

Jerzy Choma, Marzena Czubaszek, Mietek Jaroniec

Adsorpcja barwników z roztworów wodnych na węglach aktywnych

Barwniki są stosowane w ogromnych ilościach w różnych gałęziach przemysłu, np. włókienniczym, tworzyw sztucznych, papierniczym, kosmetycznym, skórzanym, spożywczym i wielu innych. Największe zużycie barwników ma miejsce w przemyśle włókienniczym, które obecnie sięga tysięcy ton rocznie w skali globalnej [1, 2]. Zabarwienie różnych produktów może pochodzić od barwników naturalnych lub syntetycznych, ale również od laków czy pigmentów. Z punktu widzenia celów niniejszego artykułu skupiono się wyłącznie na barwnikach syntetycznych, na które zapotrzebowanie wciąż rośnie. Zainteresowanie barwnikami syntetycznymi wynika nie tylko z ich stosowania w światowej produkcji najróżniejszych wyrobów, lecz także z potrzeby monitorowania ich obecności w środowisku wodnym [3–6].

Adsorpcja jest bardzo użyteczną metodą oczyszczania wód ze związków organicznych, w tym także barwników, a węgiel aktywny okazał się jednym z najważniejszych adsorbentów stosowanych w tym celu na skalę przemysłową. Dzięki rozwiniętej strukturze porowatej, bardzo dużej powierzchni właściwej i objętości porów oraz znacznej wytrzymałości mechanicznej materiał ten jest w stanie zaadsorbować znaczne ilości szkodliwych barwników zawartych w ściekach [7]. Porowate materiały węglowe mogą być stosowane w tym celu w postaci granulowanej, ziarnistej lub pyłowej. Materiały te pochłaniają substancje w wyniku adsorpcji chemicznej (chemisorpcji) lub fizycznej (fizysoadsorpcji). Po wyczerpaniu się ich zdolności adsorpcyjnej muszą być poddawane procesom regeneracji [8].

Pomimo bardzo dobrych właściwości adsorpcyjnych handlowych węgli aktywnych ciągle poszukuje się nowych, syntetycznych porowatych materiałów węglowych otrzymywanych z różnych surowców, do usuwania barwników i innych substancji z roztworów wodnych. W literaturze naukowej obserwuje się rosnące zainteresowanie badaniem nowo otrzymanych materiałów węglowych o coraz to lepiej rozwiniętej strukturze porowatej, a co za tym idzie – o coraz to większych wartościach powierzchni właściwej. Adsorbenty te można stosować do usuwania

zanieczyszczeń organicznych ze ścieków w szerokim przedziale stężeń. Wśród tych materiałów można wymienić uporządkowane mezoporowate materiały węglowe [9, 10]. W ostatniej dekadzie kładzie się duży nacisk na wykorzystanie różnego rodzaju odpadów, takich jak trociny, ily, popiół, osady i wiele innych, do produkcji adsorbentów służących do usuwania substancji mających negatywny wpływ na barwę i zapach wody odzyskiwanej ze ścieków [11–14]. Odpady te, które są produktami ubocznymi różnego rodzaju procesów przemysłowych, stanowią łatwo dostępną i tani surowiec, niekiedy charakteryzujący się rozwiniętą powierzchnią właściwą. Wśród tych materiałów wymienić można również polimery, w tym także polimery odpadowe, takie jak poli(tereftalan etylenu), poliakrylany, polianilina, polistyren czy polichlorek winylu, które mogą być stosowane jako prekursorzy do otrzymywania węgli aktywnych przydatnych do usuwania barwnych związków organicznych z roztworów wodnych. Jak wynika z danych literaturowych, w laboratoriach i przemyśle otrzymuje się bardzo wiele różnych węgli aktywnych, które następnie bada się pod względem możliwości ich wykorzystania do oczyszczania wody ze związków organicznych. Do tej grupy adsorbentów zalicza się również takie materiały węglowe, jak sadze, uporządkowane mezoporowate węgle czy nanorurki węglowe, które również mogą być wykorzystywane w procesie adsorpcji [15–17].

Celem artykułu jest omówienie wybranych najnowszych prac badawczych dotyczących zastosowania węgli aktywnych do skutecznego usuwania zanieczyszczeń organicznych z wody w procesie adsorpcji. W szczególności zwrócono uwagę na usuwanie barwników z wody za pomocą nowych węgli aktywnych otrzymywanych z różnych prekursorów. Część pracy jest poświęcona ocenie wpływu parametrów struktury porowatej węgla aktywnego, początkowego stężenia barwnika w roztworze wodnym, temperatury i pH roztworu barwnego na proces adsorpcji.

Charakterystyka barwników

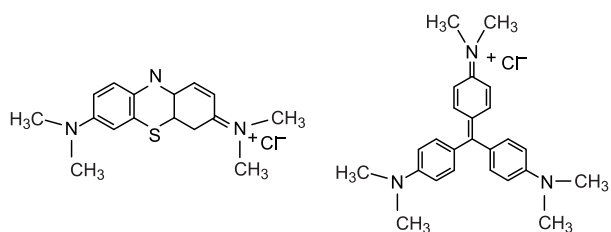
Zainteresowanie barwnikami syntetycznymi na szeroką skalę, związane z rozwojem światowego przemysłu barwników, miało miejsce w Europie w połowie XIX wieku, kiedy zaczęto syntezować pierwsze barwniki azowe. Produkcja na dużą skalę rozpoczęła się w 1856 r. w Anglii. W fabryce założonej przez W.H. Perkin'a zaczęto produkować pierwsze barwniki syntetyczne. Zapoczątkowało to

Prof. dr hab. inż. J. Choma, mgr M. Czubaszek: Wojskowa Akademia Techniczna, Wydział Nowych Technologii i Chemii, Zakład Chemii, ul. generała Sylwestra Kaliskiego 2, 00-908 Warszawa
jerzy.choma@wat.edu.pl, marzena.czubaszek@wat.edu.pl

Prof. dr hab. M. Jaroniec: Kent State University, Department of Chemistry and Biochemistry, Kent, Ohio 44242, USA
jaroniec@kent.edu

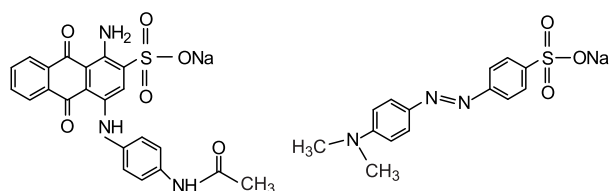
nową erę dostępnych na szeroką skalę substancji o różnorodnych barwach i odcieniach. Następnie produkcja szybko rozpowszechniła się w innych krajach Europy – między innymi w Niemczech. Jeszcze na początku XX wieku większość światowej produkcji barwników umiejscowiona była w Europie, gdzie otrzymywano około 95% barwników [18]. Obecnie nadal rozwijającą się produkcję barwników realizuje się w Chinach, gdzie stanowi ona prawie połowę światowego przemysłu barwników [19] oraz w Indiach, gdzie również widoczny jest znaczący rozwój produkcji barwników i ich eksportu [20].

Zabarwienie związku organicznego jest wynikiem obecności co najmniej jednego silnego fragmentu chromoforowego w cząsteczce barwnika. Dokładniej tłumaczy się to obecnością w grupach chromoforowych sprzężonego układu elektronów π występujących w atomach z wiązaniami podwójnymi, które łatwo ulegają wzbudzeniu. Wyróżnia się również grupy auksochromowe w cząsteczce barwnika, które wpływają – poprzez przesunięcie batochromowe – na zwiększenie intensywności absorpcji światła w obecności grup chromoforowych. Dzięki temu auksochromowy podstawnik w cząsteczce barwnika może wpływać na intensywność barwy dopełniającej danego barwnika lub na zmianę tej barwy [21,22]. W pracy [23] pokazano, jak znacznie zmienia się barwa barwnika zawieszinowego w zależności od rodzaju podstawnika w pierścieniu aromatycznym cząsteczki. Zaobserwowano zmianę barwy związku organicznego z brązowej aż do fioletowej na skutek zastąpienia jedynie wodoru w cząsteczce barwnika podstawnikiem auksochromowym X (CH_3 , OCH_3 , Cl lub NO_2). Wraz ze zmianą podstawnika w barwniku azowym, w roztworze metanolowym, znacznie przesuwa się maksimum adsorpcji w kierunku fal dłuższych, od $\lambda_{\text{maks}}=345 \text{ nm}$ ($\text{X}=\text{H}$) do $\lambda_{\text{maks}}=525 \text{ nm}$ ($\text{X}=\text{NO}_2$). Barwniki syntetyczne można sklasyfikować na wiele sposobów. Na rysunku 1 przedstawiono kilka wzorów chemicznych wybranych barwników różniących się znacznie budową.



Nazwa indeksu: błękit zasadowy 9
Numer indeksu: 52015
Barwnik kationowy
z grupy tiazynowych

Nazwa indeksu: fiolet zasadowy 3
Numer indeksu: 42555
Barwnik kationowy
z grupy trójfenylometanowych



Nazwa indeksu: błękit kwasowy 40
Numer indeksu: 62125
Barwnik anionowy
z grupy antrachinonowych

Nazwa indeksu: oranż kwasowy 52
Numer indeksu: 13025
Barwnik anionowy
z grupy azowych

Rys. 1. Charakterystyka wybranych barwników zawierających różne grupy chromoforowe

Fig. 1. Characteristics of selected dyes containing different chromophore groups

W zależności od rodzaju grupy chromoforowej w cząsteczce wyróżnia się barwniki nitrozowe, azowe, trójfenylometanowe, arydynowe, tiazynowe, antrachinonowe, chinoidowe i ich pochodne oraz wiele innych. Największą grupę organicznych związków barwnych, stanowiących aż 70% spośród wszystkich produkowanych barwników organicznych na świecie, tworzą barwniki zawierające jedną bądź więcej grup azowych w cząsteczce [24, 25]. Barwniki, ze względu na ładunek aktywnej części cząsteczki w roztworze wodnym, dzielą się również na kationowe, inaczej zasadowe (basic dyes), oraz anionowe, zwane inaczej kwasowymi (acid dyes). Te ostatnie dzielą się na bezpośrednie (direct dyes) oraz reaktywne (reactive dyes). Znane są również barwniki niejonowe zwane dyspersyjnymi (dispersed dyes) [26–28].

W zależności od rozpuszczalności barwnych związków organicznych stosowany jest kolejny ich podział na rozpuszczalne w wodzie barwniki kationowe i anionowe oraz nierozpuszczalne w wodzie barwniki dyspersyjne, rozpuszczalnikowe (solvent) i kadziowe (vat). Barwniki dzielone są jednak przede wszystkim na klasy – anionowe (anionic), azowe (azoic), zasadowe (basic), bezpośrednie (direct), dyspersyjne (disperse), zaprawowe (mordant), reaktywne (reactive), siarkowe (sulphur), rozpuszczalnikowe (solvent), kadziowe (vat) itp. Podział ten zaproponowano na podstawie stosowanych różnych technik barwienia. Jako nadrzędny i powszechnie używany podział barwników, stał się on głównym kryterium przyjętym przez Towarzystwo Farbiarzy i Kolorystów (Society of Dyers and Colorists) wraz z Amerykańskim Stowarzyszeniem Chemików Włókienniczych i Kolorystów (American Association of Textile Chemists and Colorists) w celu nadania barwnikom nazwy indeksu (C.I. name) i przyporządkowaniu mu numeru indeksu (C.I. number). Barwniki miały wcześniej często po kilka różnych nazw, co przysparzało trudności w ich stosowaniu. Wprowadzenie nazwy i numeru indeksu usystematyzowało i ujednoliciło nazewnictwo barwnych związków organicznych. System nazewnictwa barwników uwzględnia nazwę klasy barwnika, jego barwę oraz liczbę porządkową barwnika dodanego do listy C.I. (colour index). Barwniki, oprócz nazwy, mają również przypisany pięciocyfrowy numer indeksu [29], odpowiadający rodzajowi struktury chemicznej, np. z nazwą indeksu C.I. żółcień kwasowa 17 związany jest numer indeksu C.I. 18965 [30,31]. W tabeli 1 przedstawiono grupy chemiczne występujące w wybranych barwnikach oraz ich numer indeksu. Taki system nazewnictwa stanowi duże ułatwienie zarówno dla producentów, jak i szerokiego grona użytkowników barwnych związków organicznych.

Tabela 1. Wybrane grupy chromoforowe w cząsteczce barwnika i przypisane im numery indeksu [29]

Table 1. Selected chromophore groups in a dye molecule with the assigned index numbers [29]

Grupa chemiczna	Numer indeksu
Nitrozowa	10000+10299
Azowa (mono-, di-, tri-)	11000+34999
Fenylometanowa (di-, tri-)	41000+44999
Arydynowa	46000+46999
Tiazynowa	52000+52999
Antrachinonowa	58000+72999

Rozwój przemysłu barwników przyczynia się niestety również do wzrastającego zanieczyszczenia środowiska wodnego. Szkodliwie działające na ekosystem związki barwiące [18] oraz związane z nimi produkty odpadowe mogą przedostawać się do wód między innymi przez wieloetapowy proces syntezy barwników lub poprzez samo barwienie materiałów. W tabeli 2 przedstawiono dane dotyczące różnych rodzajów barwników i ich straty podczas barwienia tkanin [29].

Tabela 2. Strata wybranych barwników w procesie farbowania tkanin [29]

Table 2. Loss of selected dyes during fabric dyeing process [29]

Klasa barwników	Rodzaj włókna	Straty podczas barwienia %
Reaktywne	celuloza	10÷50
Siarkowe		10÷40
Bezpośrednie		5÷30
Kwasowe	poliamid	5÷20
Dyspersyjne	poliester	0÷10
Zasadowe	akryl	0÷5

Widać wyraźnie, że proces farbowania materiałów może być obciążony znacznymi stratami barwnika, szczególnie w wyniku użycia barwników z klasy reaktywnych i siarkowych. Proces barwienia przebiega głównie przy użyciu wody jako rozpuszczalnika. Ponadto, po etapie farbowania materiału, następuje odplukanie nadmiaru związku barwiącego. Operacje te są przyczyną powstawania dużej ilości ścieków pobarwiarskich. Przykładem są barwniki reaktywne, które wykorzystuje się powszechnie w dużych ilościach w przemyśle włókienniczym [32]. Proces barwienia w środowisku wodnym postępuje stopniowo, aż osiągnie się właściwe utrwalenie koloru włókien. Wynikiem niekiedy dość słabego utrwalenia barwnika na włóknie jest znaczna strata barwiących związków organicznych, dochodząca nawet do 50%, co w efekcie powoduje powstawanie dużych ilości barwnych ścieków [33, 34]. Do bezpośredniego barwienia włókien szeroko stosowane są również barwniki zasadowe, których popularność wynika z ich dobrej rozpuszczalności w wodzie. Ponadto za ich pomocą uzyskuje się pożądaną obecnie jasną kolor. Barwniki stanowią bardzo szeroką grupę związków chemicznych – w handlu odnotowuje się ponad 100 tys. barwników [35]. Obecnie badania dotyczące barwników koncentrują się między innymi na poszukiwaniu coraz skuteczniejszych metod modyfikacji barwników pozwalających na uzyskanie dobrego, trwałego koloru materiału [36].

Ważnym problemem jest zagospodarowanie odpadów roztworów związanych z barwieniem materiałów, najczęściej poprzez recykling barwników [37, 38]. Poszukuje się także nowych metod pozwalających używać małe ilości wody do barwienia lub używać jako nośnika barwnika (zamiast wody) dwutlenku węgla w stanie nadkrytycznym [30, 39]. Ze względów praktycznych i ekonomicznych podejmuje się również próby syntezy nowych, bardziej uniwersalnych barwników, które np. w zależności od środowiska reakcji zachowują się jak barwniki o zróżnicowanej klasie. Próby syntezowania tego rodzaju barwników wynikają z zamiaru ich wykorzystania do skutecznego barwienia nie tylko jednego typu tkaniny, lecz także większej liczby różnych rodzajów tkanin [18, 40].

Metody usuwania barwników z roztworów wodnych

Usuwanie zanieczyszczeń barwnych może odbywać się za pomocą różnych metod biologicznych, chemicznych i fizycznych. Ze względu na mnogość i różnorodność zanieczyszczeń wód oraz specyficzny charakter poszczególnych metod najczęściej wodę oczyszcza się technikami łączonymi, co ma na celu uzyskanie większej skuteczności oczyszczania. Koncentrując się jednak na samych barwnikach oraz na ocenie możliwości poszczególnych metod ich usuwania można zauważyć pewne interesujące zależności.

Metody biologiczne cechują się dużą różnorodnością zastosowanego materiału pochodzenia biologicznego. Stosując do oczyszczania wody między innymi takie organizmy, jak np. glony [41], bakterie [42] czy grzyby [43] można usuwać z wody niektóre klasy barwników. Za pomocą komórek mikroorganizmów, mających określoną powierzchnię sorpcyjną, można pochłaniać barwniki bez naruszenia ich chemicznej struktury (biosorpcja). Przy użyciu różnych szczepów bakterii można unieszkodliwić barwniki w wyniku ich podziału na fragmenty, np. w wyniku rozerwania wiązania azowego. Obserwuje się ogólnie dość dobrą skuteczność metod biologicznych w degradacji barwników [44, 45], przy czym w celu uzyskania dobrej wydajności procesu oczyszczania konieczne jest dobranie odpowiednich mikroorganizmów do usuwania danej klasy barwników [46].

W wypadku metod chemicznych do usuwania barwników stosuje się głównie koagulację [47, 48], polegającą na destabilizacji chemicznej barwnika i flokulacji utworzonych cząstek przy użyciu różnych typów flokulantów, np. polimerów organicznych [49]. Rezultatem tak przeprowadzonego procesu może być nawet usunięcie 95% zanieczyszczeń barwnych [50]. Niestety powstają wówczas duże ilości osadów, a sam proces jest kosztowny z uwagi na niezbędne chemikalia [51].

Do metod fizycznych, za pomocą których skutecznie usuwa się barwniki z roztworów wodnych można zaliczyć odwróconą osmozę, filtrację membranową [52] czy techniki adsorpcyjne [53]. Techniki filtracyjne, zwłaszcza filtracja membranowa, są bardzo skuteczne w usuwaniu barwników, przy czym zwłaszcza w procesach ultra- czy nanofiltracji występuje problem blokowania struktury membran [54]. Metody membranowe pozwalają na usunięcie większości barwników różnych klas z wydajnością dochodzącą nawet do 99,9% [55]. Trzeba jednak podkreślić, że są to metody kosztowne, między innymi ze względu na konieczność dość częstej wymiany membran [31].

Adsorpcja na węglu aktywnym jest wciąż jednym z najpopularniejszych sposobów usuwania licznych zanieczyszczeń organicznych z roztworów wodnych, w tym barwnych związków organicznych. Wyjątkowe właściwości adsorpcyjne węglowych materiałów porowatych wynikają między innymi z bardzo dobrze rozwiniętej struktury porowatej utworzonej przez system kanałów dyfuzyjnych i porów. Pory te, zgodnie z klasyfikacją IUPAC, dzieli się, w zależności od ich liniowych wymiarów, na mikropory (<2 nm), mezopory (2÷50 nm) i makropory (>50 nm) [56]. Dzięki rozwiniętej, drzewiastej strukturze porowatej węgla aktywnego, możliwa jest dyfuzja do jego wnętrza barwnych związków organicznych, znajdujących się w zanieczyszczonej wodzie. Barwniki przedostają się poprzez makropory do głębiej położonych porów węgla aktywnego, wypełniając w ten sposób rozwiniętą przestrzeń adsorpcyjną

mezo- i mikroporów. Na proces adsorpcji na materiałach porowatych wpływają, choć nie jednakowo istotnie, różne czynniki, takie jak:

– właściwości samego adsorbentu (powierzchnia właściwa, objętość porów, charakter chemiczny powierzchni, obecność różnych grup funkcyjnych) i jego użyta ilość,

– właściwości adsorbentu (rozpuszczalność, polarność, masa cząsteczkowa, kształt geometryczny cząsteczki) oraz jego stężenie,

– dodatkowe czynniki, takie jak pH, temperatura czy obecność innych rozpuszczonych zanieczyszczeń, które mogą konkurować o miejsca aktywne na powierzchni węgla aktywnego.

Proces adsorpcji staje się bardzo trudny do opisanego, jeśli bierze się pod uwagę wszystkie te czynniki. Uwzględniając wpływ poszczególnych czynników można znacząco poprawić skuteczność procesu adsorpcji zanieczyszczeń organicznych na węglach aktywnych [26]. Po procesach adsorpcyjnego oczyszczania wody niezbędna jest regeneracja złoża adsorpcyjnego [57], która powoduje pewien ubytek masy adsorbentu [58].

Wykorzystanie węgla aktywnego do oczyszczania wody z barwników

Na całym świecie znane są handlowe węgle aktywne takich firm, jak Calgon Carbon Corporation czy Cabot Norit Activated Carbon, które charakteryzują się dużą powierzchnią właściwą (nawet powyżej 1000 m²/g) oraz

dużą całkowitą objętością porów (dochodzącą niekiedy do 1 cm³/g). Analizując dane przedstawione w tabeli 3, zaczerpnięte z artykułów opublikowanych w ciągu ostatnich 10 lat, można zauważyć, że średnia wartość całkowitej objętości porów tych węgla wynosi około 0,5 cm³/g. Z dostępnych danych wynika, że handlowe węgle aktywne są ważnym materiałem do oczyszczania wody [59,60]. Stosowanie na szeroką skalę tych adsorbentów wynika przede wszystkim z ich uniwersalności w usuwaniu różnorodnych zanieczyszczeń. Procesy produkcji handlowych węgla aktywnych prowadzone są z użyciem naturalnych surowców, takich jak węgiel brunatny i kamienny, drewno czy łupiny orzechów kokosowych. W efekcie przy użyciu tych prekursorów otrzymuje się węgle aktywne z nieuporządkowaną i niejednorodną strukturą porowatą, które cechują się dość szerokim zróżnicowaniem wymiarów porów. Największy udział w strukturze porowatej mają mikropory, które często odgrywają decydującą rolę w procesie pochłaniania znacznych ilości zanieczyszczeń.

W pracy [59] scharakteryzowano właściwości adsorpcyjne dwóch węgla brunatnych oraz dwóch handlowych węgla aktywnych. Węgle brunatne pochodzące z dwóch różnych kopalni – Loy Yang i Yallourn – oznaczono odpowiednio symbolami LY i YL, natomiast węgiel aktywnym wyprodukowanym przez firmę Activated Carbon Technology z Australii przyporządkowano symbole AC1 i AC2. Badane węgle zostały jedynie wstępnie przesiane, natomiast nie modyfikowano ich powierzchni. Powierzchnia właściwa węgla aktywnego AC2 była równa 1129 m²/g, a całkowita

Tabela 3. Parametry struktury porowatej handlowych węgla aktywnych stosowanych do oczyszczania wody
Table 3. Porous structure parameters of commercial activated carbons used for water purification

Węgiel (Producent)	S _{BET} m ² /g	V _c cm ³ /g	V _{mi} cm ³ /g	V _{me} cm ³ /g	w nm	Barwnik	Q _m	Literatura
AC1 (Activated Carbon Technology, Australia)	1410	0,74	0,38	0,36	<2 (51%)	błękit metylenowy	435 mg/g	[59]
AC2 (Activated Carbon Technology, Australia)	1129	0,39	0,32	0,08	<2 (80%)		167 mg/g	
AC (Calgon, USA)	972	0,53	0,50	0,03	–	błękit metylenowy	–	[60]
						fiolet krystaliczny		
						rodamina B		
PAC (Merck)	900	–	0,29	0,06	1,4	błękit metylenowy	160 mg/g	[65]
PAC (Norit SAUF)	835	0,54	–	–		czerwień Kongo	400 mg/g	[66]
GAC F400 (Calgon, USA)	792	0,50	0,49	–	–	zółcień kwasowa	–	[67]
	793	–	0,36			0,12		
AC (Calgon, USA)	820	0,56	0,46	0,10	1,8	błękit reaktywny	0,27 mmol/g	[61]
						czerwień reaktywna	0,11 mmol/g	
						zółcień reaktywna	0,24 mmol/g	
GAC F400 (Chemviron Carbon)	1150	–	–	–	–	zółcień kwasowa	185 mg/g	[62]
						czerwień kwasowa	103 mg/g	
						czerń kwasowa	171 mg/g	
PAC GW (Chemviron Carbon)	1026	0,49	0,39	0,10	1,8	czerwień zasadowa	106 mg/g	[63]
						brunat kwasowy	22,0 mg/g	
						czerwień bezpośrednia	8,4 mg/g	
						czerń bezpośrednia	18,7 mg/g	

AC – węgiel aktywny, PAC – pyłowy węgiel aktywny, GAC – granulowany węgiel aktywny, S_{BET} – powierzchnia właściwa węgla aktywnego określona metodą BET, V_c – całkowita objętość porów, V_{mi} – objętość mikroporów, V_{me} – objętość mezoporów, w – przeciętna średnica porów, Q_m – pojemność monowarstwowa na węgiel aktywnym

Tabela 4. Stałe równań izoterm Langmuira i Freundlicha podczas adsorpcji błękitu metylenowego na węglach brunatnych (LY i YL) i węglach aktywnych (AC1 i AC2) [59]
 Table 4. Langmuir and Freundlich isotherm constants for methylene blue adsorption on lignite (LY and YL) and activated carbons (AC1 and AC2) [59]

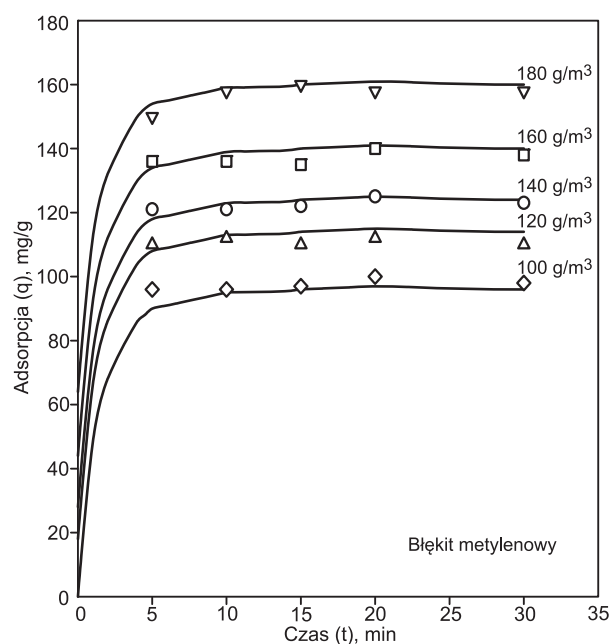
Izoterma Langmuira	Węgiel				Izoterma Freundlicha	Węgiel			
	LY	YL	AC1	AC2		LY	YL	AC1	AC2
Q_m , mg/g	286	370	435	167	K_f	163	123	327	111
K_L , dm ³ /mg	1,03	0,47	2,56	0,83	1/n	0,154	0,033	0,090	0,123
R^2	0,999	0,998	0,991	0,991	R^2	0,948	0,208	0,907	0,663

Q_m – pojemność monowarstwy na węglu aktywnym, K_L – stała równania Langmuira, K_f – stała równania Freundlicha, 1/n – intensywność adsorpcji, n – stała, R^2 – współczynnik korelacji

objętość jego porów wynosiła 0,39 cm³/g, z czego 81% stanowiły mikropory. Nieco bardziej rozwiniętą strukturą mezoporowatą charakteryzował się węgiel aktywny AC1. Jego powierzchnia właściwa była równa 1410 m²/g. Miał on także dużo większą całkowitą objętość porów równą 0,74 cm³/g. Objętość mezoporów wynosiła 0,36 cm³/g, co stanowiło 49% całkowitej porowatości. Jak stąd wynika, handlowe węgle aktywne wykorzystane do badań cechowały się dość zróżnicowaną objętością porów. Zauważalna była też zdecydowana przewaga udziału mikroporów w jednym z nich. W pracy przebadano również dwa węgle brunatne oznaczone symbolami LY i YL. Ich powierzchnia właściwa wynosiła odpowiednio 234 m²/g i 261 m²/g. Zazwyczaj węgle brunatne z natury mają małą powierzchnię właściwą, w związku z czym materiały te stosuje się przede wszystkim jako prekursorzy do otrzymywania węgla aktywnych, które w procesie aktywacji osiągają znacznie większą powierzchnię właściwą. W badaniach adsorpcji błękitu metylenowego z roztworu wodnego na węglach brunatnych i handlowych uzyskano różne wartości adsorpcji (tab. 4). Wyniki tych badań pokazują, że barwnik ten był najskuteczniej usuwany za pomocą węgla handlowego AC1. W przypadku wszystkich badanych węgli dane eksperymentalne adsorpcji lepiej opisywane były za pomocą równania Langmuira, o czym świadczyły wartości współczynnika korelacji (R^2).

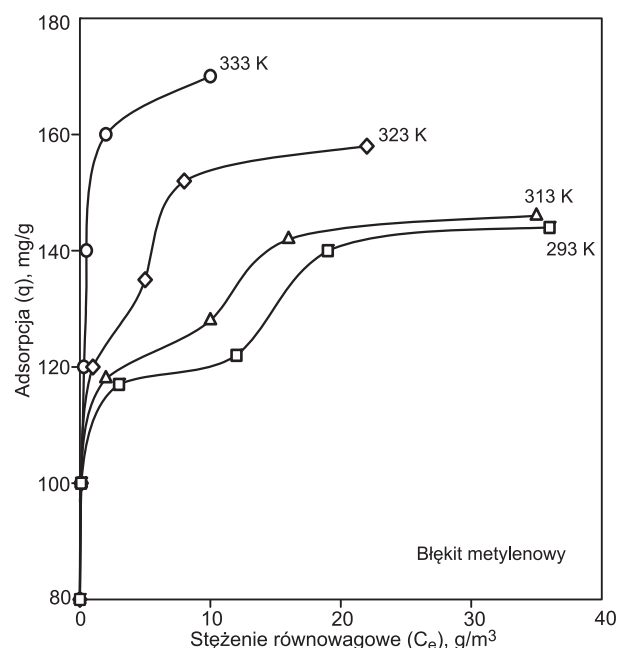
Wiele prac wskazuje na zainteresowanie badaczy adsorpcją barwników, między innymi błękitu metylenowego, na różnych adsorbentach [64]. Autorzy pracy [65] badali właściwości adsorpcyjne handlowego pyłowego węgla aktywnego (PAC) względem tego barwnika. Powierzchnia właściwa tego węgla wynosiła 900 m²/g, a większa objętość mikroporów (0,29 cm³/g) niż mezoporów (0,06 cm³/g) świadczyła o mikroporowatym charakterze tego węgla. Badania obejmowały również kinetykę adsorpcji. Zauważono, że błękit metylenowy bardzo szybko adsorbował się na powierzchni badanego węgla, przy czym szybkość ta wzrastała wraz ze wzrostem stężenia początkowego barwnika oraz temperatury. Stan równowagi ustalał się po upływie 10÷15 min (rys. 2). Ilość barwnika zaadsorbowanego na badanym węglu aktywnym w wyniku procesu adsorpcji z roztworu wodnego wynosiła maksymalnie 160 mg/g.

W pracy [65] przedstawiono również wykresy izoterm adsorpcji na badanym węglu w przedziale temperatur 293÷333 K (rys. 3). W najwyższej badanej temperaturze wynoszącej 333 K przedstawioną izotermę najlepiej opisywało równanie Langmuira, natomiast w niższych temperaturach wykresy izoterm adsorpcji przypominały izotermę typu BET. W związku z tym przypuszcza się, że pomiędzy zaadsorbowanymi cząsteczkami barwnika na węglu a wolnymi monomerami barwnika w roztworze występowały dodatkowe oddziaływania elektrostatyczne.



Rys. 2. Adsorpcja błękitu metylenowego na pyłowym węglu aktywnym w temperaturze 293 K [65]

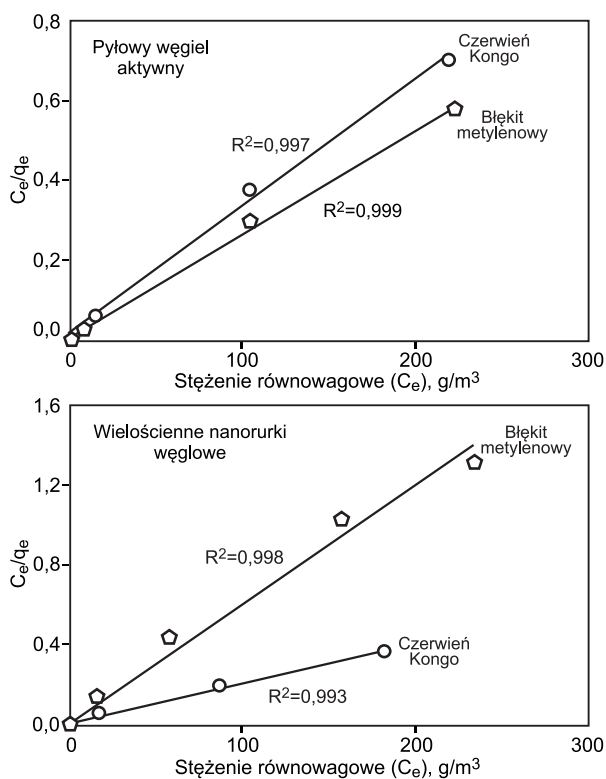
Fig. 2. Adsorption of methylene blue on powder activated carbon at 293 K [65]



Rys. 3. Izotermy adsorpcji błękitu metylenowego na pyłowym węglu aktywnym [65]

Fig. 3. Adsorption isotherms of methylene blue on powder activated carbon [65]

Autorzy pracy [66] porównali właściwości adsorpcyjne pyłowego komercyjnego węgla Norit (oznaczonego symbolem PAC) oraz wielościennych nanorurek węglowych (oznaczonych symbolem MWCNTs – multi-walled carbon nanotubes). Wykorzystany do analiz węgiel pyłowy charakteryzował się strukturą mikroporową (przewaga porów o średnicy 1,4 nm), natomiast nanorurki węglowe – strukturą mezoporową (przewaga porów o średnicy 3,4 nm). Badano właściwości adsorpcyjne obu tych materiałów węglowych względem błękitu metylenowego i czerwieni Kongo. Oba materiały węglowe stosowano bez żadnego wstępnego oczyszczania czy modyfikacji. Powierzchnia właściwa węgla wynosiła 835 m²/g, natomiast powierzchnia nanorurek była od niej dużo mniejsza – 358 m²/g. Zaobserwowano pewne różnice dotyczące właściwości adsorpcyjnych badanych porowatych materiałów węglowych względem błękitu metylenowego oraz czerwieni Kongo. Handlowy węgiel pyłowy zaadsorbował na swojej powierzchni 400 mg/g błękitu oraz 312,5 mg/g czerwieni. W wypadku nanorurek węglowych uzyskana wartość adsorpcji błękitu była zdecydowanie mniejsza i wynosiła zaledwie 172,4 mg/g, natomiast wartość adsorpcji czerwieni wynosiła aż 500 mg/g. Wynika stąd, że proces usuwania z roztworu wodnego błękitu metylenowego, który ma mniejszą masę cząsteczkową od barwnika o nazwie czerwień Kongo, był znacznie wydajniejszy przy użyciu węgla pyłowego. Z kolei czerwień Kongo, o większej masie cząsteczkowej, była adsorbowana w większej ilości na powierzchni nanorurek węglowych o większych wymiarach porów. Izoterm adsorpcji błękitu metylenowego i czerwieni Kongo z roztworów wodnych na powierzchni badanych materiałów węglowych odpowiadały modelowi izotermi typu Langmuira (rys. 4).



Rys. 4. Zależność stosunku stężenia równowagowego (C_e) do adsorpcji równowagowej (q_e) od stężenia równowagowego (C_e) błękitu metylenowego i czerwieni Kongo wg równania Langmuira [66]

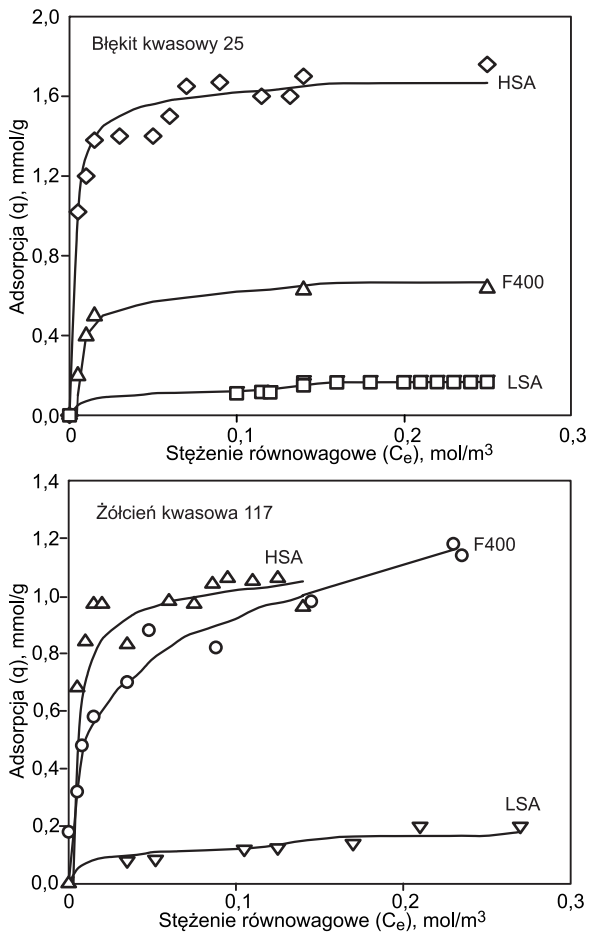
Fig. 4. Correlation between the ratio of equilibrium concentration (C_e) to equilibrium adsorption (q_e) vs. equilibrium concentration (C_e) for methylene blue and Congo red dyes according to Langmuir equation [66]

W pracy tej badano również kinetykę adsorpcji obu barwników na materiałach węglowych. Odpowiadała ona modelowi kinetyki pseudo-drugiego rzędu. Świadczyła o tym wartość współczynnika korelacji bardzo bliska jedności oraz pojemność równowagowa (q_e), wyznaczona na podstawie równania kinetycznego II rzędu. Pojemność ta była bardzo bliska wyznaczonej eksperymentalnie ilości zaadsorbowanych barwników.

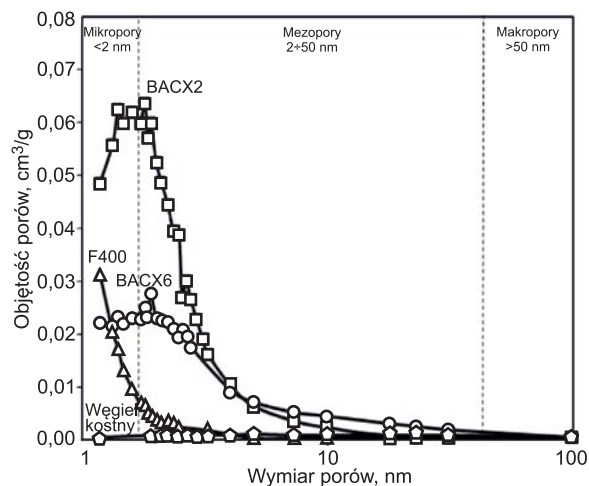
W celu utrzymania bardzo rozwiniętej struktury porowatej istotny może być nie tylko etap karbonizacji czy aktywacji, lecz także sam surowiec zastosowany do produkcji konkretnego węgla aktywnego. W pracy [67] otrzymano jeden z węglowych materiałów adsorpcyjnych, który wyróżniał się dużo większą powierzchnią właściwą niż przeciętny handlowy węgiel aktywny F400 (Calgon) (tab. 3). Badania dotyczyły adsorpcji na dwóch węglach aktywnych otrzymanych z odpadów bambusowych oznaczonych symbolami HSA (high surface area) i LSA (low surface area) oraz na handlowym węglu F400 dwóch kwasowych barwników – żółci kwasowa 117 i błękit kwasowy 25, różniących się znacznie masą cząsteczkową. Węgiel aktywny LSA miał bardzo zbliżone parametry strukturalne do komercyjnego węgla aktywnego F400. Powierzchnia właściwa węgla LSA wynosiła 758 m²/g, a całkowita objętość porów 0,42 cm³/g, w tym udział mikroporów był równy 0,42 cm³/g. Drugi węgiel aktywny (HSA) wyróżniał się istotnie wśród badanych węgli. Miał powierzchnię właściwą równą 1869 m²/g oraz całkowitą objętość porów równą 1,04 cm³/g. Okazał się on najlepszym materiałem adsorpcyjnym względem błękitu kwasowego 25 o mniejszej masie cząsteczkowej. Węgiel ten charakteryzował się prawie trzykrotnie większą zdolnością adsorpcyjną względem tego barwnika w porównaniu z węglem handlowym F400. W wypadku drugiego badanego barwnika – żółci kwasowej 117 o większej masie cząsteczkowej – proces adsorpcji przebiegał znacznie skuteczniej na węglach aktywnych HSA i F400 niż na węglu LSA (rys. 5).

W pracy tej opisano dane eksperymentalne za pomocą równań izoterm adsorpcji Langmuira, Freundlicha oraz Redlicha-Petersona. Stwierdzono, że w wypadku adsorpcji żółci kwasowej 117 na węglu HSA oraz błękitu kwasowego 25 na węglu LSA dane te nie były dobrze opisywane za pomocą żadnego z trzech równań izoterm, o czym świadczyły wartości współczynnika korelacji wynoszące w tych wypadkach poniżej 0,5 [67].

Wyniki badań dotyczących porównania właściwości handlowego węgla aktywnego z węglami aktywnymi otrzymanymi z prekursora bambusowego przedstawiono również w pracy [68]. Autorzy otrzymali w wyniku aktywacji chemicznej (przy różnej ilości aktywatora) dwa węgle aktywne oznaczone symbolami BACX2 i BACX6, których właściwości adsorpcyjne porównano z właściwościami handlowego węgla F400 oraz materiału węglowego uzyskanego z kości w firmie Brimac Charcoals Limited (Wielka Brytania). Badano adsorpcję względem czerni reaktywnej 5. Węgiel handlowy F400 charakteryzował się powierzchnią właściwą równą 793 m²/g, natomiast powierzchnia właściwa węgla BACX2 wynosiła 2123 m²/g, a BACX6 1400 m²/g. Porównując parametry strukturalne węgla F400, BACX2 i BACX6 widoczna była również duża różnica całkowitej objętości porów (rys. 6). Ponadto węgiel BACX2, w porównaniu z węglem handlowym F400, miał zdecydowanie większą objętość mikroporów równą 0,49 cm³/g oraz bardzo dużą objętość mezoporów równą 0,94 cm³/g.



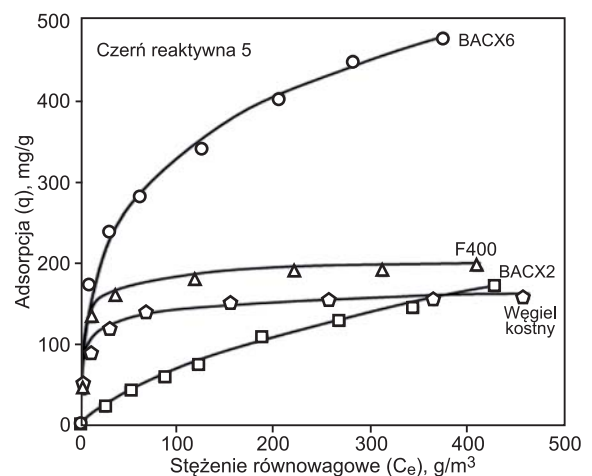
Rys. 5. Izotermy adsorpcji błękitu kwasowego (AB 25) i żółci kwasowej (AY 117) na węglach aktywnych HSA, LSA i F400 [67]
 Fig. 5. Adsorption isotherms of Acid Blue 25 (AB 25) and Acid Yellow 117 (AY 117) on the active carbons HSA, LSA and F400 [67]



Rys. 6. Rozkład objętości porów węgli aktywnych (BACX2, BACX6 i F400) i materiału węglowego otrzymanego z kości [68]
 Fig. 6. Pore size distribution of the adsorbents (BACX2, BACX6, F400) and bone-derived carbonaceous material [68]

Węgiel aktywny BACX6 miał trochę mniejszą objętość mikroporów w porównaniu z węglem F400, ale za to większą objętość mezoporów, która wynosiła aż 2,01 cm³/g. Ponieważ anionowa czerń reaktywna 5 ma dosyć dużą masę cząsteczkową, istotna w tym wypadku była mezoporowata struktura badanych węgli. Autorzy artykułu przypuszczali, że część mikroporów o małych wymiarach w badanych

węglach była prawdopodobnie niedostępna do adsorpcji barwnika, natomiast zadowalająca była jego adsorpcja na węglu handlowym F400, chociaż struktura porowata tego węgla była zróżnicowana – jej udział stanowiły zarówno mikro-, jak i mezopory. Spośród wszystkich badanych węgli najlepsze właściwości adsorpcyjne względem czerni reaktywnej 5 miał węgiel BACX6. Izoterma adsorpcji tego barwnika była najlepiej opisywana za pomocą równania Redlicha-Petersona (rys. 7). Autorzy artykułu sugerowali, że mechanizm adsorpcji tego barwnika na węglach aktywnych był w pewnym stopniu połączeniem dwóch teorii – Langmuira i Freundlicha i nie było jednowarstwowego pokrywania powierzchni adsorbentu cząsteczkami barwnika. Przypuszczano, że między cząsteczkami barwnika a grupami karboksylowymi i fenolowymi znajdującymi się na tej powierzchni mogły tworzyć się wiązania wodorowe. Sam barwnik zawiera w swej cząsteczce grupy aminowe i hydroksylowe mogące tworzyć takie wiązania.



Rys. 7. Izotermy adsorpcji czerni reaktywnej (RB 5) na czterech adsorbentach według równania Langmuira-Freundlicha (F400, węgiel kostny) i Redlicha-Petersona (BACX2, BACX6) [68]
 Fig. 7. Adsorption isotherms of Reactive Black 5 (RB 5) on the four adsorbents according to Langmuir-Freundlich's equation (F400, bone char) and Redlich-Peterson's equation (BACX2, BACX6) [68]

W badaniach adsorpcyjnych handlowe węgle aktywne stosowane są dość często jako materiały porównawcze w stosunku do porowatych materiałów węglowych otrzymanych metodami laboratoryjnymi. Porównując właściwości adsorpcyjne i porowatość tych materiałów widać, że zastosowanie różnych prekursorów węglowych oraz odpowiednich warunków prowadzenia procesu karbonizacji i aktywacji może prowadzić do otrzymania materiałów o bardzo dobrze rozwiniętej strukturze porowatej i bardzo dobrych właściwościach adsorpcyjnych względem barwników z roztworów wodnych.

Czynniki wpływające na adsorpcję barwników na porowatych materiałach węglowych

Powierzchnia właściwa węgla aktywnego

Wartość powierzchni właściwej węgla aktywnego odgrywa istotną rolę szczególnie w przypadku adsorpcji barwników o zróżnicowanej masie cząsteczkowej i dlatego optymalizuje się warunki otrzymywania tych materiałów [69, 70]. Prowadzone są również próby otrzymywania nowych porowatych materiałów węglowych z różnych prekursorów.

Modyfikuje się także ich powierzchnię w celu zwiększenia wydajności i skuteczności adsorpcji poszczególnych klas barwników z roztworów wodnych [60, 71, 72]. Na właściwości węgla aktywnych duży wpływ, poza temperaturą i czasem aktywacji, mają przede wszystkim prekursorzy oraz aktywatory wykorzystywane podczas procesu ich otrzymywania. Stosując odpowiednie odczynniki chemiczne podczas aktywacji chemicznej można znacznie zwiększyć powierzchnię właściwą materiału węglowego oraz zmienić strukturę jego porów. W pracy [73] stwierdzono, że pewien wpływ na jakość otrzymanego węgla miał czas impregnacji (poprzedzający proces aktywacji) oraz rodzaj aktywatora. Impregnacja odbyła się przy użyciu H_3PO_4 i $ZnCl_2$ w czasie od 2 h do 24 h. W wypadku obu odczynników chemicznych największy wpływ czasu impregnacji stwierdzono przy wydłużeniu trwania tego procesu z 2 h do 4 h. Przy zastosowaniu H_3PO_4 nastąpił wzrost powierzchni właściwej węgla aktywnego z $481 m^2/g$ do $597 m^2/g$, a przy użyciu $ZnCl_2$ z $695 m^2/g$ do $810 m^2/g$. Wartości te dotyczyły węgla otrzymanych po procesie aktywacji przeprowadzonym w temperaturze $600^\circ C$ w ciągu 2 h. Dalsze wydłużanie czasu impregnacji nie powodowało już istotnego zwiększenia powierzchni właściwej węgla aktywnego. W pracy pokazano również, że istotne znaczenie ma ilość użytego środka aktywującego.

Piroliza odpadów drewna dębowego bez czynnika aktywującego prowadziła do otrzymania węgla o powierzchni właściwej wynoszącej jedynie $150 m^2/g$, natomiast zastosowanie H_3PO_4 , jako aktywatora, w ilości 60% (wag.) prowadziło do otrzymania węgla aktywnego o powierzchni właściwej równej $931 m^2/g$. Ponadto okazuje się, że wstępna obróbka karbonizatu kwasami może wpłynąć na zwiększenie zarówno powierzchni właściwej, jak i objętości porów. W pracy [74] pokazano, że stosując wstępną obróbkę HNO_3 karbonizowanych, zużytych opon, a następnie aktywując je fizycznie za pomocą CO_2 można otrzymać węgle aktywne o powierzchni właściwej od $416 m^2/g$ do $1014 m^2/g$. Podczas procesu aktywacji następował wzrost objętości mikro- i mezoporów adsorbentu.

Intensywność mieszania

Istotne znaczenie w procesie adsorpcji ma również intensywność mieszania węgla aktywnego z roztworem wodnym barwnika. Odpowiedni dobór prędkości mieszania umożliwia zwiększenie ilości zaadsorbowanego barwnika na powierzchni węgla aktywnego. Autorzy pracy [75] zbadali wpływ prędkości mieszania na adsorpcję oranżu metylenowego na nanorurkach węglowych. Przy znacznym wzroście prędkości mieszania z 300 obr./min do 700 obr./min uzyskano blisko dwukrotne zwiększenie adsorpcji barwnika z 25 mg/g do 45 mg/g. Autorzy tłumaczyli wzrost adsorpcji barwnika przy tak dużej prędkości mieszania zwiększeniem, w pewnym stopniu, dostępności barwnego związku organicznego do powierzchni wewnętrznej adsorbentu.

Czas kontaktu adsorbentu z roztworem

Wzrost początkowej zawartości barwnika w roztworze powoduje wydłużenie czasu ustalania się stanu równowagi adsorpcyjnej na adsorbencie węglowym [76]. W pracy [77] zauważono, że wraz ze wzrostem stężenia początkowego błękitu metylenowego z $50 g/m^3$ do $450 g/m^3$ stan równowagi adsorpcyjnej barwnika na mikroporowatym węglu ustalał się coraz wolniej. Autorzy pracy [78] użyli $25 g/m^3$ barwnika reaktywnego, a stan równowagi adsorpcyjnej

ustalał się najszybciej, bo zaledwie w ciągu 5 min. Użycie roztworu barwnika o stężeniu $150 g/m^3$ prowadziło do prawie 100% jego usunięcia dopiero po 90 min. W wypadku największego stężenia wynoszącego $300 g/m^3$ odnotowano tylko 71% usunięcia barwnika w ciągu 90 min, lecz nie zaobserwowano w tym czasie osiągnięcia stanu równowagi.

Temperatura

Wzrost temperatury skutkuje na ogół zmniejszeniem adsorpcji fizycznej, natomiast w przypadku chemisorpcji obserwuje się wzrost skuteczności adsorpcji barwnika z roztworu wodnego. Zjawisko to jest często widoczne już przy niewielkim wzroście temperatury [79].

Początkowa zawartość barwnika

Na skuteczne usunięcie barwnika z roztworu zasadniczy wpływ ma ilość użytego adsorbentu. Masa zaadsorbowanego barwnika na jednostkę masy adsorbentu (w mg/g lub mmol/g) na ogół do pewnego stopnia wzrasta wraz ze wzrostem stężenia barwnika. W pracy [80] stwierdzono, że w celu całkowitego usunięcia czerwieni reaktywnej należało wraz ze wzrostem jej stężenia początkowego z $10 g/m^3$ do $40 g/m^3$ zwiększyć dawkę węgla aktywnego o symbolu CFC (coconut flower carbon – węgiel uzyskany z drewna kokosowego) z 0,3 g do 0,5 g na $50 cm^3$ roztworu. Autorzy pracy [77] badali adsorpcję błękitu metylenowego w dość szerokim przedziale stężeń $50\div 450 g/m^3$ na węglu aktywnym uzyskanym z odpadów rolnych. Adsorbowano ten barwnik w czasie 5,5 h na mikroporowatym węglu aktywnym w ilości 0,02 g na $40 cm^3$ roztworu ($0,5 kg/m^3$). Przy małych stężeniach początkowych roztworu barwnika uzyskano duży wzrost adsorpcji błękitu metylenowego na badanym adsorbencie, przy czym wraz ze wzrostem stężenia początkowego barwnika różnica w adsorpcji była coraz mniejsza. Przy największych badanych stężeniach błękitu metylenowego ($320 g/m^3$ i $450 g/m^3$) nie obserwowano już poprawy skuteczności adsorpcji tego barwnika. Autorzy pracy [81] badali wpływ ilości użytego węgla (w zakresie $2\div 24 kg/m^3$) na stopień usunięcia z roztworów wodnych dwóch barwników kationowych – zieleni malachitowej i safraniny O. Badania przeprowadzono z użyciem trzech węgli – handlowego (Merck) i dwóch (o symbolach ULV-AC i SYS-AC) otrzymanych w warunkach laboratoryjnych z różnych rodzajów glonów. Całkowite usunięcie barwników z roztworów uzyskano w wypadku zastosowania węgla w ilości $10 kg/m^3$ w przypadku zieleni malachitowej oraz $6 kg/m^3$ w przypadku safraniny O, po upływie 120 min. Wyniki badań opisanych w pracy [82] wskazują, jaki procent barwnika usuwano w czasie 60 min adsorpcji w zależności od zastosowanej naważki węgla aktywnego wynoszącej 0,1 g, 0,25 g i 0,5 g. Badany węgiel otrzymano z chwastu o nazwie *Parthenium hysterophorus*. Całkowite zaadsorbowanie błękitu metylenowego o stężeniu $25 g/m^3$ osiągnięto przy użyciu 0,5 g węgla aktywnego w ciągu 10÷15 min. W wypadku zastosowania mniejszej masy węgla (0,1 g) adsorpcja przebiegła z wydajnością już tylko 80% w czasie 45 min. Użycie większej masy węgla aktywnego wpłynęło korzystnie na wydajność oraz prędkość adsorpcji barwnika. W pracy [83] przedstawiono wyniki badań dotyczących adsorpcji dwóch barwników anionowych – błękitu bezpośredniego (DB 78) i czerwieni bezpośredniej (DR 31). Użyto dawkę węgla wynoszącą $1 kg/m^3$ w celu zbadania jego właściwości adsorpcyjnych w przedziale stężeń barwników $25\div 100 g/m^3$. Wykazano, że pojemność adsorbentu

została całkowicie zapełniona w ciągu 30 min, a wraz ze wzrostem stężenia barwnika z 25 g/m^3 do 100 g/m^3 zaobserwowano spadek wartości adsorpcji. Przy stężeniu początkowym 25 g/m^3 uzyskano około 97% usunięcia barwnika, a przy 100 g/m^3 skuteczność usuwania barwnika wynosiła tylko 60%. W pracy [79] badano adsorpcję błękitu reaktywnego 222 na granulowanym węglu aktywnym. Do badań użyto 10 g węgla na 300 cm^3 roztworu barwnika o stężeniu w przedziale $25\text{--}300 \text{ g/m}^3$. Badano adsorpcję w czasie 90 min i zauważono, że wraz ze wzrostem stężenia początkowego skuteczność usuwania barwnika zmalała z 96% (25 g/m^3) do 71% (300 g/m^3).

Wartość pH roztworu

Ważnym czynnikiem wpływającym w znacznym stopniu na adsorpcję barwników z roztworów wodnych są oddziaływania międzycząsteczkowe na granicy faz ciało stałe–ciecz, które w dużej mierze zależą od pH roztworu. Ładunek na powierzchni badanego węgla aktywnego, wynikający z łącznego wpływu wszystkich grup funkcyjnych znajdujących się na jego powierzchni, można określić na podstawie pH punktu ładunku zerowego (pH_{PZC}). Wartość ta określa pH, przy którym badany materiał węglowy zanurzony w elektrolicie wykazuje zerowy ładunek na powierzchni. Gdy adsorpcja odbywa się przy $\text{pH} > \text{pH}_{\text{PZC}}$ powierzchnia adsorbentu jest naładowana ujemnie, natomiast gdy $\text{pH} < \text{pH}_{\text{PZC}}$ powierzchnia naładowana jest dodatnio [84]. W pracy [66] określono wartość pH_{PZC} różnych materiałów węglowych – w przypadku pyłowego węgla aktywnego była ona równa 5,1, a w przypadku wielościennych nanorurek węglowych wynosiła 4,2. Na tej podstawie stwierdzono, że na powierzchni pyłowego węgla aktywnego występował większy ładunek ujemny niż na nanorurkach węglowych. Z tego względu kationowy barwnik (błękit metylenowy) wykazywał większe powinowactwo do bardziej ujemnej powierzchni węgla pyłowego niż barwnik anionowy (czerwień Kongo). Autorzy pracy [85] przedstawili wpływ pH na adsorpcję barwnika kationowego – czerwieni zasadowej 46 – na węglu aktywnym uzyskanym z nasion dzikiego drzewa oliwnego. Przedział pH wynosił od 2 do 11, natomiast wartość pH_{PZC} badanego adsorbentu wynosiła 3,9. Skuteczność usuwania barwnika zwiększała się wraz ze wzrostem pH roztworu od 58,5% ($\text{pH}=3$) do 93,2% ($\text{pH}=9$). W wielu wypadkach odnotowuje się następującą zależność: przy kwasowym pH roztworu skuteczność usuwania barwnika anionowego wzrasta, a kationowego maleje (odwrotna sytuacja ma miejsce przy pH zasadowym) [26, 77]. W pracy [86] przedstawiono wpływ pH roztworu na proces usuwania barwnika anionowego – czerwieni kwasowej 87. Badano adsorpcję tego barwnika w przedziale pH od 3 do 12 na węglu otrzymanym z soi. Zaobserwowano, że przy niskich wartościach pH roztworu skuteczność usuwania tego barwnika wzrastała. Tłumaczono to wpływem naładowanej dodatnio powierzchni węgla aktywnego, co sprzyjało przyciąganiu cząsteczek barwnika o ujemnym ładunku. Autorzy pracy [87] badali również wpływ pH na adsorpcję anionowej czerwieni reaktywnej na handlowym węglu aktywnym F400 oraz na materiale uzyskanym podczas koksowania węgla brunatnego. Skuteczność usuwania barwnika na obu adsorbentach była zdecydowanie większa przy pH w przedziale 2–6, co wynikało z dominującego działania jonów H^+ , które wpływają na dodatnie naładowanie powierzchni, co sprzyja adsorpcji barwnika anionowego.

Podsumowanie

Zjawisko adsorpcji, szczególnie na granicy faz ciało stałe–ciecz, z powodu udziału w nim wielu czynników, jest procesem bardzo złożonym. Wartość powierzchni właściwej porowatego materiału węglowego nie jest jedynym parametrem wpływającym na wydajność tego procesu, choć niewątpliwie bardzo istotnym. Ważne są również takie czynniki, jak wielkość ziaren adsorbentu, rodzaj grup funkcyjnych na jego powierzchni, pH roztworu czy masa cząsteczkowa barwnika oraz ładunek aktywnej części cząsteczki barwnika w roztworze wodnym, które wpływają na proces adsorpcji w różnym stopniu. Do przeprowadzenia skutecznego procesu adsorpcji barwników z roztworów wodnych na porowatych materiałach węglowych pomocne są także charakterystyka parametrów struktury porowatej adsorbentu oraz charakter chemiczny usuwanych barwników. Znajomość tych informacji, w połączeniu z zastosowaniem odpowiedniego pH roztworu, właściwej masy węgla oraz wystarczająco długiego czasu prowadzenia procesu, może zapewnić skuteczne oczyszczenie wody z barwników organicznych. Adsorpcja barwników anionowych przebiega ze znacznie większą wydajnością w środowisku kwasowym. Analogicznie większość barwników kationowych adsorbują się lepiej na adsorbentach węglowych w środowisku zasadowym. Zsyntezowane materiały węglowe o bardziej mikroporowatej strukturze skutecznie adsorbują barwniki o stosunkowo małej masie cząsteczkowej, natomiast zdecydowanie lepsze właściwości adsorpcyjne względem barwników o średniej i dużej masie cząsteczkowej wykazują węgle aktywne o mieszanej mikro- i mezoporowatej strukturze.

Prof. J. Choma – projekt został sfinansowany ze środków Narodowego Centrum Nauki przyznanych na podstawie decyzji nr DEC-2013/09/B/ST5/00076.

Mgr M. Czubaszek – projekt został sfinansowany ze środków grantu WAT RMN nr 970/2014.

LITERATURA

1. M. SAHASRABUDHE, M.G. PATHADE: Biodegradation of C.I. Reactive Red 195 by *Enterococcus faecalis* strain YZ66. *World Journal of Microbiology and Biotechnology* 2012, Vol. 28, pp. 815–826.
2. A.K. MISHRA, T. AROCKIADOSS, S. RAMAPRABHU: Study of removal of azo dye by functionalized multi walled carbon nanotubes. *Chemical Engineering Journal* 2010, Vol. 162, pp. 1026–1034.
3. C. O'NEILL, F.R. HAWKES, D.L. HAWKES, N.D. LOURENCO, H.M. PINHEIRO, W. DELE: Colour in textile effluents – sources, measurement, discharge consents and simulation: A review. *Journal of Chemical Technology and Biotechnology* 1999, Vol. 74, pp. 1009–1018.
4. K. BLUS: Synthesis and properties of disazo acid dyes. *Dyes and Pigments* 1999, Vol. 43, pp. 183–188.
5. P. KAUSHIK, A. MALIK: Comparative performance evaluation of *Aspergillus lentulus* for dye removal through bioaccumulation and biosorption. *Environmental Science and Pollution Research* 2013, Vol. 20, pp. 2882–2892.
6. E. SUDOVA, J. MACHOVA, Z. SVOBODOVA, T. VESELY: Negative effects of malachite green and possibilities of its replacement in the treatment of fish eggs and fish: A review. *Veterinarni Medicina* 2007, Vol. 52, No. 12, pp. 527–539.
7. M.F.R. PEREIRA, S.F. SOARES, J.J.M. ORFAO, J.L. FIGUEIREDO: Adsorption of dyes on activated carbons: Influence of surface chemical groups. *Carbon* 2003, Vol. 41, pp. 811–821.

8. R.J. de JONGE, A.M. BREURE, J.G. van ANDEL: Reversibility of adsorption of aromatic compounds onto powdered activated carbon (PAC). *Water Research* 1996, Vol. 30, pp. 883–892.
9. Q. QIN, J. MA, K. LIU: Adsorption of anionic dyes on ammonium-functionalized MCM-41. *Journal of Hazardous Materials* 2009, Vol. 162, pp. 133–139.
10. J. CHOMA, M. JARONIEC, A. ZAWIŚLAK, K. JEDYNAK: Adsorpcyjne właściwości nanoporowatych materiałów węglowych otrzymanych z wykorzystaniem matryc krzemionkowych i polimerowych (Adsorption properties of nanoporous carbon materials synthesized using siliceous and polymeric templates). *Ochrona Środowiska* 2009, vol. 31, nr 3, ss. 17–24.
11. V.K. GARG, R. GUPTA, A.B. YADAY, R. KUMAR: Dye removal from aqueous solution by adsorption on treated sawdust. *Bioresource Technology* 2003, Vol. 89, pp. 121–124.
12. X. WANG, N. ZHU, B. YIN: Preparation of sludge-based activated carbon and its application in dye wastewater treatment. *Journal of Hazardous Materials* 2008, Vol. 153, pp. 22–27.
13. A.M.D. JESUS, L.P.C. ROMAO, B.R. ARAUJO, A.S. COSTA, J.J. MARQUES: Use of humin as an alternative material for adsorption/desorption of reactive dyes. *Desalination* 2011, Vol. 274, pp. 13–21.
14. L.S. CHAN, W.H. CHEUNG, G. MCKAY: Adsorption of acid dyes by bamboo derived activated carbon. *Desalination* 2008, Vol. 218, pp. 304–312.
15. H. TAMAI, T. YOSHIDA, M. SASAKI, H. YASUDA: Dye adsorption on mesoporous activated carbon fiber obtained from pitch containing yttrium complex. *Carbon* 1999, Vol. 37, pp. 983–989.
16. F.M. ACHADO, C.P. BERGMANN, T.H.M. FERNANDES, E.C. LIMA, B. ROYER, T. CALVETE, S.B. FAGAN: Adsorption of Reactive Red M-2BE dye from water solutions by multi-walled carbon nanotubes and activated carbon. *Journal of Hazardous Materials* 2011, Vol. 192, pp. 1122–1131.
17. S. WANG, C.W. NG, W. WANG, Q. LI, Z. HAO: Synergistic and competitive adsorption of organic dyes on multiwalled carbon nanotubes. *Chemical Engineering Journal* 2012, Vol. 197, pp. 34–40.
18. W. ZHANG, C.W. WU: Dyeing of multiple types of fabrics with a single reactive azo disperse dye. *Chemical Papers* 2014, Vol. 68, No. 3, pp. 330–335.
19. H. XIE, CH. LI, J. XU, H. LI: The mechanism of Evans Blue removal by sunflower. *Journal of Chemical and Pharmaceutical Research* 2014, Vol. 6, No. 1, pp. 327–331.
20. I. HUSAIN, J. HUSAIN, M. ARIF: Environmental impact of dyeing and printing industry of Sanganer, Rajasthan (India). *Turkish Journal of Engineering and Environmental Sciences* 2013, Vol. 37, pp. 272–285.
21. I. SENER, K. SARKAYA: Synthesis and investigation absorption features of some novel hetarylazo dyes derived from calix[4]resorcinarene. *SDU Journal of Science (E-Journal)* 2013, Vol. 8, No. 2, pp. 175–189.
22. A. BAFANA, S.S. DEVI, T. CHAKRABARTI: Azo dyes: past, present and the future. *Environmental Reviews* 2011, Vol. 19, pp. 350–370.
23. S.M. AI-MOUSAWI, M.A. EI-APASERY, M.H. ELNAGDI: Microwave assisted dyeing of polyester fabrics with disperse dyes. *Molecules* 2013, Vol. 18, pp. 11033–11043.
24. G. MOUSSAVI, M. MAHMOUDI: Removal of azo and anthraquinone reactive dyes from industrial wastewaters using MgO nanoparticles. *Journal of Hazardous Materials* 2009, Vol. 168, pp. 806–812.
25. J.J. SORIANO, J. MATHIEU-DENONCOURT, G. NORMAN, S.R. DE SOLLA, V.S. LANGLOIS: Toxicity of the azo dyes Acid Red 97 and Bismarck Brown Y to Western clawed frog (*Silurana tropicalis*). *Environmental Science and Pollution Research* 2014, Vol. 21, pp. 3582–3591.
26. M.A.M. SALLEH, D.K. MAHMOUD, W.A. KARIM, A. IDRIS: Cationic and anionic dye adsorption by agricultural solid wastes: A comprehensive review. *Desalination* 2011, Vol. 280, pp. 1–13.
27. W. ZHANGA, H. YANG, L. DONG, H. YANA, H. LI, Z. JIANG, X. KAN, A. LI, R. CHENG: Efficient removal of both cationic and anionic dyes from aqueous solutions using a novel amphoteric straw-based adsorbent. *Carbohydrate Polymers* 2012, Vol. 90, pp. 887–893.
28. S.M. AI-MOUSAWI, M.A. EI-APASERY, M.H. ELNAGDI: Arylazoazines and arylazoazoles as interesting disperse dyes: Recent developments with emphasis on our contribution laboratory outcomes. *European Journal of Chemistry* 2014, Vol. 5, No. 1, pp. 192–200.
29. C. ZAHARIA, D. SUTEU: Textile organic dyes – characteristics, polluting effects and separation/elimination procedures from industrial effluents – a critical overview. In: T. PUZYŃ and A. MOSTRAG-SZLICHTYŃG [Eds.]: *Organic Pollutants Ten Years After the Stockholm Convention – Environmental and Analytical Update*. InTech, Rijeka 2012.
30. J.J. LONG, Y.Q. MA, J.P. ZHAO: Investigations on the level dyeing of fabrics in supercritical carbon dioxide. *The Journal of Supercritical Fluids* 2011, Vol. 57, pp. 80–86.
31. V.K. GUPTA, SUHAS: Application of low-cost adsorbents for dye removal – a review. *Journal of Environmental Management* 2009, Vol. 90, pp. 2313–2342.
32. I.A. BHATTI, S. ADEEL, R. NADEEM, T. ASGHAR: Improvement of colour strength and colourfastness properties of gamma irradiated cotton using reactive black-5. *Radiation Physics and Chemistry* 2012, Vol. 81, pp. 264–266.
33. D.J. JOO, W.S. SHIN, J.H. CHOI, S.J. CHOI, M.C. KIM, M.H. HAN, T.W. HA, Y.H. KIM: Decolorization of reactive dyes using inorganic coagulants and synthetic polymer. *Dyes and Pigments* 2007, Vol. 73, pp. 59–64.
34. T.H.Y. KIM, C. PARK, S. KIM: Water recycling from desalination and purification process of reactive dye manufacturing industry by combined membrane filtration. *Journal of Cleaner Production* 2005, Vol. 13, pp. 779–786.
35. M. GOUAMID, M.R. OUAHRANI, M.B. BENSACI: Adsorption equilibrium, kinetics and thermodynamics of methylene blue from aqueous solutions using Date Palm Leaves. *Energy Procedia* 2013, Vol. 36, pp. 898–907.
36. S. M. BURKINSHAW, N. KUMAR: The mordant dyeing of wool using tannic acid and FeSO₄, Part 1: Initial findings. *Dyes and Pigments* 2009, Vol. 80, pp. 53–60.
37. Q. FAN, S. HOSKOTE, Y. HOU: Reduction of colorants in nylon flock dyeing effluent. *Journal of Hazardous Materials B* 2004, Vol. 112, pp. 123–131.
38. L. BILIŃSKA, K. BILIŃSKI: System oczyszczania ścieków i zamykania obiegu wody – linia odnowy wody w Zakładzie Włókienniczym „Biliński” sp.j. Mat. XXVIII Seminarium Polskich Kolorystów, Szczyrk 2012, ss. 7–12.
39. K. SAWADA, M. UEDA: Adsorption behavior of direct dye on cotton in non-aqueous media. *Dyes and Pigments* 2003, Vol. 58, pp. 37–40.
40. N.M. PAREKH, K.C. MAHERIA: Colorimetric studies of heterocyclic monoazo reactive dyes and their dyeing applications on cotton, silk, and wool fibers. *Research on Chemical Intermediates* 2014, Vol. 40, pp. 1003–1019.
41. O. PEREZ-GARCIA, F.M.E. ESCALANTE, L.E. DEBASHAN, Y. BASHAN: Heterotrophic cultures of microalgae: Metabolism and potential products. *Water Research* 2011, Vol. 45, pp. 11–36.
42. R.G. SARATALE, G.D. SARATALE, J.S. CHANG, S.P. GOVINDWAR: Decolorization and biodegradation of reactive dyes and dye wastewater by a developed bacterial consortium. *Biodegradation* 2010, Vol. 21, pp. 999–1015.
43. B. XIN, Y. ZHANG, C. LIU, S. CHEN, B. WU: Comparison of specific adsorption capacity of different forms of fungal pellets for removal of Acid Brilliant Red B from aqueous solution and mechanisms exploration. *Process Biochemistry* 2012, Vol. 47, pp. 1197–1201.
44. R. KHAN, P. BHAWANA, M.H. FULEKAR: Microbial decolorization and degradation of synthetic dyes: A review. *Reviews in Environmental Science and Bio/Technology* 2013, Vol. 12, pp. 75–97.

45. H. ALI: Biodegradation of synthetic dyes – a review. *Water, Air & Soil Pollution* 2010, Vol. 213, pp. 251–273.
46. M.D. CHENGALROYEN, E.R. DABBS: The microbial degradation of azo dyes: Minireview. *World Journal of Microbiology and Biotechnology* 2013 Vol. 29, pp. 389–399.
47. D.J. JOO, W.S. SHIN, J.-H. CHOI, S.J. CHOI, M.C. KIM, M.H. HAN, T.W. HA, Y.H. KIM: Decolorization of reactive dyes using inorganic coagulants and synthetic polymer. *Dyes and Pigments* 2007, Vol. 73, pp. 59–64.
48. A.Y. ZAHIRIM, C. TIZAOUI, N. HILAL: Evaluation of several commercial synthetic polymers as flocculant aids for removal of highly concentrated C.I. Acid Black 210 dye. *Journal of Hazardous Materials* 2010, Vol. 182, pp. 624–630.
49. J.J. SHEN, L.L. RENA, Y.Y. ZHUANG: Interaction between anionic dyes and cationic flocculant P(AM-DMC) in synthetic solutions. *Journal of Hazardous Materials* 2006, Vol. 136, pp. 809–815.
50. M. RIERA-TORRES, C. GUTIERREZ-BOUZAN, M. CRE-SPI: Combination of coagulation–flocculation and nanofiltration techniques for dye removal and water reuse in textile effluents. *Desalination* 2010, Vol. 252, pp. 53–59.
51. G. CRINI: Non-conventional low-cost adsorbents for dye removal: A review. *Bioresource Technology* 2006, Vol. 97, pp. 1061–1085.
52. S. YUA, M. LIUA, M. MAA, M. QIA, Z. LUA, C. GAO: Impacts of membrane properties on reactive dye removal from dye/salt mixtures by asymmetric cellulose acetate and composite polyamide nanofiltration membranes. *Journal of Membrane Science* 2010, Vol. 350, pp. 83–91.
53. S. RANGABASHIYAM, N. ANU, N. SELVERAJU: Sequestration of dye from textile industry wastewater using agricultural waste products as adsorbents. *Journal of Environmental Chemical Engineering* 2013, Vol. 1, pp. 629–641.
54. A.H. HASSANI, R. MIRZAYEE; S. NASSERI, M. BORGHEI, M. GHOLAMI; B. TORABIFAR: Nanofiltration process on dye removal from simulated textile wastewater. *International Journal of Environmental Science and Technology* 2008, Vol. 5, No. 3, pp. 401–408.
55. X. WEI, X. KONG, C. SUN, J. CHEN: Characterization and application of a thin-film composite nanofiltration hollow fiber membrane for dye desalination and concentration. *Chemical Engineering Journal* 2013, Vol. 223, pp. 172–182.
56. B. SAKINTUNA, Y. YURUM: Templated Porous Carbons: A Review. *Industrial & Engineering Chemistry Research* 2005, Vol. 44, pp. 2893–2902.
57. R.J. de JONGE, A.M. BREURE, J.G. van ANDEL: Reversibility of adsorption of aromatic compounds onto powdered activated carbon (PAC). *Water Research* 1996, Vol. 30, pp. 883–892.
58. M. GARCIA-OTO, N.F. MONTILLA, M.A. LILLO-RODENAS, E. MORALLO, J.L. VAZQUEZ: Electrochemical regeneration of activated carbon saturated with toluene. *Journal of Applied Electrochemistry* 2005, Vol. 35, pp. 319–325.
59. Y. QI, A.F.A. HOADLEY, A.L. CHAFFEE, G. GARNIER: Characterization of lignite as an industrial adsorbent. *Fuel* 2011, Vol. 90, pp. 1567–1574.
60. S. WANG, Z.H. ZHU: Effects of acidic treatment of activated carbons on dye adsorption. *Dyes and Pigments* 2007, Vol. 75, pp. 306–314.
61. Y.S. AI-DEGS, M.I. EI-BARGHOUTH, A.H. EI-SHEIKH, G.M. WALTER: Effect of solution pH, ionic strength, and temperature on adsorption behavior of reactive dyes on activated carbon. *Dyes and Pigments* 2008, Vol. 77, pp. 16–23.
62. M. HADIA, M. R. SAMARGHANDIA, G. MCKAY: Equilibrium two-parameter isotherms of acid dyes sorption by activated carbons: Study of residual errors. *Chemical Engineering Journal* 2010, Vol. 160, pp. 408–416.
63. M.J. MARTIN, A. ARTOLA, M.D. BALAGUER, M. RIGOLA: Activated carbons developed from surplus sewage sludge for the removal of dyes from dilute aqueous solutions. *Chemical Engineering Journal* 2003, Vol. 94, pp. 231–239.
64. M. RAFATULLAH, O. SULAIMAN, R. HASHIM, A. AHMAD: Adsorption of methylene blue on low-cost adsorbents: A review. *Journal of Hazardous Materials* 2010, Vol. 177, pp. 70–80.
65. S. KARACA, A. GURSES, M. ACIKYILDIZ, M. EJDER (KORUCU): Adsorption of cationic dye from aqueous solutions by activated carbon. *Microporous and Mesoporous Materials* 2008, Vol. 115, pp. 376–382.
66. M. SZLACHTA, P. WOJTOWICZ: Adsorption of methylene blue and Congo red from aqueous solution by activated carbon and carbon nanotubes. *Water Science and Technology* 2013, Vol. 68, No. 10, pp. 2240–2248.
67. L.S. CHAN, W.H. CHEUNG, G. MCKAY: Adsorption of acid dyes by bamboo derived activated carbon. *Desalination* 2008, Vol. 218, pp. 304–312.
68. A.W.M. IP, J.P. BARFORD, G. MCKAY: A comparative study on the kinetics and mechanisms of removal of Reactive Black 5 by adsorption onto activated carbons and bone char. *Chemical Engineering Journal* 2010, Vol. 157, pp. 434–442.
69. S.M. MAK, B.T. TEY, K.Y. CHEAH, W.L. SIEW, K.K. TAN: Porosity characteristics and pore developments of various particle sizes palm kernel shells activated carbon (PKSAC) and its potential applications. *Adsorption* 2009, Vol. 15, pp. 507–519.
70. J. GALAN, A. RODRIGUEZ, J.M. GOMEZ, S.J. ALLEN, G.M. WALKER: Reactive dye adsorption onto a novel mesoporous carbon. *Chemical Engineering Journal* 2013, Vol. 219, pp. 62–68.
71. X. DONG, J. FU, X. XIONG, C. CHEN: Preparation of hydrophilic mesoporous carbon and its application in dye adsorption. *Materials Letters* 2011, Vol. 65, pp. 2486–2488.
72. Y. GUO, S. YANG, W. FU, J. QI, R. LI, Z. WANG, H. XU: Adsorption of malachite green on micro- and mesoporous rice husk-based active carbon. *Dyes and Pigments* 2003, Vol. 56, pp. 219–229.
73. S. TIMUR, I.C. KANTARLI, S. ONENC, J. YANIK: Characterization and application of activated carbon produced from oak cups pulp. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis* 2010, Vol. 89, pp. 129–136.
74. E.L. K. MUI, W.H. CHEUNG, M. VALIX, G. MCKAY: Mesoporous activated carbon from waste tyre rubber for dye removal from effluents. *Microporous and Mesoporous Materials* 2010, Vol. 130, pp. 287–294.
75. D. ZHAO, W. ZHANG, C. CHENA, X. WANG: Adsorption of methyl orange dye onto multiwalled carbon nanotubes. *Procedia Environmental Sciences* 2013, Vol. 18, pp. 890–895.
76. M.A. AHMAD, R. ALROZI: Removal of malachite green dye from aqueous solution using rambutan peel-based activated carbon: Equilibrium, kinetic and thermodynamic studies. *Chemical Engineering Journal* 2011, Vol. 171, pp. 510–516.
77. S.K. THEYDANA, M.J. AHMED: Adsorption of methylene blue onto biomass-based activated carbon by FeCl₃ activation: Equilibrium, kinetics, and thermodynamic studies. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis* 2012, Vol. 97, pp. 116–122.
78. A.R. DINCER, Y. GUNES, N. KARAKAYA, E. GUNES: Comparison of activated carbon and bottom ash for removal of reactive dye from aqueous solution. *Bioresource Technology* 2007, Vol. 98, pp. 834–839.
79. M.P. TAVLIEVA, S.D. GENIEVA, V.G. GEORGIEVA, L.T. VLAEV: Kinetic study of brilliant green adsorption from aqueous solution onto white rice husk ash. *Journal of Colloid and Interface Science* 2013, Vol. 409, pp. 112–122.
80. S. SENTHILKUMAAR, P. KALAAMANI, K. PORKODI, P.R. VARADARAJAN, C.V. SUBBARAM: Adsorption of dissolved Reactive red dye from aqueous phase onto activated carbon prepared from agricultural waste. *Bioresource Technology* 2006, Vol. 97, pp. 1618–1625.
81. A. SALIMA, B. BENAOUA, B. NOUREDDINE, L. DUCLAUX: Application of *Ulva lactuca* and *Systoceira stricta* algae-based activated carbons to hazardous cationic dyes removal from industrial effluents. *Water Research* 2013, Vol. 47, pp. 3375–3388.

82. S. CHATTERJEE, A. KUMARA, S. BASUB, S. DUTTA: Application of response surface methodology for Methylene Blue dye removal from aqueous solution using low cost adsorbent. *Chemical Engineering Journal* 2012, Vol. 181–182, pp. 289–299.
83. N.M. MAHMOODI, R. SALEHI, M. ARAMI: Binary system dye removal from colored textile wastewater using activated carbon: Kinetic and isotherm studies. *Desalination* 2011, Vol. 272, pp. 187–195.
84. Y.S. AI-DEGS, M.I. EI-BARGHOUTH, A.H. EI-SHEIKH, G.M. WALKER: Effect of solution pH, ionic strength, and temperature on adsorption behavior of reactive dyes on activated carbon. *Dyes and Pigments* 2008, Vol. 77, pp. 16–23.
85. F. KAOUAH, S. BOUMAZA, T. BERRAMA, M. TRARI, Z. BENDJAMA: Preparation and characterization of activated carbon from wild olive cores (oleaster) by H_3PO_4 for the removal of Basic Red 46. *Journal of Cleaner Production* 2013, Vol. 54, pp. 296–306.
86. A. MITTAL, D. JHARE, J. MITTAL: Adsorption of hazardous dye Eosin Yellow from aqueous solution onto waste material de-oiled soya: Isotherm, kinetics and bulk removal. *Journal of Molecular Liquids* 2013, Vol. 179, pp. 133–140.
87. S.V. MOHAN, J. KARTHIKEYAN: Adsorptive removal of reactive azo dye from an aqueous phase onto charfines and activated carbon. *Clean Technologies and Environmental Policy* 2004, Vol. 6, pp. 196–200.

Choma, J., Czubaszek, M., Jaroniec, M. Adsorption of Dyes from Aqueous Solutions on Active Carbons. *Ochrona Środowiska* 2015, Vol. 37, No. 3, pp. 3–14.

Abstract: This work represents an overview of the newest literature on comparison of biological, physical and chemical methods applied to removal of synthetic organic dyes from water. A special attention is given to dye adsorption processes on activated carbons. The main focus is on the adsorption process of cationic and anionic dyes on different activated carbon materials, including adsorbents from waste precursors. Numerous examples of commercial activated carbons applied for effective

removal of dyes from water solutions are presented. Parameters of their porous structure, as well as adsorption abilities of selected dyes are provided. Factors affecting the process of dye adsorption from water solutions are described (adsorbent mass and type, initial concentration and class of dye, adsorption time, mixing intensity, temperature and solution pH). In conclusion, it is demonstrated that the process of dye adsorption on activated carbons is one of the most important ways of effective dye removal from water solutions.

Keywords: Organic pollutants, cationic dye, anionic dye, water treatment, carbon materials.