

УДК 544.723:547.97–128.4:62–229.8

Л. М. Солдаткина, М. А. Манастырлиу, В. В. Менчук

Одесский национальный университет имени И. И. Мечникова,
химический факультет, кафедра физической и коллоидной химии,
ул. Дворянская, 2, Одесса, 65082, Украина.

E-mail: soldatkina@onu.edu.ua

О ВОЗМОЖНОСТИ ПРИМЕНЕНИЯ ФИТОСОРБЕНТА НА ОСНОВЕ СТЕБЛЕЙ КУКУРУЗЫ ДЛЯ ВЫДЕЛЕНИЯ КАТИОННЫХ КРАСИТЕЛЕЙ

Получен фитосорбент на основе стеблей кукурузы и изучены его адсорбционные свойства на примере катионных красителей (метиленового голубого и кристаллического фиолетового). Установлено, что фитосорбент на основе стеблей кукурузы является эффективным недорогим адсорбентом для выделения катионных красителей из их водных растворов.

Ключевые слова: адсорбция, фитосорбент, катионные красители, стебли кукурузы, агропромышленные отходы.

В настоящее время перспективными являются исследования по применению фитосорбентов для очистки сточных вод, загрязненных красителями [1–5]. Фитосорбенты — это немодифицированные или модифицированные агропромышленные отходы, представляющие собой растительное сырье на основе недревесной лигноцеллюлозной композиции без предварительной карбонизации. Особенно актуальны исследования по внедрению фитосорбентов в практику очистки сточных вод для Украины, поскольку, с одной стороны, при сборе урожая на полях страны образуются многотоннажные агропромышленные отходы, которые не всегда находят рациональное применение, а с другой стороны, чрезвычайно важным является решение вопросов, связанных с разработкой эффективных и недорогих методов очистки сточных вод.

Цель данной работы: изучить возможность адсорбционного выделения катионных красителей из их водных растворов с помощью фитосорбента, полученного из стеблей кукурузы.

Материалы и методы исследования

Выбор стеблей кукурузы в качестве материала для получения фитосорбента обусловлен тем, что кукуруза является распространенной культурой земледелия Украины (в последние годы посевная площадь кукурузы составляет 1,9 млн га). После сбора урожая кукурузы остаются отходы в виде стеблей, листьев, кочерыжек. Вегетативные части кукурузы в незначительных количествах применяются в животноводстве, а также при производстве биотоплива.

Отбор стеблей кукурузы произведен в Измаильском районе Одесской области в августе 2009 г. Стебли кукурузы высушивали при комнатной температуре, измельчали на электрической универсальной дробилке КДУ-2.5, рассеивали для получения частиц с размером < 250 мкм. Измельченное растительное сырье (10 г) кипятили в дистиллированной воде (модуль 1:20) в течение 1 ч, промывали водой до рН=6,0 и высушивали в сушильном шкафу при 50 °С до постоянной массы.

Согласно [6] в состав стеблей кукурузы входит (масс. %): целлюлоза — 43,2; лигнин — 8,4; гемицеллюлозы — 26,7.

Фитосорбент на основе стеблей кукурузы исследовали с помощью метода ИК-спектроскопии на ИК-спектрофотометре «Shimadzu FTIR-8400» в интервале 400–4000 см⁻¹ в таблетке КВг.

В данной работе адсорбционные свойства фитосорбента на основе стеблей кукурузы изучали с помощью широко применяемых в целлюлозно-бумажной промышленности катионных красителей: метиленового голубого (МГ) и кристаллического фиолетового (КФ). Для приготовления водных растворов использовали красители квалификации ч.д.а. без дополнительной очистки. Исследовали водные растворы катионных красителей с концентрацией 50 мг/л при значении рН 6,0 и температуре 298 К (кроме специально оговоренных опытов).

Адсорбцию красителей на фитосорбенте проводили в статических условиях при перемешивании 20 см³ исследуемого раствора красителя с 0,2 г фитосорбента в течение 1 ч (кроме специально оговоренных опытов). После отделения водной фазы от фитосорбента спектрофотометрически определяли с помощью спектрофотометра СФ-16 остаточное содержание красителя в водной фазе.

Величину удельной адсорбции красителей рассчитывали по уравнению

$$A = \frac{C_0 - C}{m} \cdot V, \quad (1)$$

а степень адсорбционного выделения красителей по уравнению

$$\alpha = \frac{C_0 - C}{C_0} \cdot 100, \quad (2)$$

где C_0 — начальная концентрация красителя до адсорбции; C — концентрация красителя после адсорбции; m — масса адсорбента; V — объём раствора красителя.

Средняя ошибка определения адсорбции на основании данных 2–3 параллельных измерений составляла 5 %.

Значение рН исследуемых растворов красителей измеряли с помощью универсального ионометра ЭВ-74 со стеклянным электродом. Для корректирования значения рН раствора использовали 1 М растворы соляной кислоты и гидроксида натрия.

Результаты и их обсуждение

ИК-спектроскопия — один из наиболее информативных современных методов исследования растительного сырья. В ИК-спектре фитосорбента на основе стеблей кукурузы (рис.1) наблюдаются полосы валентных колебаний ОН-групп, связанных водородной связью (3402 см^{-1}), СН-связей в метильных и метиленовых группах (2923 см^{-1}), метоксильной группы, характерной для ароматических соединений (1245 см^{-1}), С-О связи в первичной спиртовой группе (1037 см^{-1}); скелетных колебаний бензольного кольца лигнина (1512 см^{-1}); деформационных колебаний С-Н связи (1373 см^{-1}) [7,8].

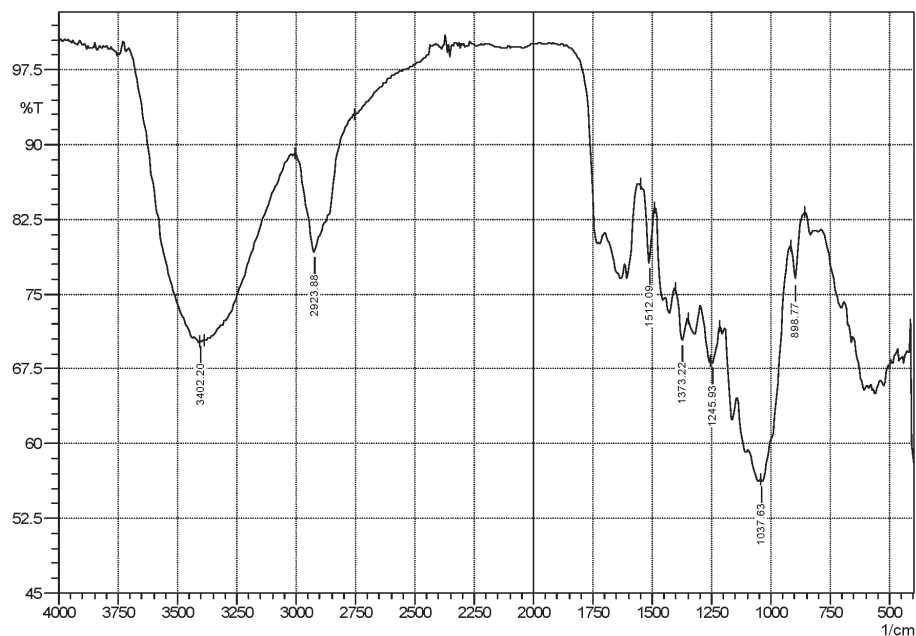


Рис. 1. ИК-спектр фитосорбента на основе стеблей кукурузы

Среди многих факторов, оказывающих существенное влияние на адсорбционный процесс, важным является значение рН очищаемой воды. Это связано с тем, что при изменении рН воды может изменяться как заряд поверхности адсорбента, так и форма нахождения извлекаемого вещества в растворе.

При изучении влияния рН очищаемой воды на адсорбционное выделение катионных красителей установлено (рис. 2), что для метиленового голубого наблюдается резкое увеличение степени выделения в интервале значений рН от 2 до 4, а при дальнейшем увеличении значений рН степень выделения этого красителя не изменяется. Значение степени выделения

кристаллического фиолетового резко увеличивается в интервале значений рН от 2 до 6 и незначительно уменьшается от 6 до 9.

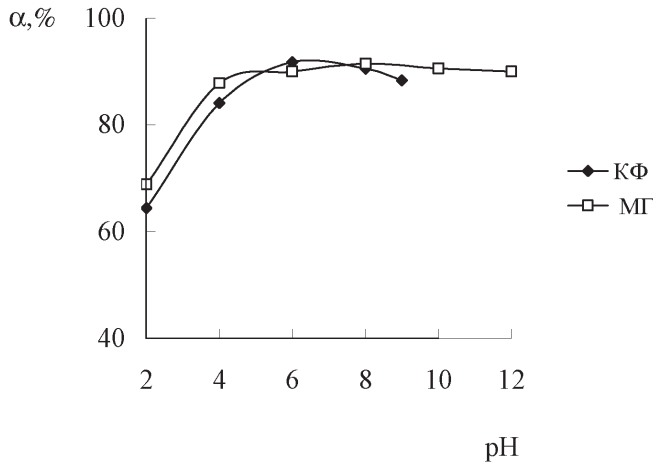


Рис. 2. Зависимость степени адсорбционного выделения (α) катионных красителей от рН очищаемой воды

Согласно [9] кристаллический фиолетовый может находиться в водном растворе в виде однозарядных, двухзарядных или трехзарядных катионов: в интервале значений рН=3–10, в основном, преобладают однозарядные катионы, а при рН < 3 — двух- и трехзарядные катионы. Отмечено [10], что метиленовый голубой устойчив в интервале значений рН=2–14 и в этой области рН находится в виде однозарядных катионов.

Высокая степень выделения катионных красителей (~90 %) в нейтральной и щелочной среде, по-видимому, обусловлена тем, что органические однозарядные катионы красителей взаимодействуют с ионизированными гидроксильными группами фитосорбента. Снижение степени выделения катионных красителей в кислой среде связано с уменьшением степени диссоциации гидроксильных групп, входящих в состав фитосорбента. Следовательно, фитосорбент на основе стеблей кукурузы не рекомендуется применять для очистки сточных вод, загрязненных катионными красителями, рН которых меньше 6.

Эффективность и стоимость процесса адсорбционной очистки воды существенно зависит от расхода применяемого адсорбента. В настоящее время этот параметр определяют эмпирическим путем, поскольку надежные методики его теоретического расчета пока не разработаны.

Установлено (рис. 3), что максимальная степень выделения катионных красителей составляет 90–92 % при расходе фитосорбента 10 г/л. При последующем увеличении расхода фитосорбента степень выделения метиленового голубого практически не изменяется, а кристаллического фиолетового увеличивается до 97 % при увеличении расхода фитосорбента до 20 г/л.

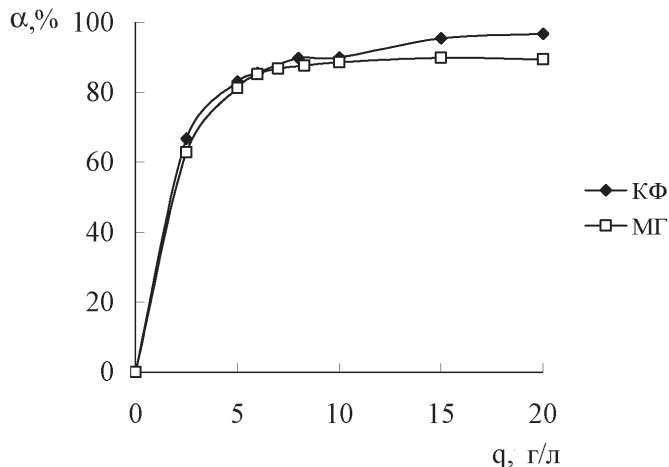


Рис. 3. Зависимость степени адсорбционного выделения (α) катионных красителей от расхода (q) фитосорбента

При выяснении оптимальных условий важными являются сведения о кинетике адсорбционного процесса. Обычно при кинетических исследованиях определяют такие величины, как время достижения адсорбционного равновесия, константа скорости адсорбции и равновесная адсорбция.

Проведенные исследования показали, что при адсорбции катионных красителей на исследуемом фитосорбенте адсорбционное равновесие устанавливается в течение 60–70 мин (рис. 4). При этом величина равновесной адсорбции кристаллического фиолетового выше, чем метиленового голубого.

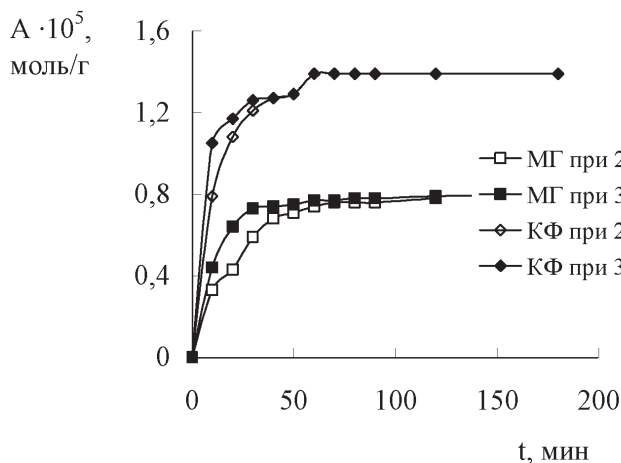


Рис. 4. Кинетика адсорбции кристаллического фиолетового и метиленового голубого

Экспериментально полученные кинетические кривые адсорбции катионных красителей были проанализированы с помощью двух кинетических моделей: псевдопервого (модель Лагергрена) и псевдвторого порядка [5]. Интегральные уравнения кинетических моделей псевдопервого и псевдвторого порядка соответственно имеют вид

$$\ln(A_p - A) = \ln A_p - k_1 t \quad (4)$$

$$\frac{t}{A} = \frac{1}{k_2 A_p^2} + \frac{1}{A_p} \cdot t, \quad (5)$$

где A — адсорбция в момент времени t ; A_p — равновесная адсорбция; k_1 — константа скорости адсорбции для модели псевдопервого порядка; k_2 — константа скорости адсорбции для модели псевдвторого порядка.

Установлено (табл.), что экспериментальные кинетические кривые хорошо описываются уравнением псевдвторого порядка. Значения равновесной адсорбции катионных красителей близки к экспериментально найденным, при этом, значения величин достоверности аппроксимации (R^2) для линейной формы кинетических уравнений достаточно высоки.

Таблица

Константы кинетических моделей адсорбции катионных красителей

Краситель	Т, К	t_p , мин	$A_p^{\text{эксп}} \cdot 10^5$, моль/г	Модель псевдопервого порядка			Модель псевдвторого порядка		
				$A_p^{\text{рассч}} \cdot 10^5$, моль/г	$k_1 \cdot 10^{-2}$, мин ⁻¹	R^2	$A_p^{\text{рассч}} \cdot 10^5$, моль/г	$\frac{k_2 \cdot 10 \cdot i}{\Gamma}$, моль · мин	R^2
КФ	293	60	1,4	0,8	4,5	0,959	1,4	13,1	0,998
	318	60	1,4	0,8	4,3	0,938	1,4	19,7	0,999
МГ	293	70	0,7	0,7	6,8	0,994	0,7	6,1	0,993
	318	70	0,8	0,5	5,9	0,945	0,9	19,3	0,999

На основании значений констант скорости адсорбции для модели псевдвторого порядка рассчитаны по уравнению Аррениуса значения энергии активации. Сопоставление полученных результатов показало, что энергия активации процесса адсорбции метиленового голубого значительно выше (35,5 кДж/моль), чем кристаллического фиолетового (12,6 кДж/моль). Полученные значения энергии активации свидетельствуют о протекании

рассматриваемого гетерогенного процесса в переходной (от кинетической к диффузионной) области [11]. Взаимодействие в системе «краситель-фитосорбент на основе стеблей кукурузы» следует рассматривать как сумму одновременно протекающих, с соизмеримыми скоростями, и оказывающих друг на друга определенное конкурирующее воздействие диффузионных процессов и процессов, обусловленных химическим взаимодействием ионов однозарядных катионов красителей с гидроксильными группами, входящими в состав стеблей кукурузы.

Выводы

Таким образом, результаты проведенных исследований свидетельствуют о том, что фитосорбент на основе стеблей кукурузы является эффективным дешевым адсорбентом для выделения катионных красителей из их водных растворов.

Литература

1. Gupta V. K., Suhas. Application of low-cost adsorbents for dye removal — A review // J. of Environmental Management. — 2009. — V.90, № 8. — P. 2313–2342.
2. Simulation of dye adsorption on hydrolyzed wheat straw in batch and fixed-bed systems/ F. Batzias, Dimitris Sidiras, E. Schroeder, Ch. Weber // Chem. Eng. J. — 2009. — V. 148, № 2–3. — P. 459–472 .
3. Robinson T., Chandran B., Nigam P. Effect of pretreatments of three waste residues, wheat straw, corncobs and barley husks on dye adsorption // Bioresource Technology. — 2002. — V.85, № 2. — P. 119–124.
4. Davila-Jimenez M. M., Elizalde-Gonzalez M. P., Pelaez-Cid A. A. Adsorption interaction between natural adsorbents and textile dyes in aqueous solution // Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects 2005. — V. 254. — P. 107–114.
5. Солдаткина Л. М., Сагайдак Е. В., Менчук В. В. Адсорбция катионных красителей из водных растворов на лузге подсолнечника // Химия и технология воды. — 2009. — Т. 31, № 4. — С. 417–425.
6. Коветто К. Технология No-Till, стерня и питание почвы. — <http://www.viktoriy.ru/page06122008>.
7. Беллами Л. Инфракрасные спектры молекул. — М.: Изд-во иностр. лит-ры, 1957. — 444 с.
8. Сильверстейн Р., Басслер Г., Морил Т. Спектрометрическая идентификация органических соединений. — М.: Мир, 1977. — 509 с.
9. Индикаторы (Справочное руководство) / Под ред. Э. Бишопа. — М.: Мир, 1976. — Т. 1. — 496 с.
10. Пилипенко А. Т., Куличенко С. А., Доленко С. А. Спектрофотометрическое определение гидрофобных анионных ПАВ с основными красителями в водных растворах// Химия и технология воды. — 1990. — Т. 12, № 7. — С. 623–627.
11. Краткий курс физической химии / Под ред. С. Н. Кондратьева. — М.: Высш.школа, 1978. — 312 с.

Л. М. Солдаткіна, М. А. Манастирліу, В. В. Менчук

Одеський національний університет імені І. І. Мечникова,
хімічний факультет, кафедра фізичної та колоїдної хімії,
вул. Дворянська, 2, Одеса, 65082, Україна

**ПРО МОЖЛИВІСТЬ ВИКОРИСТАННЯ ФІТОСОРБЕНТУ
НА ОСНОВІ СТЕБЕЛ КУКУРУДЗИ ДЛЯ ВИЛУЧЕННЯ
КАТІОННИХ БАРВНИКІВ**

Резюме

Отримано фітосорбент на основі стебел кукурудзи та вивчено його адсорбційні властивості на прикладі катіонних барвників (метиленового блакитного і кристалічного фіолетового). Встановлено, що фітосорбент на основі стебел кукурудзи є ефективним недорогим адсорбентом для вилучення катіонних барвників з їх водних розчинів.

Ключові слова: адсорбція, фітосорбент, катіонні барвники, стебла кукурудзи, агропромислові відходи.

L. M. Soldatkina, M. A. Manastyrliu, V. V. Menchuk

Odessa I. I. Mechnikov National University,
Department of Physical and Colloid Chemistry,
Dvoryanskaya St., 2, Odessa, 65082, Ukraine

**POSSIBILITY OF PHYTOSORBENT FROM CORN STALKS FOR THE
ADSORPTION REMOVAL OF CATIONIC DYES**

Summary

It was obtained phytosorbent from corn stalks and studied its adsorption properties on the example of cationic dyes (methylene blue and crystal violet). It was established that phytosorbent from corn stalks is an effective low-cost adsorbent for the removal of cationic dyes from their aqueous solutions.

Key words: adsorption, phytosorbent, cationic dyes, corn stalks, agro-waste.