

Elwira TOMCZAK¹ i Martyna BLUS¹

DYNAMIKA SORPCJI BARWNIKA DIRECT ORANGE 26 NA SORBENCIE ROŚLINNYM - KOLBACH KUKURYDZY

SORPTION DYNAMICS OF DIRECT ORANGE 26 DYE ONTO A CORNCOB PLANT SORBENT

Abstrakt: W pracy prowadzono badania dla układu barwnik azowy - sorbent roślinny. Barwnik azowy Direct Orange 26 pochodził z Zakładu Boruta-Zachem Kolor Sp. z o.o. Jako biosorbentu użyto modyfikowanych chemicznie granulowanych kolb kukurydzy. Wykonano eksperymenty w kolumnie, kontrolując w czasie zmiany stężenia barwnika w roztworze i sorbencie. Wyznaczono krzywe przebiecia w zależności od stężenia początkowego roztworu, objętościowego natężenia przepływu i wysokości złoża. Na tej podstawie dokonano opisu matematycznego dynamiki sorpcji w oparciu o model prezentowany w literaturze. Stwierdzono możliwość wykorzystania kolb kukurydzy jako obiecującego materiału sorpcyjnego.

Słowa kluczowe: barwnik azowy, kolby kukurydzy, dynamika sorpcji, kolumna adsorpcyjna

Wstęp

Woda jest nieodzownym elementem życia i gospodarki człowieka. Jest przedmiotem konsumpcji, higieny oraz podstawą w rozwoju przemysłu, rolnictwa i innych sektorów. Obecnie zadaniem człowieka jest utrzymanie stanu czystości wód na odpowiednim poziomie, określonym obowiązującymi normami prawnymi. Warunkiem koniecznym jest zatem wprowadzanie do środowiska ścieków oczyszczonych z substancji szkodliwych dostępnymi technologicznie metodami (utlenianie, wymiana jonowa, adsorpcja, ekstrakcja, koagulacja, sedymentacja, ultrafiltracja, neutralizacja itd.) [1].

Przemysł włókienniczy pomimo rozwoju technologii, stosowania nowoczesnych maszyn i urządzeń wciąż jest przemysłem wodochłonnym. Powoduje to powstawanie znacznej ilości ścieków, będących zagrożeniem dla środowiska. W przypadku przemysłu tekstylnego zmienność składu jakościowego ścieków zależy przede wszystkim od zastosowanych barwników, których mamy kilkadziesiąt tysięcy rodzajów na rynku [2]. Charakteryzują się one wysokim zasoleniem, alkalicznym pH oraz przede wszystkim intensywną barwą. W przemyśle barwiarskim do dekoloryzacji ścieków stosuje się głównie syntetyczne złoża jonitowe, które charakteryzują się dużą efektywnością. Niestety wadą jest ich cena oraz trudność unieszkodliwiania. Z tych powodów coraz więcej uwagi skupia się na możliwości wykorzystania naturalnych produktów odpadowych jako sorbentów (takich jak: słoma żytnia, obierki warzyw, łuski nasion zbożowych czy też szeroko rozumiana biomasa) [3-9]. Są one stosunkowo tanie i biodegradowalne, co czyni je atrakcyjnymi zamiennikami dla syntetycznych substancji.

W pracy badano proces adsorpcji barwnika azowego Direct Orange 26 na odpadowym sorbencie pochodzenia roślinnego - granulowanych kaczanach kukurydzy. Po wstępnych badaniach z kaczanami surowymi i gotowanymi dalej prowadzono eksperymenty po

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

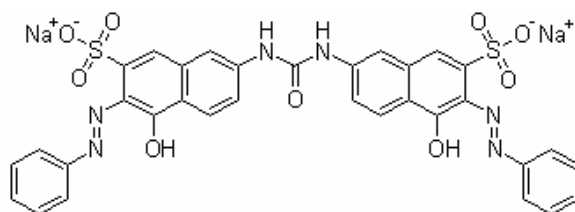
* Praca była prezentowana podczas konferencji ECOpole'14, Jarnołtówek, 15-17.10.2014

chemicznej modyfikacji, mającej za zadanie zwiększenie ich pojemności sorpcyjnej. Wstępnie wykonano eksperymenty mające na celu określenie kinetyki i równowagi sorpcji w oparciu o zmiany stężenia barwnika w roztworze i sorbencie. Głównym celem pracy były eksperymenty dynamiki sorpcji przeprowadzone w kolumnie wypełnionej modyfikowanym sorbentem.

Przeanalizowano czas kontaktu sorbentu z roztworem barwnika, czas przebiecia i nasycenia złoża oraz przeprowadzono ocenę efektywności usuwania barwnika azowego Direct Orange 26 w zależności od parametrów procesowych. Dokonano opisu matematycznego uzyskanych wyników za pomocą modelu prezentowanego w literaturze, opisującego zmianę ilości zaadsorbowanego barwnika q [mg/g] na złożu w kolumnie w oparciu o uzyskane krzywe przebiecia, czyli zależność $C = f(t)$.

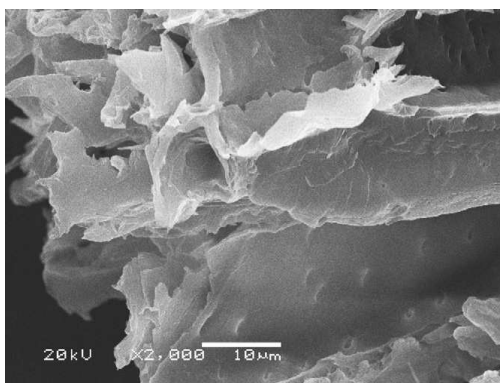
Materiały użyte do badań

Barwnik wykorzystany w pracy pochodził z Zakładu Boruta-Zachem Kolor Sp. z o.o. w Zgierzu. Należy do grupy barwników azowych. Budowę oraz jego charakterystykę przedstawiono na rysunku 1.



Rys. 1. Struktura cząsteczki Direct Orange 26, wzór: $C_{33}H_{22}N_6Na_2O_9S_2$, M_{Cz} , masa cząsteczkowa = 756.67 g/mol

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



Rys. 2. Obraz SEM powierzchni kaczanów kukurydzy (powiększenie 2000x) [10]

Fig. 2. SEM photo of corncob surface (magnification 2000x) [10]

Jako sorbentu użyto granulowanych kaczanów kukurydzy. Kaczany to grube, twarde osie kwiatostanowe kolb kukurydzy. Są materiałem lignino-celulozowym, w którym udział

poszczególnych frakcji przedstawia się następująco: 45% celuloza, 40% hemiceluloza, 15% lignina [11, 12]. W pracy wykorzystano kaczany kukurydzy pochodzące z firmy CHIPSI MAIS Germany. Miały postać twardych granulek, których średni wymiar wynosił ok. 0,005 m, wilgotność ok. 10%, gęstość 438,8 kg/m³. W literaturze szeroko opisane jest również zastosowanie kaczanów kukurydzy do usuwania metali ciężkich z roztworów wodnych [13-16]. Równie często spotyka się zastosowanie kaczanów kukurydzy służących do wytwarzania węgla aktywnego. W pracach [17-21] omówiono charakterystykę tak wytworzonego węgla. Węgiel aktywny uzyskany z kaczanów kukurydzy może być użyty do adsorpcji licznych zanieczyszczeń wody: glikolu metylenowego [23], chlorofenolu [24], barwników [25], jonów metali ciężkich [16, 26, 27]. Na rysunku 2 przedstawiono zdjęcie powierzchni kaczanów kukurydzy.

Metodyka badań

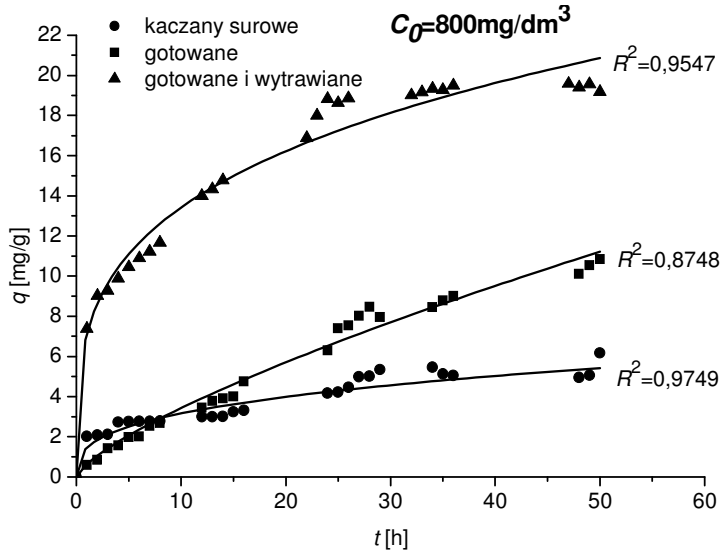
Granulowane kaczany były myte i gotowane przez 3 h w szybkowarze (130°C). W celu zwiększenia pojemności sorpcyjnej były modyfikowane przez wytrawianie w 10% H₂SO₄ przez 5 h w 60°C. Po chemicznej obróbce granulowane kaczany kukurydzy suszono w 70°C przez 2 h. Sposób chemicznej modyfikacji opracowano po wcześniejszych badaniach z użyciem jedynie umytych kaczanów. Badania równowagi i kinetyki sorpcji prowadzono w $T = 25^{\circ}\text{C}$ 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. 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].

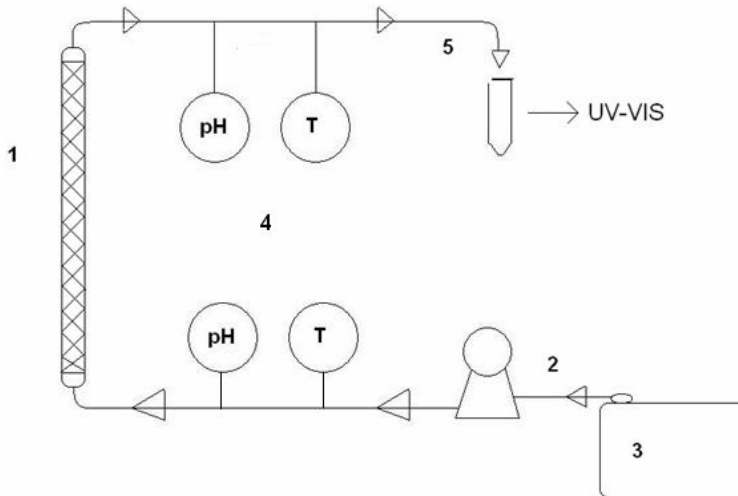
Wyniki kinetyki sorpcji przedstawiono na rysunku 3.

Badania dynamiki adsorpcji prowadzono w kolumnie laboratoryjnej o średnicy 3,45 cm i długości 70 cm (rys. 4) wypełnionej granulowanymi kaczanami. Porowatość złoża wynosiła $\varepsilon = 0,33$. Roztwór barwnika (kierunek przepływu z dołu do góry) podawany był za pomocą pompy dozującej i po przejściu przez złożo pobierany w wybranych odstępach czasowych, a następnie poddawany analizie ilościowej na spektrofotometrze UV-Vis Jasco V630. W trakcie pomiaru kontrolowano pH oraz temperaturę roztworu barwnika na wejściu i wyjściu z kolumny. Temperatura stabilizowała się na poziomie ok. 25°C, natomiast pH wynosiło ok. 5-6. Eksperymenty prowadzono dla dwóch początkowych stężeń roztworu barwnika $C_0 = 50$ i 75 mg/dm³, czterech objętościowych natężeń przepływu $Q = 50, 100, 200$ i 400 cm³/h i dwóch wysokości złoża $H = 59$ i 29 cm, co odpowiadało masie sorbentu $m = 165$ i 85 g.



Rys. 3. Kinetyka sorpcji barwnika w zależności od preparatyki sorbentu

Fig. 3. The dye sorption kinetics according to sorbent preparation



Rys. 4. Schemat aparatury doświadczalnej: 1 - kolumna, 2 - pompa dozująca, 3 - zbiornik z barwnikiem, 4 - pomiary temperatury oraz pH, 5 - pobór próbek

Fig. 4. Experimental setup: 1 - column, 2 - dosing pump, 3 - dye tank, 4 - temperature and pH measurements, 5 - sampling

Opis matematyczny dynamiki sorpcji

Modelowanie matematyczne dynamiki sorpcyjnej jest użytecznym narzędziem w analizie i projektowaniu układów adsorpcyjnych. W opisie dynamiki określa się zmianę

stężenia adsorptywu w roztworze i w adsorbencie zmieniające się w czasie i wzdłuż wysokości złoża. Dla kolumny wypełnionej przyjęto, że proces jest izotermiczny, złożo jednorodne o stałej porowatości, prędkość przepływu adsorbentu i stężenie roztworu zasilającego są stałe. Do obliczenia zawartości barwnika w sorbencie q [mg/g] posłużono się równaniem przedstawionym w pracy [27]. W tym przypadku nie jest wymagana znajomość objętościowego współczynnika wymiany masy i współczynnika dyfuzji w ziarnie, jak to ma miejsce przy rozwiązywaniu bilansu masy w kolumnie:

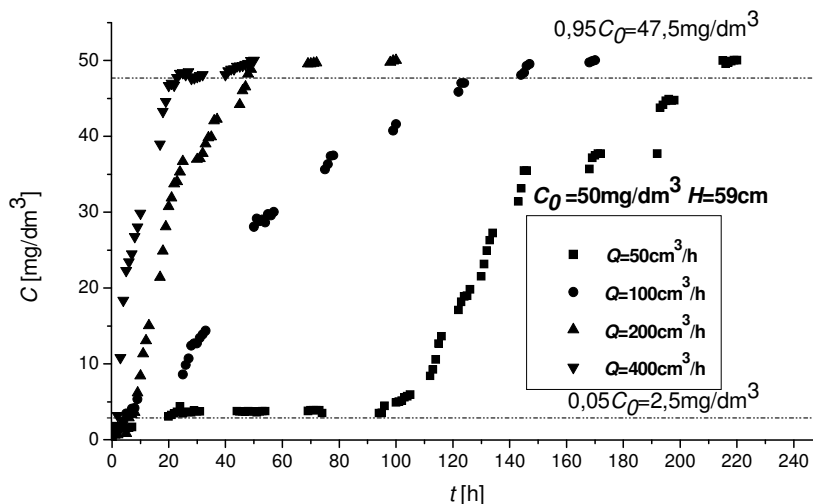
$$q = \frac{\left(t_i - \int_{t_0}^{t_i} f(t) dt \right) \cdot Q \cdot C_0}{m} \quad (2)$$

gdzie: q - ilość zaadsorbowanego barwnika [mg/g], Q - objętościowe natężenie przepływu [dm^3/h], C_0 - stężenie początkowe barwnika w roztworze [mg/dm^3], m - masa adsorbentu (kaczanów kukurydzy) [g], t_i - kolejny moment czasu [h].

Wszystkie obliczenia niezbędne do określenia stężenia barwnika w sorbencie q [mg/g] wykonane zostały w programie ORIGIN według następującej procedury: sporządzano wykresy zależności C/C_0 w funkcji czasu i scałkowano je. Znając wartości całki, obliczano ilość zaadsorbowanego barwnika w złożu, zgodnie z podanym powyżej modelem.

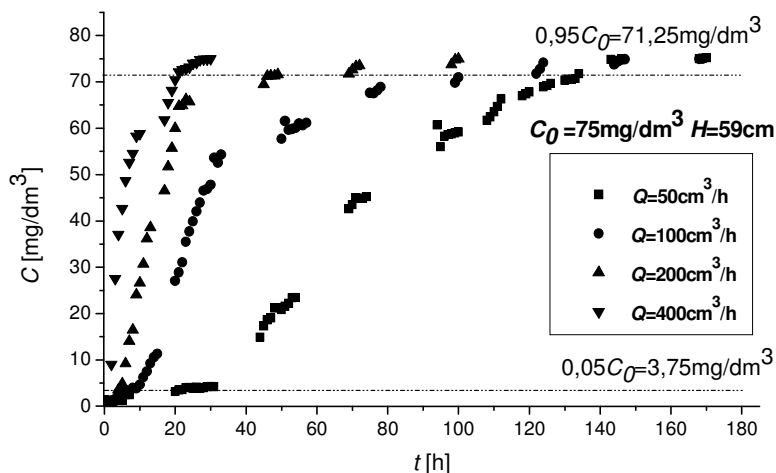
Interpretacja wyników badań

Uzyskane wyniki z eksperymentów i obliczeń ilustrują rysunki 5 i 6.



Rys. 5. Krzywe przebiecia w zależności od objętościowego natężenia przepływu

Fig. 5. The breakthrough curves depending on volumetric flow rate

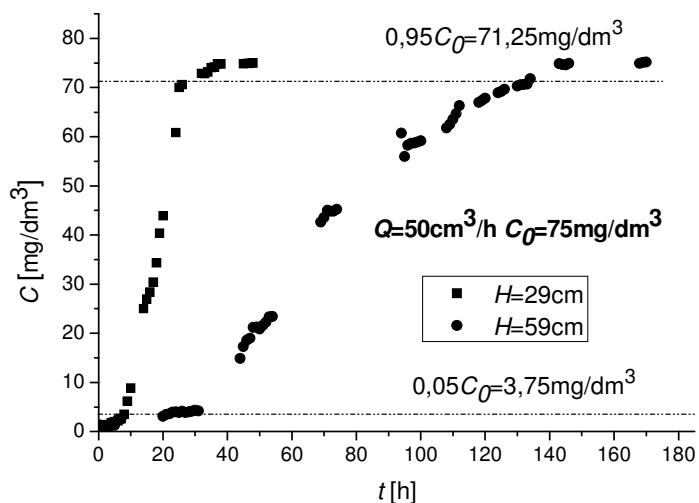


Rys. 6. Krzywe przebiecia w zależności od objętościowego natężenia przepływu

Fig. 6. The breakthrough curves depending on volumetric flow rate

Przedstawiono krzywe przebiecia dla różnych stężeń początkowych i czterech objętościowych natężeń przepływu. Eksperymenty prowadzono aż do uzyskania stężenia wyjściowego równego stężeniu wejściowemu. Zaznaczono również charakterystyczne wartości odpowiadające stężeniu przebiecia i nasycenia. W przypadku $C_0 = 50 \text{ mg/dm}^3$ i dla najniższego przepływu proces sorpcji trwał ok. 220 godzin.

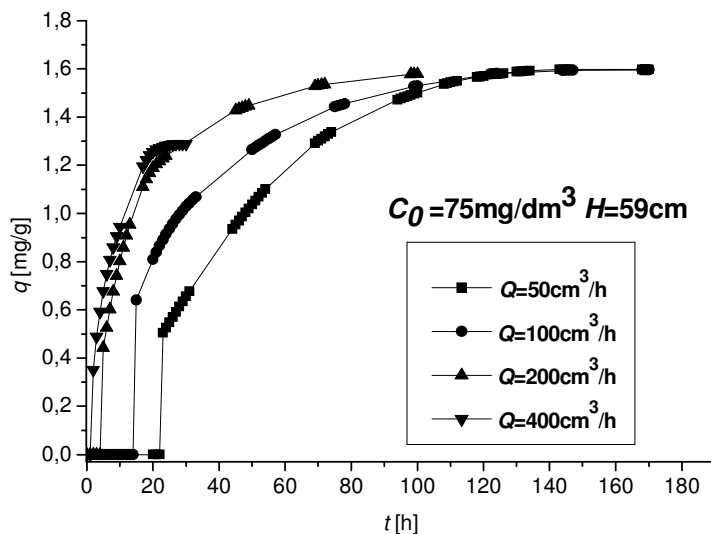
Na rysunku 7 dla wybranych parametrów procesowych przedstawiono wpływ wysokości złoża na czas osiągnięcia punktu przebiecia i nasycenia i odpowiadające im stężenia.



Rys. 7. Krzywe przebiecia w zależności od wysokości złoża

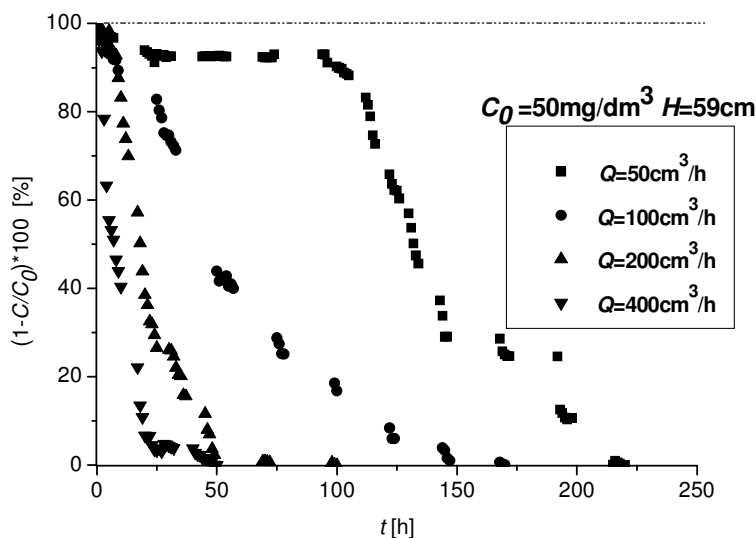
Fig. 7. The breakthrough curves depending on the bed height

Korzystając ze wzoru (2), obliczono ilość zaadsorbowanego barwnika na kaczanach kukurydzy. Na rysunku 8 przedstawiono przykładowe wyniki modelowania dla $C_0 = 75 \text{ mg/dm}^3$ i zmiennych objętościowych natężeń przepływu. Na rysunku 9 zaprezentowano (dla różnych parametrów) zmianę wyeksploatowania złoża w zakresie od 100 do 0%, korelującą z ilością zaadsorbowanego barwnika po dekoloryzacji roztworu.



Rys. 8. Ilość zaadsorbowanego barwnika przypadająca na jednostkę masy sorbentu w czasie

Fig. 8. The amount of dye adsorbed per unit weight of sorbent with time



Rys. 9. Wpływ objętościowego natężenia przepływu na pojemność sorpcyjną złoża

Fig. 9. The effect of volumetric flow rate on the bed exploitation

Podsumowanie i wnioski

Przedmiotem pracy była ocena możliwości sorpcyjnych granulowanych kaczanów kukurydzy po obróbce termicznej i chemicznej jako potencjalnego roślinnego sorbentu do usuwania barwnika azowego Direct Orange 26 z roztworów wodnych. Na podstawie doniesień literaturowych przyjęto, że kaczany kukurydzy dzięki zawartości kompleksu lignino-celulozowego wykazują właściwości sorpcyjne w stosunku do barwników, ale również innych zanieczyszczeń w roztworach wodnych.

Oceny skuteczności sorpcji dokonano na podstawie badań w kolumnie adsorpcyjnej, stosując zmienne parametry pracy. Stwierdzono, że stężenie początkowe i objętościowe natężenie przepływu roztworu barwnika przez kolumnę ma znaczący wpływ na otrzymane wyniki. Dla wyższych wartości uzyskano skrócenie czasu osiągnięcia punktu przebiecia i nasycenia. Podobną zależność uzyskano dla niższej wysokości złoża.

Do opisu matematycznego, czyli obliczenia ilości barwnika zatrzymanego w sorbencie, wykorzystano prosty, ale skuteczny model matematyczny. Dodatkowo obliczono stopień dostępności sorbentu dla barwnika, zmieniający się z czasem prowadzenia eksperymentów.

Podziękowania

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

Literatura

- [1] Sanak-Rydlewska S, Metody permeacyjne oczyszczania ścieków. Część 1. Kraków: Uczelniane Wyd Naukowo-Dydaktyczne; 2005.
- [2] Czajkowski W, Nowoczesne barwniki dla włókiennictwa. Łódź: Wyd Politechniki Łódzkiej; 2006.
- [3] Tomczak ET, Kamiński W, Tosik P. Adsorption dynamics studies of azo dyes removal by biosorbent. *Desalination Water Treat.* 2014;7:1-6. DOI: 10.1080/19443994.2014.939490.
- [4] Tomczak ET, Kamiński W, Szczerkowska D. Fractional derivatives for description of sorption kinetics in the plant sorbent-metal ions system. *Ecol Chem Eng S.* 2013;20(3):499-506. DOI: 10.2478/eces-2013-0037.
- [5] Crini G. Non-conventional low-cost adsorbents for dye removal: A review. *Bioresour Technol.* 2006;97:1061-1085. DOI: 10.1016/j.biortech.2005.05.001.
- [6] Vadivelan V, Kumar KV. Equilibrium, kinetics, mechanism, and process design for the sorption of methylene blue onto rice husk. *J Colloid Interf Sci.* 2005;286:90-100. DOI: 10.1016/j.jcis.2005.01.007.
- [7] Wang Y, Gao BY, Yue WW, Yue QY. Adsorption kinetics of nitrate from aqueous solutions onto modified wheat residua. *Colloids Surf A: Physicochem Eng Aspects.* 2007;308:1-5. DOI: 10.1016/j.colsurfa.2007.05.014.
- [8] Tan IAW, Ahmad AL, Hameed BH. Adsorption of basic dye on high-surface-area activated carbon prepared from coconut husk: Equilibrium, kinetic and thermodynamic studies. *J Hazard Mater.* 2008;154:337-346. DOI: 10.1016/j.jhazmat.2007.10.031.
- [9] Sheng PX, Ting YP, Chen JP, Hong L. Sorption of lead, copper, cadmium, zinc, and nickel by Marine algal biomass: characterization of biosorptive capacity and investigation of mechanisms. *J Colloid Interf Sci.* 2004;275:131-141. DOI: 10.1016/j.jcis.2004.01.036.
- [10] Guangqun Tana, Hongyan Yuana, Yong Liub, Dan Xiaoa. Removal of lead from aqueous solution with native and chemically. *J Hazard Mater.* 2010;174:740-745. DOI: 10.1016/j.jhazmat.2009.09.114.
- [11] Robinson T, Chandran B, Nigam P. Removal of dyes from an artificial textile dye effluent by two agricultural waste residues, corncob and barley husk. *Environ Internat.* 2002;28:29-33. DOI: 10.1016/S0160-4120(01)00131-3.
- [12] Kancelista A. Biodegradacja odpadów ligninocelulozowych z udziałem grzybów strzępkowych. Praca doktorska. Wrocław: Uniwersytet Przyrodniczy we Wrocławiu; 2012.

- [13] Fonseca-Correa F, Giraldo L, Moreno-Pirajan JC. Trivalent chromium removal from aqueous solution with physically and chemically modified corncob waste. *J Analyt Appl Pyrolysis*. 2013;101:132-141. DOI: 10.1016/j.jaap.2013.01.019.
- [14] Jiacheng Shen, Zdravko Duvnjak. Adsorption kinetics of cupric and cadmium ions on corncob particles. *Process Biochem*. 2005;40:3446-3454. DOI: 10.1016/j.procbio.2005.02.016.
- [15] Leyva-Ramos R, Bernal-Jacome LA, Acosta-Rodriguez I. Adsorption of cadmium(II) from aqueous solution on natural and oxidized corncob. *Separat Purif Technol*. 2005;45:41-49. DOI: 10.1016/j.seppur.2005.02.005.
- [16] Nasiruddin Khan M, Farooq Wahab M. Characterization of chemically modified corncobs and its application in the removal of metal ions from aqueous solution. *J Hazard Mater*. 2007;6:237-244. DOI: 10.1016/j.jhazmat.2006.06.119.
- [17] Cunman Zhang, Zhen Geng, Mei Cai, Jing Zhang, Xupeng Liu, Haifeng Xin, et al. Microstructure regulation of super activated carbon from biomass source corncob with enhanced hydrogen uptake. *Internat J Hydr Energy*. 2013;38:9243-9250. DOI: 10.1016/j.ijhydene.2013.04.163.
- [18] El-Hendawy Abdel-Nasser A, Samra SE, Girgis BS. Adsorption characteristics of activated carbons obtained from corncobs. *Colloids Surf A: Physicochem Eng Asp*. 2001;180:209-221. DOI: 10.1016/S0927-7757(00)00682-8.
- [19] Ru-Ling Tseng, Szu-Kung Tseng. Pore structure and adsorption performance of the KOH-activated carbons prepared from corncob. *Desalination*. 2011;280:1-13. DOI: 10.1016/j.jcis.2005.02.033.
- [20] Sych NV, Trofymenko SI, Poddubnaya OI, Tsyba MM, Sapsay VI, Klymchuk DO, et al. Porous structure and surface chemistry of phosphoric acid activated carbon from corncob. *Appl Surf Sci*. 2012;261:75-82. DOI: 10.1016/j.apsusc.2012.07.084.
- [21] Yong Sun, Webley Paul A. Preparation of activated carbons from corncob with large specific surface area by a variety of chemical activators and their application in gas storage. *Chem Eng J*. 2010;162:883-892. DOI: 10.1016/j.cej.2010.06.031.
- [22] Amphol Aworn, Paitip Thiravetyan, Woranan Nakbanpote. Preparation of CO₂ activated carbon from corncob for monoethylene glycol adsorption. *Colloids Surf A: Physicochem Eng Aspects*. 2009;333:19-25. DOI: 10.1016/j.colsurfa.2008.09.021.
- [23] Feng-Chin Wu, Pin-Hsueh Wu, Ru-Ling Tseng, Ruey-Shin Juang. Preparation of novel activated carbons from H₂SO₄-Pretreated corncob hulls with KOH activation for quick adsorption of dye and 4-chlorophenol. *J Environ Manage*. 2011;2:708-713. DOI: 10.1016/j.jenvman.2010.10.003.
- [24] Preethi S, Sivasamy A, Sivanesan S, Ramamurthi V, Swaminathan G. Removal of safranin basic dye from aqueous solutions by adsorptions onto corncob activated carbon. *Eng Chem Res*. 2006;45:7627-7632. DOI: 10.1021/ie0604122.
- [25] Reddad Z, Gerente C, Andres Y, Le Cloirec P. Adsorption of several metal ions onto a low-cost biosorbent: kinetic and equilibrium studies. *Environ Sci Technol*. 2002;36:2067-2073. DOI:10.1021/es0102989.
- [26] Sud D, Mahajan G, Kaur MP. Agricultural waste material as potential adsorbent for sequestering heavy metal ions from aqueous solutions - A review. *Bioresour Technol*. 2008;99:6017-6027. DOI: 10.1016/j.biortech.2007.11.064.
- [27] Chen JP, Yoon JT, Yiaccoumi S. Effects of chemical and physical properties of influence on copper sorption onto activated carbon fixed-bed columns. *Carbon*. 2003;41:1635-1644. DOI: 10.1016/S0008-6223(03)00117-9.

SORPTION DYNAMICS OF DIRECT ORANGE 26 DYE ONTO A CORNCOB PLANT SORBENT

Faculty of Process and Environmental Engineering, Lodz University of Technology

Abstract: The azo dye and plant derived sorbent system was investigated in this paper. Direct Orange 26 dye was acquired from Boruta-Zachem Kolor Sp. z o.o. Corncoobs obtained from Chipsi Mais Germany were used as the biosorbent. The changes in the dye and sorbent concentrations with time were measured and used for further calculations. The experiments were carried out in a laboratory fixed-bed column. Sorption dynamics were described by a model presented in the literature. It was found that corncoobs can be used as a promising sorbent material.

Keywords: azo dye, corncoobs, sorption dynamics, fixed-bed column