

Marzena Czubaszek, Jerzy Choma

Adsorpcja wybranych barwników z roztworów wodnych na nanoporowatych materiałach węglowych otrzymanych z prekursorów polimerowych

Barwniki stanowią bardzo liczną i różnorodną grupę związków organicznych, które produkują się w ilościach sięgających milionów ton rocznie [1]. Wzrost zużycia barwników syntetycznych wpływa na pogorszenie stanu środowiska wodnego i stanowi realne zagrożenie zdrowia ludzi. W wypadku barwnych związków organicznych zabarwienie wody można dostrzec przeważnie już przy ich zawartości poniżej 1 mg/g [2]. Barwniki w większości są dobrze rozpuszczalne w wodzie, stabilne i słabo biodegradowalne. Na przykład błękit metylenowy, stosowany do barwienia wełny, jedwabiu czy bawełny, może powodować podrażnienia przewodu pokarmowego, wymioty czy biegunkę [3–5]. Oranż metylenowy, zaliczany do barwników azowych, jest stosowany w przemyśle tekstylnym, papierniczym i w laboratoriach badawczych. Barwniki te stanowią najpopularniejszą i największą grupę barwnych związków organicznych, które uważane są za toksyczne i mutagenne [6, 7]. Oranż II stosowany jest między innymi w atramentach, mydłach oraz w farbach do włosów. Jest to również barwnik azowy, określany jako niejadalny. Mimo że zakazano stosowania go w produktach spożywczych, odnotowuje się jednak jego obecność w niektórych produktach wytwarzanych w pojedynczych krajach [8, 9]. Z tych względów bardzo ważne jest usuwanie ze środowiska wodnego barwnych związków organicznych, które mogą uczulać, wpływać negatywnie na ogólne samopoczucie człowieka oraz wywoływać różnego rodzaju choroby, nie tylko skóry [10].

Metody adsorpcyjne są jednymi z najskuteczniejszych sposobów usuwania związków organicznych – w tym barwników organicznych – z roztworów wodnych. Mimo różnych czynników wpływających na skuteczność adsorpcji związków organicznych z wody (temperatura, pH, dodatkowe zanieczyszczenia czy właściwości fizykochemiczne samego zanieczyszczenia), jednak przede wszystkim właściwości samego adsorbentu decydują o skuteczności procesu adsorpcji. Z tego względu właśnie węgiel aktywny jest wykorzystywany do adsorpcyjnego usuwania zanieczyszczeń organicznych z roztworów wodnych [11]. Jakkolwiek węgiel aktywny należy do nieuporządkowanych materiałów nanoporowatych, to również uporządkowane, mezoporowate materiały węglowe mogą być dobrymi adsorbentami, za pomocą których z powodzeniem usuwa się z wody barwne związki organiczne.

Wyniki badań tych nowych nanoporowatych materiałów węglowych, otrzymanych z różnych prekursorów polimerowych, są bardzo obiecujące [12, 13]. Materiały te charakteryzują się dużymi wartościami powierzchni właściwej osiagającymi często 1000 m²/g, a w niektórych przypadkach nawet 2000 m²/g [14–16]. Nanoporowate materiały węglowe, otrzymane metodą miękkiego i twardego odwzorowania, mające bardzo dużą powierzchnię właściwą, opisano w pracy [17]. Najciekawszy z tych materiałów, mikroporowaty węgiel oznaczony symbolem NPC-AC (o powierzchni właściwej równej 2184 m²/g), otrzymano z alkoholu polifurfurylowego. Kolejny mezoporowaty węgiel o symbolu AC-OMC, otrzymany metodą miękkiego odwzorowania z wykorzystaniem floroglucyny jako prekursora węglowego, miał powierzchnię właściwą równą 1164 m²/g. Mezoporowaty węgiel o symbolu CMK8, otrzymany metodą twardego odwzorowania, miał powierzchnię właściwą równą 1790 m²/g, a mikro-mezoporowaty węgiel o symbolu NPC-PEG-AC, otrzymany z glikolu polietylenowego (PEG), charakteryzował się powierzchnią równą 2224 m²/g. Autorzy pracy [14] prowadzili badania węgla otrzymanych z makroporowatego polidwuwinylobenzenu (PDVB), stosując różne wartości temperatury aktywacji od 800 °C do 1000 °C oraz modyfikując węgle za pomocą stężonego kwasu siarkowego w temperaturze 40 °C oraz 120 °C. Otrzymano w ten sposób trzy węgle – wo-SPDVB-1000 o powierzchni właściwej 2298 m²/g, 40-SPDVB-1000 o powierzchni właściwej 2355 m²/g oraz 120-SPDVB-1000 o powierzchni właściwej 2220 m²/g. Objętość porów węgla aktywnych stosowanych do adsorpcji barwników w wielu wypadkach przekracza 1 cm³/g [18].

Badanie możliwości pochłaniania szkodliwych barwnych związków organicznych z roztworów wodnych na nanoporowatych węglach może odbywać się na podstawie izoterm adsorpcji, których przebieg określa charakter procesu adsorpcji. Na podstawie przebiegu izoterm adsorpcji uzyskuje się także bardzo ważną informację dotyczącą maksymalnej ilości zaadsorbowanego barwnika na powierzchni badanego węgla w zaproponowanych warunkach – temperatury, pH, odpowiedniego mieszania i dawki zastosowanego adsorbentu [19]. Szczególnie ważne są tego typu badania w przypadku nowych materiałów węglowych, otrzymanych na przykład z prekursorów polimerowych, a wśród nich dotyczy to między innymi uporządkowanych węgla mezoporowatych, otrzymanych przy użyciu kopolimerów trójblokowych z zastosowaniem metody miękkiego odwzorowania.

Obecnie obserwuje się znaczne zainteresowanie podobnymi materiałami, szczególnie do zastosowań adsorpcyjnych [17,20–28]. Jednakże wciąż bardzo mało badań dotyczy adsorpcji barwnych związków organicznych z roztworów wodnych na tych materiałach [20,27,29]. Wydaje się, że większym zainteresowaniem w tym względzie cieszą się uporządkowane węgle mezoporowate otrzymane metodą twardego odwzorowania [30]. Wyniki badań potwierdzają skuteczność usuwania za pomocą tego typu węgla między innymi takich barwników, jak czerwień kwasowa 73 i czerń reaktywna 5 [31], błękit metylenowy i oranż metylenowy [32], rodamina b, podstawowa fuksyna i zieleń metylenowa [33], zieleń malachitowa i zieleń brylantowa [14], czerwień reaktywna 2 [34], oranż kwasowy 8 [35] oraz czerń kwasowa 1 [36].

Celem badań, których wyniki zaprezentowano w niniejszej pracy, było wyznaczenie izoterm adsorpcji trzech wybranych barwników na trzech materiałach węglowych znacznie różniących się rozwinięciem struktury porowatej. Ponadto określono maksymalną wartość adsorpcji tych barwników oraz wyznaczono standardowe parametry charakteryzujące węgle wykorzystywane do adsorpcji z roztworów wodnych.

Materiały i metody badań

W prezentowanej pracy jako adsorbenty zastosowano oranż II – barwnik anionowy, oranż metylenowy – również zaliczany do barwników anionowych oraz błękit metylenowy – przedstawiciel barwników kationowych. Wszystkie użyte barwniki pochodziły z firmy Sigma-Aldrich. W badaniach jako adsorbenty wykorzystano dwa węgle laboratoryjne zsyntezowane z dwóch różnych prekursorów polimerowych oraz jeden węgiel handlowy, stosowany w układach oczyszczania wody. Pierwszy z nich to węgiel mikroporowaty o symbolu AC-SDVB, otrzymany z prekursora polimerowego – sulfonowej żywicy styrenowo-dwuwinylbenzenowej. Drugim był natomiast mezoporowaty materiał węglowy o symbolu OMC-PF, otrzymany metodą miękkiego odwzorowania z żywicy fenolowo-formaldehydowej. W celach porównawczych, podobnie jak we wcześniejszej pracy własnej [37], zastosowano handlowy węgiel aktywny o strukturze mikro-mezoporowatej i symbolu AC-F400 (Chemviron Carbon, Wielka Brytania). Parametry struktury porowatej badanych węgli przedstawiono w tabeli 1.

Tabela 1. Parametry struktury porowatej badanych materiałów węglowych [38, 39]

Table 1. Porous structure parameters for the studied carbon materials [38, 39]

Parametr, jednostka	Materiał węglowy		
	AC-SDVB	OMC-PF	AC-F400
S_{BET} , m ² /g	2480	660	1260
V_c , cm ³ /g	1,33	0,65	0,73
V_{mi} , cm ³ /g	1,07	0,18	0,54
V_{me} , cm ³ /g	0,26	0,22	0,19
Mikroporowatość, %	80	34	74

S_{BET} – powierzchnia właściwa wyznaczona metodą BET

V_c – całkowita objętość porów

V_{mi} – objętość mikroporów

V_{me} – objętość mezoporów

Badania adsorpcji z roztworów wodnych przeprowadzono z użyciem roztworów barwników w szerokim przedziale stężeń – od 50 mg/dm³ do 350 mg/dm³. Do kolb Erlenmeyera o pojemności 100 cm³ dodano kolejno po 50 cm³ roztworu barwnika o wzrastającym stężeniu, a następnie wsypano określoną masę danego węgla (AC-SDVB – 0,02 g, OMC-PF – 0,06 g oraz AC-F400 – 0,1 g). Dawkę użytego materiału węglowego w badaniach adsorpcji przyjęto na podstawie wcześniej wykonanych badań kinetycznych [37]. Materiał węglowy użyty do badań wstępnie przemyto wodą destylowaną, a następnie wysuszono do stałej masy w temperaturze 110°C w ciągu 2 h. Węgiel wytrząsano w roztworze wodnym barwnika na wytrząsarce laboratoryjnej (JW Electronic, Polska) w stałej temperaturze 25°C (200 drgań/min). Czas wytrząsania próbek był uzależniony od zastosowanego materiału węglowego. W kolejnym etapie badań oddzielono węgiel od roztworu barwnika za pomocą filtrów strzykawkowych o średnicy porów 0,22 μm. Stężenie barwników oznaczono metodą spektrofotometryczną przy użyciu spektrofotometru UV-VIS (Rayleigh, Chiny). Pomiar wykonano przy wcześniej ustalonych długościach fali, odpowiadających maksimum absorpcji odpowiedniego barwnika (OII – λ=483 nm, OM – λ=465 nm i BM – λ=663 nm).

Scharakteryzowano również właściwości adsorpcyjne badanych materiałów węglowych, wyznaczając wartości dwóch standardowych parametrów – liczbę jodową (LJ) określono według normy PN-83/C-97555.03 (ilość mg jodu zaadsorbowanego przez 1 g badanego węgla z roztworu wyjściowego jodu o stężeniu 0,2 mol/dm³), natomiast liczbę metylenową (LM) wyznaczono zgodnie z normą PN-82/C-97555.03 (ilość cm³ zaadsorbowanego roztworu błękitu metylenowego, o wyjściowym stężeniu 0,12% wag., przez 0,2 g badanego węgla). Ponadto określono wartość pH wyciągu wodnego według normy PN-85/C-97555.10.

Wykonano także zdjęcia (SEM) powierzchni badanych materiałów węglowych przy użyciu skaningowego mikroskopu elektronowego LEO 1530 (Zeiss, Niemcy).

Obliczenia

Adsorpcję równowagową (a) barwników z roztworów wodnych na materiałach węglowych wyrażono jako ilość zaadsorbowanego związku organicznego na jednostkę masy użytego węgla (mg/g) i obliczono ze wzoru [40]:

$$a = \frac{(C_0 - C_e)}{m} V \quad (1)$$

w którym:

a – równowagowa ilość zaadsorbowanego barwnika, mg/g

C_0 – stężenie początkowe roztworu barwnika, mg/dm³

C_e – stężenie równowagowe roztworu barwnika, mg/dm³

V – objętość roztworu barwnika użytego do adsorpcji, dm³

m – masa węgla, g

Badania adsorpcji barwników na węglach aktywnych prowadzono w stałej temperaturze równej 25°C. Do opisu adsorpcji wykorzystano trzy równania izoterm adsorpcji – Langmuira, Freundlicha oraz Langmuira-Freundlicha:

– równanie izoterm Langmuira w postaci [41]:

$$a = a_{mL} \frac{K_L C_e}{1 + K_L C_e} \quad (2)$$

w której:

a – równowagowa ilość zaadsorbowanego barwnika, mg/g

C_e – stężenie równowagowe roztworu barwnika, mg/dm³

a_{mL} – maksymalna pojemność adsorpcyjna węgla względem barwnika, mg/g

K_L – stała Langmuira, dm^3/mg

– równanie izotermy Freundlicha w postaci [41]:

$$a = K_F C_e^{\frac{1}{n}} \quad (3)$$

w której:

a – równowagowa ilość zaadsorbowanego barwnika, mg/g

C_e – stężenie równowagowe roztworu barwnika, mg/dm^3

K_F – stała Freundlicha, mg/g

n – stała

– równanie izotermy Langmuira-Freundlicha w postaci [42]:

$$a = \frac{a_{mLF} (K_{LF} C_e)^m}{1 + (K_{LF} C_e)^m} \quad (4)$$

w której:

a – równowagowa ilość zaadsorbowanego barwnika, mg/g

C_e – stężenie równowagowe roztworu barwnika, mg/dm^3

a_{mLF} – maksymalna pojemność adsorpcyjna węgla względem barwnika, mg/g

K_{LF} – stała Langmuira-Freundlicha, dm^3/mg

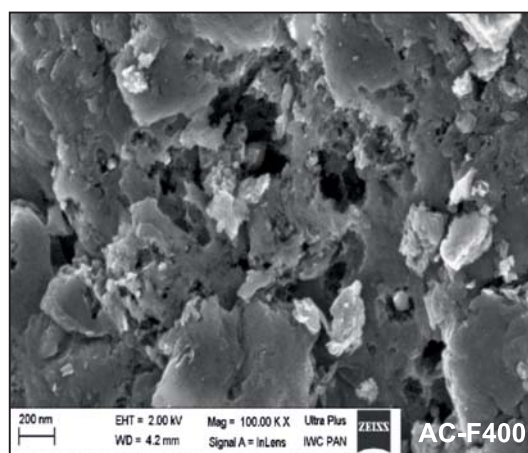
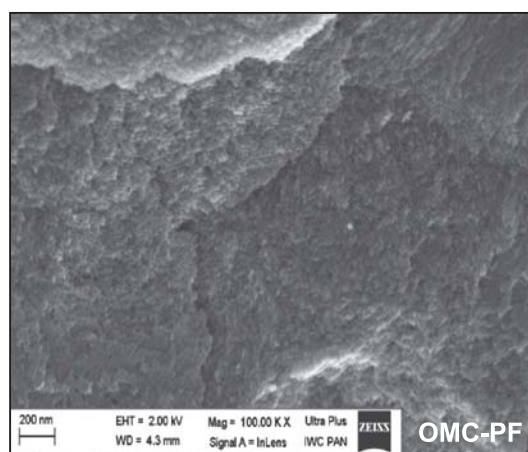
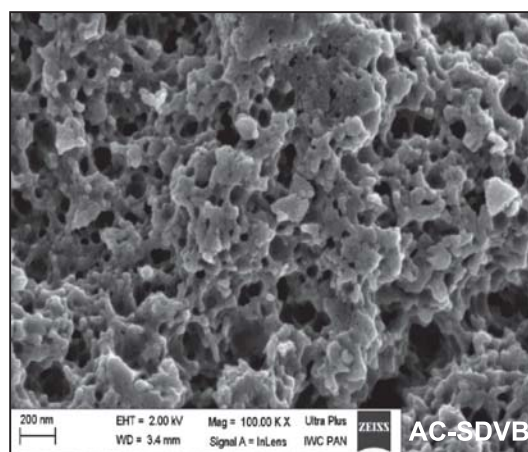
m – stała

Dyskusja wyników

Na podstawie wartości standardowych parametrów badanych materiałów węglowych (tab. 1), wyznaczonych na podstawie niskotemperaturowej (-196°C) adsorpcji azotu, można stwierdzić, że węgle te znacząco różniły się strukturą porowatą. Powierzchnia właściwa (S_{BET}) badanych węgli zmieniała się w przedziale od $2480 \text{ m}^2/\text{g}$ (AC-SDVB) do $660 \text{ m}^2/\text{g}$ (OMC-PF); w podobnie szerokim przedziale zmieniała się także całkowita objętość porów – od $1,33 \text{ cm}^3/\text{g}$ (AC-SDVB) do $0,65 \text{ cm}^3/\text{g}$ (OMC-PF). Zatem węgiel AC-SDVB był materiałem mikroporowatym, AC-F400 – mikro-mezoporowatym, natomiast OMC-PF – mezoporowatym, o czym świadczyły wartości mikroporowatości, zmieniające się w przedziale od 80% (AC-SDVB), poprzez 74% (AC-F400) do 34% (OMC-PF).

W celu scharakteryzowania morfologii węgla wykonano zdjęcia powierzchni badanych materiałów za pomocą skaningowego mikroskopu elektronowego (SEM). Zdjęcia przedstawione na rysunku 1 potwierdziły bardzo zróżnicowany charakter powierzchni porowatej materiałów węglowych. Węgiel AC-SDVB charakteryzował się najbardziej niejednorodną strukturą, która przypominała polimerową gąbkę. Powierzchnia węgla OMC-PF była najbardziej jednorodna za sprawą uporządkowanych mezoporów, których co prawda nie widać, ale nadają one tej strukturze jednorodny charakter. Niejednorodna struktura komercyjnego węgla aktywnego AC-F400 składała się natomiast ze zróżnicowanych, dość nieregularnych fragmentów.

W tabeli 2 zamieszczono wartości liczby jodowej i liczby metylenowej oraz pH wyciągu wodnego charakteryzujące badane węgle. Na podstawie uzyskanych wyników można stwierdzić, że największą adsorpcją jodu ($1900 \text{ mg}/\text{g}$) charakteryzował się węgiel AC-SDVB otrzymany z sulfonowanej żywicy styrenowo-dwuwinylbenzenowej, który również charakteryzował się największą wartością liczby metylenowej (30 cm^3). Jednakże porównanie wartości liczby metylenowej węgla AC-SDVB i AC-F400 nie wskazuje już na tak dużą różnicę ich właściwości adsorpcyjnych, jak w przypadku liczby jodowej. Najmniejsze wartości liczby jodowej i liczby metylenowej otrzymano w przypadku



Rys. 1. Zdjęcia SEM badanych materiałów węglowych (AC-SDVB, OMC-PF i AC-F400)

Fig. 1. SEM images of the studied carbon materials (AC-SDVB, OMC-PF and AC-F400)

Tabela 2. Wartości charakterystycznych wskaźników opisujących badane materiały węglowe
Table 2. Characteristic parameter values for the studied carbon materials

Wskaźnik, jednostka	Materiał węglowy		
	AC-SDVB	OMC-PF	AC-F400
Liczba jodowa, mg/g	1900	680	1200
Liczba metylenowa, cm^3	30	9	24
pH wyciągu wodnego	3,4	6,4	6,8

uporządkowanego mezoporowatego materiału węglowego OMC-PF. Wpływ na adsorpcję zarówno mniejszych cząsteczek jodu, jak i większych cząsteczek błękitu metylenowego miał stopień rozwinięcia struktury porowatej adsorbentu. Wartość pH wyciągu wodnego wskazuje, że powierzchnia węgla AC-SDVB była zdecydowanie kwasowa za sprawą sulfonowanego prekursora, z którego otrzymano ten węgiel. Wartości pH wyciągów wodnych dwóch pozostałych węgla świadczyły o obojętnym charakterze ich powierzchni.

Najważniejszą częścią badań, których wyniki przedstawiono na rysunkach 2–4, było wyznaczenie izoterm adsorpcji wybranych barwników organicznych na materiałach węglowych AC-SDVB, OMC-PF i AC-F400. Największą zdolność do adsorbowania barwników na swojej powierzchni, czego się należało spodziewać, miał węgiel aktywny AC-SDVB (rys. 2). Maksymalna adsorpcja oranżu II wyniosła 625 mg/g, zaś w przypadku oranżu metylenowego i błękitu metylenowego osiągnęła tę samą wartość równą 556 mg/g. Z przebiegu izoterm adsorpcji barwników na materiale węglowym OMC-PF (rys. 3) i węgla

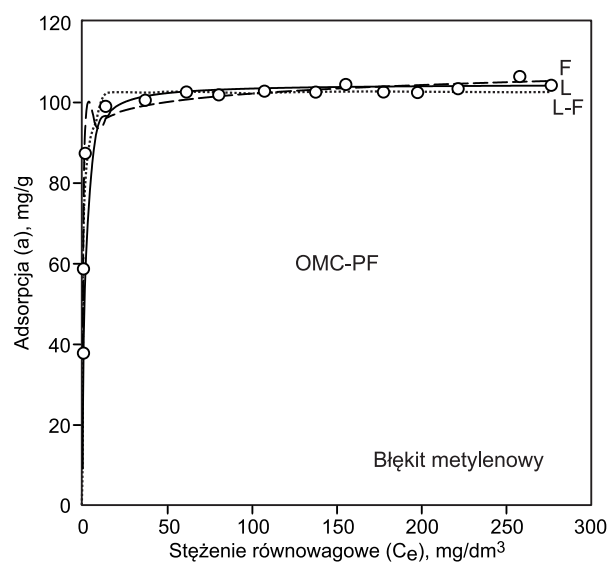
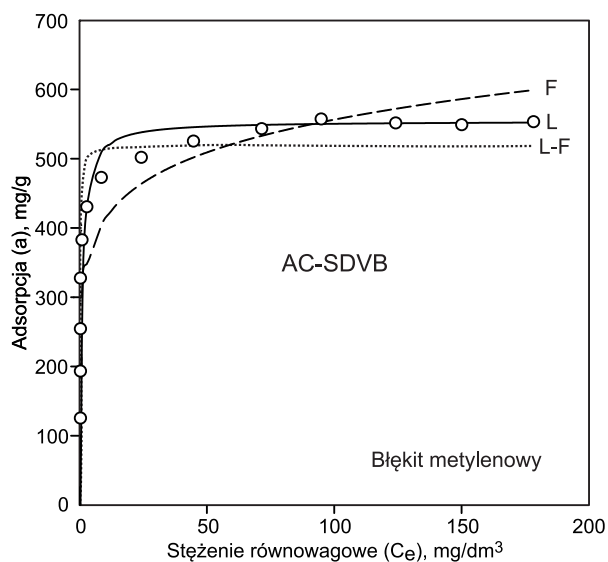
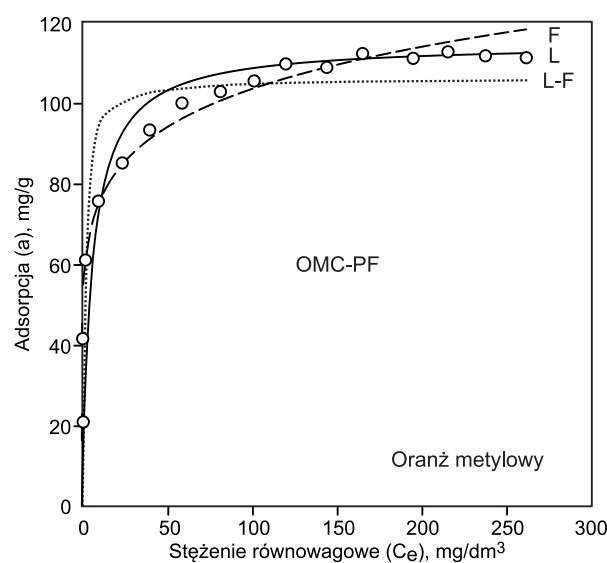
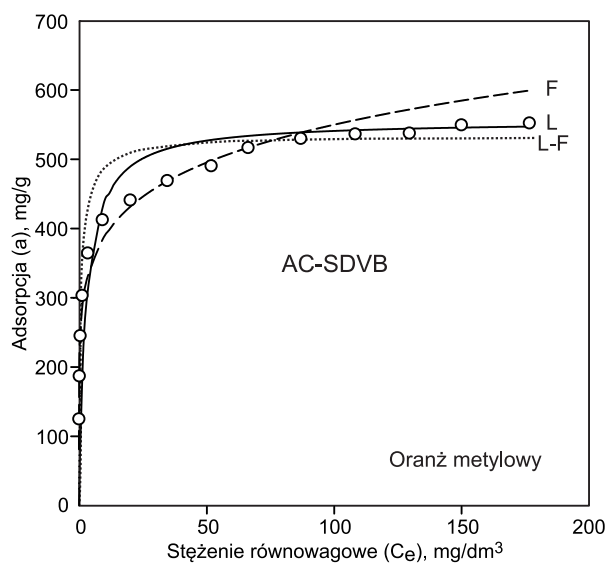
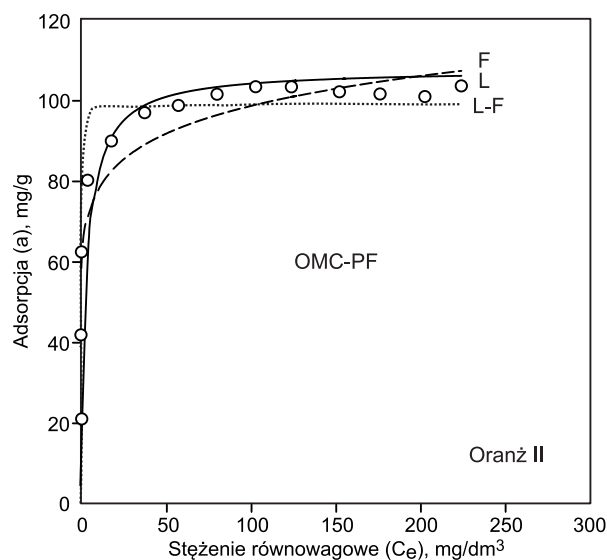
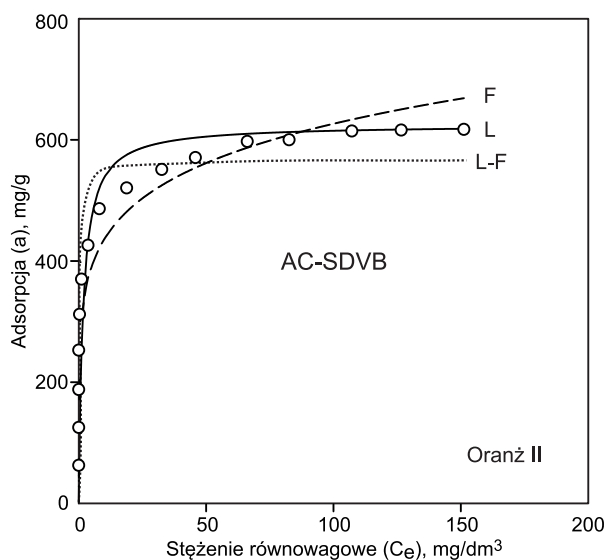
handlowym AC-F400 (rys. 4) wynika, że ich właściwości adsorpcyjne były znacznie gorsze w porównaniu z węglem AC-SDVB. Maksymalne wartości adsorpcji barwników na węglach OMC-PF i AC-F400 wynosiły tylko około 100 mg/g (tab. 3).

Eksperymentalnie wartości adsorpcji barwników na materiałach węglowych w funkcji stężenia równowagowego roztworu barwnika aproksymowano za pomocą równań izoterm adsorpcji Langmuira (2), Freundlicha (3) oraz Langmuira-Freundlicha (4). Przebiegi aproksymacji danych doświadczalnych za pomocą trzech równań przedstawiono na rysunkach 2–4. Widać z nich wyraźnie, że doświadczalne wartości adsorpcji na węglach AC-SDVB, OMC-PF oraz AC-F400 były najlepiej opisywane za pomocą równania Langmuira. Wartości parametrów poszczególnych równań wraz ze współczynnikiem korelacji R^2 przedstawiono w tabeli 3. Warto podkreślić, że wartości parametrów równań izoterm adsorpcji Langmuira (2) i Freundlicha (3) na węglu AC-SDVB były zbliżone do wartości odpowiednich parametrów zaprezentowanych w pracy [18] w przypadku modyfikowanych włókien węglowych.

Tabela 3. Parametry równań izoterm Langmuira, Freundlicha oraz Langmuira-Freundlicha opisujących adsorpcję barwników na badanych materiałach węglowych

Table 3. Parameters of the Langmuir, Freundlich and Langmuir-Freundlich equations for adsorption of dyes on carbon materials

Równanie izoterm adsorpcji	Parametr, jednostka	Barwnik	Materiał węglowy		
			AC-SDVB	OMC-PF	AC-F400
Langmuira (2)	a_{mL} , mg/g	oranż II	625	108	102
		oranż metylenowy	556	115	
		błękit metylenowy		104	106
	K_L , dm ³ /mg	oranż II	0,6	0,3	0,4
		oranż metylenowy	0,5	0,2	0,5
		błękit metylenowy	0,9	0,9	0,2
	R^2	oranż II	0,9986	0,9966	0,9985
		oranż metylenowy	0,9989	0,9983	0,9983
		błękit metylenowy	0,9993	0,9996	0,9971
Freundlicha (3)	K_F , mg/g	oranż II	375	70	59
		oranż metylenowy	313	55	31
		błękit metylenowy	404	89	39
	1/n	oranż II	0,11	0,08	0,11
		oranż metylenowy	0,13	0,14	0,22
		błękit metylenowy	0,07	0,03	0,21
	R^2	oranż II	0,9890	0,9695	0,9894
		oranż metylenowy	0,9834	0,9936	0,9255
		błękit metylenowy	0,9718	0,8985	0,9917
Langmuira-Freundlicha (4)	a_{mLF} , mg/g	oranż II	566	99	92
		oranż metylenowy	534	106	93
		błękit metylenowy	520	102	101
	K_{LF} , dm ³ /mg	oranż II	3,50	10,70	2,62
		oranż metylenowy	1,10	0,70	4,73
		błękit metylenowy	12,20	2,30	0,20
	m	oranż II	1,0	1,0	1,0
		oranż metylenowy			
		błękit metylenowy		1,8	
	R^2	oranż II	0,9478	0,9824	0,9504
		oranż metylenowy	0,9828	0,9204	0,9521
		błękit metylenowy	0,9641	0,9984	0,9517

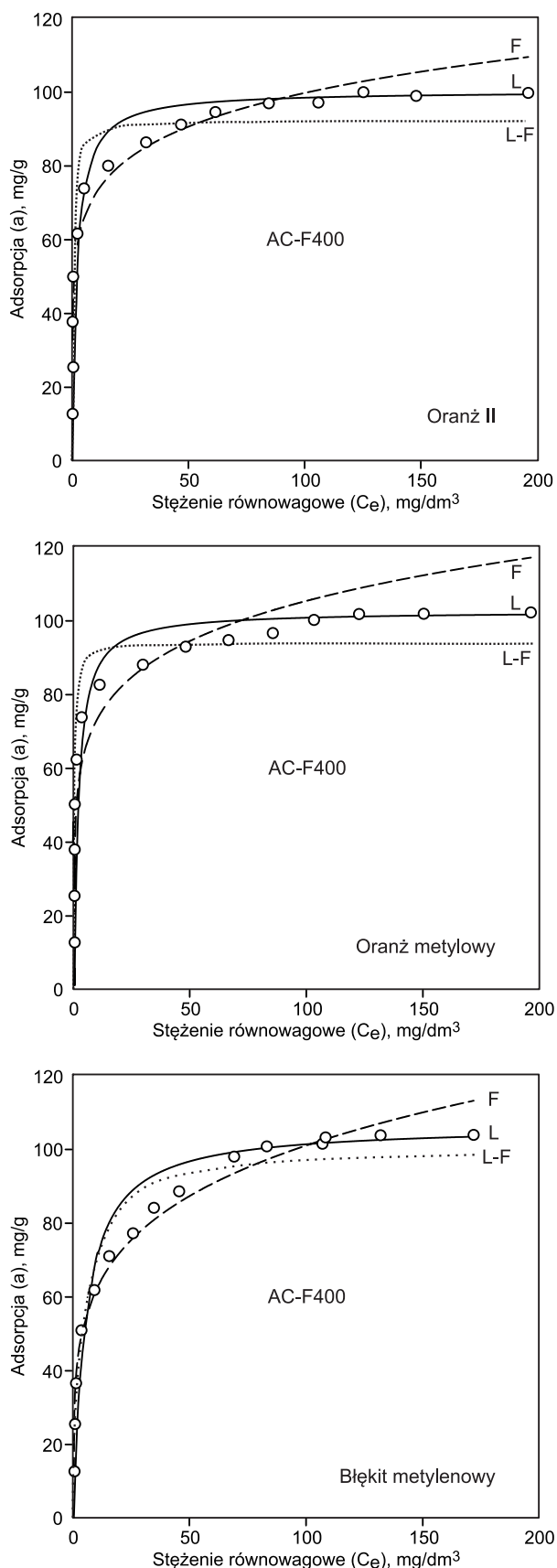


Rys. 2. Izotermy adsorpcji oranżu II, oranżu metylowego oraz błękitu metylenowego na węglu aktywnym AC-SDVB (L – izoterma Langmuira, F – izoterma Freundlicha, L-F – izoterma Langmuira-Freundlicha)

Fig. 2. Adsorption isotherms of orange II, methyl orange and methylene blue on active carbon AC-SDVB (L – Langmuir equation, F – Freundlich equation, L-F – Langmuir-Freundlich equation)

Rys. 3. Izotermy adsorpcji oranżu II, oranżu metylowego oraz błękitu metylenowego na węglu aktywnym OMC-PF (L – izoterma Langmuira, F – izoterma Freundlicha, L-F – izoterma Langmuira-Freundlicha)

Fig. 3. Adsorption isotherms of orange II, methyl orange and methylene blue on active carbon OMC-PF (L – Langmuir equation, F – Freundlich equation, L-F – Langmuir-Freundlich equation)



Rys. 4. Izotermy adsorpcji oranżu II, oranżu metylowego oraz błękitu metylenowego na węglu aktywnym AC-F400 (L – izoterma Langmuira, F – izoterma Freundlicha, L-F – izoterma Langmuira-Freundlicha)

Fig. 4. Adsorption isotherms of orange II, methyl orange and methylene blue on active carbon AC-F400 (L – Langmuir equation, F – Freundlich equation, L-F – Langmuir-Freundlich equation)

Podsumowanie

Na podstawie badań adsorpcji na porowatych materiałach węglowych otrzymanych z polimerów wykazano, że węgle te są skutecznymi adsorbentami do usuwania barwników organicznych z roztworów wodnych. Na szczególną uwagę zasługuje węgiel AC-SDVB, otrzymany z prekursora polimerowego sulfonowej żywicy styrenowo-dwuwinylobenzenowej, ponieważ adsorbował on największą ilość każdego z trzech analizowanych barwników (dwa anionowe i jeden kationowy). Maksymalna adsorpcja oranżu II na tym węglu wynosiła 625 mg/g, natomiast oranżu metylowego i błękitu metylenowego po 556 mg/g. Węgiel AC-SDVB miał zdecydowanie największą powierzchnię właściwą, charakteryzował się największą objętością porów, był mikroporowaty oraz charakteryzował się także największymi wartościami liczby jodowej i liczby metylenowej. Węgiel ten miał zatem najlepsze właściwości adsorpcyjne. Drugi badany materiał węglowy, uporządkowany węgiel mezoporowaty o symbolu OMC-PF, miał porównywalne właściwości adsorpcyjne do komercyjnego węgla aktywnego AC-F400. Tym niemniej wartości maksymalnej adsorpcji barwników na obu węglach były około 5-krotnie mniejsze od uzyskanych na węglu AC-SDVB. Węgiel mezoporowaty OMC-PF, który miał najmniejsze wartości parametrów struktury porowatej, adsorbował badane barwniki zadowalająco. Maksymalna adsorpcja oranżu II na tym węglu wynosiła 108 mg/g, oranżu metylowego – 115 mg/g, zaś błękitu metylenowego – 104 mg/g. Izotermy adsorpcji analizowanych barwników na materiałach węglowych były najlepiej opisywane za pomocą równania Langmuira, co może świadczyć o monowarstwowej adsorpcji na powierzchni tych węgli. Należy stwierdzić, że niektóre porowate materiały węglowe otrzymane z polimerów, o bardzo dobrych parametrach struktury porowatej, wyjątkowo dobrze nadają się do adsorpcji barwników organicznych z roztworów wodnych.

Prof. J. Choma – praca została częściowo sfinansowana ze środków projektu 2016/23/B/ST5/00532 przyznanego przez Narodowe Centrum Nauki.

LITERATURA

1. E. GHASEMIAN, Z. PALIZBAN: Comparisons of azo dye adsorptions onto activated carbon and silicon carbide nanoparticles loaded on activated carbon. *International Journal of Environment Science and Technology* 2016, Vol. 13, pp. 501–512.
2. N. S. M. LOUIS, S. THOMAS: Activated carbon from tapioca leaves for treating dye waste water. *Toxicology and Environmental Health Sciences* 2013, Vol. 5, No. 3, pp. 131–137.
3. T. AYSU, M. M. KUCUK: Removal of crystal violet and methylene blue from aqueous solutions by activated carbon prepared from *Ferula orientalis*. *International Journal of Environment Science and Technology* 2015, Vol. 12, pp. 2273–2284.
4. O. ÜNER, Ü. GECGEL, Y. BAYRAK: Adsorption of methylene blue by an efficient activated carbon prepared from *Citrullus lanatus* rind: Kinetic, isotherm, thermodynamic, and mechanism analysis. *Water, Air, Soil Pollution* 2016, pp. 227–247.
5. Ü. GECGEL, B. KOCABIYIK, O. ÜNER: Adsorptive removal of methylene blue from aqueous solution by the activated carbon obtained from the fruit of *Catalpa bignonioides*. *Water, Air, Soil Pollution* 2015, pp. 226–238.
6. K. A. TAN, N. MORAD, J. Q. OOI: Phytoremediation of methylene blue and methyl orange using *Eichhornia crassipes*. *International Journal of Environment Science and Development* 2016, Vol. 7, pp. 724–728.

7. F. P. SEJIE, M. S. NADIYE-TABBIRUKA: Removal of methyl orange (MO) from water by adsorption onto modified local clay (kaolinite). *Physical Chemistry* 2016, Vol. 6, No. 2, pp. 39–48.
8. T. GAN, J. SUN, Z. LIN, Y. LI: Highly sensitive determination of Orange II based on the dual amplified electrochemical signal of graphene and mesoporous TiO₂. *RSC Advances* 2013, Vol. 5, pp. 2964–2970.
9. D. CHAKRABORTTY, S. S. GUPTA: Removal of Orange II dye from aqueous solution by adsorption and photodegradation with visible light in presence of nitrogen doped titania nanocatalyst. *Indian Journal of Chemical Technology* 2015, Vol. 22, pp. 34–41.
10. R. HAZZAAA, M. HUSSEIN: Adsorption of cationic dye from aqueous solution onto activated carbon prepared from olive stones. *Environmental Technology & Innovation* 2015, Vol. 4, pp. 36–51.
11. J. CHOMA, M. CZUBASZEK, M. JARONIEC: Adsorpcja barwników z roztworów wodnych na węglach aktywnych. (Adsorption of dyes from aqueous solutions on active carbons). *Ochrona Środowiska* 2015, vol. 37, nr 3 ss. 3–14.
12. C. HE, X. HU: Anionic dye adsorption on chemically modified ordered mesoporous carbons. *Industrial & Engineering Chemistry Research* 2011, Vol. 50, pp. 14070–14083.
13. A. M. SILVESTRE-ALBERO, A. WAHBY, J. SILVESTRE-ALBERO, F. RODRIGUEZ-REINOSO, W. BETZ: Carbon molecular sieves prepared from polymeric precursors: Porous structure and hydrogen adsorption properties. *Industrial & Engineering Chemistry Research* 2009, Vol. 48, pp. 7125–7131.
14. G. HASEGAWA, K. KANAMORI, K. NAKANISHI, T. HANADA: Fabrication of activated carbons with well-defined macropores derived from sulfonated poly(divinylbenzene) networks. *Carbon* 2010, Vol. 48, pp. 1757–1766.
15. M. INAGAKI, M. TOYODA, Y. SOREDA, S. TSUJIMURA, T. MORISHITA: Templated mesoporous carbons: Synthesis and applications. *Carbon* 2016, Vol. 107, pp. 448–473.
16. J. GÓRKA, M. JARONIEC: Hierarchically porous phenolic resin-based carbons obtained by block copolymer-colloidal silica templating and post-synthesis. *Carbon* 2011, Vol. 49, pp. 154–160.
17. A. QAJAR, M. PEER, M. R. ANDALIBI, R. RAJAGOPALAN, H. C. FOLEY: Enhanced ammonia adsorption on functionalized nanoporous carbons. *Microporous and Mesoporous Materials* 2015, Vol. 218, pp. 15–23.
18. J. LI, D. H. L. NG, P. SONG, C. KONG, Y. SONG, P. YANG: Preparation and characterization of high-surface area activated carbon fibers from silkworm cocoon waste for congo red adsorption. *Biomass and Bioenergy* 2015, Vol. 75, pp. 189–200.
19. Y. XUN, Z. SHU-PING, X. WEI, C. HONG-YOU, D. XIAODONG, L. XIN-MEI, Y. ZI-FENG: Aqueous dye adsorption on ordered mesoporous carbons. *Journal of Colloid and Interface Science* 2007, Vol. 310, pp. 83–89.
20. Y. KIM, J. BAE, H. PARK, J.-K. SUH, Y.-W. YOU, H. CHOI: Adsorption dynamics of methyl violet on to granulated mesoporous carbon. Facile synthesis and adsorption kinetics. *Water Research* 2016, Vol. 101, pp. 187–194.
21. Y. ZHAI, Y. DOU, X. LIU, S. S. PARK, C.-S. HA, D. ZHAO: Soft-template synthesis of ordered mesoporous carbon/nanoparticle nickel composites with a high surface area. *Carbon* 2011, Vol. 49, pp. 545–555.
22. E. YU, J. LI, M. RAHMAN, D. M. DRYDEN, R. VIDU, P. STROEVE: Template-based syntheses for shape controlled nanostructures. *Advances in Colloid and Interface Science* 2016, Vol. 234, pp. 51–79.
23. T. J. LEVARIO, M. DAI, M. YUAN, B. D. VOGT, D. R. NIELSEN: Rapid adsorption of alcohol biofuels by high surface area mesoporous carbons. *Microporous and Mesoporous Materials* 2012, Vol. 148, No. 1, pp. 107–114.
24. B. BABIĆ, M. KOKUNESOSKI, M. MILJKOVIĆ, B. MATOVIĆ, J. GULICOVSKI, M. STOJMENOVIĆ, D. BUCEVAC: New mesoporous carbon materials synthesized by a templating procedure. *Ceramics International* 2013, Vol. 39, pp. 4035–4043.
25. G. J. A. A. SOLER-ILLIA, O. AZZARONI: Multifunctional hybrids by combining ordered mesoporous materials and macromolecular building blocks. Critical review. *RSC Advances* 2011, Vol. 40, No. 2, pp. 1107–1150.
26. L. CHUENCHOM, R. KRAEHNERT, B. M. SMARSLY: Recent progress in self-templating of porous carbon materials. Review. *RSC Advances* 2012, Vol. 8, pp. 10801–10812.
27. W. LIBBRECHT, A. VERBERCKMOES, J. W. THYBAUT, P. V. D. VOORT, J. D. CLERCQ: Soft templated mesoporous carbons: Tuning the porosity for the adsorption of large organic pollutants. *Carbon* 2017, Vol. 116, pp. 528–546.
28. Y. XIA, Z. YANG, R. MOKAYA: Templated nanoscale porous carbons. Review. *RSC Advances* 2010, Vol. 2, pp. 639–659.
29. S.-M. ALATALO, E. MAKILA, E. REPO, M. HEINONEN, J. SALONEN, E. KUKK, M. SILLANPAA, M.-M. TITIRICI: Meso- and microporous soft templated hydrothermal carbons for dye removal from water. *RSC Advances* 2016, Vol. 18, pp. 1137–1146.
30. Y. LI, B. YUAN, J. FU, S. DENG, X. LU: Adsorption of alkaloids on ordered mesoporous carbon. *Journal of Colloid and Interface Science* 2013, Vol. 408, pp. 181–190.
31. F. LIU, Z. GUO, H. LING, Z. HUANG, D. TANG: Effect of pore structure on the adsorption of aqueous dyes to ordered mesoporous carbons. *Microporous and Mesoporous Materials* 2016, Vol. 227, pp. 104–111.
32. Y. LIU, G. ZENG, L. TANG, Y. CAI, Y. PANG, Y. ZHANG, G. YANG, Y. ZHOU, X. HE, Y. HE: Highly effective adsorption of cationic and anionic dyes on magnetic Fe/Ni nanoparticles doped bimodal mesoporous carbon. *Journal of Colloid and Interface Science* 2016, Vol. 448, pp. 451–459.
33. S. O. AKPOTU, B. MOODLY: Synthesis and characterization of citric acid grafted MCM-41 and its adsorption of cationic dyes. *Journal of Environmental Chemical Engineering* 2016, Vol. 4, pp. 4503–4513.
34. C. HE-X. HU: Functionalized ordered mesoporous carbon for the adsorption of reactive dyes. *Adsorption* 2012, Vol. 18, pp. 337–348.
35. N. BOKE, Z. G. GODOHWANA, L. F. PETRIK: Synthesis of an ordered mesoporous carbon with graphitic characteristics and its application for dye adsorption. *Journal of Porous Materials* 2013, Vol. 20, pp. 1153–1161.
36. X. PENG, X. HU, D. FU, F. L. Y. LAM: Adsorption removal of acid black 1 from aqueous solution using ordered mesoporous carbon. *Applied Surface Science* 2014, Vol. 294, pp. 71–80.
37. M. CZUBASZEK, J. CHOMA: Badania kinetyczne adsorpcji wybranych barwników z roztworów wodnych na nanoporowych węglach aktywnych otrzymanych z prekursorów polimerowych. (Kinetic studies of selected dye adsorption from aqueous solution on nanoporous carbons obtained from polymeric precursors). *Ochrona Środowiska* 2016, vol. 38, nr 4, ss. 3–12.
38. J. CHOMA, K. STACHURSKA, M. MARSZEWSKI, M. JARONIEC: Equilibrium isotherms and isosteric heat for CO₂ adsorption on nanoporous carbons from polymers. *Adsorption* 2016, Vol. 22, pp. 581–588.
39. J. CHOMA, K. STACHURSKA, Ł. OSUCHOWSKI, A. DZIURA, M. JARONIEC: Adsorpcja dwutlenku węgla na węglach aktywnych otrzymanych z prekursorów polimerowych. (Carbon dioxide adsorption on activated carbons obtained from polymeric precursors). *Ochrona Środowiska* 2015, vol. 37, nr 4, ss. 1–6.
40. A. ASFARAM, M. GHAEDI, S. HAJATIB, A. GOUDARZIC: Ternary dye adsorption onto MnO₂ nanoparticle-loaded activated carbon: Derivative spectrophotometry and modeling. *RSC Advances* 2015, Vol. 5, pp. 72300–72320.
41. H. I. CHIENG, N. PRIYANTHA, L. B. L. LIM: Effective adsorption of toxic brilliant green from aqueous solution using peat of Brunei Darussalam: Isotherms, thermodynamics, kinetics and regeneration studies. *RSC Advances* 2015, Vol. 5, No. 44, pp. 34603–34615.
42. B. ACEVEDO, C. BARRIOCANAL: Simultaneous adsorption of Cd²⁺ and reactive dye on mesoporous nanocarbons. *RSC Advances* 2015, Vol. 5, No. 115, pp. 95247–95255.

Czubaszek, M., Choma, J. Adsorption of Dyes from Aqueous Solutions on Nanoporous Carbon Materials Obtained from Polymeric Precursors. *Ochrona Srodowiska* 2017, Vol. 39, No. 2, pp. 3–10.

Abstract: Adsorption of orange II, methyl orange and methylene blue from aqueous solutions on three carbon materials was studied. The first material for studies was the microporous activated carbon obtained from sulfonated styrene-divinylbenzene resin (AC-SDVB), the second – ordered mesoporous carbon obtained from phenol-formaldehyde resin (OMC-PF) and the third – commercial micro-mesoporous activated carbon from Chemviron Carbon (AC-F400). Adsorption isotherms of the above-mentioned dyes on the carbon materials were studied under laboratory conditions at 25°C. The experimental data was described using the well-known Langmuir, Freundlich and Langmuir-Freundlich adsorption isotherm equations. On the basis of the correlation coefficient (R^2) value, it was demonstrated that the Langmuir equation best described this data. The maximum adsorbed amounts for the three dyes were determined. The highest value was obtained for AC-SDVB: 625 mg/g for orange II and about 500 mg/g for

methyl orange and methylene blue. These values were approximately five times higher than the maximum adsorption values for individual dyes on OMC-PF and AC-F400 (maximum adsorption values were about 100 mg/g). The difference in the effectiveness of dye adsorption on the carbon materials tested was the result of a much more developed porous structure of carbon AC-SDVB, compared to other two carbons. The specific surface area of AC-SDVB was 2480 m²/g, 660 m²/g – for OMC-PF and 1260 m²/g – for AC-F400. In addition, the values of standard characteristic numbers for activated carbons, methylene number and iodine number, were also evaluated. The highest value of both the methylene number, equal to 30 cm³, and the iodine number of 1900 mg/g were obtained for AC-SDVB. In conclusion, some of the porous carbon materials obtained from polymers, characterized by excellent structural parameters, are particularly efficient in adsorption of dyes from aqueous solutions.

Keywords: Porous carbon materials, adsorption isotherm, dyes, orange II, methyl orange, methylene blue, Langmuir equation, Freundlich equation, Langmuir-Freundlich equation, iodine number, methylene number.