

Srovnání účinnosti odstraňování barviva Mordant Blue 9 použitého jako modelového AOX kontaminantu z vod adsorpcí na uhlíkatých sorbentech a iontovou výměnou s využitím iontových kapalin

Kamenická Barbora <barbora.kamenicka@student.upce.cz> a **Weidlich Tomáš** <tomas.weidlich@upce.cz>, Skupina chemických technologií, Ústav environmentálního a chemického inženýrství, Fakulta chemicko-technologická, Univerzita Pardubice, Pardubice, Česká republika

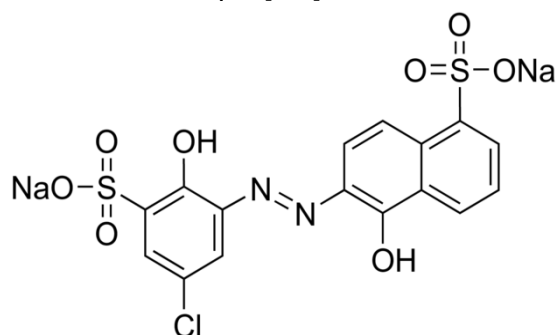
Souhrn

Cílem všech technologických procesů omezujících emise halogenderivátů, mezi které lze zařadit i barvivo Mordant Blue 9, do životního prostředí je ekonomicky i ekologicky tyto sloučeniny z kontaminovaných odpadních proudů odstranit. Běžně používanou technologií k odstraňování organických halogenderivátů z vod je adsorpce na aktivní uhlí. Jedna z dalších možných metod použitelných pro odstraňování látek typu AOX (adsorbovatelné organické halogeny) z vod je použití iontové výměny. V práci byla ověřována efektivita iontové výměny na kapalném iontoměničce (iontové kapaliny) pro účinné odstranění chlorovaného azobarviva MB9 kyselého povahy z kontaminovaných vodných roztoků a potenciálně i možnost kombinovat adsorpci na uhlíkatý sorbent spolu s tvorbou ve vodě nerozpustných iontových párů iontovou výměnou vyvolanou přidávkou vhodné iontové kapaliny do vod kontaminovaných Mordant Blue 9. Vzhledem k problematice nakládání s vyčerpaným uhlíkatým sorbentem (aktivním uhlím) v České republice, by možnost prodloužení životnosti nasyceného aktivního uhlí pomocí vhodných iontových kapalin mohla snížit ekonomické náklady na regeneraci popřípadě likvidaci tohoto sorbentu.

Klíčová slova: Mordant blue 9, adsorpce, iontové kapaliny, adsorpce, aktivní uhlí, biochar

Úvod

Mordant Blue 9 (MB9, chemická struktura viz Obrázek 1) je jedním z mnoha běžně používaných organických azobarviv. Toto kyselé chlorované barvivo je dobře rozpustné ve vodě a používá se pro barvení vlny, hedvábí a nylonu [1-3]. Výroba a aplikace halogenovaných textilních barviv jako je Mordant Blue 9 je spojena se zvýšením parametru adsorbovatelných organických halogenů (AOX) v technologických vodách, proto z nich musí být zdroje znečištění chlorovanými organickými sloučeninami odstraněny [2,3]. Velmi časté techniky odstraňování takovýchto látek z vod zahrnují adsorpci na aktivní uhlí. [4]. Jednou z nevýhod adsorpce na aktivní uhlí je malá polarita aktivního uhlí, což vede k nižší účinnosti adsorpce polárních organických sloučenin, u sloučenin schopných disociace je navíc účinnost sorpce ovlivňována hodnotou pH [4,5].



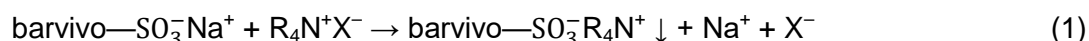
Obrázek 1 Chemická struktura barviva Mordant Blue 9

Příkladem právě takového použití aktivního uhlí jako sorbentu je čištění vod z výroby a aplikace barviv. Mnoho syntetických barviv je obtížně biodegradovatelných. Přitom se předpokládá, že po provedení procesu barvení zůstává 10-15% barviva obsaženo v odpadní vodě produkované během barvení

textilních tkanin[5]. Ačkoliv dle dokumentů BREF [6] existuje mnoho metod použitelných pro odstraňování barviv z vod – koagulace a flokulace, oxidace, membránová separace a další, adsorpce se pro svou jednoduchost a relativně nízké náklady stala jednou z nejpoužívanějších metod pro odstraňování barviv z odpadních vod produkovaných textilním průmyslem. Problematickým faktorem je však spotřeba kaktivního uhlí nutná pro účinné odstranění barviv z vod (tedy provozní náklady). Po nasycení specifického povrchu kontaminanty už aktivní uhlí není schopné plnit svou sorpční funkci. Vzhledem k relativně vysoké ceně aktivního uhlí není na místě za všech okolností rovnou jeho likvidace. Adsorpce je vratný proces, a proto lze využít tzv. desorpce [7,8]. Problematické je poměrně nákladné zpracování vyčerpaného sorbentu desorpcí v případě jeho nasycení netěkavými kontaminanty, protože v ČR dosud není v provozu žádná desorpční jednotka na regeneraci aktivního uhlí pyrolýzou.

Přestože je aktivní uhlí komerčně nejčastěji využívaný adsorbent, jeho použití může být za výše uváděných okolností spojeno s poměrně vysokými provozními náklady. Z těchto důvodů bylo studováno i použití nekonvenčních alternativních adsorbentů, které jsou výrazně levnější jako například biochar, který je hojně využíván v zemědělství. Lze však využít i jako levný alternativní sorbent pro odstraňování znečišťujících látek z vod pomocí adsorpce či biodegradace. Biochar je v průměru o 1 000 dolarů (cca 22 000 Kč) na tunu levnější než aktivní uhlí. V případě biocharu se adsorpční mechanismy a adsorpční kapacita významně liší podle surovin a způsobů přípravy [9].

Další možností odstraňování MB9 z vod je iontový výměna s využitím kationaktivních tenzidů (iontových kapalin). Kationaktivní tenzidy se v posledních letech uplatnily i jako alternativní řešení při separaci kyselých kontaminantů z vod. Příkladem je odstraňování kyselých barviv z vod. Metoda studovaná v práci Weidlich & Martínková [10] je založena na přidání kvartérní amonné soli s objemným lipofilním kationtem a malým anorganickým aniontem do vodného roztoku barviva, což je doprovázeno iontovou výměnou a následnou tvorbou iontových párů [10,11]. Tvorba iontových párů je popsána v chemické rovnici 1.



Výše popsaná metoda odstraňování barviv z vod pomocí vhodných iontových kapalin popřípadě v kombinaci s adsorpcí byla v této práci testována na azobarvivo Mordant Blue 9.

Experimentální část

K experimentům byly použity tyto chemikálie a materiál: Mordant Blue 9 (obsah 50 %, $M_r = 502,81$ g/mol, Sigma-Aldrich, USA), Granulované aktivní uhlí Hydriffin CC 8X30 (Donauchem s.r.o.), Biochar Pyreg 400 °C (pyrolýza při 400 °C), Biochar Pyreg 500 °C (pyrolýza při 500 °C), Biochar NovoCarbo a kationaktivní tenzidy (iontové kapaliny) - Methyltrioktylamonium chlorid, Dilauryldimethylamonium bromid, Hexadecyltrimethylamonium chlorid, Benzalkonium chlorid (Sigma-Aldrich, USA), Aliquat 336, Arquad 2HT-75, Rewoquat WE 18 (dodavatel Brenntag s.r.o, Praha, výrobce AkzoNobel).

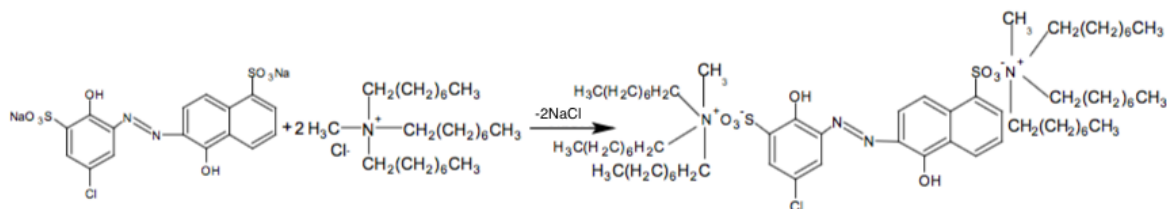
Izolace MB9 z vod pomocí kationaktivních tenzidů byla prováděna tak, že bylo k 25 mM roztoku MB9 přidáno ekvimolární množství množství kationaktivního tenzidu (na 1 mmol MB9 se dvěma vázanými – SO_3^- skupinami přídavek 2 mmol daného tenzidu), poté byla směs míchána 60 minut a následně byl iontový pár separován extrakcí do dichlormethanu. Dichlormethan byl z extraktu separován destilací a byl vypočítán výtěžek separace. U MB9 a jeho iontových párů byl poté stanoven rozdělovací koeficient oktan-1-ol/ voda (k_{ow}). K roztoku MB9 nebo jeho iontového páru bylo přidáno ekvivalentní množství oktan-1-olu a po dostatečné době míchání byly fáze odděleny a byl stanoven k_{ow} pomocí spektrofotometrického stanovení barviva MB9 ve vodné a oktanolové fázi.

Odstraňování MB9 z jeho 1mM vodných roztoků pomocí uhlíkatých sorbentů a sorbentů za spolupůsobení kationaktivních tenzidů bylo prováděno za míchání s použitím elektromagnetického míchadla s nasazeným Starfish nástavcem, který umožňuje provádět paralelně až pět reakcí najednou. Sorpce byly prováděny za intenzivního míchání (400 ot.⁻¹) v 250 ml kulatých baňkách opatřených zábrusovou trubičkou naplněnou granulovaným aktivním uhlím. Po provedení adsorpce byly reakční směsi zfiltrány. Obsah barviva MB9 ve filtrátech byl stanoven spektrofotometricky.

Výsledky a diskuze

Izolace Mordant Blue 9 pomocí vybraných iontových kapalin

Bylo testováno využití kationaktivních tenzidů - hexadecyltrimethylamonium chlorid, benzyldimethylstearylamonium chlorid, Arquad 2HT, methyltrioktylamonium chlorid k izolaci MB9. Obrázek 2 zobrazuje příklad tvorby iontového páru MB9 s Aliquatem 336. Výsledky jsou uvedeny v Tabulce 1.

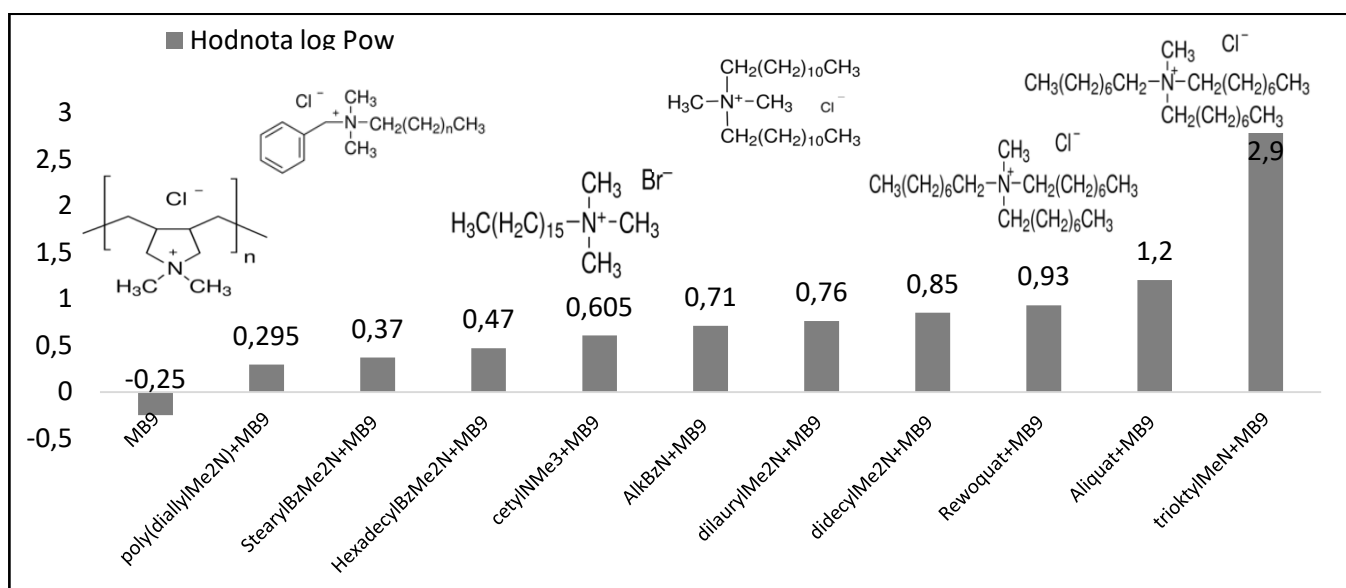


Obrázek 2 Reakční schéma tvorby iontového páru MB9 s Aliquatem 336

Tabulka 1 Tvorba iontových párů MB9 s vybranými iontovými kapalinami

Exp.	Násada	m_{odparku} (g)	Výtěžek reakce (%)
1	100 ml 25mM MB9 + 5 mmol hexadecyltrimethylamonium bromidu rozp. v methanolu	0,5	17,9
2	100 ml 25mM MB9 + 5 mmol Arquadu 2HT rozp. v methanolu	3,21	82,4
3	100 ml 25mM MB9 + 5 mmol benzyldimethylstearylamonium chloridu rozp. v methanolu	3,14	91,8
4	100 ml 25mM MB9 + 5 mmol methyltrioktylamonium chloridu rozp. v methanolu	3,15	99

Byly stanoveny rozdělovací koeficienty oktan-1-ol/voda (k_{ow}) u barviva MB9 a jeho iontových párů s vybranými kationaktivními tenzidy. Výsledky jsou uvedeny na obrázku 3.



Obrázek 3 Rozdělovací koeficienty k_{ow} pro MB9 a jeho iontové páry

Z experimentů zaměřených na stanovení rozdělovacího koeficientu oktan-1-ol/voda log P_{ow} pro iontové páry s chlorovaným kyselým barvivem Mordant Blue 9 vyplývá, že vyšší rozpustnosti iontových párů v oktan-1-olu bylo dosaženo při použití kvartérních amoniových solí se třemi dlouhými alkyly. Ze

zjištěných hodnot $\log P_{ow}$ lze pozorovat, že s počtem dlouhých alkylových řetězců na kvartérním dusíku použitého kationaktivního tenzidu roste jeho hodnota. Tato skutečnost pak zdůvodňuje pokles rozpustnosti studovaných iontových párů ve vodě. Dle výsledků (viz obrázek 3) rozpustnost u vznikajících iontových párů MB9 ve vodě stoupá v řadě: trioktylmethylamonium chlorid < Aliquat 336 < didecyldimethylamonium bromid < dilauryldimethylamonium chlorid < benzalkonium chlorid < hexadecyltrimethylamonium bromid < benzyhexadecyldimethylamonium chlorid < benzyldimethylstearylamonium chlorid < poly(diallyldimethylamonium) chlorid.

Při experimentech testujících polaritu iontových párů kationaktivních tenzidů s Mordant Blue 9 bylo zjištěno, že pro izolaci MB9 z vod jsou neúčinnější Rewoquat 18 WE, Arquad 2HT-75, Aliquat 336, respektive lipofilní dialkyldimethylamoniové a trialkylmethylamoniové soli, které jsou však téměř nerozpustné ve vodě. Jako přijatelný kompromis mezi rozpustností srážecího činidla ve vodě a jeho účinností pro separaci barviva MB9 se ukázal být alkylbenzyldimethylamonium chlorid (AlkBzNCI, tzv. benzalkonium chlorid) [12].

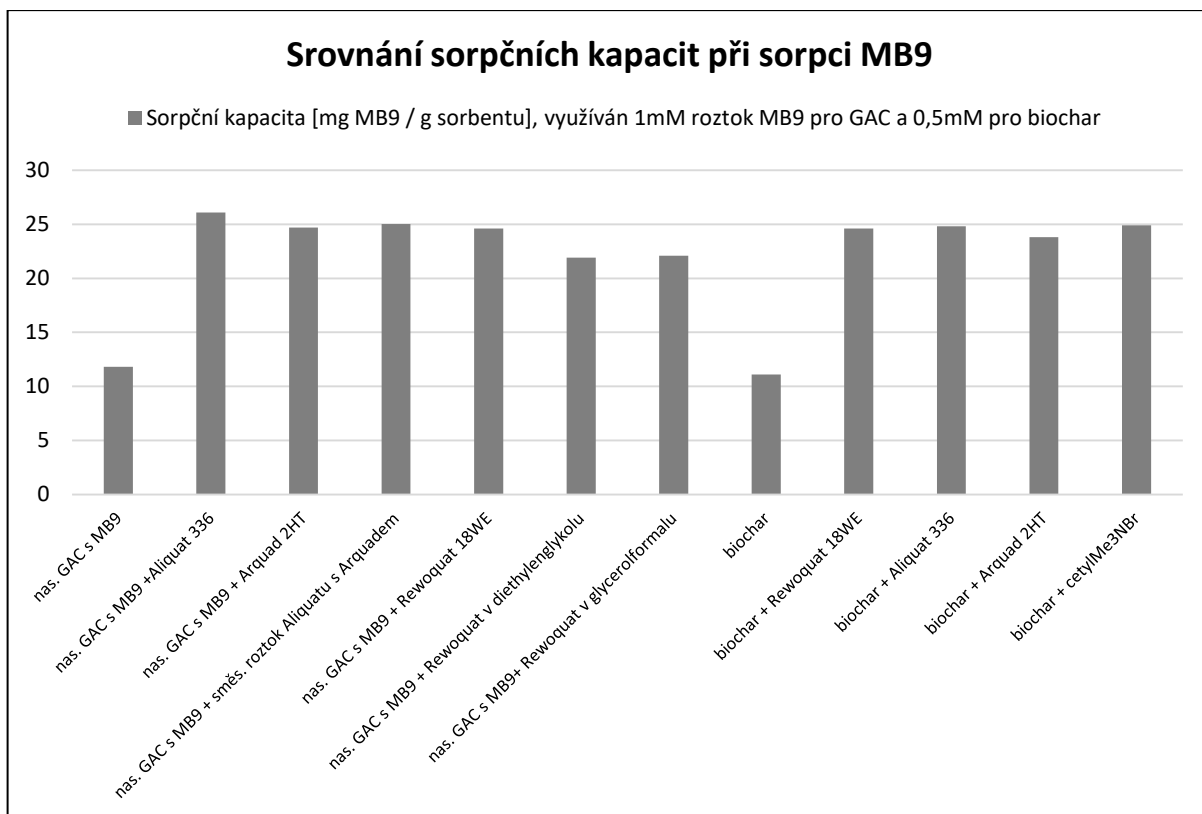
Adsorpce MB9 na aktivní uhlí

Z bilance sorpce barviva MB9 z 1mM vodného roztoku na GAC za míchání vyplývá, že na GAC bylo za podmínek míchání v uzavřené nádobě při laboratorní teplotě a době míchání 8,5 dní sorbováno 5,538 g MB9/50 g GAC, tedy 110,7 mg MB9/g GAC.

Kombinace adsorpce na uhlíkaté sorbenty s iontovou výměnou

Z experimentů testující sorpci MB9 na předem nasycené GAC za spolupůsobení kationaktivních tenzidů je patrné, že samotné GAC téměř nasycené s MB9 bylo k sorpci barviva již nedostačující (12,5% odbarvení 1mM roztoku MB9 po 1 hodině a 60% odbarvení až po 21 hodinovém míchání reakční směsi s využitím 2 g nasyceného GAC). Avšak za přídavku některých iontových kapalin došlo k výraznému zvýšení účinnosti odbarvení vodných roztoků Mordant Blue 9. Například s využitím 0,5 mmol Aliquatu 336 společně s 2 g nasyceného GAC bylo odstraněno ze 100 ml 1mM roztoku MB9 více jak 99 % barviva (50,2 mg, tedy 0,099 mmol). Ke zvýšení účinnosti odbarvení o 84,2 %, oproti využití samotného nasyceného GAC, stačilo pouze za jinak stejných podmínek pouze 0,3 mmol Rewoquatu 18 WE na 1 g nasyceného GAC. Využití tohoto komerčně dostupného esterquatu se jeví jako efektivní, je mnohem ekologičtější a šetrnější kvůli své dobré biodegradabilitě, avšak nevýhodou je to, že Rewoquat 18WE není rozpustný ve vodě, bylo proto ověřováno využití jeho roztoků v různých organických kapalinách, které jsou mísitelné s vodou. Dobré výsledky podával roztok Rewoquat 18 WE v glycerolformalu či diethylenglykolu. S využitím těchto roztoků Rewoquatu 18 WE došlo k více jak 21% zvýšení účinnosti odstranění MB9 oproti využití samotného téměř nasyceného GAC. Dále bylo testováno využití 1 ml směsného roztoku 75mM Arquadu 2HT a 50mM Aliquatu 336, docházelo zde k více než 99% odbarvení 1mM roztoku MB9 v kombinaci s 2 g nasyceného GAC. Srovnání sorpčních kapacit je zobrazeno na Obrázku 4.

Jako alternativní možnost bylo také ověřováno využití ekonomicky výhodnějšího sorbentu – biocharu, který je získáván středněteplotní pyrolýzou čistírenských kaílů. Byly testovány vzorky biocharu Pyreg 400 °C, Pyreg 500 °C a NovoCarbo. Při sorpci za míchání přes noc byla sorpční kapacita při využití 1 g biocharu na 0,5mM roztok MB9 (obsahující 0,05 mmol MB9) 10 mg MB9/g biocharu. Přídavek Rewoquatu 18 WE výrazně zvyšuje sorpční schopnost všech testovaných typů biocharu, jako neúčinnější se jeví využití 1 g biocharu Pyreg 400 °C v kombinaci s 0,18 g (0,3 mmol) Rewoquatu 18 WE, které je schopno odstranit 25,1 mg (0,05 mmol) MB9 z 0,5mM vodného roztoku. Při testování dalších kationaktivních tenzidů v kombinaci s biocharem pro odstranění MB9 bylo zjištěno, že jako účinné (více jak 90% odbarvení) se jeví také Aliquat 336, Arquat 2HT nebo roztok cetyltrimethylamonium bromidu. Srovnání sorpčních kapacit je opět zobrazeno na Obrázku 4.



Obrázek 4 Sloupcový graf srovnání sorpčních kapacit testovaných sorbentů pro MB9

Závěr

Při odstraňování barviva Mordant Blue 9 z vod se jako nejúčinnější kationaktivní tenzidy ukázaly být kvartérní amoniové soli s nejméně dvěma objemnými alkylovými skupinami, tedy dialkyldimethylamoniové a methyltrialkylamoniové soli, jež jsou komerčně dostupné pod názvy Rewoquat 18 WE, Arquad 2HT-75 a Aliquat 336. Nevýhodou těchto kationaktivních tenzidů je jejich nerozpustnost ve vodě, avšak tento problém lze vyřešit snadnou aplikací směsi Aliquatu 336 rozpuštěného v 50% benzalkonium chloridu. Z experimentů zaměřených na aplikaci uhlíkatých sorbentů za spolupůsobení kationaktivních tenzidů pro odstraňování MB9 bylo zjištěno, že GAC je účinné pro jejich separaci z vodných roztoků. Dále bylo zjištěno, že aplikací kationaktivních tenzidů popřípadě jejich směsných roztoků, lze navýšit sorpční kapacitu již nasyceného GAC. Jako účinné tenzidy se jeví například komerčně dodávaný Aliquat 336, Arquad 2HT či snadno biodegradovatelný Rewoquat 18WE, popřípadě směsi těchto komerčních tenzidů. Byl také testován a se sorpční účinností GAC srovnáván uhlíkatý sorbent biochar, jehož sorpční kapacita oproti GAC je však výrazně menší. Přídavkem vhodného množství kationaktivních tenzidů k biocharu je ale dosahováno vysoké sorpční kapacity pro studovaný AOX kontaminant i při použití tohoto uhlíkatého sorbentu. Na základě získaných výsledků lze konstatovat, že využití kationaktivních tenzidů při separaci barviva Mordant Blue 9 použitého jako modelového AOX kontaminantu z vod je vysoce účinné a bude jej možné potenciálně využívat jak pro přípravu velmi účinných sorbentů pro tento druh AOX s využitím levného biocharu, tak i pro prodloužení životnosti sorpční náplně v adsorpčních kolonách.

Použitá literatura

- [1] ŠIMEK, Miroslav, et al. Possibilities for removal of chlorinated dye Mordant Blue 9 from model waste water. *Chemical Papers*, 2016, 70.4: 470-476.
- [2] *Mordant Blue 9* [online]. American elements [cit. 2019-02-10]. Dostupné z: <https://www.americanelements.com/mordant-blue-9-3624-68-8>

- [3] *Mordant Blue 9* [online]. World dye variety [cit. 2019-02-10]. Dostupné z: <http://www.worlddyevariety.com/mordant-dyes/mordant-blue-9.html>
- [4] SOTELO, J. L., a kol. Removal of caffeine and diclofenac on activated carbon in fixed bed column. *Chemical Engineering Research and Design*, 2012, 90.7: 967-974.
- [5] KAMENICKÁ, Barbora; WEIDLICH, Tomáš. Možnosti využití iontových kapalin pro separaci biocidů na bázi halogenovaných organických kyselin z vod. *Konference chemie je život. VÚT Brno*. 2017.
- [6] *Referenční dokument o nejlepších dostupných technikách pro textilní průmysl* [online]. Dokumenty BREF [cit. 2019-02-10]. Dostupné z: https://www.mpo.cz/assets/cz/prumysl/prumysl-a-zivotni-prostredi/ipcc-integrovana-prevence-a-omezovani-znecisteni/referencni-dokumenty-bref/2017/1/BREF_textil.pdf
- [7] YANG, Ralph T. Adsorbents: fundamentals and applications. Hoboken,,: *John Wiley & Sons*, 2003, 410 s. ISBN 0-471-29741-0.
- [8] *Regenerace aktivního uhlí* [online]. METLA [cit. 2019-02-10]. Dostupné z: <http://www.metla.cz/>
- [9] LONAPPAN, Linson, et al. An insight into the adsorption of diclofenac on different biochars: Mechanisms, surface chemistry, and thermodynamics. *Bioresource technology*, 2018, 249: 386-394.
- [10] WEIDLICH, Tomáš a Jana MARTINKOVÁ. Způsob srážení barviv z vodných roztoků. CZ Patent: CZ20120359A. 2013, Praha, Czech republic: Úřad průmyslového vlastnictví.
- [11] ŠIMEK, Miroslav, Petr MIKULÁŠEK, Petr KALENDA a Tomáš WEIDLICH. Possibilities for removal of chlorinated dye Mordant Blue 9 from model waste water. *Chemical Papers*. 2016 70(4), 470-476. ISSN: 1336-9075.
- [12] WEIDLICH T.: Způsob odstraňování adsorbovatelných organických halogenů na bázi halogenovaných aromatických a heterocyklických kyselin a jejich solí z vodných roztoků. Patent Univerzity Pardubice CZ 307282 B6.