

**Elwira TOMCZAK, Władysław KAMIŃSKI, Paweł TOSIK**

*Wydział Inżynierii Procesowej i Ochrony Środowiska,  
Politechnika Łódzka*

## **OCENA PRZYDATNOŚCI SORBENTU DRZEWNEGO DO USUWANIA BARWNIKÓW Z WODY**

### **EVALUATION OF WOOD SORBENT SUITABILITY FOR DYES REMOVAL FROM WATER**

*Azo dye-plant sorbent system was investigated in the paper. Reactive Blue 81 azo dye was sourced from Boruta-Zachem Kolor Sp. z o.o. Mechanically and chemically modified birch chips were used as a biosorbent. During experiments, dye concentration changes in the solution and sorbent in time were measured at constant temperature until equilibrium was reached. Sorption equilibrium was described by 2-parameter and 3-parameter equations widely used in adsorption studies. Characteristic coefficients of equations were determined and the proposed approximations of the results of experimental studies were evaluated statistically.*

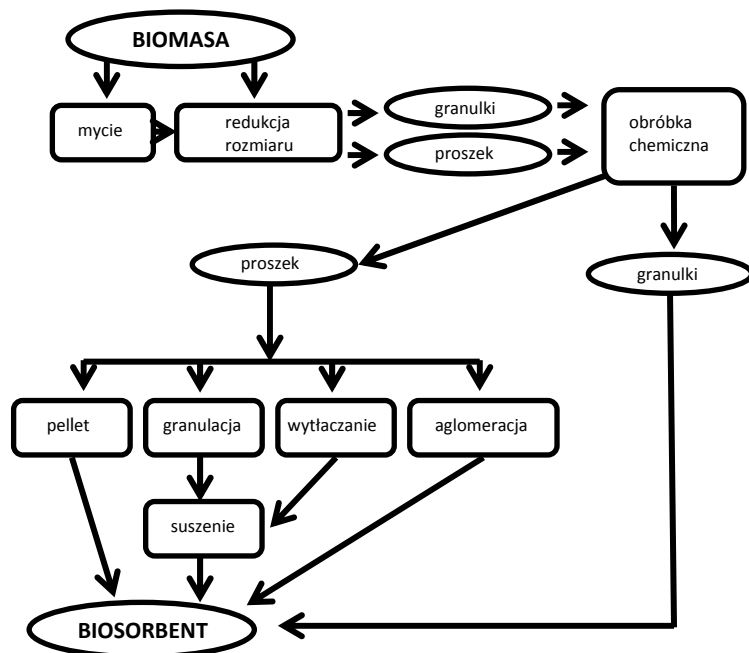
## **1. Wprowadzenie**

Szczególnym przypadkiem ścieków przemysłowych są ścieki pochodzące z przemysłu włókienniczego. Charakteryzują się skomplikowanym składem chemicznym, czego wyrazem jest intensywne zabarwienie, wysokie zasolenie i wysokie pH. Skład ścieków jest zależny od etapów procesu barwienia a przede wszystkim od rodzaju stosowanych barwników. Ścieki włókiennicze zawierają różne rodzaje syntetycznych barwników. Barwniki te można podzielić na trzy kategorie: anionowe (bezpośrednie, kwasowe oraz barwniki reaktywne), kationowe (podstawowe barwniki) i niejonowe (zawieszinowe). Bezpośredni zrzut ścieków zawierających barwniki do wód może spowodować uszkodzenie organizmów wodnych i stanowić poważne zagrożenie dla zdrowia ludzi. W przemyśle tekstylnym stosuje się już rozwinięte technologie minimalizujące negatywny wpływ wprowadzenia poprodukcyjnych ścieków barwniarskich do środowiska: rozkład beztlenowy, koagulację, filtrację, separację membranową i metody biologiczne. Zapotrzebowanie na ekonomiczne i skuteczne procesy usuwania barwników z zanieczyszczonych wód inspirowane badaczy do opracowywania alternatywnych metod, które powinny charakteryzować się niskimi kosztami inwestycyjnymi i eksploatacyjnymi.

W ostatnich latach za skuteczny i ekonomiczny proces usuwania barwników z roztworów wodnych uważana jest adsorpcja, szczególnie na alternatywnych adsorbentach [1,2]. Jako komercyjne adsorbenty najbardziej znane są węgle aktywne, jonowymiennie polimery i syntetyczne zeolity, szeroko stosowane do usuwania zanieczyszczeń z wody,

ale ze względu na stosunkowo duży koszt i nie zawsze wysoką skuteczność, coraz częściej poszukuje się nowych materiałów sorpcyjnych. Stale rosnąca liczba badań eksperymentalnych, poświadczona już setkami opracowań naukowych, związana jest z materiałami pochodzenia naturalnego, w tym szczególnie roślinnego, ze względu na wysoką efektywność i niski koszt usuwania zanieczyszczeń organicznych z wody i ścieków. Biorąc pod uwagę pochodzenie sorbentu, proces ten w literaturze światowej został nazwany biosorpcją. Biosorpcja, w XXI wieku stanowi alternatywę dla fizykochemicznych procesów rozdzielania [3,4]. Za twórcę nazewnictwa i pioniera na polu biosorpcji uważa się Bohumila Voleskey'ego, który w pracy [5] przedstawił swoje credo naukowe. Według niego, w przeciwieństwie do bardziej złożonego zjawiska bioakumulacji bazującego na aktywnym metabolicznie transporcie w organizmach żywych, biosorpcja zachodząca na martwej biomase jest procesem „biernym biologicznie” i występuje przede wszystkim ze względu na "powinowactwo" między biosorbentem i adsorbentem.

Bioadsorbenty mogą być reprezentowane przez takie surowce organiczne jak np.: liście drzew, słoma pszeniczna, łuski orzechów, trawa morska [6,7,8]. W ogólnym rozumieniu stanowią biomasę, która jest zalecana do wykorzystania w energetyce przemysłowej. W większości przypadków po procesie adsorpcji, nie tylko barwników, biosorbenty mogą być utylizowane przez spalanie, bez szkód dla środowiska. Drogę od naturalnego sorbentu (biomasy) do biosorbentu można prześledzić na rysunku 1 [9].



Rys. 1. Metody wytwarzania biosorbentu z naturalnej biomasy

Fig. 1. Processing of native biomass into biosorbent

W ramach pracy, wpisując się w nurt zastosowania procesu biosorpcji, prowadzono badania dla układu barwnik azowy - sorbent roślinny. Jako biosorbent użyto wióry brzożowe pozyskane z drewna z tartaku z okolic Łodzi w 2013 roku. Celem pracy było określenie pojemności sorpcyjnej surowych i obrabianych mechanicznie oraz chemicznie wiórów w stosunku do roztworów wodnych barwnika azowego Reactive Blue 81 oraz opis matematyczny procesu za pomocą wybranych tzw. izoterm sorpcji.

## 2. Metodyka badań

Barwnik Reactive Blue 81 (RB 81) wykorzystany w pracy pochodził z Zakładu Bioruta-Zachem Kolor Sp. z o.o. w Zgierzu. Należy do grupy barwników azowych.

Preparowano cztery postaci biosorbentu:

W1 - wióry myte, gotowane i wysuszone,

W2 - wióry modyfikowane 10% H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>,

W3 - wióry sproszkowane, gotowane i wysuszone,

W4 - wióry sproszkowane, modyfikowane 10% H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>.

Wióry surowe (W1), były myte i gotowane przez 2h w szybkowarze (130°C). W celu zwiększenia pojemności sorpcyjnej były modyfikowane przez wytrawianie w 10% H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> przez 5h w 60°C. Po chemicznej obróbce, wióry suszono w 105°C przez 2 godz. (W2). W ten sam sposób preparowano wióry po uprzednim zmieleniu (W3 i W4). Badania równowagi i kinetyki sorpcji prowadzono w T=25°C, przy pH = 5÷6. W szklanych kolbkach umieszczano 5 g s.m. sorbentu i dodawano 200 cm<sup>3</sup> roztworu o stężeniu barwnika 100÷800 mg/dm<sup>3</sup>. Kolbki z mieszaniną wytrząsano mechanicznie w łaźni wodnej do czasu ustalenia się równowagi adsorpcyjnej.

## 3. Opis matematyczny równowagi sorpcji

Na podstawie danych eksperymentalnych, znając wartość stężenia początkowego  $c_0$  i równowagowego  $c_e$  w roztworze obliczano pojemność sorpcyjną  $q_e$  z zależności:

$$q_e = \frac{V}{m}(c_0 - c_e) \quad (1)$$

gdzie:  $c_0$  i  $c_e$  – początkowe i równowagowe stężenie barwnika w roztworze [mg/dm<sup>3</sup>],  $q_e$  – równowagowe stężenie barwnika w adsorbencie, sorpcja [mg/g],  $V$  – objętość roztworu [dm<sup>3</sup>],  $m$  – masa adsorbentu [g].

Uzyskane wyniki pomiarowe opisano dwuparametrowymi równaniami izoterm adsorpcji:

- Freundlicha

$$q_e = K_F c_e^n \quad (2)$$

- Langmuira

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

Wyniki porównano z opisem równaniami trójparametrowymi

- Redlicha-Petersona

$$q_e = \frac{q_m K_{RP} c_e}{1 + K_{RP} c_e^n} \quad (4)$$

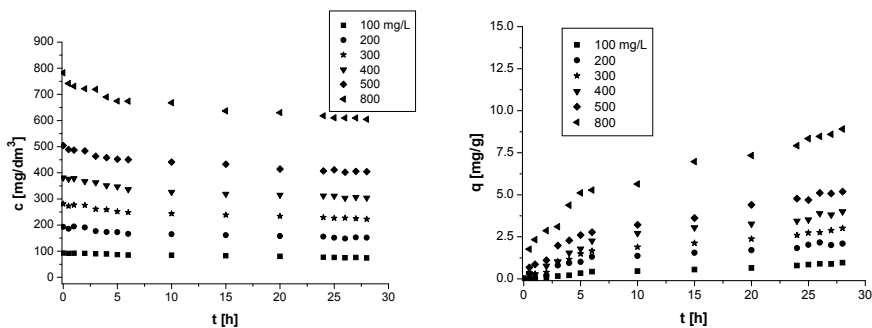
- izoterma Radke-Prausnitzza

$$q_e = \frac{K_{RP} c_e}{1 + A \cdot c_e^{1-n}} \quad (5)$$

$q_m$  – pojemność adsorpcyjna;  $K_L$  [ $\text{dm}^3/\text{g}$ ],  $K_F$  [ $\text{dm}^3/\text{g}$ ],  $K_{RP}$  [ $\text{mg}/\text{g}$ ],  $K_{Rp}$  [ $\text{mg}/\text{g}$ ],  $A=K_{Rp}/F_{Rp}$ - stałe w powyższych równaniach.

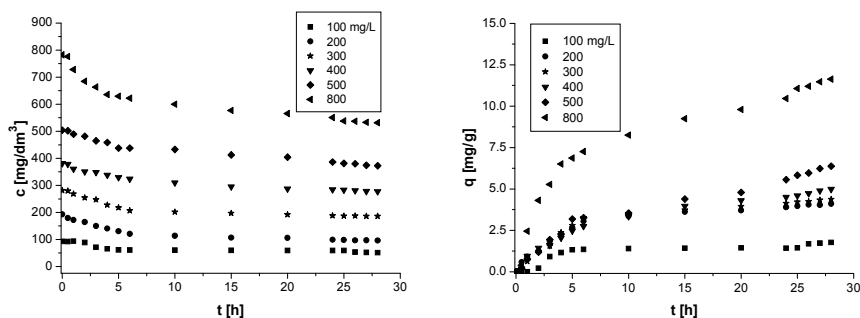
#### 4. Interpretacja wyników badań

W trakcie procesu mierzono stężenie barwnika w fazie wodnej  $c$  [ $\text{mg}/\text{dm}^3$ ] na spektrofotometrze UV-vis Jasco V630 przy długości fali 583 nm dla Reactive Blue 81 oraz obliczano odpowiadający mu wzrost stężenia w adsorbencie  $q$  [ $\text{mg}/\text{g}$ ], liczony zgodnie z równaniem (1). Przykładowe wyniki przedstawiono na rysunkach 2 i 3, uwzględniając różne postaci wiórów drzewnych (W1) i (W4).



Rys. 2. Kinetyka sorpcji dla układu gotowane wióry brzożowe (W1) – Reactive Blue 81

Fig. 2. Sorption kinetics for the boiled birch chips (W1) - Reactive Blue 81 system



Rys. 3. Kinetyka sorpcji dla układu modyfikowany kwasem prozkek brzożowy (W4) – Reactive Blue 81

Fig. 3. Sorption kinetics for the chemically modified powder birch (W4) - Reactive Blue 81 system

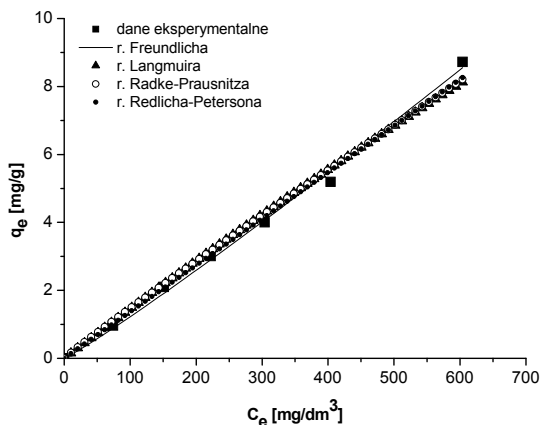
Na tym etapie pracy stwierdzono, że obróbka mechaniczna do postaci proszku i wytrawianie w 10%  $H_2SO_4$  spowodowały podwyższenie ilości adsorbowanego barwnika azowego z ok. 9 mg/g s.m. do ok. 12,5 mg/g s.m.

Uważa się, że intensywna w obróbka wstępna prowadzi do degradacji ksylanu i tworzenia pseudo ligniny w drewnie brzożowym [10], co sprzyja intensyfikacji procesu adsorpcji [11].

W dalszym etapie pracy przystąpiono do opisu matematycznego izoterm sorpcji zgodnie z prezentowanymi powyżej równaniami dwu- i trójparametrowymi. Wyniki przedstawiono na rysunkach 4÷6.

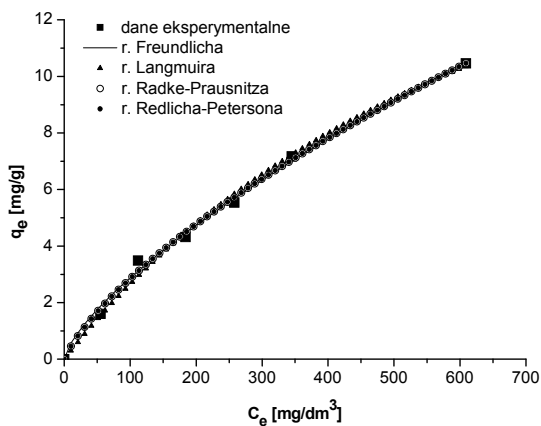
W większości przypadków każde z zastosowanych równań dobrze lub bardzo dobrze opisywało równowagowe dane eksperymentalne. W tabelach 1 i 2 podano wartości obliczonych współczynników w równaniach (2)÷(5) oraz ocenę statystyczną wyrażoną kwadratem współczynnika determinacji  $R^2$ .

Najlepsze aproksymacje uzyskano dla wiórów (W1) i (W2) wszystkimi czterema równaniami, uzyskując  $R^2$  w zakresie 0,996-0,987. Gorszy wynik, uzyskano opisując równaniem Langmuira izotermę dla proszku brzożowego zarówno mytego (W3) -  $R^2 = 0,929$ , jak i wytrawianego (W4) -  $R^2 = 0,960$ .



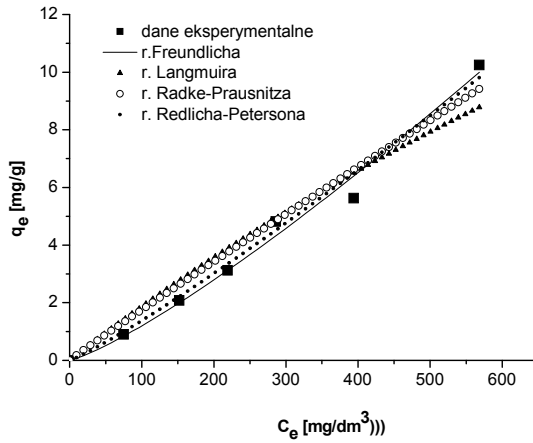
Rys 3. Opis równowagi sorpcyjnej dla układu gotowane wióry brzożowe (W1) - Reactive Blue 81

Fig. 3. Sorption equilibrium for the boiled birch chips (W1) - Reactive Blue 81 system



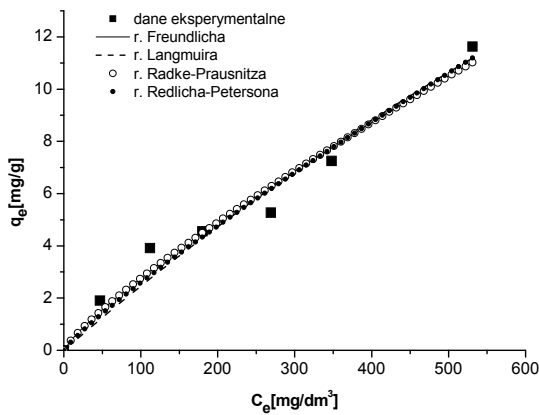
Rys 4. Opis równowagi sorpcyjnej dla układu wióry brzożowe (W2) - Reactive Blue 81

Fig. 4. Sorption equilibrium for the chemically modified birch chips (W2) - Reactive Blue 81 system



Rys. 5. Opis równowagi sorpcyjnej dla układu gotowany proszek brzozy (W3) - Reactive Blue 81

Fig. 5. Sorption equilibrium for the boiled birch powder (W3) - Reactive Blue 81 system



Rys. 6. Opis równowagi sorpcyjnej dla układu proszek brzozy (W4) - Reactive Blue 81

Fig. 6. Sorption equilibrium for the chemically modified birch powder (W4) - Reactive Blue 81 system

Tab. 1. Ocena statystyczna i współczynniki w równaniach sorpcji dla układu wióry brzo-  
zowe – RB 81

Tab. 1. Statistical evaluation and coefficients in the equilibrium equations for birch chips –  
RB 81 system

Równanie	Wióry brzo- zowe (W2)				Wióry brzo- zowe (W1)			
	K	$q_m$ lub A	n	$R^2$	K	$q_m$ lub A	n	$R^2$
Freundlicha	0,0437	–	0,7164	0,996	0,0121	-	1,0809	0,996
Langmuira	0,0012	24,081	–	0,994	0,0002	86,689	-	0,987
Redlicha- Petersona	0,2024	0,336	0,4179	0,993	0,01327	1,0485	0,0392	0,993
Radke- Prausnitzza	0,0679	0,336	0,582	0,996	1,2401	0,01839	0,9545	0,990

Tab. 2. Ocena statystyczna i współczynniki w równaniach sorpcji dla układu proszek  
brzo-  
zowy – RB 81

Tab. 2. Statistical evaluation and coefficients in the equilibrium equations for birch powder  
– RB 81 system

Równanie	Proszek brzo- zowy (W4)				Proszek brzo- zowy (W3)			
	K	$q_m$ lub A	n	$R^2$	K	$q_m$ lub A	n	$R^2$
Freundlicha	0,030	–	0,829	0,969	0,0116	-	1,222	0,988
Langmuira	0,0004	63,840	–	0,960	0,0005	42,607	-	0,929
Redlicha- Petersona	1,841	0,066	0,153	0,968	1,5900	0,0075	0,1307	0,985
Radke- Prausnitzza	32,120	0,061	0,829	0,969	1,4035	0,0204	0,9687	0,965



## 5. Podsumowanie

Przedmiotem pracy była ocena możliwości sorpcyjnych wiórów brzożowych jako potencjalnego naturalnego adsorbentu do usuwania barwnika azowego z roztworów wodnych. Wióry obrabiano mechanicznie (przez mielenie) i chemicznie, wytrawiając kwasem siarkowym(VI). W pracy przedstawiono kinetykę i równowagę procesu sorpcji. Stwierdzono, że sorpcja najlepiej zachodzi dla mielonych wiórów brzożowych, modyfikowanych chemicznie  $H_2SO_4$ , osiągając dla najwyższego stężenia początkowego wartość sorpcji 12 mg na gram suchego sorbentu. Wartość pojemności sorpcyjnej w badaniach z użyciem wiórów niemielonych i niemodyfikowanych była mniejsza i wynosiła 9 mg na gram suchego sorbentu.

Do opisu równowagi sorpcyjnej zaproponowano zastosowanie dwu- i trójparametrycznych równań. Dokonano porównania opisu matematycznego za pomocą równań Freundlicha, Langmuira, Redlicha-Petersona oraz Radke-Prausnitza. Aproksymacja danych doświadczalnych we wszystkich analizowanych przypadkach przebiegła w sposób zadowalający, co potwierdziła ocena statystyczna. Należy jednak stwierdzić, że opis izoterm sorpcji równaniem Langmuira w niektórych przypadkach dawał gorsze wyniki. Zatem to równanie nie jest polecane do opisu uzyskanych danych, chociaż jest najszersze stosowane w literaturze tematu.

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

## Bibliografia

- [1] Crini G., Non-conventional low-cost adsorbents for dye removal: a review. *Biore-sour. Technol.* 2006, 97, 1061-1085.
- [2] Iqbal M.J., Ashiq M.N., Adsorption of dyes from aqueous solutions on activated charcoal. *J. Hazard. Mater.*, 2007, 139, 57-66.
- [3] Srinivasan A, Viraraghavan T., Decolorization of dye wastewaters by biosorbents: A review, *Journal of Environmental Management*, 2010, 91(10), 1915-1929.
- [4] Deniz F., Saygideger Saadet D., Removal of a hazardous azo dye (Basic Red 46) from aqueous solution by princess tree leaf, *Desalination*, 2011, 258 (1-3), 6-11.
- [5] Volesky B., Biosorption and me. *Water Res.*, 2007, 41, 4017- 4029.
- [6] Batzias F., Sidiras D., Schroeder E., Weber C., Simulation of dye adsorption on hydrolyzed wheat straw in batch and fixed-bed system, *Chem. Eng. J.*, 2009, 148, 459-472.
- [7] Ferrero F., Dye removal by low cost adsorbents: Hazelnut shells in comparison with wood sawdust, *J.Hazard. Mater.*, 2007, 147, 144-152.
- [8] Cengiz S., Cavas, A., A promising evaluation method for dead leaves of *P.oceanica* in the adsorption of methyl violet, *Mar.Biotech.*, 2010, 12, 728-736.

- [9] Donghee Park, Yeoung-Sang Yun, Jong Moon Park, The Past, Present, and Future Trends of Biosorption, *Biotechnology and Bioprocess Engineering*, 2010, 15, 86-102.
- [10] Vivekanand V, Olsen E. F., Eijsink V.G.H., Horn S.J., Effect of different steam explosion conditions on methane potential and enzymatic saccharification of birch *Bioresource Technology*, 2013, 127, 343-349.
- [11] Tomczak E., Szczerkowska D., Effect of coir chemical modification on sorption of selected heavy metals, *Ecol.Chem &Engng. A*, 2012, 19 (11), 1405 -1414.