

Elwira TOMCZAK, Władysław KAMIŃSKI

Wydział Inżynierii Procesowej i Ochrony Środowiska,
Politechnika Łódzka

ZASTOSOWANIE ROŚLINNYCH ADSORBENTÓW NATURALNYCH DO USUWANIA BARWNIKÓW

APPLICATION OF NATURAL PLANT SORBENTS FOR REMOVAL DYES

One way of wastewater treatment is the process of adsorption. The industry is carried on traditional adsorbents: activated carbon, activated alumina, silica gels or zeolites. The using of plant sorbents to remove acidic dyes from aqueous solutions was proposed in the paper. Acid Black, Acid Blue, Acid Red, Acid Orange and Methyl Orange were used in the experiments. Peat, sawdust, and rye chaff were tested as plant low-cost sorbents. The study of equilibrium adsorption process was carried out at 30°C. Langmuir, Freundlich and Redlich- Peterson equations were used to mathematical describe of adsorption process. It has been shown sorption capacity of natural origin materials, with ligno-cellulose complex, in relation to acid dyes.

1. Wprowadzenie

Istnieje wiele konwencjonalnych sposobów oczyszczania wody z zanieczyszczeń w różnych gałęziach przemysłu. Tradycyjne metody oczyszczania ścieków (chemiczne i fizyczne) należą często do metod kosztownych, które niosą za sobą kłopotliwe do zagospodarowania odpady. Jednym ze sposobów oczyszczania ścieków jest proces adsorpcji, który w przemyśle realizuje się na adsorbentach takich jak: węgiel aktywny, aktywny tlenek glinowy, żele kwasu krzemowego czy też zeolity. Metody wytwarzania tych adsorbentów niosą ze sobą wysokie koszty inwestycyjne związane z technologią produkcji. W ostatnich latach opublikowano wiele prac badawczych, poświęconych wykorzystaniu sorbentów naturalnych pochodzenia roślinnego do oczyszczania ścieków zanieczyszczonych metalami ciężkimi, innymi substancjami chemicznymi i barwnikami. Sorbentami tymi najczęściej były pozostałości roślinne, które nie zostawały wykorzystywane, a nawet były problematyczne dla danego regionu. Zaletą roślinnych sorbentów naturalnych jest to, że są zwykle ogólnodostępne, ekologiczne i należą do tanich materiałów sorpcyjnych. Sorbenty te można poddawać modyfikacji chemicznej mającej na celu zwiększenie zdolności sorpcyjnej dla danego zanieczyszczenia.

Zanieczyszczenie wód i ścieków barwnikami pochodzi głównie z przemysłów: farbiarskiego, włókienniczego, spożywczego, kosmetycznego i papierniczego. Największą ilość barwników w ściekach emituje przemysł włókienniczy.

Skład ścieków pochodzących z przemysłu włókienniczego jest różnorodny i zależy od wielu czynników, takich jak rodzaj zastosowanego barwnika, surowca i rodzaju zastosowanych metod technologicznych. Obecność barwników w ściekach jest niepożądanym zjawiskiem i nawet niewielkie stężenie barwnika w wodzie jest zauważalne. Wiele barwników lub cząsteczki pochodzące z ich przemiany mają działanie nowotworowe i mutagenne dla ludzi oraz innych form życia [1]. Mogą również kumulować się w organizmie [2].

2. Roślinne adsorbenty naturalne

Stosowanie sorbentów pochodzenia naturalnego (biosorbentów) do usuwania toksycznych zanieczyszczeń lub odzysku cennych zasobów ze ścieków jest jednym z najważniejszych osiągnięć inżynierii środowiska [3].

Do adsorbentów naturalnych możemy zaliczyć biomasę czyli „stałe lub ciekłe substancje pochodzenia roślinnego lub zwierzęcego, które ulegają biodegradacji, pochodzące z produktów, odpadów i pozostałości z produkcji rolnej oraz leśnej, a także przemysłu przetwarzającego ich produkty, a także części pozostałych odpadów, które ulegają biodegradacji” według definicji z Rozporządzenia Ministra Gospodarki [Rozporządzenie Ministra Gospodarki z dn. 14 sierpnia 2008r]. Ważną cechą sorbentów naturalnych jest możliwość ich utylizacji. Sorbenty naturalne organiczne (biosorbenty) gdy zostaną wysuszone np. substancją oleistą stają się wysokokalorycznym paliwem w postaci stałej, które może zostać wykorzystane w ciepłownictwie, natomiast powstały popiół można wykorzystać ponownie jako sorbent [4]. W każdym rozpatrywanym przypadku zużyty sorbent należy zagospodarować w zależności od tego jaką substancją został zanieczyszczony zgodnie z katalogiem odpadów [Rozporządzenie Ministra Środowiska z dnia 27 września 2001 r.].

Dzięki specjalnym właściwościom sorbenty wywodzące się z tkanki roślinnej zawierające w swojej budowie kompleks ligninowo-celulozowy często znajdują zastosowanie w procesie sorpcji. Posiadają polarne grupy funkcyjne takie jak: aldehydowe, alkoholowe, ketonowe i inne, które działają pomocniczo przy tworzeniu wiązania chemicznego z adsorbowaną substancją. Istotny nurt badań opiera się m.in. na zastosowaniu jako adsorbentów naturalnych substancji odpadowych, są to: odpady z procesu obróbki drewna (wióry), łuska ryżowa, skorupy orzechów, rdzeń bananowca, kora sosnowa, paproć, słoma, łupiny pomarańczy, trawa morska, [5÷11] Coraz liczniejsze doniesienia literaturowe dotyczą również zastosowania biosorbentów do oczyszczania roztworów wodnych z substancji barwnych. W pracy [12] wykazano, że modyfikowany biosorbent (ognik szkarłatny) posiada dużą zdolność sorpcji zanieczyszczeń przemysłowych takich jak barwniki i metale ciężkie ze ścieków. Trawa morska traktowana jako odpad zanieczyszczający plażę stosowana jest do sorpcji barwników [13,14]. Odpady palmowe wykorzystywane są często w procesach oczyszczania ścieków i wody [15,16].

Niektóre z tych biosorbentów są dla nas egzotyczne i pomimo, iż są materiałami odpadowymi, koszty ich transportu do kraju mogą być wysokie. Warto zatem zainteresować się tanimi adsorbentami, które są wytwarzane na naszym terenie. Stało się to inspiracją do zaproponowania oczyszczania wody z barwników z wykorzystaniem różnych tanich roślinnych sorbentów dostępnych w kraju.

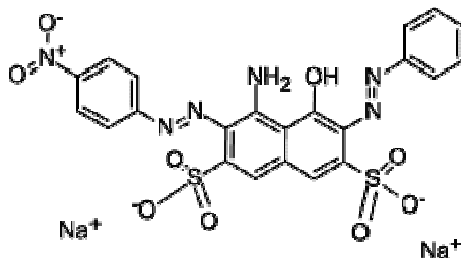
Celem pracy było sprawdzenie zdolności sorpcyjnych wybranych materiałów pochodzenia naturalnego, zawierających kompleks ligninowo-celulozowy, w stosunku do barwników kwasowych oraz opis matematyczny równowagi sorpcji w tych materiałach naturalnych za pomocą modeli literaturowych (model Langmuira, Freundlicha, Redlicha- Petersona).

3. Wybór materiałów do badań

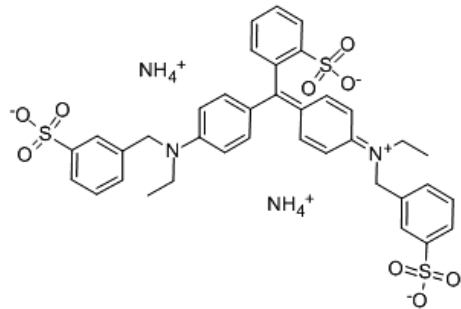
Barwniki wykorzystane w pracy pochodziły z Zakładu Boruta -Zachem Kolor Sp. z o.o. w Zgierzu.. Są stosowane do barwienia chemii gospodarczej, różnego rodzaju kosmetyków oraz innych zastosowań. [Rozporządzenie Ministra Zdrowia z dnia 30 marca 2005 r.]. Były to:

- Czerń kwasowa A 212% (Acid Black),
- Błękit kwasowy FG 200% (Acid Blue 9),
- Pąs kwasowy 4R 100% (Acid Red),
- Oranż kwasowy II 143% (Acid Orange 7),
- Oranż metylowy (Metyl Orange),

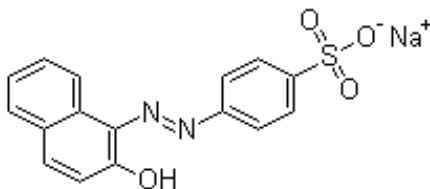
Na rys. 1 przedstawiono ich wzory strukturalne.



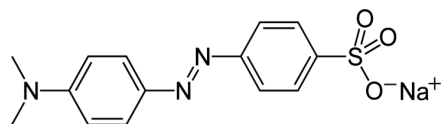
Czerń kwasowa



Błękit kwasowy



Oranż kwasowy



Oranż metylowy

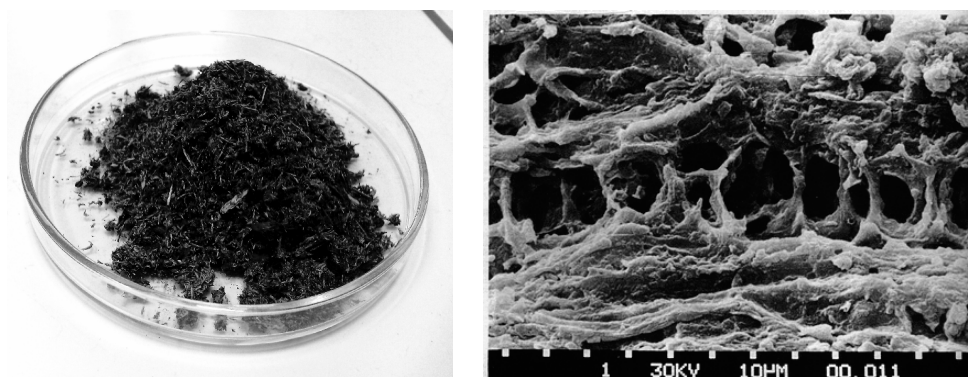
Rys. 1. Schemat budowy cząsteczek stosowanych barwników

Fig. 1. Schematic of molecules of used dyes

Jako sorbenty roślinne stosowano:

- torf „Spill-Sorb” produkt handlowy firmy Spill-Sorb Kanada Inc.,
- trociny drzewne sosnowe z tartaku „Kodrewex”, Rozprza, woj. łódzkie,
- plewy żytnie z Zakładu Zbożowo-Młynarskiego Sp.zo.o. Piotrków Trybunalski.

Torf posiada dobre właściwości jonowymiennie (wysoką zdolność wymiany kationów) oraz charakter polarny przez co potrafi usunąć barwniki z roztworu. Częściowo rozłożony torf może być w 95% porowaty, a jego powierzchnia właściwa może sięgać 200 m²/g (Rys.2). Torf jako naturalny sorbent może być wykorzystywany do usuwania zanieczyszczeń bez obróbki wstępnej, ale wtedy posiada słabą wytrzymałość mechaniczną, jest podatny na chłonięcie dużej ilości wody ponadto potrafi zmieniać swoją objętość poprzez pęcznienie lub kurczenie. Aby zwalczyć te wady, torf należy poddać procesowi aktywacji w sposób termiczny lub chemiczny. Proces aktywacji chemicznej polega na działaniu kwasami [17].



Rys.2. Postać i obraz mikroskopowy torfu „Spill-Sorb”

Fig. 2. Structure and microscopic photo of "Spill-Sorb" peat

Skład chemiczny drewna, zależy od miejsca pochodzenia oraz gatunku. Drewno suszone na powietrzu zatrzymuje w swojej strukturze od 5 do 15% wody. Skład elementarny tak wysuszonego drewna jest w przybliżeniu następujący: drewno składa się z wielu związków organicznych, których większą część masy stanowią celuloza: 50- 60%, lignina: 22-30%, hemicelulozy: 13- 21% [18]. Dodatkowo zawiera olejki eteryczne, woski, barwniki tłuszcze, substancje białkowe oraz substancje żywiczne.

Plewami nazywa się odpadki, które powstają wskutek mechanicznego oczyszczania ziaren zbóż i nasion innych roślin. Odpady ze zboża mogą zawierać: kawałki słomy, półowki zbóż, łuski zbożowe, kłosa, nasiona obcych roślin, pyły.

4. Metodyka i zakres pracy

Sorbenty przed przystąpieniem do badań były odmywane w wodzie destylowanej i suszone w $T=105\text{ }^{\circ}\text{C}$ do stałej masy. W kolbach stożkowych umieszczano masę sorbentu w ilości 5g i dodawano 200 cm^3 badanego roztworu barwnika w zakresie stężeń $5 \div 80\text{ mg/dm}^3$ w zależności od barwnika. Następnie wstawiano do termostatowanej wstrząsarki i prowadzono proces do uzyskania stanu równowagi. Badania równowagi procesu adsorpcji prowadzono w temperaturze 30°C przy ustalonym $\text{pH} = 7,2 \div 8,6$. Oznaczenia pobieranych, w określonym czasie, próbek prowadzono na spektrofotometrze UV- VIS, firmy JASCO, model V- 630.

5. Opis matematyczny równowagi sorpcji

Znając wartość początkowego C_0 i równowagowego C^* stężenia w roztworze obliczano pojemność sorpcyjną q_e z zależności:

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

gdzie:

C_0 i C_e – początkowe i równowagowe stężenie barwnika w roztworze [mg/dm^3],

q_e – równowagowe stężenie substancji w adsorbencie, sorpcja [mg/g],

V – objętość roztworu [dm^3],

m – masa adsorbentu [g].

Uzyskane wyniki pomiarowe opisano równaniami izoterm adsorpcji:

- Freundlicha

$$q_e = K_F \cdot C_e^n \quad (2)$$

- Langmuira

$$q_e = \frac{q_m \cdot K_L \cdot C_e}{1 + K_L \cdot C_e} \quad (3)$$

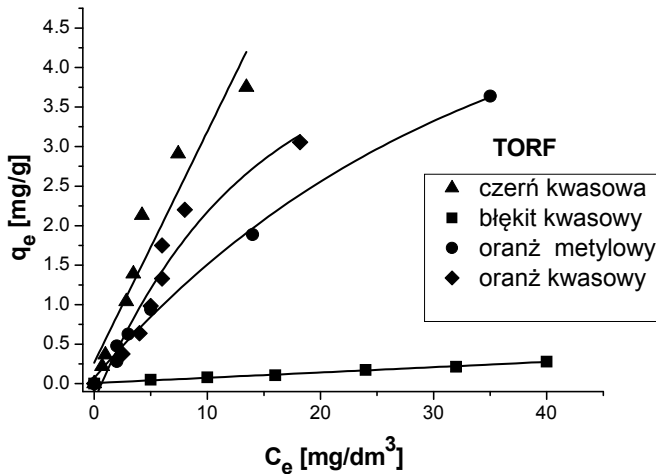
- Redlicha-Petersona

$$q_e = \frac{K_{RP} \cdot C_e}{1 + B \cdot C_e^a} \quad (4)$$

K_L [dm^3/g], K_F [dm^3/g], K_{RP} [mg/g]- stałe w odpowiednich równaniach.

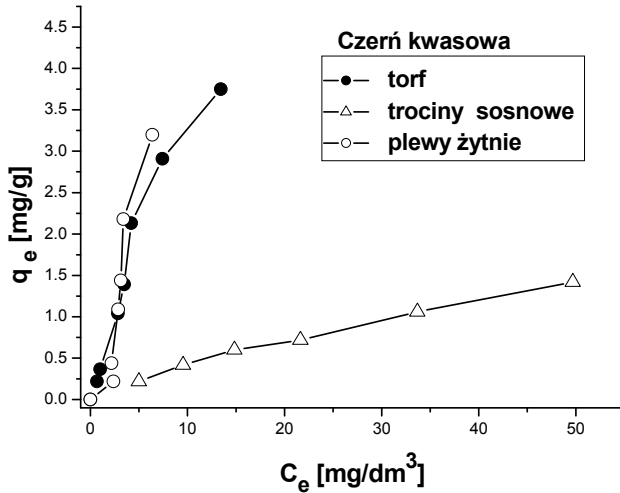
6. Omówienie wyników

Pierwsze badania prowadzone były z wykorzystaniem torfu „Spill-Sorb”. Miały na celu sprawdzenie, który z barwników jest najlepiej sorbowany. Po tych analizach, w kolejnym etapie, barwnik najlepiej sorbowany został użyty do badań zdolności sorpcyjnych pozostałych materiałów pochodzenia naturalnego. W wyniku przeprowadzonych eksperymentów stwierdzono, że barwnik paś kwasowy 4R 100% nie był adsorbowany na torfie „Spill-Sorb” i wyeliminowano go z dalszych eksperymentów. Na Rys.3 przedstawiono poziom adsorpcji czterech barwników na torfie. W najmniejszym stopniu sorbowany był błękit kwasowy a w najwyższym czerwony kwasowy. Poziom sorpcji sięgał powyżej 4,5 mg na g adsorbentu. W związku z tym do dalszych analiz wytypowano właśnie ten barwnik i sprawdzano poziom adsorpcji dla trocin sosnowych i plew żytnich. Wyniki zostały przedstawione na Rys. 5. Okazało się, że torf jest najlepszym adsorbentem do redukcji poziomu stężenia czerni kwasowej z roztworu wodnego. Jako drugi sorbent mogą być wykorzystane do tego celu również plewy żytnie.



Rys.3. Porównanie adsorpcji wybranych barwników na torfie „Spill-Sorb”

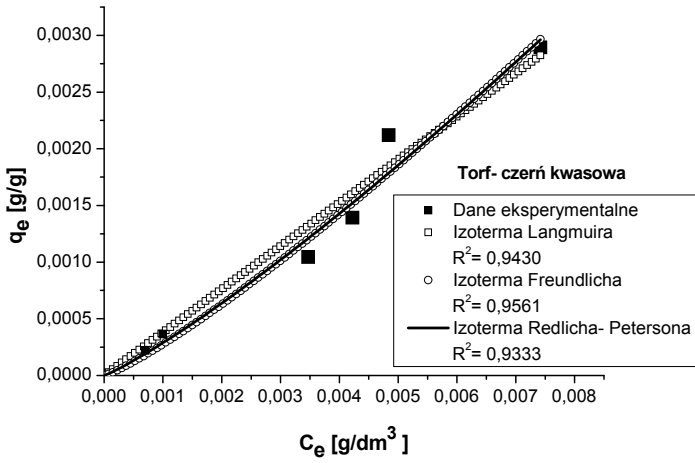
Fig. 3. Comparison of selected dyes adsorption on „Spill-Sorb” peat



Rys.4. Adsorpcja czerni kwasowej na roślinnych adsorbentach

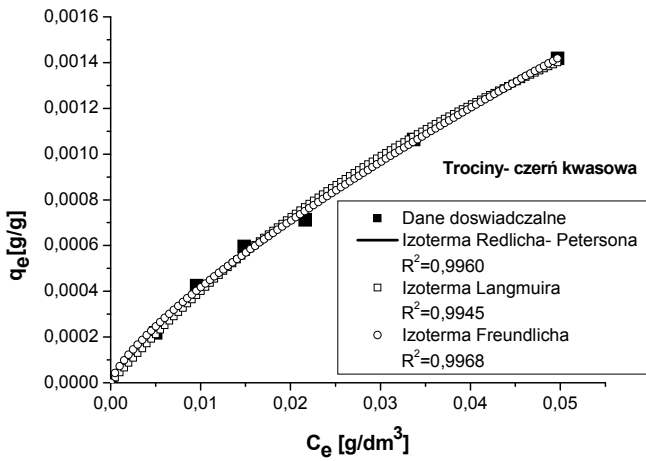
Fig. 4. Adsorption of acid black on the plant adsorbents

Na Rysunkach 6, 7 i 8 przedstawiono opis równowagi adsorpcyjnej dla układu wybrany adsorbent- czerni kwasowa z wykorzystaniem izoterm: Freundlicha - równanie (2); Langmuira - równanie (3) i Redlicha-Petersona – równanie (4). Dla każdego przypadku wyznaczono kwadrat współczynnika determinacji R^2 . Stwierdzono bardzo dobry opis matematyczny równowagi adsorpcji za pomocą równań Freundlicha i Redlicha-Petersona. W niektórych przypadkach linie obliczone z modelu pokrywają się, co potwierdza analiza statystyczna dopasowania modeli. Stwierdzono brak przydatności opisu danych eksperymentalnych za pomocą izotermi Langmuira, w przypadku gdy sorpcja przebiega intensywnie w zakresie wyższych stężeń roztworu badanego.



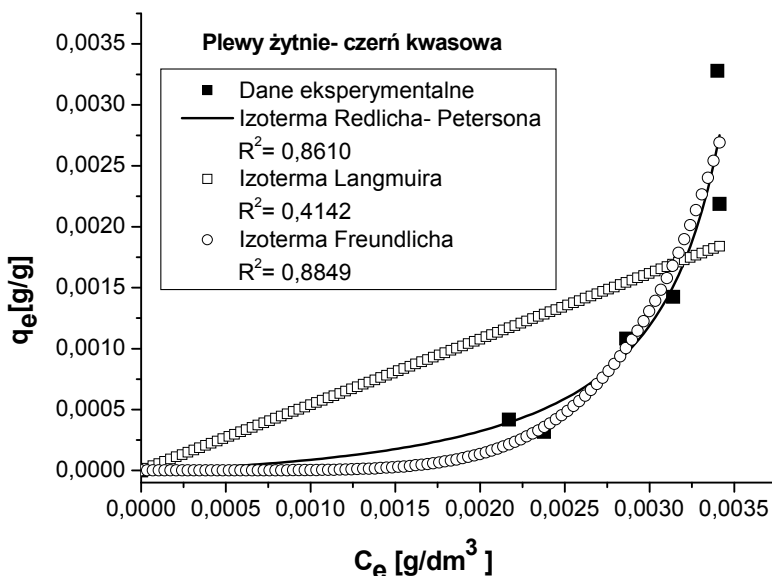
Rys5. Dopasowanie izoterm sorpcji dla układu torf – czerń kwasowa

Fig. 5. Sorption isotherms for peat – acid black system



Rys.6. Dopasowanie izoterm sorpcji dla układu trociny– czerń kwasowa

Fig. 6. Sorption isotherms for sawdust – acid black system



Rys.7. Dopasowanie izoterm sorpcji dla układu plewy żytnie– czerń kwasowa

Fig. 7. Sorption isotherms for rye chaff – acid black system

7. Podsumowanie

Zbadano łatwo dostępne sorbenty, zawierające kompleks ligninowo celulozowy, stwierdzając najwyższą adsorpcję w przypadku układu torf „Spill-Sorb” – czerń kwasowa. Pozostałe barwniki w przypadku tego adsorbentu sorbowane były na niższym poziomie. Dobre wyniki uzyskano również dla układu plewy żytnie-czerń kwasowa.

Do opisu matematycznego równowagi sorpcyjnej wykorzystano równania Langmuira Freundlicha i Redlicha-Petersona. Dwa ostatnie we wszystkich analizowanych przypadkach dawały bardzo dobre przybliżenie danych eksperymentalnych.

Na podstawie wyników uzyskanych z przeprowadzonych badań stwierdzić można, że sorbenty naturalne, które są łatwo dostępne, tanie, a ponadto nie stwarzają zagrożenia dla środowiska, stają się obiecującymi materiałami do wychwytywania zanieczyszczeń barwiariskich z wody oraz ścieków.

Przedstawione badania należy traktować jako wstępny etap prac w poszukiwaniu najlepszego sorbentu do eliminacji zanieczyszczeń z bardziej złożonych roztworów zawierających nie tylko barwniki ale również inne związki związane z technologią procesu barwienia tkanin.

Bibliografia

- [1] Deniz F., and Saygideger Saadet D., Removal of a hazardous azo dye (Basic Red 46) from aqueous solution by princess tree leaf, *Desalination*, 2011, 6-11.
- [2] Gala A., and Sanak- Rydlewska S, Sorpcja jonów metali toksycznych z roztworów wodnych na odpadach naturalnych, *Akademia Górniczo-Hutnicza im. Stanisława Staszica, Kraków 2010*, 49- 59.
- [3] Park D., Yun Y.S., and Park, J. M., The past, present, and future trends of biosorption, *Biotechnology and Bioprocess Engineering*, 2010, 86 – 102.
- [4] Paleczek W., Rajczyk J., and Rajczyk Z., Modyfikowane sorbenty organiczne do usuwania płynnych substancji olejowych i ropopochodnych, *Wydawnictwo Politechniki Częstochowskiej, Częstochowa 2004*, 119-123.
- [5] Wafwoyo W., Seo C.W., and Marshall W.E., Utilization of peanut shells as adsorbents for selected metals, *J. Chem. Techn.&Biotech.*, 74, 1999, 1117-21.
- [6] Low K.S., Lee C.K., and Leo A.C., Removal of metals from electroplating wastes using banana pith, *Bioresource Technology*, 51, 1995, 227-231.
- [7] Ho Y.S., Huang C.T., and Huang H.W., Equilibrium sorption isotherm for metal ions on tree fern, *Process Biochemistry*, 37, 2002, 1421-1430.
- [8] Batzias F., Sidiras D., Schroeder E., and Weber C., Simulation of dye adsorption on hydrolyzed wheat straw in batch and fixed-bed system, *Chem. Eng.J.*, 2009, 148, 459-472.
- [9] Ferrero F., Dye removal by low cost adsorbents: Hazelnut shells in comparison with wood sawdust, *J.Hazard. Mater.* 147, 2007, 144-152.
- [10] Feng N., Guo X., and Liang S., Adsorption study of copper (II) by chemically modified orange peel, *J. Hazard. Mat.*, 164, 2-3, 2009, 1286-1292.
- [11] Cengiz S., and Cavas A., A promising evaluation method for dead leaves of *P.oceanica* in the adsorption of methyl violet, *Mar.Biotech.*, 2010, 12, 728-736.
- [12] Akar T., Celik S., and Akar S. T., Biosorption performance of surface modified biomass obtained from *Pyraacantha coccinea* for the decolorization of dye contaminated solutions, *Chemical Engineering Journal*, 2010, 466-472
- [13] Dural M. U., Cavas L., Papageorgiou S. K., and Katsaros F. K. Methylene blue adsorption on activated carbon prepared from *Posidonia oceanica* (L.) dead leaves: Kinetics and equilibrium studies, *Chemical Engineering Journal*, 2011, 77-85.
- [14] Cavas L., Karabay Z., Alyuruk H., Dogan H., and Demir Gülezer K., Thomas and artificial neural network models for the fixed-bed adsorption of methylene blue by a beach waste *Posidonia oceanica* (L.) dead leaves, *Chemical Engineering Journal*, 2011, 557-562.
- [15] Ofomaja A. E., and Ho Yuh-Shan, Equilibrium sorption of anionic dye from aqueous solution by palm kernel fibre as sorbent, *Dyes and Pigments*, 2007, 60-66.
- [16] Ho Yuh-Shan, and Ofomaja A. E., Kinetic studies of copper ion adsorption on palm kernel fibre, *Journal of Hazardous Materials*, 2006, 1796-1802.

- [17] Srinivasan A., and Viraraghavan T., Decolorization of dye wastewaters by biosorbents: A review, *Journal of Environmental Management*, 2010, 1915-1929.
- [18] Bogoczek R., and Kociołek-Balawejder E., *Technologia chemiczna organiczna*, Wydawnictwo Akademii Ekonomicznej we Wrocławiu, Wrocław 1992.

Projekt został finansowany ze środków Narodowego Centrum Nauki przyznanych na podstawie decyzji numer DEC-2011//01/B/ST8/07167

