

Elwira TOMCZAK¹ i Paweł TOSIK¹

OPIS RÓWNOWAGI SORPCJI BARWNIKÓW AZOWYCH DIRECT ORANGE 26 I REACTIVE BLUE 81 NA TANIM SORBENCIE ROŚLINNYM

SORPTION EQUILIBRIUM OF DIRECT ORANGE 26 AND REACTIVE BLUE 81 AZO DYES ONTO A CHEAP PLANT SORBENT

Abstrakt: Prowadzono badania dla układu barwnik azowy - sorbent roślinny. Barwniki azowe Direct Orange 26 i Reactive Blue 81 pochodziły z Zakładu Boruta-Zachem Kolor Sp. z o.o. Jako biosorbentu użyto modyfikowanej chemicznie słomy żytniej. Wykonano eksperymenty, kontrolując w czasie zmiany stężenia barwników w roztworze i sorbencie. Eksperymenty prowadzono w stałej temperaturze - do ustalenia równowagi procesu. Opisu równowagi sorpcyjnej dokonano za pomocą równań szeroko stosowanych w adsorpcji: dwu- i trójparametrowych. Wyznaczono charakterystyczne współczynniki równań i dokonano oceny statystycznej proponowanych aproksymacji wyników badań eksperymentalnych.

Słowa kluczowe: barwniki azowe, słoma żytnia, izotermy sorpcji

Wstęp

Potencjalne zagrożenie dla wód stanowią ścieki z przemysłu tekstylnego, charakteryzując się skomplikowanym składem chemicznym. W większości przypadków związkami w nich dominującymi są barwniki. Szacuje się, że 2% wyprodukowanych rocznie barwników odprowadza się do ścieków w procesie produkcji, natomiast z przemysłu włókienniczego i pokrewnych 10% barwników odprowadzanych jest do ścieków w wyniku procesu barwienia tkanin [1]. Barwniki w środowisku wodnym m.in. zakłócają przepuszczalność światła, powodują opóźnienie fotosyntezy, hamują rozwój fauny i flory, zakłócają rozpuszczanie tlenu i obniżają zdolność wody do samooczyszczania. Bezpośrednie oddziaływanie wynika natomiast z toksycznych właściwości niektórych barwników. Barwniki stanowią specyficzne zagrożenie, gdyż nawet występując w niewielkich ilościach w roztworach, mogą wywoływać niekorzystne wrażenie i kojarzyć się z poważnym niebezpieczeństwem środowiskowym. Dlatego ważne z punktu widzenia technologicznego, a przede wszystkim ekologicznego jest usuwanie tych związków z roztworów wodnych. Stosuje się szereg metod usuwania barwników ze ścieków poprodukcyjnych: rozkład beztlenowy, koagulację, filtrację, separację membranową i metody biologiczne [2].

Proces pozwalający na znaczne obniżenie stężenia substancji barwnych to adsorpcja. Prowadzone eksperymenty koncentrują się nad zwiększaniem efektywności oczyszczania roztworów wodnych np. przez dobór parametrów procesowych. Ważnym zagadnieniem jest minimalizacja kosztów tego procesu poprzez zastosowanie innowacyjnych materiałów pochodzenia naturalnego lub poprodukcyjnego. Biosorpcja stanowi alternatywę dla fizykochemicznych procesów rozdzielania [3-5]. Bioadsorbenty mogą być reprezentowane

¹ Wydział Inżynierii Procesowej i Ochrony Środowiska, Politechnika Łódzka, ul. Wólczańska 213, 90-924 Łódź, tel. 42 631 37 88, email: tomczak@wipos.p.lodz.pl

^{*}Praca była prezentowana podczas konferencji ECOpole'13, Jarnołtówek, 23-26.10.2013

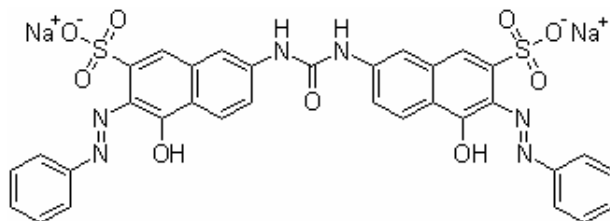
przez takie surowce organiczne, jak np.: liście drzew [6], słomę pszeniczną [7], łuski orzechów [8], trawę morską [9].

W pracy, wpisując się w nurt zastosowania procesu biosorpcji, prowadzono badania dla układu barwnik azowy - sorbent roślinny. Jako biosorbentu użyto słomy żytniej pozyskanej z okolic Łodzi ze zbiorów 2012 roku. Celem pracy było określenie pojemności sorpcyjnej modyfikowanej chemicznie słomy żytniej dla roztworów wodnych wytypowanych barwników azowych oraz opis matematyczny procesu za pomocą wybranych tzw. izoterm sorpcji.

Po wstępnych badaniach ze słomą surową dalej prowadzono eksperymenty po jej chemicznej modyfikacji, mającej na celu zwiększenie pojemności sorpcyjnej. Wykonano eksperymenty mające na celu określenie kinetyki sorpcji w oparciu o zmiany stężenia barwnika w roztworze i sorbencie w czasie. Pozwoliło to na wyznaczenie parametrów kinetycznych [10] i równowagowych procesu sorpcji, potrzebnych do obliczeń związanych z dynamiką procesu prowadzonego w kolumnie adsorpcyjnej, co będzie kolejnym etapem pracy.

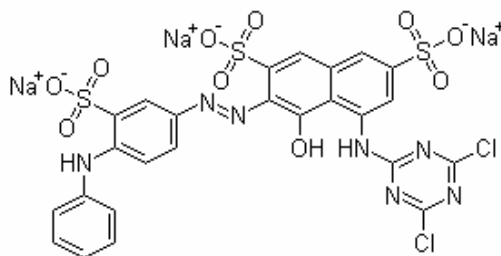
Metodyka badań

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., DzU 2005, Nr 72, poz. 642). Należą do grupy barwników azowych. Ich budowę oraz charakterystykę przedstawiono na rysunkach 1 i 2.



Rys. 1. Struktura cząsteczki Direct Orange 26, wzór: $C_{33}H_{22}N_6Na_2O_9S_2$, MCz = 756.67

Fig. 1. Molecular structure of Direct Orange 26, molecular formula: $C_{33}H_{22}N_6Na_2O_9S_2$, MW = 756.67



Rys. 2. Struktura cząsteczki Reactive Blue 81, wzór: $C_{25}H_{17}Cl_2N_7O_{10}S_3Na_3$, MCz = 811.51

Fig. 2. Molecular structure of Reactive Blue 81, molecular formula: $C_{25}H_{17}Cl_2N_7O_{10}S_3Na_3$, MW = 811.51

Jako sorbentu użyto słomy żytniej. Słoma była mechanicznie rozdrabniana do odcinków długości 1 cm, myta i gotowana przez 2 h w szybkowarze (130°C). W celu zwiększenia pojemności sorpcyjnej była modyfikowana przez wytrawianie w 10% H₂SO₄ przez 5 h w 60°C. Po chemicznej obróbce słomę suszono w 105°C przez 2 h. Sposób chemicznej modyfikacji opracowano po wcześniejszych badaniach z użyciem jedynie umytej słomy. 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 cm³ roztworu o stężeniach barwników 100-800 mg/dm³. Kolbki z mieszaniną wytrząsano mechanicznie w łaźni wodnej do czasu ustalenia się równowagi adsorpcyjnej. W trakcie procesu mierzono stężenie barwnika w fazie wodnej na spektrofotometrze UV-vis Jasco V630 przy długości fali 494 nm dla Direct Orange 26 oraz 583 nm dla Reactive Blue 81.

Opis matematyczny równowagi sorpcji

Modelowanie matematyczne równowagi sorpcyjnej jest użytecznym narzędziem w analizie i projektowaniu układów adsorpcyjnych. Służy także rozważaniom teoretycznym i do interpretacji parametrów termodynamicznych. Pomimo wielu doniesień literaturowych ciągle jeszcze brak pełnych, klarownych studiów porównawczych dla różnych modeli. Niektóre konkluzje dotyczące tego zagadnienia można znaleźć w pracach [11-13].

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/dm³], q_e - równowagowe stężenie barwnika w adsorbencie, sorpcja [mg/g], V - objętość roztworu [dm³], 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-Prausnitza

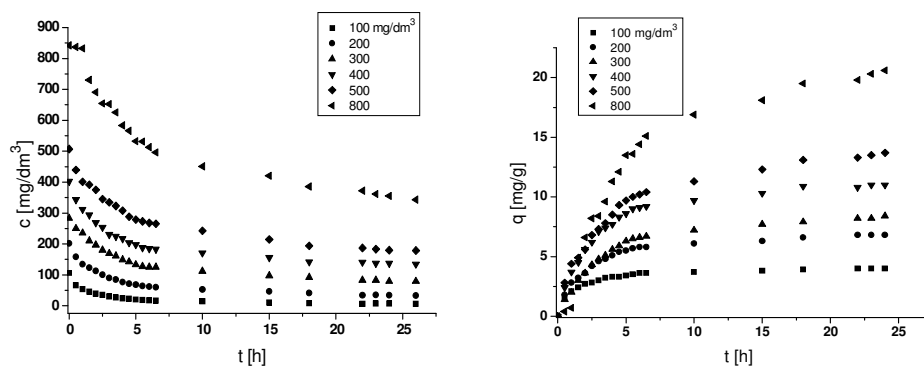
$$q_e = \frac{K_{RP} c_e}{1 + A \cdot c_e^{1-n}} \quad (5)$$

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

Dwuparametrowe modele, pomimo prostoty, pozostają użytecznymi i wygodnymi narzędziami do ilościowego porównania uzyskanych wyników. Dlatego też ogromna ilość badań oparta jest na dopasowaniu modeli Langmuira i/lub Freundlicha do danych eksperymentalnych. Model Langmuira stosowano z powodzeniem do opisu adsorpcji w przypadku szeregu barwników na chitozanie sieciowanym i szczepionym [14-16]. Trójparametrowe równania izoterm sorpcji Redlicha-Petersona czy Radke-Prausnitza, oparte na modyfikacjach równania Langmuira i Freundlicha, powinny być brane pod uwagę, jeśli dwuparametrowe zawodzą. Równanie Radke-Prausnitza dla niskich stężeń sprowadza się do zależności liniowej, a dla wysokich do izotermi Freundlicha, natomiast w przypadku $n = 0$ przyjmuje postać izotermi Langmuira. Model ten daje dobre dopasowanie w szerokim zakresie koncentracji i powinien być preferencyjny w stosunku do modeli Langmuira i Freundlicha.

Interpretacja wyników badań

Podczas pomiarów rejestrowano spadek stężenia barwników w roztworze c [mg/dm^3] i odpowiadający mu wzrost stężenia w adsorbencie q [mg/g], liczony zgodnie z równaniem (1). Wyniki przedstawiono na rysunkach 3 i 4, odpowiednio dla barwników azowych Direct Orange 26 i Reactive Blue 81.



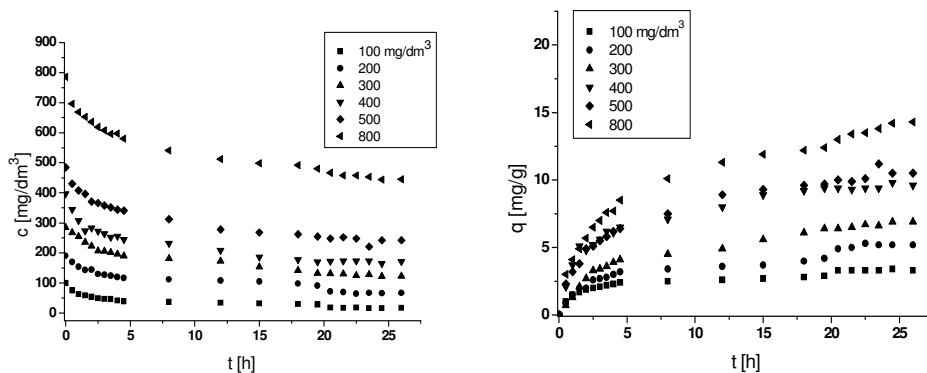
Rys. 3. Kinetyka sorpcji dla układu słoma żytnia - Direct Orange 26

Fig. 3. The sorption kinetics for rye straw - Direct Orange 26 system

Znając stężenia początkowe i równowagowe w roztworze, obliczono stopień usunięcia barwników R [%] na słomie żytniej w zależności od stężenia wyjściowego (rys. 5). Lepsze rezultaty uzyskano dla barwnika Direct Orange 26. W tym przypadku R zawierał się w przedziale od 62 do 95%, a dla Reactive Blue 81 od 45 do 84%.

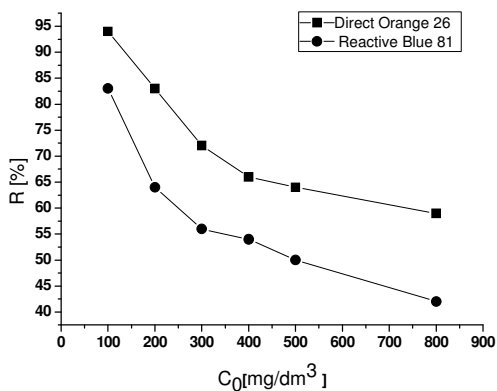
W dalszym etapie pracy przystąpiono do obliczeń izoterm sorpcji zgodnie z prezentowanymi powyżej równaniami dwu- i trójparametrowymi. Na rysunku 6 porównano aproksymację danych doświadczalnych dla barwnika pomarańczowego, a na rysunku 7 dla barwnika niebieskiego. Punkty ilustrują dane eksperymentalne, a linie są

wygenerowane z modeli. W tabeli 1 podano wartości obliczonych współczynników w równaniach (2)-(5) oraz ocenę statystyczną wyrażoną kwadratem współczynnika determinacji R^2 .



Rys. 4. Kinetyka sorpcji dla układu słoma żytnia - Reactive Blue 81

Fig. 4. The sorption kinetics for rye straw - Reactive Blue 81 system



Rys. 5. Stopień usunięcia barwników

Fig. 5. The removal rate of dyes

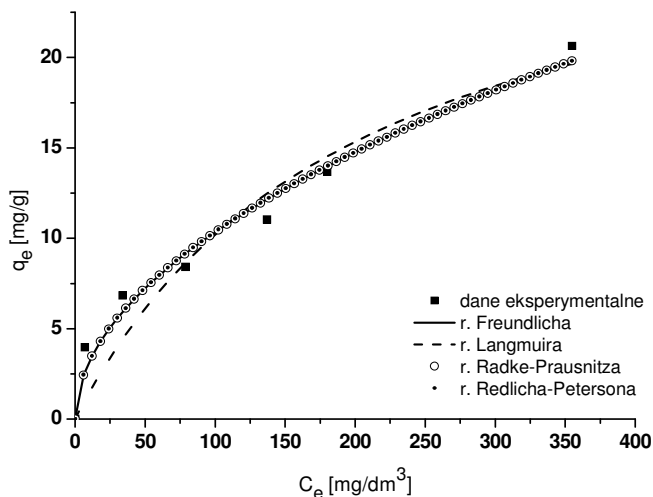
Ocena statystyczna i współczynniki w równaniach sorpcji

Tabela 1

Statistical evaluation and the coefficients in the sorption equation

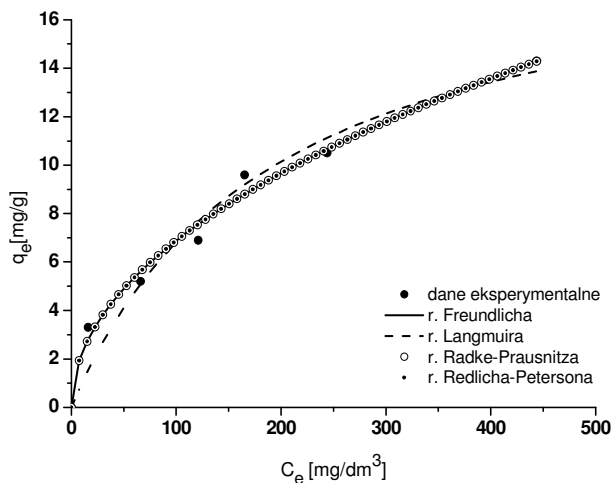
Table 1

Równanie	Direct Orange 26				Reactive Blue 81			
	K	q_m lub A	n	R^2	K	q_m lub A	n	R^2
Freundlicha	0,9414	–	0,514	0,981	0,51019	-	0,4903	0,989
Langmuira	0,00495	30,838	–	0,933	0,00521	19,87538	-	0,967
Redlicha-Petersona	69,794	0,9806	0,4891	0,980	77,9605	0,7172	0,5093	0,989
Radke-Prausnitz	93,625	0,9737	0,5127	0,981	70,8989	0,7182	0,4906	0,989



Rys. 6. Opis równowagi sorpcyjnej dla układu słoma żytnia - Direct Orange 26

Fig. 6. The description of sorption equilibrium for rye straw - Direct Orange 26 system



Rys. 7. Opis równowagi sorpcyjnej dla układu słoma żytnia - Reactive Blue 81

Fig. 7. The description of sorption equilibrium for rye straw - Reactive Blue 81 system

Podsumowanie i wnioski

Przedmiotem pracy była ocena możliwości sorpcyjnych słomy żytniej po obróbce wstępnej jako potencjalnego naturalnego adsorbentu do usuwania barwników azowych z roztworów wodnych. W pracy przedstawiono kinetykę procesu sorpcji dwóch barwników azowych na roślinnym sorbencie naturalnym. Stwierdzono, że sorpcja lepiej zachodzi dla barwnika Direct Orange 26, zaś gorzej dla Reactive Blue 81, odpowiednio osiągając dla

najwyższych stężeń początkowych wartości sorpcji 22 i 14 mg na gram suchego sorbentu. We wstępnych badaniach z użyciem słomy niemodyfikowanej wartości pojemności sorpcyjnej były mniejsze i wynosiły 14,3 i 12,8 mg.

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

Podziękowania

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

Literatura

- [1] Allen SJ, Koumanova B. Decolourisation of water/wastewater using adsorption. *J Univ Chem Technol Metallurgy*. 2003;40:175-192.
- [2] Mahmoud AS, Ghaly AE, Brooks MS. Removal of dye from textile wastewater using plant oils under different pH and temperature conditions. *Am J Environ Sci*. 2007;3:205-218. DOI: 10.3844/ajessp.2007.205.218.
- [3] Chang MY, Juang RS. Equilibrium and kinetic studies on the adsorption of surfactant, organic acids and dyes from water onto natural biopolymers. *Colloid Surf A: Physicochem Eng Aspects*. 2005;269:35-46.
- [4] Park D, Yun YS, Park JM. The past, present, and future trends of biosorption. *Biotechnol and Bioprocess Eng*. 2010;15(1):86-102. DOI:10.1007/s12257-009-0199-4.
- [5] Srinivasan A, Viraraghavan T. Decolorization of dye wastewaters by biosorbents: A review. *J Environ Manage*. 2010;91(10):1915-1929.
- [6] 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. DOI: 10.1016/j.desal.2010.09.043.
- [7] 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.
- [8] Ferrero F. Dye removal by low cost adsorbents: Hazelnut shells in comparison with wood sawdust. *J Hazard Mater*. 2007;147:144-152.
- [9] 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. DOI: 10.1007/s10126-010-9260-8.
- [10] Tomczak E, Kamiński W. Description of Azo dyes sorption kinetics using fractional derivatives. *International Conference on Environment 2012 (ICENV 2012)*, 11-13 December 2012, Penang, Malaysia, 2012;530-536.
- [11] Juang RS, Tseng RL, Wu FC, Lee SH. Adsorption behavior of reactive dyes from aqueous solutions on chitosan. *J Chem Tech Biotechnol*. 1997;70:391-399. DOI: 10.1002/(SICI)1097-4660(199712)70:4.
- [12] Chiou MS, Li HY. Equilibrium and kinetic modeling of adsorption of reactive dye on cross-linked chitosan beads. *J Hazard Mater*. 2002;B93:233-248.
- [13] Kumar KV, Porkodi K. Relation between some two- and three-parameter isotherm models for the sorption of methylene blue onto lemon peel. *J Hazard Mater*. 2006;138(3):633-635.
- [14] Guibal E, Touraud E, Roussy J. Chitosan interactions with metal ions and dyes: dissolved-state vs. solid-state application. *World J Microbiol Biotechnol*. 2005;21:913-920. DOI: 10.1007/s11274-004-6559-5.
- [15] Gibbs G, Tobin JM, Guibal E. Adsorption of acid green 25 on chitosan: influence of experimental parameters on uptake kinetics and adsorption isotherms. *J Appl Polym Sci*. 2003;90:1073-1080. DOI: 10.1002/app.12761.

- [16] Crini G, Badot PM. Application of chitosan, a natural aminopolysaccharide, for dye removal from aqueous solutions by adsorption processes using batch studies: A review of recent literature. *Prog Polymer Sci.* 2008;33:399-447.

SORPTION EQUILIBRIUM OF DIRECT ORANGE 26 AND REACTIVE BLUE 81 AZO DYES ONTO A CHEAP PLANT SORBENT

Faculty of Process and Environmental Engineering, Lodz University of Technology

Abstract: Azo dye-plant sorbent system was investigated in the paper. Direct Orange 26 and Reactive Blue 81 azo dyes were acquired from Boruta-Zachem Kolor Sp. z o.o. Rye straw obtained from areas in the vicinity of Łódź in 2012 was as the biosorbent used. During experiments the changes in the solution's and sorbent's concentration in time were measured at constant temperature until equilibrium was reached. Sorption equilibrium was described by equations widely used in adsorption, namely Freundlich, Langmuir, Redlich-Peterson, and Radke-Prausnitz isotherms. Characteristic coefficients of equations were determined and the proposed approximations of the results of experimental studies were evaluated statistically.

Keywords: azo dyes, rye straw, sorption isotherms