



Zastosowanie kiszonki z kukurydzy *Zea Mays* L. do usuwania barwników z roztworów wodnych

*Urszula Filipkowska, Tomasz Józwiak,
Joanna Rodziewicz, Joanna Kuciejewska
Uniwersytet Warmińsko-Mazurski, Olsztyn*

1. Wstęp

Barwniki syntetyczne są szeroko stosowane w przemysłach takich jak: tekstylny, skórzany, papierniczy, tworzyw sztucznych i in. do nadania barwy ich produktom finalnym. Z uwagi na złożoną budowę chemiczną usuwanie barwników ze ścieków jest procesem złożonym i kosztownym [3]. Wiąże się to z trudnością określenia optymalnych warunków oraz koniecznością stosowania wielu metod. Z przeglądu literatury wynika, że oczyszczanie ścieków przemysłowych konwencjonalnymi metodami biologicznymi np. osadem czynnym często nie jest dostatecznie efektywne. Poszukuje się więc innych metod oraz ich kombinacji zapewniających większą efektywność. Do metod chemicznych stosowanych do oczyszczania ścieków zaliczyć można koagulację [5], flokulację połączoną z flotacją i filtracją, elektroflotację, elektrokinetyczną koagulację oraz konwencjonalne metody utleniania z zastosowaniem czynników utleniających takich jak np. ozon, naświetlanie lub procesy elektrochemiczne [7, 8, 18]. Wśród metod fizycznych szeroko stosowane są takie jak filtracja membranowa – nanofiltracja, odwrócona osmoza, elektrodializa oraz procesy adsorpcji.

Spśród różnych technik stosowanych do oczyszczania ścieków zawierających barwniki adsorpcja może być zaliczana do metod niewymagających dużych nakładów inwestycyjnych [4]. Pomimo tego jej praktyczne zastosowanie napotyka ciągle na szereg ograniczeń, głównie

z uwagi na wysoki koszt adsorbentów i trudności w ich regeneracji. Stąd ciągle wiele badań koncentruje się na poszukiwaniu sorbentów tanich i zarazem efektywnych.

Alternatywą dla tradycyjnych sorbentów mogą być biosorbenty, które obficie występują w naturze, są proste i skuteczne w użyciu. Biosorbentami mogą być substancje pochodzenia roślinnego lub zwierzęcego (najczęściej odpady) m.in. bakterie [12], grzyby [2], glony [13], różne części roślin [1], czy produkty odpadowe z różnych gałęzi przemysłu [1, 11, 14, 17].

Z piśmiennictwa wynika, że jako tanie i łatwo dostępne sorbenty wykorzystywane były odpady z przemysłu leśnego i rolniczego. Jako sorbent, mogą być także wykorzystywane kiszonki które nie spełniają kryteriów jakościowych wymaganych dla kiszonki.

W niniejszej pracy zbadano możliwość wykorzystania kiszonki z kukurydzy zwyczajnej *Zea Mays* L. do usuwania barwników syntetycznych pojawiających się w ściekach z różnych gałęzi przemysłowych.

Celem pracy było wyznaczenie efektywności usuwania barwników syntetycznych z roztworów wodnych z wykorzystaniem biosorbentu jakim była kiszonka z kukurydzy zwyczajnej *Zea Mays* L. Jako adsorbenty użyto dwa barwniki: kationowy Basic Violet 10 (BV10) oraz anionowy Reactive Black 5 (RB5). Zakres badań obejmował wyznaczenie wpływu dawki biosorbentu na przebieg procesu adsorpcji, określenie optymalnego czasu adsorpcji barwników oraz wpływu rodzaju barwnika na skuteczność procesu adsorpcji.

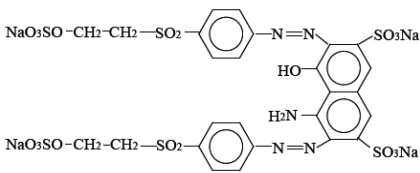
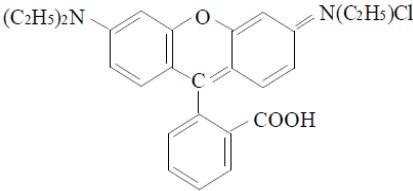
2. Materiały i metody

2.1. Materiały

Kiszonka kukurydzy *Zea Mays* L. pochodziła z Katedry Agrotechnologii i Zarządzania Produkcją Roślinną UWM w Olsztynie.

Do badań wykorzystano barwnik anionowy reaktywny Reactive Black 5 i barwnik kationowy BV10. Oba barwniki pochodziły z ZPB „Boruta” SA w Zgierzu. Budowę strukturalną i charakterystykę barwników podano w tabeli 1.

Tabela 1. Charakterystyka barwników**Table 1.** Characteristics of dyes

Reactive Black 5 – RB 5		Basic Violet 10 – BV 10	
			
Barwnik anionowy – reaktywny		Barwniki kationowy	
Masa molowa	991 g/mol	Masa molowa	479 g/mol
λ_{\max}	600 [nm]	λ_{\max}	547,5 [nm]

2.2. Metody

2.2.1. Przygotowanie biosorbentu

Kiszonkę z kukurydzy zwyczajnej *Zea Mays* L. suszono w temp. 60°C przez 12 h, a następnie przesiewano przez sito o gęstości oczek 0,25 mm.

2.2.2. Przygotowanie roztworów barwników

Roztwór podstawowy barwnika przygotowywano odważając 1 g czystego barwnika w postaci sproszkowanej. Następnie barwnik przenoszono ilościowo do kolby miarowej o pojemności 1 dm³ i uzupełniano wodą destylowaną. Stężenie barwnika w roztworze podstawowym wynosiło 1000 mg/dm³. Z roztworu podstawowego sporządzano roztwory robocze. Do kolb miarowych o pojemności 100 cm³ dodawano 0,1; 1,0; 2,5; 5,0; 10; 25 i 50 cm³ roztworu podstawowego barwnika i uzupełniano wodą destylowaną o odpowiednim odczynie (3 pH, 5 pH oraz 9 pH) do 100 cm³. Stężenie barwnika w roztworach roboczych wynosiło odpowiednio: 1; 10; 25; 50; 100; 250 i 500 mg/dm³. Do regulacji odczynu używano 0,1 N HCl i NaOH.

2.2.3. Wyznaczenie optymalnego odczynu sorpcji

Do Erlenmajerek o pojemności 200 cm³ odważano adsorbent w ilości 1 g s.m./dm³ i dodawano roztwory barwników o stężeniu 50 mg/dm³ i odczynie odpowiednio 3 pH, 5 pH oraz 9 pH.

Próby umieszczono na wytrząsarce i wytrząsano przez 2 godziny przy stałej szybkości 200 r.p.m. i amplitudzie drgań „9”. Po wytrząsaniu próby sedymentowano przez 1 minutę. Roztwór barwnika dekantowano i odwirowywano przez 10 minut w wirówce MPW 350 przy obrotach 15 tys/min. Stężenie barwnika pozostałego w roztworze oznaczono spektrofotometrycznie za pomocą spektrofotometru UV-VIS SP 2000 przy optymalnej długości fali dla RB5 – 600 nm, i 547,5 nm dla BV10. Podczas pomiaru zastosowane zostały kuwety szklane o szerokości 10 mm. Doświadczenie wykonano w trzech powtórzeniach.

2.2.4. Wyznaczenie czasu równowagi sorpcji

Do czterech zlewek o pojemności 2000 cm³ odważony został sorbent w ilości 10 g s.m. Do każdego naczynia dodany został roztwór innego barwnika w ilości 2000 cm³ o stężeniu 200 mg/dm³. Zlewki zostały umieszczone na mieszadłach magnetycznych ustawionych na prędkość 200 r.p.m. Próbkę pobraną po czasie 0; 5; 10; 15; 30; 45; 60; 120; 180; 240; 300; 360 min. zostały odwirowane, po czym oznaczono w każdej z nich stężenie barwnika pozostałego. Czas, po którym stężenie barwnika w roztworze nie ulegało zmianie został uznany za czas równowagi adsorpcji. Pomiar ekstynkcji w roztworze odbywał się metodą spektrofotometryczną na spektrofotometrze UV-VIS SP 2000.

2.2.5. Wyznaczenie dawki adsorbentu

Do czterech Erlenmajerek o pojemności 200 cm³ odważano adsorbent w ilości 5, 10, 20, 50 i 100 g s.m./dm³ i dodawano roztwory barwników o stężeniu 100 mg/dm³.

Próby umieszczono na wytrząsarce i wytrząsano przez 2 godziny przy stałej szybkości 200 r.p.m. i amplitudzie drgań „9”. Po wytrząsaniu próby sedymentowano przez 1 minutę. Roztwór barwnika dekantowano i odwirowywano przez 10 minut w wirówce MPW 350 przy obrotach 15 tys/min. Stężenie barwnika pozostałego w roztworze oznaczono spektrofotometrycznie za pomocą spektrofotometru UV-VIS SP 2000 przy optymalnej długości fali dla RB5 – 600 nm, i 547,5 nm dla BV10. Podczas pomiaru zastosowane zostały kuwety szklane o szerokości 10 mm. Doświadczenie wykonano w trzech powtórzeniach.

2.2.6. Wyznaczenie pojemności sorpcyjnej kompost

W celu określenia pojemności adsorpcyjnej kiszonki do kolb Erlenmayera o pojemności 200 cm³ odważano sorbent i dodawano roztwór roboczy barwnika w odpowiednim stężeniu i wyregulowanym odczynie. Próby umieszczano na wytrząsarce i wytrząsano przez 2 godziny przy stałej szybkości 200 r.p.m. i amplitudzie drgań „9”. Po wytrząsaniu próby sedymentowano przez 1 minutę. Roztwór barwnika dekantowano i odwirowywano przez 10 minut w wirówce MPW 350 przy obrotach 15 tys./min. Po odwirowaniu pobierano próby do oznaczenia.

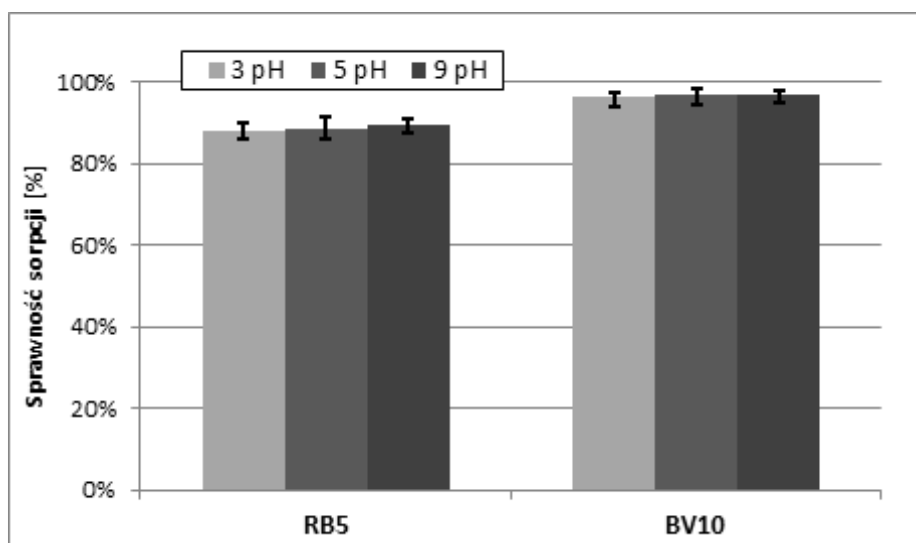
3. Wyniki i dyskusja

3.1. Wpływ odczynu na efektywność sorpcji

Badania wykazały, że zarówno w przypadku barwnika anionowego Reactive Black 5 jak i kationowego Basic Violet 10 odczyn nie wpływał na efektywność procesu adsorpcji. Niezależnie od odczynu zanotowano wysoką efektywność usuwania obu barwników.

Średnia skuteczność usuwania barwnika przy stężeniu początkowym 50 mg/dm³ BV10 wyniosła około 97% a w przypadku RB 5 była nieznacznie niższa – 89% (Rys. 1).

Uzyskane wyniki mogą sugerować mechanizm wiązania barwników na biosorbencie jakim jest kiszonka z kukurydzy. Brak wpływu odczynu na ilość związanego barwnika świadczy o tym, że przy niskim pH nie zachodził proces protonowania adsorbentu, który powodowałby przyciąganie anionowych grup barwnika RVB 5 i odpychanie grup kationowych barwnika BV10. Nie zaobserwowano również obniżenia efektywności usuwania barwników przy wysokim odczynie. Wiązanie barwników na kiszonce z kukurydzy nie zachodzi więc wyniku przyciągania elektrostatycznego a może mieć charakter trwałego wiązania chemicznego lub być kombinacją innych oddziaływań takich jak siły van der Waals'a i wiązań wodorowych.



Rys. 1. Wpływ odczynu na skuteczność adsorpcji barwników RB5 i BV 10 na kiszonce z kukurydzy

Fig. 1. Effect of pH on adsorption effectiveness of the RB5 and BV 10 dyes on maize silage

3.2. Wyznaczenie czasu równowagi sorpcji

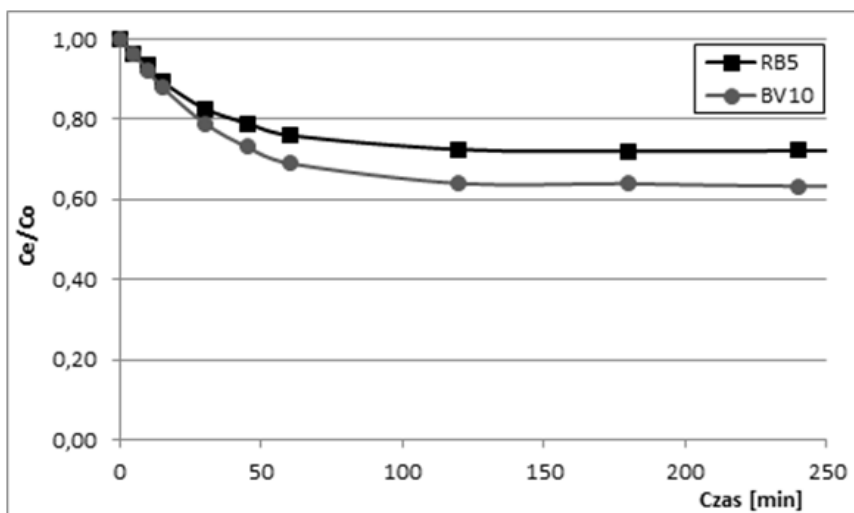
Na rysunku 2 przedstawiono zależność stężenia barwnika pozostałego w roztworze od czasu adsorpcji.

Dla obu testowanych barwników optymalny spośród testowanych czas adsorpcji wyniósł 120 minut i taki zastosowany został we wszystkich przeprowadzonych seriach badawczych

Jest to czas, po jakim osiągnięta jest równowaga adsorpcyjna na wielu adsorbentach i często podawany przez innych autorów.

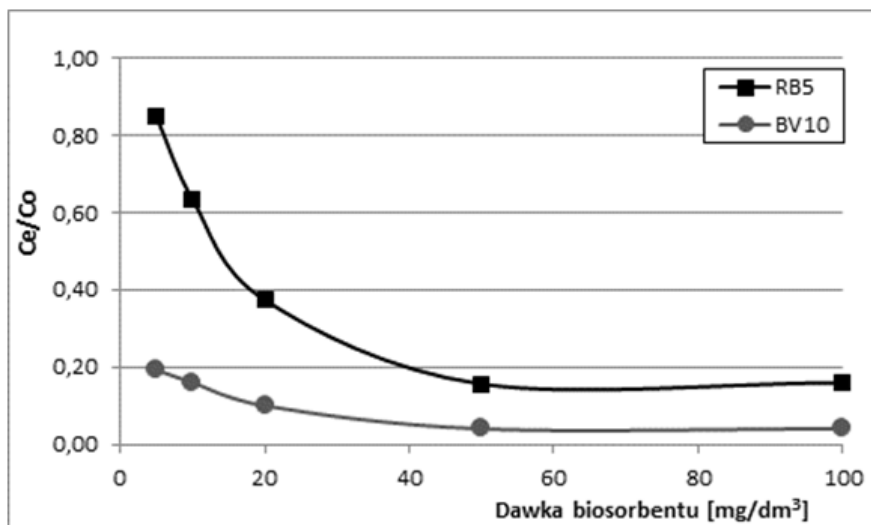
3.3. Wyznaczenie dawki adsorbentu

Na rysunku 3 przedstawiono zależność pomiędzy ilością zaadsorbowanego barwnika a dawką biosorbentu.



Rys. 2. Wpływ czasu na stężenie pozostałe barwników RB5 i BV 10 w roztworze po adsorpcji na kiszonce z kukurydzy

Fig. 2. Effect of time on the residual concentration of dyes RB5 and BV 10 in the solution after adsorption on maize silage



Rys. 3. Wpływ dawki adsorbentu na stężenie pozostałe barwników RB5 i BV 10 w roztworze po adsorpcji na kiszonce z kukurydzy

Fig. 3. Effect of dose of adsorbent on the residual concentration of dyes RB5 and BV 10 in the solution after adsorption on maize silage

Większy wpływ ilości adsorbentu na efektywność usuwania barwnika zaobserwowano w przypadku RB5. Zwiększanie stężenia adsorbentu z 5 do 10 a następnie do 20 mg/dm³ wpływało na znaczne obniżenie stężenia barwnika pozostałego w roztworze. W przypadku drugiego testowanego barwnika BV10 zaobserwowano analogiczną zależność, ale wpływ dawki biosorbentu nie był tak duży jak w przypadku RB5. Dla obu testowanych barwników optymalne spośród testowanych dawek było stężenie kiszonki z kukurydzy w stężeniu 50 mg/dm³ i taka dawka zastosowana została we wszystkich seriach badawczych.

3.4. Wyznaczenie pojemności sorpcyjnej kompostu

Efektywność adsorpcji RB5 oraz BV10 z roztworów wodnych na kiszonce z kukurydzy analizowano na podstawie zależności pomiędzy ilością barwnika adsorbowanego Q (mg/g s.m.), a jego stężeniem równowagowym C (mg/dm³). Do analizy uzyskanych wyników wykorzystano cztery izotermy adsorpcji: Freundlicha, Langmuira, podwójnego Langmuira oraz Redlicha-Petersona.

Model Freundlicha

Jest to izoterma charakteryzująca adsorpcję na powierzchniach niejednorodnych. W teorii Freundlicha liczba zaadsorbowanych cząsteczek przy całkowitym pokryciu powierzchni adsorbenta nie może być większa od liczby miejsc aktywnych, a powstała warstwa izoluje działanie sił adsorpcyjnych umożliwiając powstawanie następnych warstw.

$$Q = k \cdot C^n \quad (1)$$

gdzie: Q – masa adsorbowanego związku (mg/g s.m.), k – stała adsorpcji, C – stężenie adsorbowanej substancji w stanie równowagi (mg/dm³), n – współczynnik rozdziału określający stosunek ilości zaadsorbowanej do ilości pozostałej w roztworze, w stanie równowagi (dm³/g s.m.)

Model Langmuira

W równaniu Langmuira przyjęto, że na powierzchni adsorbentu znajdują się miejsca aktywne, w których sorbuje się cząsteczki sorbatu. Wiązanie cząsteczek adsorbentu z miejscem aktywnym może mieć charakter fizyczny lub chemiczny. Zaadsorbowane cząstki tworzą warstwę monomolekularną i nie występuje między nimi żadne wzajemne oddzia-

ływanie. Ilość zaadsorbowanej substancji zależy od pojemności sorpcyjnej monowarstwą (q_{\max}) oraz powinowactwa adsorpcyjnego adsorbentu do adsorbentu (K_c)

$$Q = \frac{q_{\max} \cdot K_c \cdot C}{1 + K_c \cdot C} \quad (2)$$

gdzie: Q – masa adsorbowanego związku (mg/g s.m.), q_{\max} – maksymalna pojemność adsorpcyjna monowarstwy adsorbentu (mg/g s.m.), K_c – stała w równaniu Langmuira, odwrotność stężenia, przy którym uzyskuje się połowę maksymalnej pojemności adsorpcyjnej (dm^3/g s.m.), C – stężenie adsorbowanej substancji w stanie równowagi [mg/dm^3]

Podwójny model Langmuira

Podwójny model Langmuira uwzględnia fakt, że powierzchnia adsorbentu jest energetycznie niejednorodna i posiada centra adsorpcyjne o różnej energii wiązania cząsteczek adsorbentu. Każdy ich rodzaj opisuje równanie izotermy Langmuira, a miejsca aktywne charakteryzują stałe wynoszące odpowiednio: K_1 , b_1 oraz K_2 , b_2 (3). Podwójne równanie Langmuira, zostało z powodzeniem zastosowane przy interpretacji wyników adsorpcji metali przez osad czynny oraz do oceny adsorpcji metali w glebach.

$$Q = \frac{b_1 \cdot K_1 \cdot C}{1 + K_1 \cdot C} + \frac{b_2 \cdot K_2 \cdot C}{1 + K_2 \cdot C} \quad (3)$$

gdzie: Q – masa adsorbowanego związku (mg/g s.m.), b_1 , b_2 – maksymalna pojemność adsorpcyjna w miejscach aktywnych pierwszego i drugiego rodzaju (mg/g s.m.), K_1 , K_2 – stałe w równaniu Langmuira (dm^3/mg), C – stężenie barwnika w roztworze (mg/dm^3)

Całkowita pojemność adsorpcyjna (b) jest równa sumie maksymalnej pojemności adsorpcyjnej wyznaczonej dla miejsc aktywnych pierwszego i drugiego rodzaju ($b = b_1 + b_2$). Stałe K_1 i K_2 charakteryzują powinowactwo adsorpcyjne do miejsc aktywnych odpowiednio pierwszego i drugiego rodzaju oraz odpowiadają odwrotności stężenia równowagowego, przy którym pojemność adsorpcyjna jest równa ponad połowie maksymalnej pojemności b_1 lub b_2 .

Model Redlicha Petersona

Izoterma Redlicha-Petersona zawiera trzy parametry i łączy model Langmuira z modelem Freundlicha.

$$Q = \frac{K_R \cdot A_R \cdot C}{1 + A_R \cdot C^g} \quad (4)$$

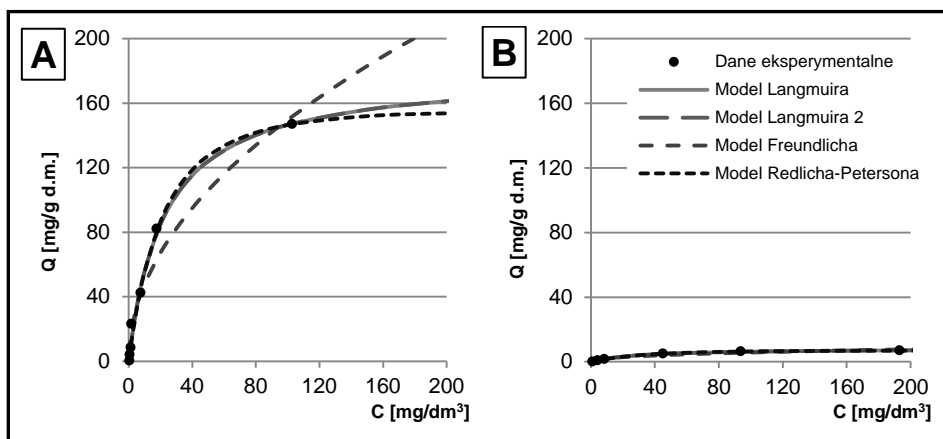
gdzie: Q – masa adsorbowanego związku (mg/g s.m.), K_R – stała w równaniu Redlicha-Petersona (dm^3/g s.m.) A_R – stała w równaniu Redlicha-Petersona (dm^3/mg), g – stała w równaniu Redlicha-Petersona, zawierająca się pomiędzy 0 and 1, C – stężenie barwnika w roztworze (mg/dm^3)

Stałe w zastosowanych modelach wyznaczono metodą regresji nieliniowej. Wszystkie obliczenia dotyczące maksymalnej pojemności sorpcyjnej adsorbentu zostały przeprowadzone w programie Statistica v 10. Jako miarę dopasowania krzywej (przy wyznaczonych parametrach) do danych eksperymentalnych przyjęto współczynnik R^2 .

Na wykresie 4 przedstawiono uzyskane wyniki eksperymentalne i izotermy a tabeli 2 stałe wyznaczone z równania Freundlicha, Langmuira, Langmuira 2 i Redlicha-Petersona.

Spośród czterech testowanych modeli trzy z nich: Langmuira, Langmuira 2 i Redlicha-Petersona bardzo dobrze opisywały uzyskane wyniki eksperymentalne, jedynie model Freundlicha wykazywał mniejsze dopasowanie do danych doświadczalnych, o czym świadczą wyznaczone wartości współczynnika determinacji R^2 . Do dalszej analizy procesu adsorpcji barwników RB 5 i BV10 na kiszonce z kukurydzy zwyczajnej zastosowane stałe wyznaczone z modelu Langmuira i Landmura 2, ponieważ ich wartości były analogiczne.

Badania wykazały, że spośród dwóch testowanych barwników wyższą pojemność adsorpcyjną kiszonki z kukurydzy zwyczajnej uzyskano dla barwnika kationowego BV10. Maksymalna pojemność adsorpcyjna kiszonki dla barwnika Basic Violet 10 wyniosła 179, 17 mg/g s.m. a w przypadku barwnika anionowego Reactive Black 5 – 79,71 mg/g s.m. (rys. 4, tab. 2).



Rys. 4. Wyniki eksperymentalne i izotermy sorpcji na kiszonce z kukurydzy: A – BV10; B – RB5

Fig. 4. The experimental results and the sorption isotherms maize silage: A – BV10, B – RB5

W porównaniu z pojemnościami innych biosorbentów przedstawionymi w literaturze można stwierdzić, że kiszonka z kukurydzy zwyczajnej wykazuje dobre właściwości adsorpcyjne szczególnie w stosunku do barwnika kationowego Basic Violet 10.

Pojemności biosorbentów przedstawione w literaturze w stosunku do barwników zasadowych wykazywały niższą zdolność wiązania np.: trociny cedrowe – 142,36 mg/g s.m. [10], trociny świerkowe zmieszane z gliną – 30,12 mg/g s.m. [19]. W przypadku barwnika anionowego testowane przez innych badaczy biosorbenty o dodatnio naładowanej powierzchni również wykazywały niższą pojemność adsorpcyjną niż analizowana w niniejszej pracy kiszonka z kukurydzy zwyczajnej. Wg badań Osma i in. [15] pojemność sorpcyjna łupin nasion słonecznika dla RB5 wyniosła 0,87 mg/g, natomiast w przypadku skórki po mandarynkach 0,75 mg/g.

Zdolność sorpcyjna kiszonki z kukurydzy zależała od charakteru sorbowanego barwnika. Pojemność adsorpcyjna kiszonki względem barwników kationowych była ponad dwukrotnie wyższa w porównaniu z pojemnością uzyskaną dla barwnika anionowego.

Tabela 2. Stałe wyznaczone z modelu Freundlicha, Langmuira, Langmuira 2 i Redlicha-Petersona**Table 2.** Isotherm parameters determined from model Freundlich, Langmuir, Langmuir 2 and Redlich-Peterson

Model	Stałe w modelu	Basic Violet 10	Reactive Black 5
Langmuir	q max [mg/g.s.m.]	179,17	79,71
	Kc	0,045	0,097
	R²	0,9921	0,973
Langmuir 2	b1+b2 [mg/g.s.m.]	179,17	79,71
	b1 [mg/g.s.m.]	86,93	39,86
	K1	0,045	0,097
	b2 [mg/g.s.m.]	92,24	39,85
	K2	0,045	0,097
	R²	0,9921	0,973
Freundlich	k	15,179	9,071
	n	0,497	0,537
	R²	0,9577	0,9095
Redlich-Peterson	Kr	7,295	7,408
	Ar	0,0259	0,0863
	g	1,094	1,014
	R²	0,9923	0,9736

Kiszonka w roztworach wodnych ze względu na obecność karboksylowych grup funkcyjnych charakteryzuje się ujemnie naładowaną powierzchnią. Z tego powodu adsorbent ten preferuje podczas sorpcji związki posiadające ładunek dodatni (barwniki kationowe). Elektrostatyczne odpychanie utrudnia adsorpcję barwników anionowych [16]. Barwniki anionowe, zawierające kwasowe grupy funkcyjne wykazują z kolei większe powinowactwo do sorbentów zawierających grupy zasadowe, np. do chityny czy chitozanu [6, 9].

4. Podsumowanie

Przeprowadzone badania wykazały, że biosorbent jakim była kiszonka z kukurydzy zwyczajnej *Zea Mays* L. może być dobrym adsorbentem stosowanym do usuwania barwników ze ścieków przemysłowych.

Efektywność usuwania barwników na kiszonce z kukurydzy zależała rodzaju adsorbowanego barwnika. Wyższą skuteczność zaobserwowano w przypadku barwnika kationowego Basic Violet 10 – 179 mg/g s.m. Ilość związanego barwnika anionowego była niższa i wyniosła 79 mg/g s.m.

Niższa efektywność adsorbowania barwnika anionowego mogła wynikać z elektrostatycznego odpychania ujemnych jonów barwnika anionowego RB5 od ujemnie naładowanej powierzchni biosorbentu. Przyciąganie dodatnich jonów barwnika kationowego BV10 przez biosorbent korzystnie wpływało na usuwanie tego barwnika.

Literatura

1. **Akar T., Tosun I., Kaynak Z., Ozkara E., Yeni O., Sahin E.N., Akar S.T.:** *An attractive agro-industrial by-product in environmental cleanup: Dye biosorption potential of untreated olive pomace.* Journal of Hazardous Materials. 166: 1217–1225 (2009).
2. **Aksu Z., Balibek E.:** *Effect of salinity on metal-complex dye biosorption by *Rhizopus arrhizus*.* Journal Environmental Management. 91: 1546–1555 (2010).
3. **Anielak A.M.:** *Biodegradacja i wpływ wybranych barwników na pracę osadu czynnego.* Monografie 49. WSIInż. w Koszalinie 1993.
4. **Anielak A.M.:** *Odbarwianie ścieków pofarbiarskich w procesie współstrącania i sorpcji.* Monografie 50. WSIInż. w Koszalinie 1995.
5. **Klimiuk E., Filipkowska U., Libecki B.:** *Coagulation of wastewater containing reactive dyes with the use of polyaluminium chloride (PAC).* Polish J. Environ. Studies. 8(2): 81–89 (1999).
6. **Filipkowska U.:** *Adsorption and desorption of Reactive Dyes onto Chitin and Chitosan Flakes and Beads.* Adsorption Science and Technology. 24: 781–795 (2006).
7. **Filipkowska U., Rodziewicz J., Krzemieniewski M., Dłuska E.:** *Efficiency of Reactive Orange 16 dye removal by ozonation.* Rocznik Ochrona Środowiska (Annual Set The Environment Protection), 10. 47–56 (2008).
8. **Filipkowska U., Rodziewicz J.:** *Effect of electric current on adsorption effectiveness on chitin and chitosan.* Environmental Technology. 33(7): 821–827 (2012).

9. **Filipkowska U., Rodziewicz J.:** *Sorption Efficiency Of Acid, Basic And Direct Dyes Onto Chitosan, Fly Ashes Immobilized Onto Chitosan And Modified Sawdust Immobilized Onto Chitosan.* Adsorption Science and Technology. 33(6): 461–471 (2012).
10. **Hamdaoui O.:** *Batch study of liquid-phase adsorption of methylene blue using cedar sawdust and crushed brick.* Journal of Hazardous Materials B135: 264–273, 2006.
11. **Hameed, B.H., Mahmoud, D.K., Ahmad, A.L.:** *Equilibrium modeling and kinetic studies on the adsorption of basic dye by a low-cost adsorbent: Coconut (Cocos nucifera) bunch waste.* Journal of Hazardous Materials. 158 (1): 65–72, 2008b.
12. **Ju D.J., Byun I.G., Park J.J., Lee C.H., Ahn G.H., Park T.J.:** *Biosorption of a reactive dye (Rhodamine-B) from an aqueous solution using dried biomass of activated sludge.* Bioresource Technology. 99: 7971–7975 (2008).
13. **Lim S.L., Chu W.L., Phang S.M.:** *Use of Chlorella vulgaris for bioremediation of textile wastewater.* Bioresource Technology. 101: 7314–7322 (2010).
14. **Oliveira L.S., Franca A.S., Alves T.M., Rocha S.D.F.:** *Evaluation of untreated coffee husks as potential biosorbents for treatment of dye contaminated waters.* Journal of Hazardous Materials. 155: 507–522 (2008).
15. **Osma J.F., Saravia V., Toca-Herrera J.L., Couto S.R.:** *Sunflower seed shells: A novel and effective low-cost adsorbent for the removal of the diazo dye Reactive Black 5 from aqueous solutions.* Journal of Hazardous Materials. 147: 900–905 (2007).
16. **Prado A.G.S., Pertusatti J., Nunes A.R.:** *Aspects of Protonation and Deprotonation of Humic Acid Surface on Molecular Conformation.* Journal of the Brazilian Chemical Society. 22: 1478–1483 (2011).
17. **Won S.W., Yun Y.-S.:** *Biosorptive removal of Reactive Yellow 2 using waste biomass from lysine fermentation process.* Dye and Pigments. 76: 502–507 (2008).
18. **Wysocka I, Giza M.N.:** *Comparison of the results of removing orthophosphates from sewage using the electrocoagulation method and the metal digestion method.* Rocznik Ochrona Środowiska (Annual Set The Environment Protection), 13. 1915–1925 (2011).
19. **Yeddou N., Bensmaili A.:** *Kinetic models for the sorption of dye from aqueous solution by clay-wood sawdust mixture.* Desalination. 185: 499–508 (2005).

Application of Maize Silage as a Biosorbent for the Removal of Dyes from Aqueous Solutions

Abstract

The aim of this study was to determine the effectiveness of synthetic dyes removal from aqueous solutions with the use of silage from common maize *Zea mays* L. as a biosorbent. Two dyes were used as adsorbates: cationic Basic Violet 10 (BV10) and anionic Reactive Black 5 (RB5).

The silage from common maize *Zea mays* L. originated from the Department of Agrotechnology and Plant Production Management, University of Warmia and Mazury in Olsztyn. Before experiments, the silage was dried at a temp. of 60°C for 12 h and then sieved through a sieve with mesh diameter of 0.25 mm.

The scope of analyses included determinations of: the effect of biosorbent dose on the course of adsorption process, optimal time of dyes adsorption, and correlation between type of dye and effectiveness of the adsorption process.

The effectiveness of RB5 and BV10 adsorption from aqueous solutions onto silage was analyzed based on a correlation between the quantity of adsorbed dye Q (mg/g d.m.), and its equilibrium concentration C (mg/dm³). Results obtained were analyzed with the use of four sorption isotherms: Freundlich, Langmuir, double Langmuir, and Redlich-Peterson. Poorer fit of experimental results to the model was achieved only in the case of Freundlich isotherm. The remaining three models were very well describing the results.

Owing to the presence of negative functional groups like e.g. –COOH and –OH in silage, it has a negative charge in aqueous solutions. This has a beneficial impact on the effectiveness of sorption of positively-charged cationic dyes. In turn, electrostatic repulsion of a negatively-charged surface of a biosorbent and anionic dyes exerts a negative effect on sorption effectiveness. The maximum sorption capacity of silage determined for the cationic dye BV10 was ca. 180 mg/g d.m. and was significantly higher than the sorption capacity assayed for the anionic dye RB5 – ca. 80 mg/g d.m. In comparing the achieved results for the sorption of the analyzed dyes RB5 and BV10 onto maize silage with the effectiveness of dyes sorption on other biosorbents, it may be concluded that the waste maize silage displays very good sorption properties and may be successively applied for dye removal.