

Vario ftalocianino dažiklio šalinimas iš vandeninių tirpalų

V. Baublytė, L. Čečiorkinienė, B. Baltrušaitytė

*Vilniaus pedagoginis universitetas,
Studentų g. 39, LT-08106 Vilnius, Lietuva*

A. Gefenienė

*Vilniaus pedagoginis universitetas,
Studentų g. 39, LT-08106 Vilnius, Lietuva
El. paštas audronege@vpu.lt*

ir

*Valstybinis mokslinių tyrimų institutas,
Fizinių ir technologijos mokslų centro chemijos institutas,
A. Goštauto g. 9, LT-01108 Vilnius, Lietuva*

E. Kazlauskienė, D. Kaušpėdienė, A. Selskienė

*Valstybinis mokslinių tyrimų institutas,
Fizinių ir technologijos mokslų centro chemijos institutas,
A. Goštauto g. 9, LT-01108 Vilnius, Lietuva*

Gauta 2010 m. gegužės 3 d.; priimta spaudai 2010 m. gegužės 31 d.

Šiame darbe buvo tiriamas anijoninio vario ftalocianino dažiklio šalinimas iš vandeninių tirpalų taikant sorbcijos ir oksidacijos metodus. Nustatyta, kad metalo komplekso dažiklio sorbcija aktyvintosiomis anglimis Norit RB 0.8CC, silpnai baziniu anijonitu Purolite A847 ir chelatiniu jonitu Purolite S930 priklauso nuo pradinės tirpalo koncentracijos ir pH, sąveikos trukmės ir sorbento kiekio. Iš eksperimentinių duomenų matyti, kad sorbcija vyksta greičiau ir dažiklio šalinimo efektyvumas didėja, kai tirpalai yra rūgštūs (pH 2–3). Po oksidacijos kalio permanganatu suskaidyto dažiklio tirpalas toliau apdorotas taikant jonų mainų metodą. Iš dažiklio molekulių atsipalaidavusiems vario(II) jonams sutelkti panaudotas chelatinis jonitas Purolite S930, pasižymintis atrankumu šioms jonams. Vario(II) sorbcijai palanki terpė, kai pH > 4. Vario ftalocianino sorbcija iširta ir dinaminėmis sąlygomis naudojant silpnai bazinį anijonitą Purolite A847. Išvalyto tirpalo pH, savitojo elektrinio laidžio ir šviesos sugerties kontrolė valymo metu leidžia įvertinti šio jonito dinaminę sorbcinę gebą. Valant mišrų dviejų dažiklių (vario ftalocianino ir chromo komplekso azodažiklio) tirpalą, nustatyta, kad anijonito Purolite A847 sorbcinė geba didesnė ne vario ftalocianinui, bet chromo komplekso dažikliui.

Įvadas

Dažikliai naudojami įvairiuose gamybos procesuose, todėl susidaro nuotekos su daug biologiškai neseklančių organinių junginių. Nustatyta, kad apie 2 % pagamintų dažiklių patenka į nuotekas, iš jų apie 10 % iš tekstilės pramonės [1–3]. Rūgštiniai dažikliai naudojami nailonui, vilnai, šilkui, modifikuotam akriliniam pluoštui dažyti, šiek tiek naudojami popieriui, odai dažyti, kosmetikoje [4]. Ftalocianiniai dažai – tai ftalocianino ir jo kompleksinių junginių su metalais dažiklių grupė. Ftalocianiniai yra kietos kristalinės medžiagos, naudojamos dažų pramonėje ir lazerių fizikoje. Iš ftalocianinių dažiklių plačiausiai naudojamas vario ftalocianinas – mėlynas pigmentas. Svarbią reikšmę vario ftalocianino dažiklio panaudojimui turi jo modifikacijos. Žinomos α -, β -, γ -modifikacijos, kurios skiriasi spalvomis ir patvarumu organiniuose tirpikliuose. Dažikliai priskiriami prie nepažeidjamų teršalų, nes, būdami vandenyje, jie trukdo patekti šviesai ir trikdo biologinius metabolizmo procesus, žalieji augalai nevykdo fotosintezės ir neišskiria į vandenį deguonies, nesintetina angliavandenių, reikalingų vandenyje esančiai faunai, taip pažeidžiama vandens eko-

sistema. Metalo kompleksiniai dažikliai išskiria metalus ir tuo yra toksiški žuvims ir kitiems organizmams. Net labai mažos dažiklių koncentracijos paveikia vandens gyvūniją ir mitybos grandinę. Todėl dažiklių pašalinimas iš nuotekų labai svarbus aplinkos apsaugos požiūriu. Kai naudojami metalo kompleksiniai dažikliai, įprastiniai biologiniai nuotekų apdorojimo metodai nėra efektyvūs [5].

Spalvai pašalinti iš nuotekų naudojami įvairūs fizikiniai ir cheminiai metodai: ultrafiltravimas, koaguliavimas, oksidavimas [4, 6, 7]. Sorbcijos procesas yra vienas metodų, taikomų dažikliams pašalinti iš vandeninių tirpalų. Adsorbicija aktyvintosiomis anglimis yra efektyvus ir praktikoje taikomas metodas spalvotiems teršalams šalinti iš tekstilės ir dažiklių gamybos pramonės nuotekų. Ši adsorbicija pranašesnė tuo, kad gali efektyviai sugerti daugelį skirtingų adsorbatų, be to, reikalinga įranga nėra sudėtinga. Aktyvintosios anglys – poringa medžiaga, turinti didelį paviršiaus plotą, pasižyminti adsorbicinėmis savybėmis ir hidrofobiškumu. 87–97 % jos masės sudaro anglis (C), taip pat turi vandenilio (H) ir deguonies (O). Be to, savo sudėtyje aktyvintosios anglys turi ir kitų atomų, molekulių ar jonų, įvestų į jų sudėtį gaminimo metu. Tačiau aktyvintųjų anglių, kaip sorbento, trūkumas

yra tai, kad jos brangios, kadangi gaminamos iš neatsinaujinančių ir tokių gana brangių pradinių medžiagų kaip akmens anglis. Todėl pastaruoju metu plačiai atliekami įvairių teršalų (taip pat dažiklių) adsorbcijos tyrimai naudojant anglis, gautas iš įvairių žemės ūkio ir gamybos atliekų [4, 8–11]. Įvairiems dažikliams šalinti kaip alternatyva aktyvintosioms anglims naudojami polimeriniai sorbentai, turintys funkcines grupes ir neturintys jų [12–14]. Aktyvintosios anglis pranašesnės už polimerinius sorbentus tuo, kad pasižymi dideliu cheminiu ir terminiu atsparumu, gali sugerti įvairius skirtingomis savybėmis pasižyminčius adsorbatus [15].

Kitas plačiai taikomas metodas nuotekų spalvai panaikinti yra cheminis oksidavimas, nes reakcijos yra greitos ir pakanka nedidelių oksidatorių kiekių [16–19]. Oksidatoriai dažiklius gali suskaidyti arba tik iš dalies iki mažesnės molekulinės masės junginių (aldehidų, karboksirūgščių), arba iki anglies dioksido ir vandens. Paprastai nuotekų, ypač po pirminio valymo (sedimentacijos), apdorojimui taikomas cheminis oksidavimas naudojant chlorą, vandenilio peroksida, Fentono reagentą, ozoną, kalio permanganatą. Šių oksidatorių veikimas gali būti sustiprintas pasitelkus UV spindulius. Oksidacijos procese svarbus vaidmuo tenka terpės pH ir katalizatoriams. Permanganato jonams kaip dažiklių skaidymo agentams skiriama dar mažai dėmesio. Žinoma, kad kalio permanganatas lengvai oksiduoja dvigubas jungtis tarp anglies

atomų alkenuose. Tai rodo, kad jis galėtų oksiduoti ir dvigubas jungtis aromatiniuose junginiuose. Ši gebėjimą akivaizdžiai įrodo permanganatinė policiklinių aromatinių angliavandenilių oksidacija. Be to, permanganatas yra pranašesnis prieš kitus oksidatorius tuo, kad lengvai tirpsta, patogus naudoti, efektyviai veikia vandens teršalus. Naudojant nebrangų oksidatorių kalio permanganatą ir taikant paprastą metodiką galima panaikinti azodažiklių spalvą vandeniniuose tirpaluose [20].

Šio darbo tikslas – nustatyti dažiklio vario ftalocianino komplekso šalinimo iš vandeninių tirpalų efektyvumą taikant adsorbcijos, jonų mainų ir oksidavimo metodus, ištirti aktyvintųjų anglių bei polimerinių sorbentų sorbcines savybes ir išsiaiškinti įvairių veiksmų (tirpalo koncentracijos ir pH, sąveikos trukmės, sorbento kiekio, jo fizikinių ir cheminių savybių) įtaką sorbcijos eigai.

Naudotos medžiagos ir tyrimų metodika

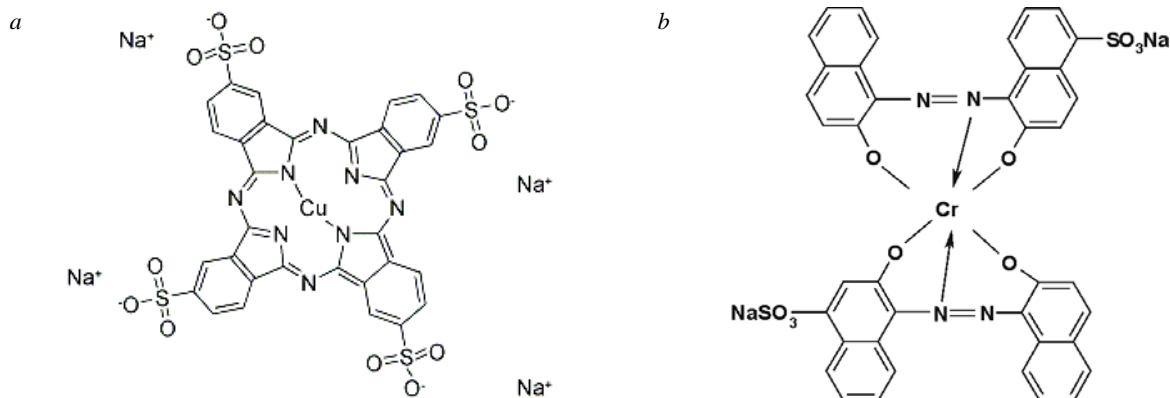
Darbe kaip sorbentai naudoti komerciniai jonitai (Purolite International Co., LTD) ir aktyvintosios anglis (Norit Company, Netherlands). Pagrindinės jų fizikinės ir cheminės savybės nurodytos 1 lentelėje. Sorbentų paviršiaus nuotraukos gautos skenuojančiu elektroniniu mikroskopu *EVO 50EP* (Carl Zeis SMT AG).

1 lentelė. Tyrimams naudoti sorbentai ir jų savybės

Sorbentas	Savybės
Norit RB 0.8CC	Presuotos H-tipo aktyvintosios anglis, savitasis paviršiaus plotas 1150 m ² /g, dalelių skersmuo 0,6 mm, bazinių funkcinių grupių koncentracija 0,88 mmol/g
Purolite A847	Silpnai bazinis poliakrilinės matricos gelinis anijonitas su tretinio amino funkcinėmis grupėmis, darbe naudotas OH-formos
Purolite S930	Chelatinis, silpnai rūgštinis, makroporinis jonitas su iminodiacetatinėmis funkcinėmis grupėmis, darbe naudotas Na-formos

Ftalocianino dažiklis (vario(II) ftalocianino tetrasulfono rūgšties tetranatrio druska) (1 pav., a) naudotas be papildomo gryninimo (deklaruojamas grynumas > 50 %, Sigma-Aldrich, Vokietija). Anijoninis azodažiklis Lana-

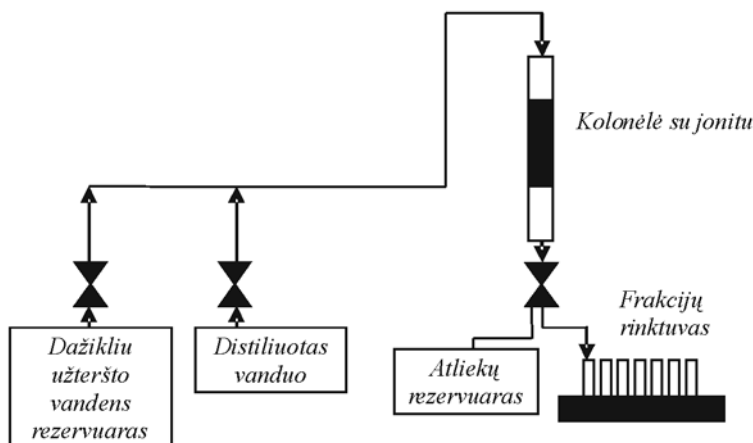
syn Navy M-DNL (1 pav., b) yra 1 : 2 chromo monoazo kompleksas (deklaruojamas grynumas > 50 %, Clariant, Šveicarija). Jų vandeniniai tirpalai buvo ruošiami skiedžiant pradinį 2 g/l koncentracijos tirpalą.



1 pav. Vario ftalocianino dažiklio (a) ir chromo azodažiklio Lanasyne Navy M-DNL (b) struktūra

Vario ftalocianino dažiklio adsorbacijai tirti statiniu metodu buvo imama 0,1–0,3 g sorbento (sausos medžiagos masė), o dažiklio vandeninio tirpalo tūris – 25 ml. Naudotų tirpalų koncentracija nuo 4 iki 200 mg/l. Skirtingų pH verčių skiesti dažiklio tirpalai gauti rūgštinant 1 M HCl ir šarminant 0,1 M NaOH. Tirpalai su sorbentais buvo paliekami stovėti 24 h arba 7 paras. Vario ftalocianino dažiklio adsorbacijos kinetikos tyrimui tirpalai su

sorbentu buvo maišomi mechaninėje purtyklėje, maišymo greitis nuo 120 iki 200 aps./min. Praėjus tam tikram laikui nuo sąveikos pradžios (2, 5, 10 min ir t. t.) imami dažiklio tirpalo mėginiai, pH-metru (*Hanna instruments*) nustatoma pH vertė ir dažiklio koncentracija. Kalibravimo kreivės paruoštos esant skirtingoms vario ftalocianino dažiklio tirpalų pH vertėms ir jos naudotos atsižvelgiant į tiriamojo tirpalo pH.



2 pav. Dažiklio sorbcijos dinaminėmis sąlygomis schema

Vario ftalocianino dažiklio adsorbacijai tirti dinamiu metodu išbrinkęs sorbentas supilamas į minikolonėlę, kurios aukštis 270 mm, skersmuo – 10 mm. Tirpalo tekėjimo kryptis kolonėlėje – iš viršaus į apačią, tekėjimo greitis – 1 ml/min. Filtratas renkamas porcijomis po 15 ml, matuojamas visų filtrato porcijų pH, savitasis elektrinis laidis (konduktometras *InoLab LF-318*) ir optinis tankis (fotoelektrinis kolorimetras *KFK-2*, bangos ilgis 600 nm). Dažiklio sorbcijos dinaminėmis sąlygomis schema pavaizduota 2 paveiksle.

Vario kompleksiniam dažikliui oksiduoti buvo imama 50 ml dažiklio tirpalo, 5 ml H₂SO₄ (1 : 2) ir 50 ml 0,01 N KMnO₄. Mišinys kaitinamas ant elektrinės viryklės 10 min. Nesureagavusiems MnO₄⁻ jonams redukuoti į karštą tirpalą buvo lašinama 0,01 N H₂C₂O₄, kol tirpalo spalva išnyksta. Rūgšties perteklius neutralizuojamas Na₂CO₃, ir gautas bespalvis tirpalas 1 ml/min greičiu filtruojamas per kolonėlę, užpildytą Na-formos chelatinio jonito Purolite S930, atrankiu vario(II) jonams. Cu(II) jonų desorbicija iš chelatinio jonito atlikta 3 M HCl tirpalu.

Vario(II) koncentracija suskaidyto dažiklio tirpale, filtrato porcijose bei eliuate nustatyta indukuotos plazmos optinės emisinės spektrometrijos metodu (*Optima 7000DV*, Perkin Elmer), o mangano(II) jonų – atominės absorbcijos spektrometrijos metodu (Perkin Elmer 603). Chromo koncentracija filtrato porcijose nustatyta indukuotos plazmos optinės emisinės spektrometrijos metodu.

Adsorbuotos medžiagos kiekis apskaičiuojamas iš tirpalo pradinės koncentracijos ir jo koncentracijos po sorbcijos skirtumo:

$$q = (c_0 - c) \cdot V / m; \quad (1)$$

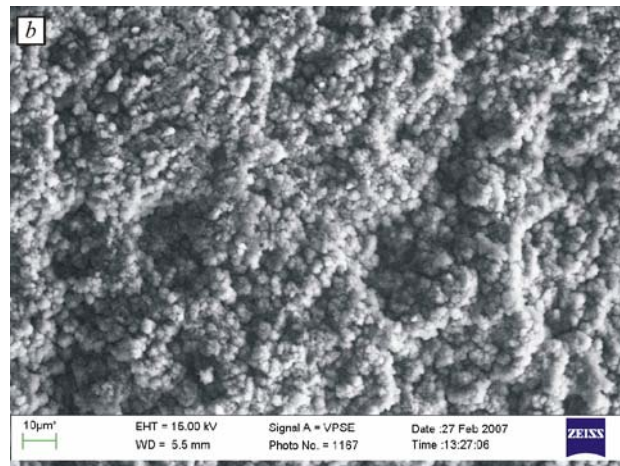
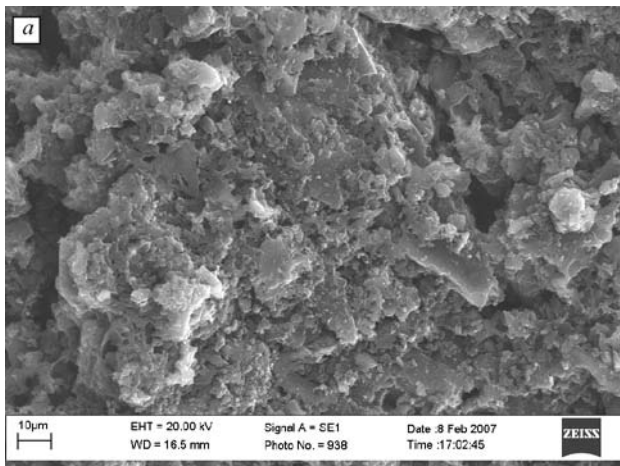
čia q – adsorbuotos medžiagos kiekis, mg/g; V – tirpalo tūris, l; c_0 – pradinė tirpalo koncentracija, mg/l; c – tirpalo koncentracija po adsorbacijos, mg/l; m – sauso sorbento masė, g.

Tirpalų išvalymo efektyvumas įvertintas apskaičiuojant išvalymo laipsnį:

$$IL (\%) = [(c_0 - c) / c_0] \cdot 100 \%. \quad (2)$$

Rezultatai ir jų aptarimas

Naudojamų sorbentų sorbcinė geba priklauso ne tik nuo jų cheminių savybių, bet ir nuo paviršiaus mikrostruktūros. Skenuojančiu elektroniniu mikroskopu gautos aktyvintųjų anglių Norit RB 0.8CC bei chelatinio jonito Purolite S930 grūdėlio nuotraukos (3 pav., a ir b) leidžia palyginti šių sorbentų vidinio paviršiaus tekstūrą ir įvertinti porų dydį. Aktyvintųjų anglių granulės lūžio paviršiuje matyti skirtingo dydžio mikro- ir makroporos, kuriomis didelės dažiklio molekulės gali judėti granulės viduje. Chelatinio jonito Purolite S930 grūdėlio paviršiaus morfologija lūžio vietoje matyti 3 paveiksle, b. Tai makroporinis, polistireno–divinilbenzeno matricą turintis jonitas, jo makroporų dydis 15–200 nm [21, 22]. Poliakrilinis anijonitas Purolite A847 yra gelinio tipo jonitas, jame pakankamas porų tūris susiformuoja tik grūdeliams išbrinkus.



3 pav. Aktyvintųjų anglių Norit RB 0.8CC (a) ir chelatinio jonito grūdelio (b) paviršiaus lūžio vietoje SEM nuotraukos

Statinėmis sąlygomis buvo tiriama metalo kompleksinio dažiklio vario ftalocianino adsorbicija bazinėmis aktyvintosiomis anglimis Norit RB 0.8CC. Nustatyta įvairių parametrų (dažiklio tirpalo koncentracijos, tirpalo pH, sorbento kiekio bei kontakto trukmės ir tirpalų maišymo greičio) įtaka adsorbicijos efektyvumui. Vario ftalocianino adsorbicijos tyrimai statinėmis sąlygomis rodo, kad šiam procesui didelės įtakos turi pradinio tirpalo pH. Didinant pradinę pH vertę mažėja adsorbuoto dažiklio kiekis. Daugiausiai medžiagos adsorbuojama ir tirpalo išvalymo nuo dažiklio laipsnis didžiausias esant labai rūgštinei tirpalo terpei (2 lent.). Vandeninio tirpalo pH nulemia dažiklio molekulių ir sorbentų cheminę formą, sorbento paviršiaus savybes ir adsorbato molekulės jonizaciją. Rūgščioje terpėje bazinio sorbento paviršius protonizuojasi ir įgyja teigiamą krūvį, susidaro palankios sąlygos aktyvintųjų anglių paviršiuje esančių funkcinių grupių ir dažiklio anijonų elektrostatinei sąveikai. Šalia elektrostatinės sąveikos galimi ir kiti adsorbicijos mechanizmai. Pagrindinis efektas – sąveika tarp delokaluotų π -elektronų anglies paviršiuje ir laisvųjų elektronų, esančių dažiklio molekulėje [4].

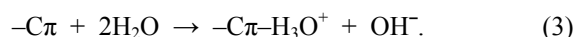
Tyrimais nustatyta ir dažiklio pašalinimo efektyvumo priklausomybė nuo aktyvintųjų anglių ir sorbato sąveikos trukmės. Dažiklio tirpalų analizė po 7 parų parodė, kad teršalo sugerta kelis kartus daugiau, negu po 24 h trukusios sąveikos (2 lent.). Kai dažiklio tirpalų koncentracija 20 mg/l, o pradinės pH vertės 2,09 ir 4,02, adsorbuoto dažiklio kiekis praėjus 7 paroms išaugo beveik dvigubai, lyginant su adsorbicija po 24 h, o esant pradiniam pH 5,72 ir 9,03 – adsorbuoto dažiklio kiekis padidėjo apie 4 kartus. Išvalymo laipsnis taip pat žymiai padidėjo (2 lent.).

Po dažiklio adsorbicijos, trukusios 24 h, tirpalų pH pasikeitė. Mažiausias tirpalo pH padidėjimas užfiksuotas labai rūgščiaje terpėje (nuo pH 2,00 iki pH 2,81) ir šarminioje terpėje (nuo pH 9,03 iki pH 9,71) (4 pav.). Ryškus tirpalo pH pokytis po sąveikos su aktyvintosiomis anglimis nustatytas silpnai rūgščiuose tirpaluose. Aktyvintosios anglys Norit RB 0.8CC pasižymi bazinėmis savybėmis ir pritraukia protonus iš tirpalo (anglių paviršius protonizuojasi), todėl tirpalo terpė tampa šarminė.

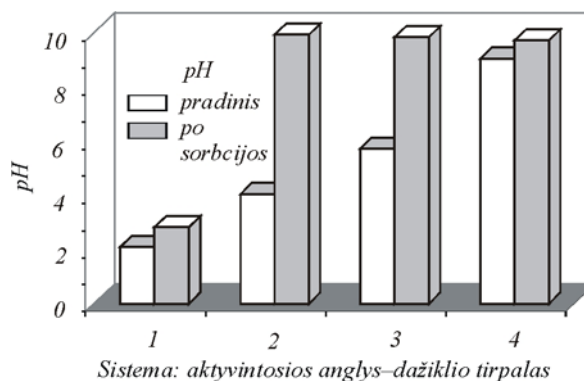
2 lentelė. Vario ftalocianino adsorbicijos (q) ir išvalymo laipsnio (IL) priklausomybė nuo pradinio tirpalo pH ir sąveikos trukmės. Sorbentas – aktyvintosios anglys Norit RB 0.8CC

pH	$\tau = 24$ h		$\tau = 168$ h	
	q , mg/g	IL , %	q , mg/g	IL , %
2,09	0,44	22,0	0,75	37,5
4,02	0,18	8,3	0,35	16,6
5,72	0,22	9,9	0,71	36,1
9,03	0,13	6,1	0,48	22,3

Montes-Moran [23] tyrė anglinių medžiagų bazinių savybių kilmę ir padarė išvadą, kad gali susidaryti neįprastas H_3O^+ jonų ir aktyvintųjų anglių aromatinių žiedų π elektronų debesies ryšys. Daugumoje bazinių anglių yra sistema delokaluotų π elektronų, kurie vandeniame tirpale veikia kaip Luiso bazė:



Todėl tirpalo pH turi didelės įtakos dažiklio sorbicijai. Adsorbicijai vykstant toliau (trukmė 7 paros) esminių tirpalų pH pokyčių nėra, išskyrus šarminio tirpalo pH, kuris sumažėjo vienetu.

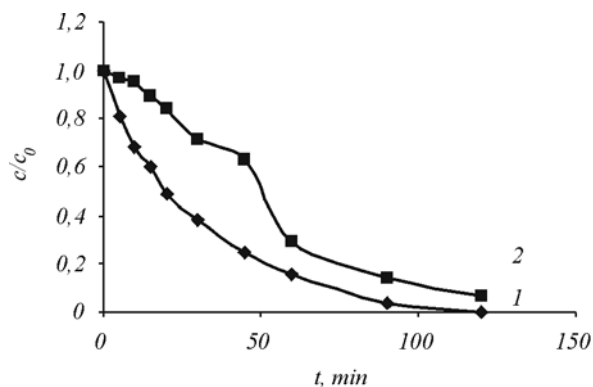


4 pav. Vario ftalocianino tirpalų pH kitimas adsorbicijos aktyvintosiomis anglimis metu. Sąveikos trukmė – 24 h

Pusiausvirųjų tirpalų pH vertės sąlygoja ne tik dažiklio tirpalo pradinę pH vertę, bet ir adsorbento kiekį. Terpės šarmingumas didėja didinant aktyvintųjų anglių, sugeriančių dažiklį iš to paties tirpalo tūrio, kiekį. Šis efektas nėra palankus anijoninio dažiklio adsorbicijai, nes sumažėja paviršinis teigiamas krūvis. Vario ftalocianino adsorbicija padidėja nuo 0,16 iki 0,44 mg/g (beveik tris kartus), kai pradinė dažiklio tirpalo pH vertė sumažinama nuo 9 iki 2.

Kai dažiklio tirpalų pradinė koncentracija ir pH vertė vienoda (šiam tyrime atitinkamai 20 mg/l ir 5,72), galima nustatyti optimalų sorbento kiekį, būtiną tam tikram tirpalo tūriui išvalyti. Aktyvintųjų anglių Norit RB 0.8CC sorbcinė geba (sorbcijos tankis) didžiausia tuo atveju, kai tirpalo tūrio ir sorbento masės santykis didžiausias ir yra lygus 500, o dažiklio pašalinimo laipsnis didinant adsorbento kiekį nuo 2 iki 10 g/l padidėja nuo 12 iki 38 %, tačiau tolesnis sorbento kiekio didinimas didelės įtakos tirpalų išvalymui neturi.

Sorbento efektyvumą adsorbuojant tam tikras medžiagas ir praktines jo panaudojimo galimybes atskleidžia kinetiniai tyrimai. Kinetinių parametrų dydį nulemia sorbento porinė struktūra, dalelių difuzijos greitis tirpale ir kietojoje fazėje [10]. Vario ftalocianino adsorbicija vyksta greičiau ir išvalymo efektyvumas didesnis, kai tirpalas yra rūgštus (pH 3,1) (5 pav.). Praėjus 20 min nuo sąveikos pradžios, iš rūgštaus tirpalo pašalinta apie 50 % dažiklio, tuo tarpu iš šarminio tirpalo – mažiau nei 20 %. Adsorbicijai vykstant toliau, praėjus 45 min nuo sąveikos pradžios, rūgštiniame tirpale lieka beveik tris kartus mažiau teršalo negu šarminiame tirpale.



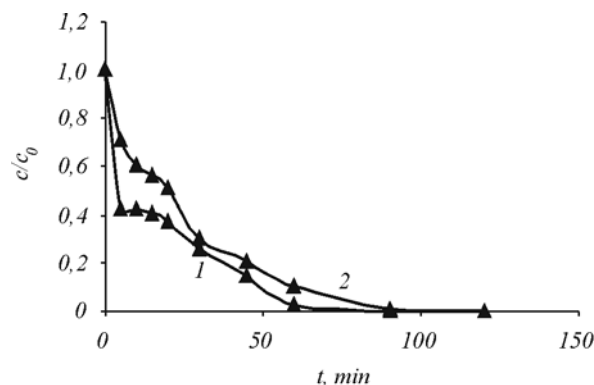
5 pav. Vario ftalocianino dažiklio adsorbicijos aktyvintosiomis anglimis Norit RB 0.8CC kinetinės kreivės: 1 – pradinio tirpalo pH 3,1; 2 – pradinio tirpalo pH 8,9. Pradinė tirpalo koncentracija 15 mg/l, statinės sąlygos

Šio tirpalo pH kinta nežymiai (nuo 8,9 iki 8,4). Rūgštiniame tirpale dėl sąveikos su bazinėmis savybėmis pasižyminčio sorbento paviršiumi vandenilio jonų koncentracija sumažėja nuo $8 \cdot 10^{-4}$ iki $1,3 \cdot 10^{-8}$ mol/l. Tokiomis sąlygomis aktyvintųjų anglių paviršius išlieka teigiamas, nes šio sorbento nulinio krūvio tašką atitinkanti pH vertė (pH_{PZC}) lygi 12,1. Vis dėlto paviršinio krūvio tankis mažėja, kartu silpnėja ir elektrostatiųjų jėgų įtaka. Orfao su bendradarbiais nustatė, kad anijoniniams dažikliams sugerti labiau tinka ne rūgštinės, bet bazinės aktyvintosios anglys, nepaisant tirpalo pH. Taip pat buvo

išsiaiškinta, kad rūgštinės funkcinės grupės daro neigiamą poveikį tokių dažiklių sorbcijai dėl atostūmio jėgų [24].

Dažiklio adsorbicijos greitį gali riboti išorinė ir vidinė difuzija bei cheminė sąveika su sorbento paviršiuje esančiomis funkcinėmis grupėmis. Didinant maišymo greitį nuo 120 iki 200 aps./min, dažiklio adsorbicijos geba nežymiai didėja. Tai rodo, kad adsorbicijos greitį iš dalies limituoja ir dažiklio molekulių difuzija tirpale. Kai tirpalo pH ir maišymo greitis vienodas, tačiau vario ftalocianino koncentracija didesnė, toks pats išvalymo laipsnis pasiekiamas per ilgesnį laiką.

Tiriant pradinės tirpalo koncentracijos įtaką dažiklio adsorbicijai, gautos izotermos, t. y. priklausomybė $q = f(c_e)$ (c_e – pusiausviroji vario ftalocianino koncentracija, mg/l, q – adsorbuoto dažiklio kiekis, mg/g). Nustatyta, kad didėjant pradinei tirpalo koncentracijai adsorbuoto dažiklio kiekis didėja, tačiau mažėja išvalymo laipsnis. Tai rodo, kad sorbento paviršiuje dar yra laisvų aktyvių sorbcijos centrų, tačiau jų giminingumas sorbatui mažėja. Esant mažoms tirpalo koncentracijoms (nuo 2 iki 10 mg/l), išvalymo laipsnis didžiausias ir artėja prie 100 %. Kuo mažesnė dažiklio koncentracija tirpale, tuo didesnis tirpalų išvalymo laipsnis. Kai vario ftalocianino koncentracija 4 mg/l, per 120 min aktyvintosios anglys sugeria beveik 99 % dažiklio, nepaisant pradinės tirpalo pH vertės (6 pav.).

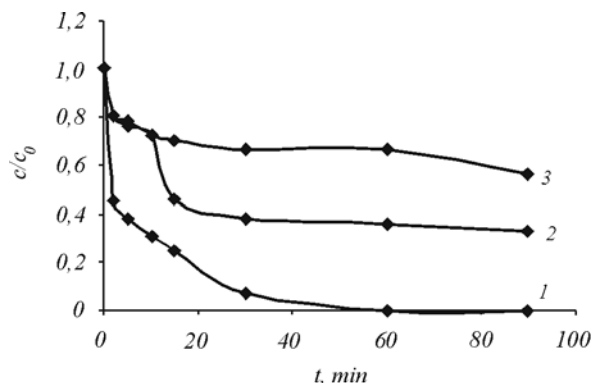


6 pav. Vario ftalocianino dažiklio adsorbicijos aktyvintosiomis anglimis Norit RB 0.8CC kinetinės kreivės: 1 – pradinio tirpalo pH 3,1; 2 – pradinio tirpalo pH 8,9. Pradinė tirpalo koncentracija 4 mg/l, statinės sąlygos

Statinėmis ir dinaminėmis sąlygomis buvo tiriama metalo kompleksinio dažiklio vario ftalocianino sorbcija silpnai baziniu anijonitu Purolite A847. Gautos kinetinės kreivės (7 pav.) rodo, kad išvalymo procesas spartesnis šalinant dažiklį iš rūgščių tirpalų, taigi silpnai bazinis jonitas veikia panašiai kaip ir bazinio tipo aktyvintosios anglys. Nustatyta, kad išvalymo laipsnis mažiausias, kai dažiklis šalinamas iš silpnai rūgščių tirpalų. Naudojant anijonitą adsorbicijos pusiausvyra pasiekama kur kas greičiau negu aktyvintųjų anglių atveju. Tuo gelinis sorbentas Purolite A847 pranašesnis už granuliuotas anglines medžiagas.

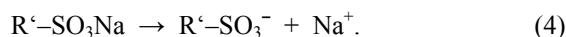
Dinaminėmis sąlygomis silpnai bazinis anijonitas Purolite A845 yra efektyvus sorbentas šalinant vario kompleksinį dažiklį iš rūgščių tirpalų. Juo galima 100–

80 % išvalyti iki 50 santykinių tūrių ($V_{\text{tirpalo}} / V_{\text{jonito}}$) dažikliu užteršto vandens, kuriame vario ftalocianino koncentracija 20 mg/l.

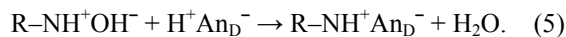


7 pav. Vario ftalocianino dažiklio sorbcijos silpnai baziniu anijonitu Purolite A847 kinetinės kreivės: 1 – pradinio tirpalo pH 2,1; 2 – pradinio tirpalo pH 8,6; 3 – pradinio tirpalo pH 5,4. Pradinė tirpalo koncentracija 15 mg/l, statinės sąlygos

Vario ftalocianino sulfonato grupės vandeniniame tirpale disocijuoja, susidarant dažiklio anijonams:



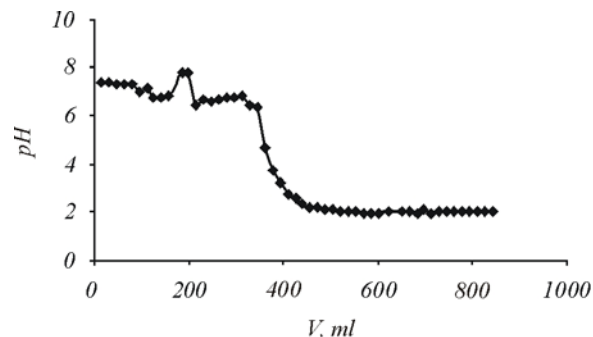
Labai rūgščioje terpėje dažiklio druska pereina į rūgšties formą ir reaguoja su OH-formos anijonitu, reakcijos metu funkcinų grupių OH⁻ anijonai neutralizuojami tirpale esančiais H⁺ jonais, susidaro vanduo, o dažiklio anijonai prijungiami:



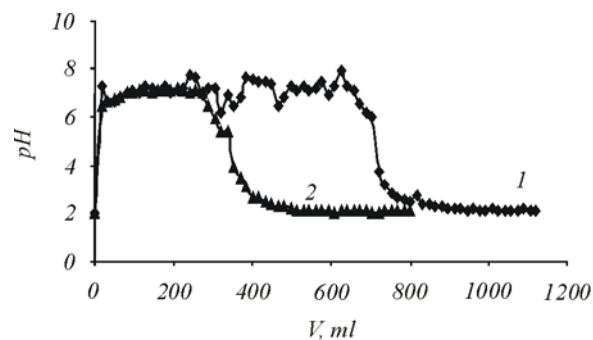
Proceso pradiniam etape filtrato pH artimas neutraliam ir toks išlieka iki jonito prisotinimo (8 pav.). Dažiklio tirpalo savitasis elektrinis laidis prieš valymą – 5,68 mS/cm, o išvalyto sumažėja iki 20–50 μS/cm. Nustatyta, kad netgi filtrato pH pasiekus pradinio tirpalo pH, dažiklio šalinimas tebesitęsia, tik pakinta jonito ir dažiklio anijonų sąveikos prigimtis. Kadangi dažiklio molekulės ir bazinio anijonito polimerinės matricos sudėtyje yra aromatiniai žiedai, galima fizikinė dažiklio adsorbcija ant anijonito paviršiaus susidarant π-π ryšiu tarp šių aromatinių žiedų [25]. Kai visos funkcinės –OH grupės anijonite neutralizuotos ir pakeistos dažiklio anijonais, dažiklio sorbcija vyksta ir toliau, veikiant fizikinėms Van der Valso jėgoms.

Jonito sorbcinė geba vario ftalocianinui sumažėja šalinant chromo ir vario turinčius metalo kompleksinius dažiklius iš mišrus jų tirpalo (0,05 mmol/l Lanasy Navy M-DNL ir 0,05 mmol/l vario ftalocianino). Filtrato analizė, atlikta indukuotos plazmos optinės emisinės spektrometrijos metodu, parodė, kad net valymo pradžioje vario(II) koncentracija yra 0,39–0,45 mg/l, tuo tarpu chromo filtrate neaptikta. Tai rodo, kad anijonitas Purolite A847 yra atrankesnis rūgštiniame anijoniniame azodažikliui Lanasy Navy M-DNL (1 : 2 chromo monoazo kompleksas) nei vario ftalocianino kompleksui, tačiau ir

azodažiklio pašalinimas tampa komplikuočiau, iki 50 % proveržio (pagal chromo monoazo kompleksą) mišrus tirpalo pavyksta išvalyti mažiau (9 pav.). Skirtinga anijonito sorbcinė geba šių dažiklių atžvilgiu gali būti susijusi su nevienoda jų molekulių struktūra, dažiklių rūgštinėmis ir bazinėmis savybėmis.



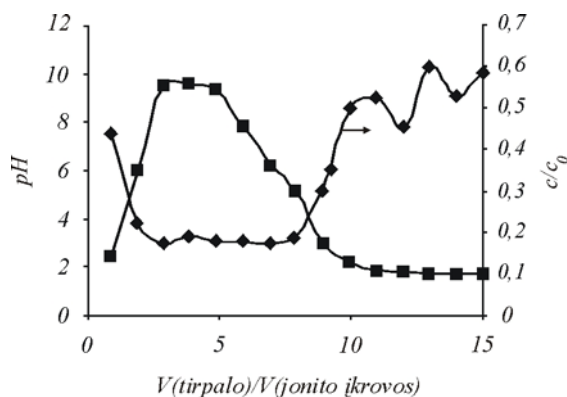
8 pav. Filtrato pH kitimas vykstant vario ftalocianino dažiklio sorbcijai silpnai baziniu anijonitu Purolite A847 iš rūgštaus tirpalo (pH 2,0)



9 pav. Filtrato pH kitimas vykstant metalo kompleksinių dažiklių sorbcijai silpnai baziniu anijonitu Purolite A847: 1 – chromo kompleksinio dažiklio tirpalas, 2 – mišrus vario ftalocianino dažiklio ir chromo kompleksinio dažiklio tirpalas

Šiame darbe buvo nagrinėjamas ir mišrus dažiklio šalinimo būdas, taikant oksidavimo ir jonų mainų-kompleksų susidarymo metodus. Vario ftalocianino oksidavimui buvo naudojamas kalio permanganatas. Labai rūgščioje terpėje dažiklio spalva išnyksta per 10 min, suardomos chromoforinės grupės, nutrūksta jų ryšiai su vario jonais. Po neutralizacijos natrio karbonatu bespalvis tirpalas leidžiamas per stiklo kolonėlę, užpildytą chelatinio jonito Purolite S930, kuris atrankus vario jonams. Tarp jonito iminodiacetatinų funkcinų grupių ir vario jonų vyksta jonų mainai, be to, susidaro stiprus kompleksinis ryšys [22, 26, 27], ir tokiu būdu išvalomi vandenys nuo oksidacijos metu išsilaisvinusių metalo jonų. Jonitas sulaiko ir Mn²⁺ jonus, nors jie ir yra atrankumo eilės pabaigoje. Filtrato analizė, atlikta atominės absorbcijos spektrometrijos metodu, parodė, kad valymo pradžioje į filtratą patenkančių mangano jonų koncentracija artima nuliui, vėliau padidėja iki 0,2–0,4 mg/l. Chelatinio jonito sorbcinė geba labai priklauso nuo tirpalo pH vertės, jai mažėjant sorbcinė geba mažėja, nes tirpaluose, kurių pH ≤ 2, jonito karboksigrupės yra protonuotos ir negali

sorbuoti katijonų. Vario jonų pašalinimo efektyvumas didėja, didėjant tirpalo pH. Kai filtrato pH > 4, jonitas sulaiko apie 80 % tirpale po suskaidymo buvusių vario jonų. Filtrate jų koncentracija sumažėja iki 0,02–0,03 mg/l (10 pav.).



10 pav. Vario(II) jonų sorbcija chelatininiu jonitu Purolite S930 po dažiklio oksidacijos kalio permanganatu ir filtrato pH dinamika

Sukoncentruotų vario(II) jonų desorbicija iš chelatinio jonito atlikta 3 M HCl tirpalu. Buvo tiriama ir chemiškai neskaidyto vario ftalocianino sorbcija chelatininiu jonitu ir išsiaiškinta, kad cheminiai ryšiai dažiklio molekuleje yra stabilūs ir stipresni nei vario jonų ir iminodiacetatinų funkcinų grupių, esančių jonite Purolite S930, ryšiai. Nesuskaidyto vario ftalocianino sorbcija chelatininiu jonitu nėra stabili ir tolygi, dažiklio pašalinimo laipsnis kinta nuo 100 iki 30 %. Chelatinio jonito regeneracija ir vario ftalocianino desorbicija atlikta naudojant etanolio ir 1 M NaOH mišinį (1 : 1).

Išvados

1. Vario ftalocianino komplekso dažiklis iš vandeninių tirpalų gali būti šalinamas taikant adsorbicijos ir jonų mainų metodus.
2. Dažiklio sorbcijos geba aktyvintosiomis anglimis Norit RB 0.8CC ir silpnai baziniu anijonitu Purolite A847 statinėmis sąlygomis iš rūgštinių tirpalų (pH 2–3) yra didesnė ir sorbcija vyksta sparčiau nei iš silpnai rūgščių ar šarminių tirpalų.
3. Dinaminėmis sąlygomis anijonitu Purolite A847 galima išvalyti iki 50 santykinų tūrių rūgštaus dažiklio tirpalo, kurio pradinė koncentracija 20 mg/l, pH 2, savitasis elektrinis laidis prieš valymą – 5,68 mS/cm. Išvalyto vandens pH artimas neutraliam, savitasis elektrinis laidis 20–50 $\mu\text{S}/\text{cm}$.
4. Valant mišrų dviejų dažiklių (vario ftalocianino ir chromo komplekso azodažiklio) tirpalą, nustatyta, kad anijonito Purolite A847 sorbcinė geba didesnė ne vario ftalocianinui, bet chromo komplekso dažikliui.
5. Vario ftalocianino dažiklį labai rūgščioje terpėje veikiant oksidatoriumi kalio permanganatu, panaikinama dažiklio spalva. Iš suskilusio dažiklio išsilaisvinę Cu(II) jonai ir susidarę Mn(II) jonai gali būti

pašalinti iš tirpalo chelatininiu jonitu Purolite S930, pašalinimo efektyvumas didžiausias, kai filtrato pH > 4.

Literatūra

1. Karcher S., Kornmüller A., Jekel M. // Dyes Pigments. 2001. Vol. 51. P. 111–125.
2. Allen S.J., Koumanova B. // Chemical Technology and Metallurgy. 2005. Vol. 40. P. 175–192.
3. Al-Degs Y. S., El-Barghouthi M. I., El-Sheikh A. H., Walker G. M. // Dyes Pigments. 2008. Vol. 77. P. 16–23.
4. El Nemr A., Abdelwahab O., El-Sikaily A., Khaled A. // J. Hazard. Mater. 2009. Vol. 161. P. 102–110.
5. Arachi M., Bredow T., Jung K. // Dyes Pigments. 2004. Vol. 63. P. 225–230.
6. Slokar Y. M., Majcen Le Marechal A. // Dyes Pigments. 1998. Vol. 37. P. 335–356.
7. Žemaitaitienė R. J., Zliobaitė E., Klimavičiūtė R., Žemaitaitis A. // Colloids Surfaces A. 2003. Vol. 214. P. 37–47.
8. Ahmad A. A., Hameed B. H. // J. Hazard. Mater. 2009. Vol. 172. P. 1538–1543.
9. Ahmad A. A., Hameed B. H. // J. Hazard. Mater. 2010. Vol. 175. P. 298–303.
10. Tan A. W., Ahmad A. A., Hameed B. H. // J. Hazard. Mater. 2008. Vol. 154. P. 337–346.
11. Başar C. A. // J. Hazard. Mater. 2006. Vol. 135. P. 232–241.
12. Wawrzekiewicz M., Hubicki Z. // Chemical Engineering Journal. 2010. Vol. 157. P. 29–34.
13. Dulman V., Simion C., Barsanescu A., Bunia I., Neagu V. // J. Appl. Polym. Sci. 2009. Vol. 113. P. 615–627.
14. Valderrama C., Cortina J. L., Farran A., Gemisans X., de las Heras F. X. // React. Funct. Polym. 2008. Vol. 68. P. 718–731.
15. Strelko V., Malik D. J. // J. Colloid Interface Sci. 2002. Vol. 250. P. 213–220.
16. Menek N., Eren E., Topcu S. // Dyes Pigments. 2006. Vol. 68. P. 205–210.
17. Kanzelmeyer T. J., Adams C. D. // Water Environment Research. 1996. Vol. 68. P. 222–228.
18. Fathima N. N., Aravindhan R., Rao J. R., Nair B. U. // Chemosphere. 2008. Vol. 70. P. 1146–1151.
19. Caronna T., Colleoni C., Dotti S., Fontana F., Rosace G. // J. Photochem. Photobiol. 2006. Vol. 184. P. 135–140.
20. Aleboye A., Olya M. E., Aleboye H. // J. Hazard. Mater. 2009. Vol. 162. P. 1530–1535.
21. Abrams I. M., Millar J. R. // React. Funct. Polym. 1997. Vol. 35. P. 7–22.
22. Purolite ion exchange resins. Purolite International Ltd. tarptautinio seminaro „Joninės medžiagos Purolite ir šiuolaikinės vandens nudurkinimo technologijos“ medžiaga. Kaunas, 1996.
23. Montes-Morán M. A., Suárez D., Menéndez J. A., Fuente E. // Carbon. 2004. Vol. 42. P. 1219–1225.
24. Orfao J. J. M., Silva A. I. M., Pereira I. C. V., Barata S. A., Fonseca I. M., Faria P. C. C., Pereira M. F. R. // J. Colloid Interface Sci. 2006. Vol. 296. P. 480–489.
25. Wawrzekiewicz M., Hubicki Z. // J. Hazard. Mater. 2009. Vol. 164. P. 502–509.
26. Dorfner K. Ion exchangers. Berlin, New York, 1991.
27. Meyers P. S. // Plating Surf. Finishing. 1998. Vol. 85(10). P. 22–29.

V. Baublytė, L. Čečiotkinienė, B. Baltrušaitytė,
A. Gefenienė, E. Kazlauskienė, D. Kaušpėdienė,
A. Selskienė

REMOVAL OF COPPER PHTHALOCYANINE DYE FROM AQUEOUS SOLUTIONS

S u m m a r y

Removal of anionic copper phthalocyanine dye from aqueous solutions was investigated by the adsorption, ion exchange and oxidative treatment methods. The sorption of metal complex dye by basic activated carbon Norit RB 0.8CC was found to be dependent on various factors such as initial dye solution concentration, pH, contact time and the amount of sorbent. The experimental data showed that the sorption rate and removal efficiency was higher from acidic solutions.

The sorption behaviour of copper phthalocyanine complex dye from aqueous solution onto the Purolite A845 weak-base anion exchanger was investigated under static and dynamic conditions. During the sorption process, the parameters of treated solution, such as pH values, electric conductivity and absorbance, were determined. The sorption capacity and affinity of anion exchanger for the chromium complex dye was found to be relatively higher than those for the copper phthalocyanine dye.

The removal of copper phthalocyanine dye was been carried out using the oxidation procedure. Oxidative treatment by potassium permanganate was accomplished by ion exchange. Chelating ion exchange resin (Purolite S930) selective towards copper(II) ions was used for the retention of metal ions from the treated solution. The removal efficiency of the released copper(II) ions was highest at $\text{pH} > 4$.