

Strona czasopisma: <http://analit.agh.edu.pl/>

Światło vs kolor – wpływ barwników na środowisko i sposoby ich usuwania

Light vs colour – the environmental impact of dyes and methods for removing them

Aleksandra Jucha

AGH Akademia Górniczo-Hutnicza, Wydział Inżynierii Materiałowej i Ceramiki, al. Mickiewicza 30, 30-059 Kraków

ABSTRAKT: Jednym z głównych źródeł zanieczyszczeń środowiska wodnego są barwniki pochodzące z przemysłu. Największe zużycie barwników występuje w przemyśle tekstylnym i tym samym to z niego jest uwalniana największa ilość barwników do środowiska. Są one zarówno niebezpieczne dla ekosystemów wodnych przez ograniczanie dostępu do światła słonecznego, ale także dla innych organizmów żywych, w tym ludzi, ze względu na działanie toksyczne, rakotwórcze i ksenobiotyczne. Znanych jest wiele metod oczyszczania, jednak szczególnie obiecującymi metodami degradacji szkodliwych związków zawartych w barwnikach są zaawansowane procesy utleniania, w tym te opierające się na procesach fotokatalitycznych.

ABSTRACT: One of the main sources of aquatic pollution is dyes originating from industry. The highest consumption of dyes occurs in the textile industry, making it the largest source of dye release into the environment. These substances are dangerous not only to aquatic ecosystems, as they restrict access to sunlight, but also to other living organisms, including humans, due to their toxic, carcinogenic and xenobiotic effects. Numerous treatment methods are known, but Advanced Oxidation Processes (AOPs), particularly those based on photocatalytic processes, are highly promising methods for degrading the harmful compounds found in dyes.

Słowa kluczowe: barwniki, degradacja zanieczyszczeń, fotokataliza

1. Wstęp

Barwniki są wszechobecne w wielu gałęziach przemysłu, takich jak przemysł tekstylny, farbiarski, fotograficzny czy tworzyw sztucznych i są stosowane głównie w celu uatrakcyjnienia produktów [1]. Stosowanie ich wiąże się z uwalnianiem ich do środowiska i zanieczyszczeniem akwenów wodnych przez bezpośrednie uwalnianie wody zużytej w procesach farbowania do wód powierzchniowych. W procesach barwienia i drukowania do 2012 roku używano około 3600 rodzajów barwników i 8000 rodzajów chemikaliów, a uwolnione do środowiska stają się ogromnym obciążeniem przez wysokie chemiczne zapotrzebowanie na tlen, przyczynianie się do zmiany pH i barwy wód oraz ich zmętnienia. Związki te zazwyczaj nie są degradowane naturalnie, dlatego wymagane jest ich unieszkodliwianie i oczyszczanie z nich wód [2,3]. Poniższy artykuł ma charakter przeglądowy i ma na celu przybliżenie problemu obecności barwników w środowisku wodnym oraz strategię ich degradacji, koncentrując się na metodach fotokatalitycznych.

2. Barwniki i ich wpływ na środowisko

Barwnikami nazywa się substancje zdolne do przenoszenia swojego koloru na środowisko, w którym się znajdują. Charakteryzuje się je między innymi pod kątem rozmiaru, budowy i struktury cząsteczek oraz rozpuszczalności, ale głównym kryterium podziału jest ich pochodzenie. Ze względu na pochodzenie barwniki dzieli się na naturalne i syntetyczne [1]. Używane w przemyśle barwniki syntetyczne to między innymi błękit alcyanowy, błękit anilinowy, błękit metylenowy, fiolet krystaliczny czy czerwień kongo, które są trudne do eliminacji przez konwencjonalne metody

uzdatniania wody i pozostają w środowisku przez wysoką stabilność na światło, temperaturę i działanie innych substancji [2,4].

Barwniki uwalniane wraz ze ściekami są toksyczne, kancerogenne i ksenobiotyczne. Obecność barwników w środowisku wpływa również na wiele parametrów wody, jednak głównym problemem jest barwienie i mętnienie wody. Zjawiska te utrudniają przedostanie się promieni słonecznych przez wodę, co utrudnia roślinom fotosyntezę, a tym samym ich wzrost i produkcję tlenu potrzebnego organizmom wodnym [5,6].

3. Możliwe sposoby oczyszczania środowisk wodnych

Przez lata w celu usuwania zanieczyszczeń barwnikami stosowano adsorpcję na węglu aktywnym, odwróconą osmozę, elektrokoagulację czy oczyszczanie biologiczne. Jednak jedną z najbardziej obiecujących metod są procesy fotokatalityczne, szczególnie fotokatalityczne utlenianie [7].

Jako adsorbent błękitu metylenowego i czerwieni kongo może być stosowany węgiel aktywny z powodu obecności pierścieni aromatycznych w tych związkach. Oddziaływanie elektronów π pierścienia z elektronami π warstw grafenowych powoduje akumulację cząsteczek tych związków na powierzchni adsorbentu. Dodatkowo tworzone są kompleksy donorowo-akceptorowe pomiędzy pierścieniami aromatycznymi a grupami powierzchniowymi. Tego typu materiały można otrzymać z włókien, pestek i nasion różnych roślin, na przykład: kokosa, pistacji, juty czy moreli [7,8].

Proces odwróconej osmozy polega na oczyszczaniu wody przez wywarcie ciśnienia na rozpuszczalnik, co wymusza jego przejście przez membranę w kierunku odwrotnym niż nastąpiłoby to samorzutnie. Metoda ta jest używana jako metoda usuwania zanieczyszczeń fenolowych, jednak traci ona swoją wydajność przy długich okresach użytkowania przez akumulację zanieczyszczeń na membranie. Można wspomóc oczyszczanie membrany przez użycie ultradźwięków [7,9].

Elektrokoagulacja wykorzystuje efekt powstawania koagulatu w wyniku elektrolitycznego utleniania anody, którą może stanowić żelazo lub aluminium. Proces jest wysokowydajny i stosunkowo tani oraz nie powoduje powstawania zanieczyszczeń wtórnych. Żywotność elektrody zależy od użytego natężenia prądu elektrycznego. Anoda uwalnia do roztworu jony, które formują wodorotlenki reagujące z zanieczyszczeniami przez kompleksowanie powierzchniowe lub przyciąganie elektrostatyczne [1].

Oczyszczanie biologiczne uznawane jest za rozwiązanie ekonomiczne i przyjazne dla środowiska. Niektóre organizmy – bakterie, grzyby, glony i rośliny mają zdolność do przekształcania zanieczyszczeń w proste związki nieorganiczne poprzez szlaki metaboliczne lub adsorpcję. Powszechnie stosowanymi metodami biologicznymi są odbarwienie grzybowe, rozkład mikrobiologiczny, bioremediacja oraz adsorpcja przez żywą lub martwą biomasę. Na przykład glony w swoich ścianach komórkowych zawierają grupy funkcyjne, takie jak hydroksylowa, karboksylowa, fosforanowa i aminowa, dzięki czemu mogą brać udział w usuwaniu zanieczyszczeń z środowiska wodnego [1].

W procesach fotokatalitycznego utleniania wykorzystywane są katalizatory zawierające fazę aktywną, którą stanowią związki metali przejściowych o właściwościach półprzewodnikowych. Faza ta może funkcjonować samodzielnie lub być deponowana na różnych nośnikach. Procesy te wykorzystują światło jako inicjator reakcji i obejmują trzy kluczowe etapy. Kolejne etapy są wywoływane przez wzbudzenie elektronów z pasma walencyjnego do pasma przewodnictwa. Wzbudzenie jest inicjowane przez naświetlanie materiału promieniowaniem o energii odpowiadającej przerwie energetycznej pomiędzy wspomnianymi pasmami. Następnie wzbudzone elektrony migrują na powierzchnię półprzewodnika. W ostatnim etapie generowane są reaktywne formy tlenu przez reakcje wzbudzonych elektronów i powstałych dziur z wodą. Reaktywne formy tlenu utleniają barwniki i degradują je do mniejszych nietoksycznych produktów, na przykład CO_2 , H_2O i prostych jonów nieorganicznych [10–14]. Proces jest skuteczny w zależności od następujących czynników: wydajnej absorpcji światła, szybkiego rozdzielania ładunków, rozdzielania produktów

procesu, powinowactwa między dziurami pasma walencyjnego a donorem i elektronów a akceptorem oraz stabilności katalizatora przez długi okres pracy [15].

Silnym fotokatalizatorem jest między innymi tlenek ceru(IV), którego przerwa energetyczna jest równa 2.69 eV. Cer posiada bardzo dobre właściwości utleniająco-redukujące, a także może współistnieć na dwóch stopniach utlenienia: +III i +IV. Może on również z łatwością przechodzić pomiędzy tymi stanami, dlatego możliwe jest wytworzenie wakancji tlenowych w materiałach go zawierających. Wakancje te poprawiają właściwości powierzchniowe, co korzystnie wpływa na ogólne właściwości fotokatalityczne materiałów [16].

Innym używanym półprzewodnikiem jest tlenek cynku o przerwie energetycznej 3.2 eV. Jest to półprzewodnik typu n, który stosuje się w wykrywaniu zanieczyszczeń i fotokatalizatorach. ZnO można łączyć z półprzewodnikami o wąskim pasmie wzbronionym, na przykład z Ag_2O , CuO , Bi_2O_3 i Nb_2O_5 , dzięki czemu poprawiane są właściwości fotokatalityczne tlenku [17].

Szeroko badanym i modyfikowanym materiałem jest tlenek tytanu(IV), którego przerwa energetyczna jest równa 3.2 eV, jeżeli występuje w formie anatazu. Jest on dostępny, nietoksyczny i stosunkowo tani, dlatego uważany jest za jeden z najbardziej obiecujących półprzewodników do zastosowań katalitycznych. Absorbuje on światło słoneczne na poziomie 5% oraz posiada szeroką przerwę energetyczną, dlatego ciągle poszukuje się modyfikacji, które poprawią wspomniane parametry, a tym samym zwiększą wydajność fotokatalityczną. Proponowane modyfikacje opierają się na domieszkowaniu pierwiastkami niemetalicznymi, dotowaniu metalami przejściowymi, modyfikacjach struktury, osadzaniu metali szlachetnych oraz tworzenie kompozytów półprzewodnikowych [11,18–23].

4. Podsumowanie

Uwalnianie barwników syntetycznych do wód powierzchniowych stanowi poważne zagrożenie zarówno dla organizmów wodnych, jak i ludzi. Jednym z głównych skutków ich obecności jest hamowanie fotosyntezy, co prowadzi do zahamowania wzrostu roślin oraz spadku produkcji tlenu. Problem stanowi również ich toksyczne i kancerogenne działanie na organizmy wodne i lądowe. Obecnie stosuje się różnorodne metody degradacji zanieczyszczeń, jednak głównym kierunkiem rozwoju tej dziedziny jest modyfikacja półprzewodników wykorzystywanych w fotokatalizie.

Literatura

- [1] K.G. Pavithra, S.K. P., J. V., S.R. P., J. Ind. Eng. Chem. 75 (2019) 1–19
- [2] W. Tianzhi, W. Weijie, H. Hongying, S.-T. Khu, J. Clean. Prod. 312 (2021) 127798
- [3] C.M. Sánchez-Arévalo, L. García-Suarez, M.S. Camilleri-Rumbau, J. Vogel, S. Álvarez-Blanco, B. Cuartas-Uribe, M.C. Vincent-Vela, Heliyon 10 (2024) e40742
- [4] R. Liu, S.A. Mabury, Environ. Sci. Technol. 54 (2020) 11706–11719
- [5] M. Saeed, M. Muneer, A. ul Haq, N. Akram, Environ Sci Pollut Res 29 (2022) 293–311
- [6] L. Pereira, M. Alves, A. Malik, E. Grohmann (Eds.), Environmental Protection Strategies for Sustainable Development, Springer Netherlands, Dordrecht, (2012) 111–162
- [7] S.S. Nayak, N.A. Mirgane, V.S. Shivankar, K.B. Pathade, G.C. Wadhawa, Mater. Today: Proc. 37 (2021) 2302–2305
- [8] P. Łątka, B. Olszański, M. Żurowska, M. Dębosz, A. Rokicińska, P. Kuśtrowski, Molecules 29 (2024) 960
- [9] A.M. Hidalgo, G. León, M. Gómez, M.D. Murcia, E. Gómez, C. Giner, J. Water Process Eng. 7 (2015) 169–175
- [10] M.G. Kotp, S.-W. Kuo, Mater. Today Chem. 41 (2024) 102299
- [11] S. Reghunath, D. Pinheiro, S.D. Kr, Appl. Surf. Sci. Adv. 3 (2021) 100063
- [12] R. Ghamarpoor, A. Fallah, M. Jamshidi, S. Salehfehr, J. Ind. Eng. Chem. 128 (2023) 459–471
- [13] A. Jaison, A. Mohan, Y.-C. Lee, Mater. Sci. Eng. R Rep. 161 (2024) 100880
- [14] U.K. Gosh, A. Balo, K.B. Ghosh, RSC Adv. 16 (2026) 16418–16423
- [15] U.S. Meda, K. Vora, Y. Athreya, U.A. Mandi, Process Saf. Environ. Prot. 161 (2022) 771–787

- [16] K.B. Kusuma, M. Manju, C.R. Ravikumar, N. Raghavendra, M.A.S. Amulya, H.P. Nagaswarupa, H.C.A. Murthy, M.R.A. Kumar, T.R. Shashi Shekhar, *Appl. Surf. Sci. Adv.* 11 (2022) 100304
- [17] U. Chakraborty, G. Bhanjana, Kannu, N. Kaur, R. Sharma, G. Kaur, A. Kaushik, G.R. Chaudhary, *J. Hazard. Mater.* 416 (2021) 125771
- [18] Y. Kakuma, A.Y. Nosaka, Y. Nosaka, *Phys. Chem. Chem. Phys.* 17 (2015) 18691–18698
- [19] W. Cui, S. Luo, H. Hou, Z. Wu, B. An, M. Xu, C. Ma, S. Liu, W. Li, *Ceram. Int.* 50 (2024) 52218–52227
- [20] P. Wang, J. Wu, Y. Ao, C. Wang, J. Hou, J. Qian, *Mater. Lett.* 65 (2011) 3278–3280
- [21] G. Sun, C. Zhu, J. Zheng, B. Jiang, H. Yin, H. Wang, S. Qiu, J. Yuan, M. Wu, W. Wu, Q. Xue, *Mater. Lett.* 166 (2016) 113–115
- [22] Z. Sun, X. Huang, G. Zhang, *J. Clean. Prod.* 381 (2022) 135156
- [23] S. Reghunath, D. Pinheiro, S.D. Kr, *Appl. Surf. Sci. Adv.* 3 (2021) 100063