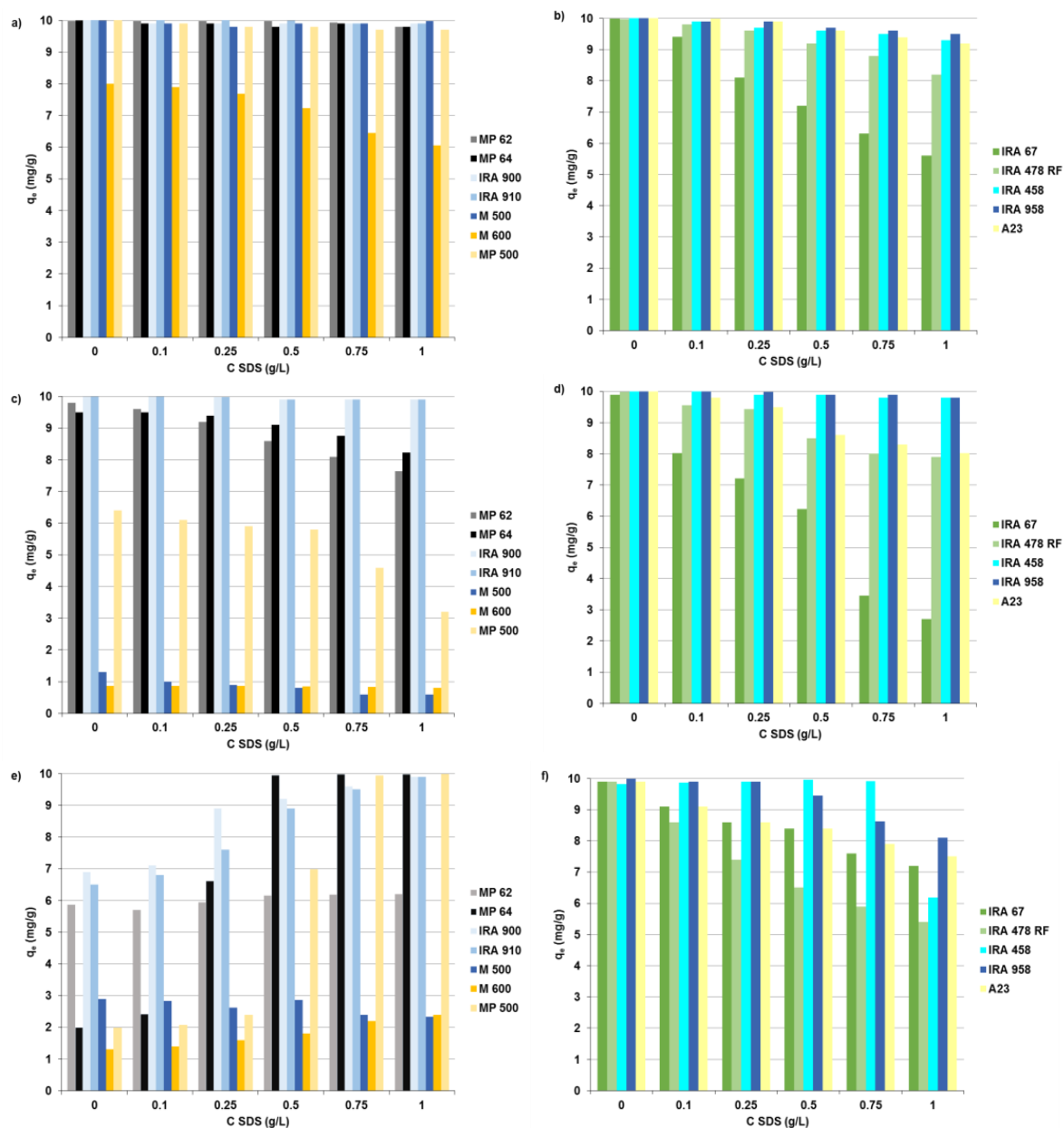


Rys. 16. Zmiany gęstości ładunku powierzchniowego (σ_0) w układzie 10 mg/L C.I. Direct Blue 71 – 0,1-1 g/L SDS – SA96 [H19].

zawierającego anionowego środka powierzchniowo czynnego (rys. 16) [H19]. Wskazuje to także na preferencyjną adsorpcję SDS na powierzchni SA96 w porównaniu z anionami barwnika.

stężenia SDS w roztworze zaobserwowano także w przypadku sorpcji C.I. Acid Orange 7, C.I. Reactive Black 5 i C.I. Direct Blue 71 na krzemionce modyfikowanej (3-aminopropyl)-trietoksylanem [H17] oraz C.I. Direct Blue 71 na tlenku mieszanym SA96 [H19]. Dodatkowo przeprowadzone miareczkowania potencjometryczne wykazały, że SDS powodował znaczne podwyższenie wartości gęstości ładunku powierzchniowego ciała stałego (σ_0) w układzie SA96 – 10 mg/L C.I. Direct Blue 71. Im wyższe było stężenie SDS tym większe różnice obserwowano w położeniu punktu pH_{pzc} ciała stałego (przesunięcie w kierunku wyższych wartości pH) w porównaniu do układu nie

Rozważając sorpcję 100 mg/L C.I. Direct Blue 71 – 0,1-1 g/L SDS na anionitach polistyrenowych o różnej zasadowości grup funkcyjnych zaobserwowano wzrost pojemności sorpcyjnej wraz ze wzrostem ilości SDS w układzie (rys. 17).



Rys. 17. Wpływ stężenia SDS na sorpcję: C.I. Acid Orange 7 (a-b), C.I. Reactive Black 5 (c-d) oraz C.I. Direct Blue 71 (e-f) na anionitach polistyrenowych oraz poliakrylowych i fenolowo-formaldehadowych w układzie 100 mg/L C.I. Acid Orange 7 lub C.I. Reactive Black 5 lub C.I. Direct Blue 71 – 0,1-1 g/L SDS.

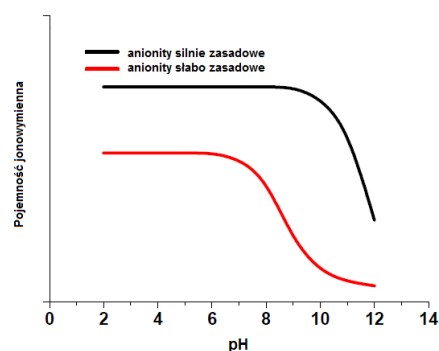
W zależności od stężenia SDS w układzie powstają agregaty (micele) barwnik-surfaktant różnego typu, które mogą ulegać sorpcji w matrycy anionitów i wpływać dodatkowo na zwiększenie pojemności sorpcyjnej. Zaznacza się w tym przypadku większa hydrofobowość szkieletu anionitów polistyrenowych w porównaniu z hydrofilowym charakterem matrycy anionitów poliakrylowych. Według

Janoś i współ. [101] decydującym mechanizmem sorpcji barwników w obecności surfaktantów są oddziaływania hydrofobowe, które wpływają na zwiększenie ich sorpcji. Zjawisko to zaobserwowano w przypadku sorpcji C.I. Acid Orange 7 oraz C.I. Basic Blue 9 na oksyhumolicie [94], C.I. Basic Blue 9, C.I. Basic Greek 4 oraz C.I. Basic Violet 10 na sorbencie typu *low cost* powstałym w reakcji kwasów humusowych z solami żelaza [101,102].

Pomiędzy anionowymi barwnikami i kationowym związkiem powierzchniowo czynnym CTAB występowało silne przyciąganie elektrostatyczne oraz oddziaływania hydrofobowe co skutkowało drastycznym spadkiem pojemności sorpcyjnej anionitów w obecności CTAB [H10,H11,H13,H16,H18]. Przykładowo ilość C.I. Direct Blue 71 zaadsorbowana przez Amberlite IRA 958 w układzie 100 mg/L - 1 g/L CTAB wynosiła 0,31 mg/g podczas gdy bez dodatku CTAB sorpcja przebiegała niemalże ilościowo ($q_e=9,98$ mg/g) [H16]. Nieznaczne zmniejszenie się ilości zaadsorbowanego barwnika o charakterze kationowym C.I. Basic Blue 3 przez kationit Lewatit MonoPlus SP 112 w obecności CTAB można wyjaśnić konkurencyjną sorpcją substancji powierzchniowo czynnej [H15].

Wpływ pH roztworu

Proces wymiany jonowej uzależniony jest w dużym stopniu od kwasowości bądź zasadowości roztworu (rys. 18). Wartość pH roztworu barwnika decyduje o jego formie jonowej (stopniu dysocjacji grup sulfonowych, aminowych czy hydroksylowych), a tym samym o charakterze oddziaływań pomiędzy barwnikiem, a wymienniczem jonowym. Wytypowane do badań barwniki zawierające od jednej do czterech grup sulfonowych występują w formie zjonizowanej w całym zakresie pH= 2-12. Wyniki badań sorpcji barwników kwasowych (Tartrazine, Allura Red, Sunset Yellow, Indigo Carmine, Acid Blue 29), reaktywnych (C.I. Reactive Black 5)



Rys. 18. Wpływ pH roztworu na pojemności sorpcyjne anionitów [103].

i bezpośrednich (C.I. Direct Red 75) na anionitach słabo (Amberlite FPA 51, Amberlite IRA 67, Lewatit MonoPlus MP 62, Amberlyst A 23) i silnie (Amberlite IRA 900, Amberlite IRA 910, Amberlite IRA 458, Purolite A 850) zasadowych o szkieletach polistyrenowym, poliakrylowym względnie fenolowo-formaldehadowym w funkcji pH roztworu, udokumentowano w pracach [H2-H4,H6-H11]. Odnotowano zmniejszenie ilości zaadsorbowanych barwników wraz ze wzrostem pH roztworu na anionitach słabo i silnie zasadowych względnie brak wpływu pH na proces sorpcji barwników. Zmniejszenie pojemności sorpcyjnej anionitów w miarę wzrostu pH koreluje ze spadkiem ilości zaadsorbowanego barwnika. O ile przy niskich wartościach pH występuje proces wymiany jonów, o tyle w przypadku roztworów silnie alkalicznych zachodzi oprócz wymiany jonów także w dużym stopniu zjawisko adsorpcji i absorpcji oraz chemisorpcji. Brak wyraźnego wpływu pH roztworu na retencję barwników świadczy, że proces ich wiązania przebiega nie tylko na drodze tworzenia się pary jonowej pomiędzy grupami sulfonowymi barwników, a trzeciorzędowymi grupami aminowymi anionitów słabo zasadowych lub czwartorzędowymi grupami amoniowymi anionitów silnie zasadowych, ale również poprzez

oddziaływania typu π - π oraz wiązania wodorowe [89]. Ponadto, należy pamiętać, że badane barwniki posiadają także inne grupy funkcyjne, które w zależności od pH roztworu mogą uczestniczyć w wymianie jonowej, tworzeniu się par jonowych czy innych oddziaływaniach.

Regeneracja jonitów

Możliwość regeneracji sorbentu jest niezwykle istotna z punktu widzenia jego powtórnego użycia oraz odzysku cennych związków. Efektywność desorpcji może wносить informację o możliwym mechanizmie sorpcji. Z tego względu podjęto próbę regeneracji niektórych jonitów wykorzystując różne eluenty. Uwzględniając, że mechanizm sorpcji barwników na jonitach/sorbentach ma charakter mieszany z równoczesnym udziałem kilku rodzajów oddziaływań jako roztwory regenerujące zastosowano NaOH, HCl, NaCl, Na₂SO₄, Na₂CO₃, KSCN, CH₃OH oraz roztwory NaOH, HCl oraz KSCN w metanolu [H10,H11,H13-H15].

Desorpcja C.I. Reactive Black 5 z anionitów słabo zasadowych o różnym szkielecie (Lewatit MonoPlus MP 62, Amberlite IRA 67 oraz Amberlyst A 23) przebiegała z większą efektywnością na anionicie polistyrenowym Lewatit MonoPlus MP 62 niż na anionitach poliakrylowym i fenolowo-formaldehadowym. Stosując roztwory metanolu o różnym stężeniu względnie wodne roztwory wodorotlenku sodu, kwasu chlorowodorowego i tiocyjanianu potasu nie uzyskano zadowalającej wydajności desorpcji. Jej wydajność zwiększyła się do 95% w przypadku użycia 1M roztworu NaOH w 90% metanolu [H10]. O ile zastosowanie tiocyjanianu potasu w charakterze roztworu wymywającego barwniki z fazy anionitu ze względu na jego toksyczność nie ma charakteru aplikacyjnego, a czysto poznawczy, o tyle użycie metanolu może być uzasadnione zwłaszcza w przypadku wzrostu wydajności desorpcji. Efektywność tiocyjanianu potasu jako eluentu związana jest z położeniem anionu SCN⁻ w szeregu powinowactwa anionów do anionitów (szczegóły na str. 36). Utylizacja metanolu ze ścieków metodą chemiczną jest ekonomicznie nieopłacalna. Biologiczna metoda utleniania metanolu za pomocą wyspecjalizowanej biocenozy mikroorganizmów składającej się z bakterii metylotroficznych uchodzi za efektywną i ekonomiczną. Bakterie metylotroficzne traktują metanol jako źródło węgla dla swojego rozwoju, rozkładając go do CO₂ i H₂O [104-107]. Nieznaczące zwiększenie się efektywności desorpcji C.I. Direct Red 75 z poliakrylowego anionitu silnie zasadowego Amberlite IRA 458 uzyskano przy użyciu 1 M NaOH w 40% metanolu [H11].

Wodne roztwory NaCl, Na₂SO₄ oraz Na₂CO₃ nie wymywały C.I. Acid Orange 7 z anionitów polistyrenowych o różnej zasadowości grup funkcyjnych (Lewatit MonoPlus MP 62, Lewatit MonoPlus MP 64, Lewatit MonoPlus MP 500), natomiast 1M roztwory NaOH względnie HCl w 90% metanolu usuwały ponad 85% barwnika z fazy anionitu [H13]. Podobne wyniki uzyskano w przypadku desorpcji C.I. Acid Orange 7 z poliakrylowego anionitu średnio zasadowego Amberlite IRA 478RF [H14].

Przeprowadzona w pracy [H13] desorpcja C.I. Basic Blue 3 z kationitu polistyrenowego Lewatit MonoPlus SP 112 oraz sorbentów polimerowych Amberlite XAD 1180 i Dowex Optipore SD 2 w czterech cyklach sorpcja-desorpcja wykazały, że każdorazowo zdolność sorpcyjna kationitu jest bardzo duża. Stosując 1 M HCl w 90% metanolu uzyskano całkowitą wydajność desorpcji (\approx 100%) z fazy kationitu przy jednocześnie niezmiennej jego pojemności sorpcyjnej [H15].

Proces sorpcji barwników na jonitach w układzie kolumnowym

Wartość pojemności jonowymiennej (nazywanej często zdolnością jonowymienną) dla danej reakcji może być określona w warunkach statycznych lub dynamicznych. Całkowita pojemność jonowymienna jest większa od roboczej pojemności jonowymiennej. Robocza pojemność jonowymienna jest wartością praktycznie użyteczną, charakterystyczną dla każdej reakcji wymiany i zmienną przy zmianie różnych parametrów, takich jak: rodzaj roztworów i jonitów, stężenie roztworów reagujących, pH roztworu, temperatura reakcji, czy wymiar złoża jonitowego (stosunek średnicy złoża do wysokości) itp. Z uwagi na to, że reakcje wymiany jonowej w procesach technologicznych w układzie dynamicznym (kolumnowym) są prowadzone w różnych warunkach, oznaczenie roboczej pojemności jonowymiennej powinno być dostosowane do istniejących potrzeb i warunków. Uzyskane w ten sposób wyniki pozwalają na zakwalifikowanie jonitu do odpowiednich celów technologicznych. Zasadnym zatem wydało się zbadanie sorpcji barwników na jonitach w układzie dynamicznym. W oparciu o wykreślone krzywe przebiega kolumny (C/C_0 vs $V_{wybiegu}$) w układach: Indigo Carmine – Amberlite IRA 67, Amberlite IRA 402, Amberlite IRA 958, Lewatit MonoPlus M 600 [H1]; Allura Red - Amberlite IRA 900, Amberlite IRA 910 [H2]; Sunset Yellow - Amberlite IRA 900, Amberlite IRA 910 [H2]; Tartrazine - Amberlite IRA 900, Amberlite IRA 910 [H3]; C.I. Direct Red 75 - Amberlite IRA 67, Amberlite IRA 458 [H11]; C.I. Acid Orange 7 - Lewatit MonoPlus MP 62, Lewatit MonoPlus MP 64, Lewatit MonoPlus MP 500 [H13]; C.I. Acid Orange 7, C.I. Reactive Black 5, C.I. Direct Blue 71 - Amberlite IRA 478RF [H14]; C.I. Basic Blue 3 – Lewatit MonoPlus SP 112, Amberlite XAD 1180, Dowex Optipore SD2 [H15] oraz C.I. Direct Blue 71 - Amberlite IRA 67, Lewatit MonoPlus MP 62, Lewatit MonoPlus MP 64, Lewatit MonoPlus MP 500, Lewatit MonoPlus M 600, Amberlite IRA 458, Amberlite IRA 900, Amberlite IRA 958 [H16], wyznaczono robocze pojemności jonowymienne (z ang. *working ion exchange capacity*, C_w). Wykreślone krzywe przebiega (izoplany) były w większości układów symetryczne (typowy kształt „S”), co pozwoliło dodatkowo na obliczenie masowych (z ang. *weight distribution coefficient*, D_w) i objętościowych (z ang. *bed distribution coefficient*, D_b) współczynników podziału względnie całkowitych pojemności jonowymiennych (z ang. *total ion exchange capacity*, C_t). Ww. wartości uzależnione są nie tylko od stężenia barwnika w eluencie, ale również od prędkości przepływu roztworu oraz właściwości fizykochemicznych stosowanych jonitów i sorbentów oraz barwników. Na szczególną uwagę zasługują obliczone w pracy [H1] wysokie wartości roboczych pojemności jonowymiennych anionitów mocno zasadowych typu 1 i typu 2 względem Indigo Carmine (stężenie wyjściowe barwnika we wcieku 46,6 mg/L). Wynosiły one dla anionitów Amberlite IRA 402, Lewatit MonoPlus M 600 oraz Amberlite IRA 958 odpowiednio 128,2 g/L, 152,5 g/L oraz 156,2 g/L [H1].

Wyraźną korelację pomiędzy szeregami powinowactwa wyznaczonymi w oparciu o robocze pojemności jonowymienne (metoda dynamiczna), a szeregami powinowactwa utworzonymi w oparciu o wartości pojemności równowagowej (metoda statyczna) zaobserwowano w trakcie sorpcji barwników o mniejszych masach cząsteczkowych, np. C.I. Acid Orange 7 na polistyrenowych anionitach monodispersyjnych o różnej zasadowości grup funkcyjnych [H13]. Wyznaczone metodą dynamiczną szeregi powinowactwa barwników do jonitów (np. w oparciu o wartości roboczych

pojemności jonowymiennych) odbiegały niekiedy od szeregów powinowactwa wyznaczonych metodą statyczną, co zaobserwowano w przypadku sorpcji C.I. Direct Red 75 na poliakrylowych anionitach słabo i silnie zasadowych [H11] oraz C.I. Direct Blue 71 na anionitach o różnej zasadowości grup funkcyjnych [H16]. Biorąc pod uwagę wartości roboczych pojemności jonowymiennych, szereg powinowactwa C.I. Direct Blue 71 w stosunku do anionitów poliakrylowych i polistyrenowych przedstawiał się następująco: *Amberlite IRA 67* (28 mg/cm^3) > *Amberlite IRA 958* (13 mg/cm^3) > *Amberlite IRA 458* (10 mg/cm^3) > *Amberlite IRA 900* (6 mg/cm^3) > *Lewatit MonoPlus MP 64* ($0,6 \text{ mg/cm}^3$) > *Lewatit MonoPlus MP 62* ($0,5 \text{ mg/cm}^3$) > *Lewatit MonoPlus MP 500* ($0,4 \text{ mg/cm}^3$) > *Lewatit MonoPlus M 500* ($0,2 \text{ mg/cm}^3$). Można zaobserwować wyraźną inwersję w pozycjach niektórych anionitów w szeregu powinowactwa wyznaczonym metodą statyczną: *Amberlite IRA 958* ($1630,6 \text{ mg/g}$) > *Amberlite IRA 900* ($778,2 \text{ mg/g}$) > *Lewatit MonoPlus MP 500* ($523,6 \text{ mg/g}$) > *Lewatit MonoPlus MP 62* ($470,6 \text{ mg/g}$) > *Lewatit MonoPlus MP 64* ($420,4 \text{ mg/g}$) > *Amberlite IRA 67* ($90,9 \text{ mg/g}$) > *Amberlite IRA 458* ($48,4 \text{ mg/g}$) > *Lewatit MonoPlus M 500* ($2,02 \text{ mg/g}$). Nietypowy kształt krzywych przebiecia C.I. Direct Blue 71 na anionitach poliakrylowych, znajdujący odzwierciedlenie w niskich wartościach współczynników symetrii krzywych przebiecia (F_s) oraz sprawności kolumny (η), wpłynął niewątpliwie na parametry kinetyczne sorpcji wyznaczone w układzie kolumnowym w oparciu o teorię Michaelisa formowania się stref wymiany masy [90,108-110]. Czasy formowania się strefy wymiany oraz jej przemieszczania się od punktu przebiecia kolumny do wyczerpania się złoża były znacznie dłuższe dla anionitów poliakrylowych niż polistyrenowych.

Podobną zależność czasów formowania się strefy wymiany oraz jej przemieszczania się od punktu przebiecia kolumny do wyczerpania się złoża od rodzaju sorbentu zaobserwowano w przypadku sorpcji C.I. Basic Blue 3 na kationicie Lewatit MonoPlus SP 112 oraz sorbentach polimerowych. Jest to związane z wysokim powinowactwem tego barwnika do kationitu co potwierdzają wartości roboczej ($C_w=205 \text{ mg/cm}^3$) oraz całkowitej pojemności jonowymiennej ($C_t=366 \text{ mg/cm}^3$) [H15].

Podsumowanie

Badania podjęte w ramach cyklu prac habilitacyjnych dotyczyły zastosowania jonitów różnego typu, względnie innych sorbentów w procesie usuwania barwników z roztworów wodnych i ścieków. Ważnym elementem tych prac było poznanie mechanizmu wiązania barwników z tymi sorbentami w zależności od różnych czynników. Znajomość parametrów wpływających na proces sorpcji umożliwia takie dobranie warunków prowadzenia procesu aby uzyskać jak największą jego wydajność, w tym wypadku pojemność sorpcyjną. Optymalizacja warunków sorpcji prowadzona w sposób kontrolowany umożliwia uzyskanie pożądanego efektu, czyli oczyszczania ścieków pochodzących z przemysłu włókienniczego lub spożywczego zawierających barwniki. Pozwala to na zaproponowanie pewnych rozwiązań technologicznych wykorzystujących sorpcję w układzie barwnik-jonit (odpowiednia aparatura, tryb prowadzenia procesu oraz jego koszty). Proces sorpcji barwników na anionitach, kationitach czy innych sorbentach uzależniony jest od kilku czynników, wśród których najważniejsze to:

- rodzaj zastosowanego jonitu z uwzględnieniem jego budowy (poliakrylowy, polistyrenowy, fenolowo-formaldehydowy), struktury szkieletu (makroporowaty, żelowy), rodzaju grup funkcyjnych (zasadowość lub kwasowość), pojemności sorpcyjnej oraz rozmiaru ziarna i formy w której jonit jest stosowany;
- rodzaju barwnika (budowa i struktura przestrzenna, ilość i rodzaj grup chromoforowych i auksochromowych)
- warunki prowadzenia procesu (rodzaj układu barwnik-jonit, stężenie barwnika, czas kontaktu faz, obecność innych substancji w układzie, np. elektrolitów i surfaktantów, pH roztworu, temperatura, szybkość mieszania faz lub prędkość przepływu w układzie kolumnowym, desorpcja) oraz sposób jego prowadzenia (metoda statyczna lub dynamiczna).

Uzyskane wyniki mają duże znaczenie poznawcze oraz aplikacyjne w technologii oczyszczania wód i ścieków zawierających barwniki względnie ich pozostałości. Uwzględniając rezultaty badań w układach sorpcyjnych anionity – ścieki pochodzące z przemysłu włókienniczego udało się wykazać wysoką efektywność procesu ich oczyszczania wbrew panującemu dotychczas pogładowi, że jonity nie mogą być stosowane do tego celu.

Literatura:

- [1] K. Majewska-Nowak, Ochrona Środowiska 4 (1986) 17-22.
- [2] M. Solecka, S. Ledakowicz, Biotechnologia 2 (2005) 103-124.
- [3] J. Kyzioł-Komosińska, C. Rosik-Dulewska, A. Dzieniszewska, M. Pająk, Archives of Environmental Protection 37 (2011) 3-14.
- [4] F. M. Drumond Chequer, D. Junqueira Dorta, D.P de Oliveira, Azo dyes and their metabolites: does the discharge of the azo dye into water bodies represent human and ecological risks? w: P. Hauser (red.) Advances in Treating Textile Effluent, InTech, Rijeka 2011, str. 27-48.
- [5] F.H. Hussein, Photochemical treatments of textile industries wastewater, w: P. Hauser (red.) Advances in Treating Textile Effluent, InTech, Rijeka 2011, str. 117-144.
- [6] B.I. Stiepanow, Podstawy chemii i technologii barwników organicznych, WNT, Warszawa 1980.
- [7] J. Sokołowska, Barwniki w nowoczesnych technikach, Łódzkie Towarzystwo Naukowe, Łódź 2005.
- [8] K. Hunger (red.), Industrial Dyes – chemistry, properties and applications, WILEY-VCH, Weinheim 2003.
- [9] J. Mielnicki, Zarys chemicznej obróbki wyrobów włókienniczych, WNT, Warszawa 1991.
- [10] <http://www.colour-index.com/ci-explained>
- [11] *World Dyes & Organic Pigments – Industry Study with Forecasts for 2013 & 2018*, Freedonia Group INC, 2009 Cleveland, USA.
- [12] L. Pereira, M. Alves, Dyes - Environmental Impact and Remediation, w: A. Malik, E. Grohmann (red.), Environmental Protection Strategies for Sustainable Development, Strategies for Sustainability, DOI 10.1007/978-94-007-1591-2_4, Springer, Dordrecht-Heidelberg-London-New York 2012.
- [13] V. K. Gupta, Suhas, Journal of Environmental Management 90 (2009) 2313-2342.
- [14] K. Z. Elwakeel, Journal of Hazardous Materials 167 (2009) 383-392.

- [15] S. Padmavathy, S. Sandhya, K. Swaminathan, Y.V. Subrahmanyam, T. Chakrabarti, S.N. Kaul, *Chemical and Biochemical Engineering Quarterly* 17 (2003) 147-151.
- [16] A. Kumar Pandey, V. Dubey, *International Journal of Engineering and Science* 1 (2012) 54-60.
- [17] G.L. Dotto, M.L.G. Vieira, V.M. Esquerdo, L.A.A. Pinto, *Brazilian Journal of Chemical Engineering* 30 (2013) 13-21.
- [18] P. Saranraj, *African Journal of Microbiology Research* 7 (2013) 3885-3890.
- [19] B. Koziorowski, *Oczyszczanie ścieków przemysłowych*, WNT, Warszawa 1980.
- [20] A.M. Anielak, *Chemiczne i fizykochemiczne oczyszczanie ścieków*, PWN, Warszawa 2002.
- [21] L. Bilińska, S. Ledakowicz, *Informator Chemika Kolorysty* 17 (2011) 21-33.
- [22] M. Mikuła (red.), *Charakterystyka technologiczna przemysłu włókienniczego w Unii Europejskiej*, Ministerstwo Środowiska, wrzesień 2003, dostępne na stronie internetowej pod adresem: http://ippc.mos.gov.pl/ippc/custom/PRZEM_WLOKIENNICZY.pdf
- [23] L. Bilińska, S. Ledakowicz, *Optymalizacja odbarwiania ścieków przemysłowych i roztworów wodnych zawierających Reactive Black 5 odczynnikiem Fentona*, w: Z. Hubicki (red.) „Nauka i przemysł – metody spektroskopowe w praktyce, nowe wyzwania i możliwości”, Wydział Chemii UMCS, Lublin 2012.
- [24] C. Hessel, C. Allegre, M. Maisseu, F. Charbit, P. Moulin, *Journal of Environmental Management* 83 (2007) 171-180.
- [25] B. Bartkiewicz, K. Umiejewska, *Oczyszczanie ścieków przemysłowych*, PWN, Warszawa 2010.
- [26] A. Ponikowski, *Ochrona Środowiska* 3 (1981) 43-50.
- [27] Y.M. Slokar, A.M. Le Marechal, *Dyes and Pigments* 37 (1998) 335-356.
- [28] P.C. Vandevivere, R. Bianchi, W. Verstraete, *Journal of Chemical Technology and Biotechnology* 72 (1998) 289-302.
- [29] T. Robinson, G. McMillan, R. Marchant, P. Nigam, *Bioresource Technology* 77 (2001) 247-255.
- [30] S. Lagergren, *Kungliga Svenska Vetenskapsakademiens. Handlingar* 24 (1898) 1-39.
- [31] Y.S. Ho, *Water Research* 40 (2006) 119-125.
- [32] Y.S. Ho, G. McKay, *Process Safety and Environmental Protection* 76 (1998) 332-340.
- [33] Y.S. Ho, G. McKay, *Chemical Engineering Journal* 70 (1998) 115-124.
- [34] G. Blanchard, M. Maunaye, G. Martin, *Water Research* 18 (1984) 1501-1507.
- [35] N.K. Amin, *Journal of Hazardous Materials* 165 (2009) 52-62.
- [36] I.M. Abrams, J.R. Millar, *Reactive & Functional Polymers* 35 (1997) 7-22.
- [37] L.L. Horng, D. Clifford, *Reactive & Functional Polymers* 35 (1997) 41-54.
- [38] R.L. Gustafson, R.L. Albright, J. Heisler, J.A. Lirio, O. T. Reid, *Industrial & Engineering Chemistry Product Research and Development* 7 (1968) 107-115.
- [39] M. Wojaczyńska, B. Kolarz, *Die Angewandte Makromolekulare Chemie* 86 (1980) 65-82.
- [40] M. Wojaczyńska, B. Kolarz, *Die Angewandte Makromolekulare Chemie* 86 (1980) 83-91.
- [41] D. Kołodyńska, H. Hubicka, *Chemical Engineering Journal* 150 (2009) 308-315.
- [42] M.A. Salem, *Reactive & Functional Polymers* 70 (2010) 707-714.
- [43] Z. Hubicki, A. Wołowicz, **M. Wawrzekiewicz**, *Chemical Engineering Journal* 150 (2009) 96-103.

- [44] C. Valderrama, J.L. Cortina, A. Farran, X. Gamisans, F.X. de las Heras, *Reactive & Functional Polymers* 68 (2008) 679-691.
- [45] I. A.W. Tan, A.L. Ahmad, B.H. Hameed, *Journal of Hazardous Materials* 154 (2008) 337-346.
- [46] Z. Hubicki, G. Wójcik, *Journal of Hazardous Materials* 136 (2006) 770-775.
- [47] K.V. Kumar, S. Sivanesan, *Process Biochemistry* 41 (2006) 1198-1202.
- [48] K.V. Kumar, *Journal of Hazardous Materials* 137B (2006) 1538-1544.
- [49] A. Wołowicz, Z. Hubicki, *Chemical Engineering Journal* 197 (2012) 493-508.
- [50] W. Plazinski, J. Dziuba, W. Rudzinski, *Adsorption* 19 (2013) 1055-1064.
- [51] W. Rudzinski, W. Plazinski, *Environmental Science & Technology* 42 (2008) 2470-2475.
- [52] W. Plazinski, J. Dziuba, W. Rudzinski, *Journal of Physical Chemistry C* 113 (2009) 12495-12501.
- [53] C.L. Mack, B. Wilhelmi, J.R. Duncan, J.E. Burgess, *Mineral Engineering* 21 (2008) 31-37.
- [54] S.V. Mohan, S.V. Ramanaiah, B. Rajkumar, P.N. Sarma, *Journal of Hazardous Materials* 141 (2007) 465-474.
- [55] V. Vadivelan, K.V. Kumar, *Journal of Colloid and Interface Science* 286 (2005) 90-100.
- [56] N.A. Fernandez, E. Chacin, E. Gutierrez, N. Alastre, B. Llamaza, C.F. Forster, *Bioresource Technology* 54 (1995) 111-115.
- [57] F.C. Wu, R.L. Tseng, R.S. Juang, *Chemical Engineering Journal* 153 (2009) 1-8.
- [58] G. Crini, H.N. Peindy, F. Gimbert, C. Robert, *Separation and Purification Technology* 53 (2007) 97-110.
- [59] A. Wołowicz, Z. Hubicki, *Solvent Extraction and Ion Exchange* 28 (2010) 124-159.
- [60] P. Li, A.K. SenGupta, *Reactive & Functional Polymers* 44 (2000) 273-287.
- [61] P. Li, A.K. SenGupta, *Environmental Science and Technology* 34 (2000) 5193-5200.
- [62] G.E. Boyd, A.W. Adamson, L.S. Myers, *Journal of American Chemical Society* 69 (1947) 2836-2848.
- [63] D. Reichenberg, *Journal of American Chemical Society* 75 (1953) 589-597.
- [64] F. Helfferich, *Ion Exchange*, McGraw-Hill, New York 1962.
- [65] V. Prigione, V. Tigrini, C. Pezzella, A. Anastasi, G. Sannia, G.C. Varese, *Water Research* 42 (2008) 2911-2920.
- [66] M. Trovaslet, E. Enauda, Y. Guivarc'h, A.M. Corbisier, S. Vanhulle, *Enzyme and Microbial Technology* 41 (2007) 368-376.
- [67] V. Faraco, C. Pezzella, A. Miele, P. Giardina, G. Sannia, *Biodegradation* 20 (2009) 209-220.
- [68] I. Langmuir, *Journal of American Chemical Science* 40 (1918) 1361-1403.
- [69] H.M.F. Freundlich, *Zeitschrift für Physikalische Chemie* 57 (1906) 385-470.
- [70] A.W. Marczewski, A. Deryło-Marczewska, M. Jaroniec, *Ochrona Środowiska* 2-3 (1987) 37-42.
- [71] K.Y. Foo, B.H. Hameed, *Chemical Engineering Journal* 156 (2010) 2-10.
- [72] A. Tyczkowski, U. Kamionowska, M. Pietrzykowski, *Ochrona Środowiska* 2 (1980) 30-33.
- [73] M.Greluk, Z. Hubicki, *Desalination* 278 (2011) 219-226.
- [74] M.Greluk, Z. Hubicki, *Chemical Engineering Journal* 170 (2011) 184-193.
- [75] M.Greluk, Z. Hubicki, *Chemical Engineering Journal* 162 (2010) 919-926.
- [76] M.Greluk, Z. Hubicki, *Chemical Engineering Research and Design* 91 (2013) 1343-1351.

- [77] S. Karcher, A. Kornmuller, M. Jekel, *Dyes and Pigments* 51 (2001) 111-125.
- [78] V. Dulman, C. Simon, A. Bărsănescu, I. Bunia, V. Neagu, *Journal of Applied Polymer Science* 113 (2009) 615-627.
- [79] E. Yavuz, E.T. Tekin, M. Kandaz, B.F. Senkal, *Separation Science and Technology* 45 (2010) 687-691.
- [80] G. Gibbs, J.M. Tobin, E. Guibal, *Industrial & Engineering Chemistry Research* 43 (2004) 1-11.
- [81] G. Gibbs, J.M. Tobin, E. Guibal, *Journal of Applied Polymer Science* 90 (2003) 1073-1080.
- [82] I. Kara, S.T. Akar, T. Akar, A. Ozcan, *Chemical Engineering Journal* 211-212 (2012) 442-452.
- [83] Y. Safa, H.N. Bhatti, *Chemical Engineering Journal* 167 (2011) 35-41.
- [84] T. Robinson, B. Chandran, P. Nigam, *Water Research* 36 (2002) 2824-2830.
- [85] V.J. Inglezakis, *Microporous and Mesoporous Materials* 103 (2007) 72-81.
- [86] **M. Wawrzekiewicz**, Z. Hubicki, A. Łuczak, Badania procesu sorpcji czerwieni bezpośredniej 81 z roztworów wodnych na anionicie mocno zasadowym, w: Z. Hubicki (red.) „Nauka i przemysł – metody spektroskopowe w praktyce, nowe wyzwania i możliwości”, Wydział Chemii UMCS, Lublin 2010.
- [87] **M. Wawrzekiewicz**, Porównanie właściwości sorpcyjnych anionitów mocno zasadowych w stosunku do barwnika C.I. Direct Blue 71, w: Z. Hubicki (red.) „Nauka i przemysł – metody spektroskopowe w praktyce, nowe wyzwania i możliwości”, Wydział Chemii UMCS, Lublin 2013.
- [88] D. Kaušpėdienė, A. Gefenienė, E. Kazlauskienė, R. Ragauskas, A. Selskienė, *Water, Air, and Soil Pollution* 224 (2013) 1769-1781.
- [89] D. Kaušpėdienė, E. Kazlauskienė, R. Česūnienė, A. Gefenienė, R. Ragauskas, A. Selskienė, *Chemija* 24 (2013) 171-181.
- [90] C.E. Harland, *Ion exchange Theory and Practice*, The Royal Society of Chemistry, Cambridge 1994.
- [91] Y. Yang, *Textile Research Journal* 68 (1998) 615-620.
- [92] Y. Yang, *Textile Research Journal* 63 (1993) 283-289.
- [93] A. Turner, *The Science of the Total Environment* 314-316 (2003) 599-612.
- [94] P. Janoš, P. Šedivý, M. Rýznarová, S. Grötschelová, *Chemosphere* 59 (2005) 881-886.
- [95] X.K. Zhao, G.P. Yang, *Colloids and Surfaces A : Physicochemical & Engineering Aspects* 211 (2002) 259-266.
- [96] E. Eren, B. Afsin, *Dyes and Pigments* 73 (2007) 162-167.
- [97] M. W. Sulek, L. QiuXiao, S. Yongqiang, W. Hreczuch, *Przemysł Chemiczny* 89 (2010) 1316-1318.
- [98] I. Kowalska, *Ochrona Środowiska* 31 (2009) 25-29.
- [99] K. Majewska-Nowak, *Ochrona Środowiska* 3 (2006) 15-24.
- [100] P. Janoš, H. Buchtová, M. Rýznarová, *Water Research* 37 (2003) 4938-4944.
- [101] P. Janoš, *Environmental Science and Technology* 37 (2003) 5792-5798.
- [102] P. Janoš, V. Šmídová, *Journal of Colloid and Interface Science* 291 (2003) 19-27.
- [103] Z. Hubicki, D. Kołodyńska, Selective removal of heavy metal ions from waters and waste waters using ion exchange methods w A. Kilislioğlu (red.), *Ion exchange Technologies*, str. 193-240, InTech, Rijeka 2012.

- [104] P. Kaszycki, H. Kołoczek, Microbiological Research 154 (2000) 289-296.
- [105] P. Kaszycki, P. Szumilas, H. Kołoczek, Inżynieria Ekologiczna 4 (2001) 15-22.
- [106] P. Kaszycki, H. Kołoczek, Biodegradation 13 (2002) 91-99.
- [107] P. Kaszycki, K. Czechowska, P. Petryszak, H. Kołoczek, Acta Scientiarum Polonorum Biotechnologia 2 (2003) 91-103.
- [108] A.S. Michaels, Industrial and Engineering Chemistry Research 44 (1952) 1922-1930.
- [109] Inamuddin, M. Luqman, Ion Exchange Technology I. Theory and Materials, Springer, Dordrecht Heidelberg, London, New York 2012.
- [110] N.V. Medvidović, J. Perić, M. Trgo, Separation and Purification Technology 49 (2006) 237-244.

6. DZIAŁALNOŚĆ NAUKOWO-BADAWCZA

Pracę naukowo-badawczą rozpoczęłam w zespole kierowanym przez prof. dr hab. Zbigniewa Hubickiego w Zakładzie Chemii Nieorganicznej Wydziału Chemii UMCS jako uczestnik Studiów Doktoranckich (01.10.2001-19.09.2005) i kontynuuję ją po dzień dzisiejszy. W ramach ww. studiów przygotowałam rozprawę doktorską pt. "Badania procesu sorpcji jonów palladu(II) z chlorkowych i chlorkowo – azotanowych(V) układów modelowych na jonitach i sorbentach różnego typu". Jest to praca z dziedziny chromatografii jonowymiennej. Celem jej rozważań było zbadanie procesu sorpcji jonów metali szlachetnych ze szczególnym uwzględnieniem jonów palladu(II) z układów chlorkowych ($0.1 \div 6.0$ M HCl – $100 \mu\text{g}/\text{cm}^3$ Pd(II), 1.0 M ZnCl_2 – 0.1 M HCl – $100 \mu\text{g}/\text{cm}^3$ Pd(II), 1.0 M AlCl_3 – 0.1 M HCl – $100 \mu\text{g}/\text{cm}^3$ Pd(II)) i chlorkowo – azotanowych ($0.1 \div 0.9$ M HCl – $0.9 \div 0.1$ M HNO_3 – $100 \mu\text{g}/\text{cm}^3$ Pd(II), $0.1 \div 1.9$ M HCl – $1.9 \div 0.1$ M HNO_3 – $100 \mu\text{g}/\text{cm}^3$ Pd(II)) na 30 różnych jonitach i sorbentach. Wybór tematyki pracy podyktowany był wzrastającym zapotrzebowaniem przemysłowym na pierwiastki z grupy platynowców (w tym pallad) i równoczesnym ubożeniem naturalnych ich surowców. Otrzymywanie czystych metali szlachetnych jest procesem trudnym i czasochłonnym. Duży popyt na pierwiastki z tej grupy przy ograniczonych zasobach ich surowców powoduje, że do przerobu hydrometalurgicznego trafiają surowce coraz uboższe, w tym odpadowe np. zużyte katalizatory chemiczne i konwertory spalin samochodowych. Odzysk metali szlachetnych z tego typu surowców wymaga indywidualnego podejścia do każdego z takich materiałów i zastosowania selektywnej metody ich wydzielania. Dla pokonania tych trudności efektywną metodą była wymiana jonowa. Uzyskane w ramach rozprawy doktorskiej wyniki badań mogą znaleźć zastosowanie w technologiach hydrometalurgicznych produkcji i odzysku metali szlachetnych ze źródeł wtórnych, szlamów, koncentratów i rud oraz w analityce śladowych ilości palladu(II), zwłaszcza w dziedzinie ochrony środowiska. Badania wykonane w ramach niniejszej pracy zostały częściowo sfinansowane ze środków Unii Europejskiej z Europejskiego Funduszu Społecznego w ramach Zintegrowanego Programu Operacyjnego Rozwoju Regionalnego. Wyniki badań zamieszczone w pracy doktorskiej zostały opublikowane w formie 5 artykułów o zasięgu międzynarodowym i 5 artykułów w czasopiśmie o zasięgu krajowym oraz zaprezentowane jako 17 posterów w trakcie krajowych i zagranicznych konferencji naukowych z dziedziny chemii. Moja rozprawa doktorska została wyróżniona przez Radę Wydziału Chemii w roku akademickim 2004/05. Tematykę usuwania jonów metali szlachetnych z roztworów wodnych i surowców wtórnych kontynuowałam również w ramach grantu indywidualnego Prorektora UMCS ds. Nauki pt. "Badania procesu sorpcji jonów Pd(II) z układów chlorkowych i chlorkowo-azotanowych na anionitach o różnej zasadowości grup funkcyjnych oraz jonitach modyfikowanych i chelatujących różnego typu" (BW-03-0000-11-09) realizowanego w roku akademickim 2008. W efekcie prowadzonych badań dotyczących problematyki usuwania jonów metali szlachetnych ze szczególnym uwzględnieniem jonów palladu(II) powstało łącznie siedemnaście artykułów oraz jeden rozdział w książce. Tematyka ta stanowi w dalszym ciągu przedmiot moich zainteresowań.

W 2008 r. podjęłam nowe badania dotyczące zastosowania odczynników kompleksujących pochodnych kwasów sulfonowych do modyfikowania komercyjnych jonitów celem uzyskania

prototypów jonitów chelatujących stosowanych do usuwania jonów metali toksycznych i szlachetnych. Wyniki tych badań zostały opublikowane w trzech pracach [P1-P3]^b. Do usuwania jonów Cu(II), Co(II), Cd(II), Ni(II), Mn(II), Fe(III) z roztworów wodnych zastosowano polistyrenowy anionit Amberlite IRA 402 modyfikowany SPADNS [P1] oraz Amberlite IRA 402, Amberlite IRA 958 oraz Amberlite IRA 67 modyfikowane żółcienią brylantową [P2]. Do usuwania jonów Pd(II) zaproponowano Amberlite IRA 402 oraz Amberlite IRA 958 modyfikowane nitrozo-R-solą [P3]. W pracach tych zbadano możliwość zastosowania w/w anionitów zarówno przed procesem modyfikacji, jak i po procesie modyfikacji do sorpcji i separacji jonów metali z roztworów wodnych. Określono wpływ czasu kontaktu faz, stężenia odczynnika modyfikującego, pH roztworu, temperatury oraz obecności innych substancji na stopień modyfikacji anionitów, a następnie na efektywność sorpcji ww. jonów metali. Zadowalające rezultaty badań uzyskano w przypadku Amberlite IRA 402 modyfikowanego SPADNS do usuwania jonów Cu(II) w obecności Cd(II) [P1].

Powyższe badania skłoniły mnie do zainteresowania się tematem usuwania barwników przy użyciu jonitów różnego typu zarówno z roztworów wodnych jak i ścieków. W latach 2008-2015 opublikowałam z tej tematyki 18 prac w czasopismach z listy filadelfijskiej oraz 1 rozdział w książce. Mój łączny dorobek naukowy stanowi 45 prac, w tym 31 artykuły z listy JRC. Sumarycznym *impact factor* prac zgodnie z rokiem opublikowania wynosi **57,037** indeks Hirscha: **11**. Szczegółowy wykaz ww. prac wraz z informacjami o osiągnięciach dydaktycznych, współpracy naukowej oraz popularyzacji nauki zamieszczono w *Załączniku 3a*.

^b [P1] Adsorption Science and Technology 26 (2008) 351-361

[P2] Desalination and Water Treatment 2 (2009) 156-161

[P3] Desalination 249 (2009) 1228-1232