



Получена: 14.05.2021 г.

Приета: 16.08.2021 г.

## ОЦЕНКА НА ФЪСТЪЧЕНИТЕ ЧЕРУПКИ КАТО АДСОРБЕНТ ЗА ОТСТРАНЯВАНЕ НА МЕТИЛЕНОВО СИНЬО (МВ)

С. Лазарова<sup>1</sup>, С. Димитрова<sup>2</sup>, Р. Тонев<sup>3</sup>, И. Михайлова<sup>4</sup>, Г. Димова<sup>5</sup>

*Ключови думи:* фъстъчени черупки, метиленово синьо, адсорбция

### РЕЗЮМЕ

Целта на настоящото проучване е да се оцени потенциалът на фъстъчени черупки (PS) – отпадъчен, лигнинцелулозен продукт като адсорбент за отстраняване на токсично катионно багрило метиленово синьо (МВ) от водни разтвори. Физикохимичната характеристика на суровия материал (PS) е осъществена с използване на рентгенофлуоресцентен елементен анализ (химичен състав), инфрачервена спектроскопия с преобразуване на Фурие (повърхностни функционални групи), термогравиметричен анализ (термична стабилност). Адсорбцията на багрилото МВ е изследвана в зависимост от времето на установяване на равновесие в системата PS – МВ, рН, началната концентрация на МВ и количеството адсорбент. Най-висок ефект на отстраняване на катионното багрило при начална концентрация на адсорбата МВ 100 mg/L е 85 – 90%, постигната с доза на адсорбента 4 g/L. Равновесните експериментални данни са моделирани и оценени с използване на изотермите на Лангмюр и Фройндлих. Получените резултати демонстрират добър и сравним адсорбиционен капацитет на фъстъчени черупки в естествено състояние по отношение на МВ.

<sup>1</sup> Светлана Лазарова, химик., кат. „Водоснабдяване, канализация и пречистване на водите”, УАСГ, бул. „Хр. Смирненски“ № 1, 1046 София, e-mail: ssvetlanalazarova@abv.bg

<sup>2</sup> Соня Димитрова, доц. д-р инж., кат. „Водоснабдяване, канализация и пречистване на водите”, УАСГ, бул. „Хр. Смирненски“ № 1, 1046 София, e-mail: sonya.vel.dimitrova@gmail.com

<sup>3</sup> Радослав Тонев, инж., кат. „Водоснабдяване, канализация и пречистване на водите”, УАСГ, бул. „Хр. Смирненски“ № 1, 1046 София, e-mail: radoslaw\_tonew@abv.bg

<sup>4</sup> Ирена Михайлова, доц. д-р инж., кат. „Силикатни технологии”, ХТМУ, бул. Климент Охридски, 8, 1756 София, e-mail: irena@uctm.edu

<sup>5</sup> Галина Димова, доц. д-р инж., кат. „Водоснабдяване, канализация и пречистване на водите”, УАСГ, бул. „Хр. Смирненски“ № 1, 1046 София, e-mail: galinamdimoova@gmail.com

## 1. Въведение

Антропогенното замърсяване на околната среда, в частност на природните води, е сериозен проблем в световен мащаб. Основен източник на органично и неорганично замърсяване са отпадъчните води от населени места и промишлени обекти. Един от проблемните органични замърсители са синтетичните багрила (в т.ч. метиленово синьо), използвани за оцветяване на различни продукти, като текстил, хартия, каучук, пластмаса и редица други изделия.

Повечето от тях са органични съединения с множество ароматни пръстени, слети или свързани помежду си чрез ковалентни връзки и модифицирани от различни хидрофилни функционални групи. Поради сложната си химична структура много багрила са устойчиви на биоразграждане в естествена водна среда, както и в инженерни процеси с активна утайка [1].

При заустване на такива води в природните водни тела, багрилата, повечето от които са токсични, мутагенни и дори канцерогенни за водните организми, могат да предизвикат здравни проблеми [2]. Дори сравнително нетоксични синтетични оцветители генерират странични продукти, като анилини, които често са по-токсични от изходните съединения, а понякога и канцерогенни [3, 4].

Метиленовото синьо е едно от най-използваните катионни багрила при обработката на дърво, коприна, кожа и памук, поради което често присъства в отпадъчни води, главно от текстилната и бояджийската промишленост. Поглъщането на вода с МВ може да доведе до проблеми с дишането, гастрит, психично объркване, метехемоглобинемия и др. [5].

Багрилата са разтворими органични съединения, особено тези, класифицирани като реактивни, директни, основни и киселинни. Това затруднява тяхното пречистване. Използваните физикохимични методи за третиране на оцветители в отпадъчна вода са химично утаяване, коагулация/флокулация, обратна осмоза и адсорбция с активен въглен [6]. Активният въглен е най-ефективният адсорбент, но широкото му приложение в технологията за пречистване на отпадъчни води все още е ограничено от високата му цена.

През последното десетилетие се отделя все по-голямо внимание на биосорбцията. Това е процес, базиран на използването на природни продукти от биологичен произход, като бактерии, вируси, гъби, алги, земеделски и селскостопански продукти или отпадъчна биомаса от тяхната промишлена преработка. По своята същност биосорбцията е физико-химичен и метаболитно независим процес. Основава се на различни механизми, включително абсорбция, адсорбция, йонен обмен, повърхностно комплексобразуване и утаяване [7, 8]. Проучването на различни селскостопански растителни остатъци в естествено състояние като евтени биоадсорбенти или като източник на потенциална биомаса за получаване на активен въглен са обект на засилен научен интерес. Те намират приложение при отстраняването на тежки метални йони от води и при третирането на различни синтетични багрила, използвани от текстилната промишленост [9]. У нас също се работи активно върху синтеза на въглеродни адсорбенти (активни въглени) от растителни, животински отпадъци и тяхното приложение за отстраняване на ароматни въглеводороди (феноли), детергенти, тежки метали [10 – 12].

Фъстъчените черупки са типичен за България селскостопански отпадък, без полезно практическо приложение. Могат да се класифицират като страничен продукт от преработка на селскостопанска дейност. Изследвания с български фъстъчени черупки като биоадсорбент или прекурсор за активен въглен практически няма.

Целта на настоящото изследване е да се характеризира и оцени потенциалът на фъстъчени черупки като евтин и достъпен биоадсорбент за отстраняване на токсично катионно багрило от водни разтвори.

## 2. Материали и методи

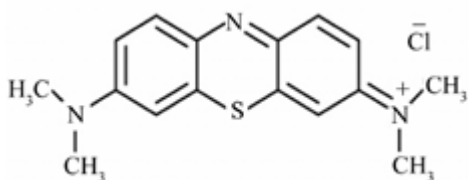


Фиг. 1. Схема на подготовка и характеризиране на PS

### 2.1. Подготовка на сорбционния материал

В изследването са използвани фъстъчени черупки от района на гр. Садово, един от най-големите центрове за отглеждане на фъстъци в България. Взета е представителна средна проба фъстъчени черупки от 10 kg партида, която е промита предварително с вода от прах, кал и други примеси. Пробата е изсушена при 80 °C в лабораторна сушилня (Memmert). След смилане в ротационна мелница до размер 2 mm, пробата е пресята в лабораторна ситова машина през сита с размери: 0,250 – 0,315 mm, 0,315 – 0,5 mm, 0,5 – 0,8 mm, 0,8 – 1,6 mm. Четирите фракции са промити с гореща дестилирана вода, изсушени до постоянна маса и оставени в ексикатор за по-нататъшно използване. Всички сорбционни изследвания са проведени с фракция 0,315 – 0,5 mm.

### 2.2. Адсорбат



Фиг. 2. Фъстъци от гр. Садово и молекулна структура на метиленово синьо

Метиленовото синьо (MB) е избрано като представител на катионните багрила. Неговата структура е представена на фиг. 2. За провеждане на изследванията е приготвен основен разтвор на MB на фирма Merck чрез разтваряне на 1g MB в 1L дестилирана вода. Работните разтвори, с определена начална концентрация на MB, са получени чрез подходящо разреждане с дестилирана вода. Концентрацията на MB в разтворите е контролирана на спектрофотометър UV-VIS. Работната калибрационна крива е получена

след измерване на абсорбцията на стандартни разтвори с концентрация на МВ –  $C_0 = 1, 3, 4, 5, 6$  и  $7 \text{ mg/L}$  при  $\lambda = 664 \text{ nm}$ . Тази дължина на вълната е избрана след експериментално определяне на спектъра на багрилото МВ в диапазона  $\lambda = 400 - 700 \text{ nm}$  и потвърждава известни в литературата данни [13].

## 2.3. Характеристика на биоадсорбента

### 2.3.1. Физико-химичен анализ на фъстъчени черупки

Съдържанието на влага ( $MC$ ) и на пепел ( $AC$ ) в материала е определено по методи, описани в литературата [14]. Изчисленията на показателите са извършени по формули (1) и (2):

$$MC = \frac{M_0 - M_1}{M_0} 100, \quad (1)$$

където  $M_0$  и  $M_1$  са съответно началната и крайната маса (g) на адсорбента.

$$AC = \frac{M_s}{M_a} 100, \quad (2)$$

където  $M_a$  е съответно масата (g) на адсорбента;

$M_s$  масата (g) пепел.

Определянето на повърхностния заряд на сорбента (рНPZC) е извършено по метод, основан на изменението на рН на воден разтвор на електролит (0,1 M NaCl) при вариращо начално рН в диапазон 2 – 12 съгласно [15, 16]. За корекция на началното рН са използвани 0,1 M разтвори на HCl и NaOH. След 48 ч. контакт на фъстъчените черупки с разтворите на електролита рН е измервано отново. От графичната зависимост  $\Delta\text{pH} = f(\text{pH})$  е отчетена стойността на рН, за която  $\Delta\text{pH} = 0$ .

### 2.3.2. FTIR анализ

Инфрачервените спектри на пропускливост на фъстъчени черупки преди и след адсорбция на МВ са получени на FTIR спектрофотометър Varian 660 IR в честотния диапазон от  $4000 \text{ cm}^{-1}$  до  $400 \text{ cm}^{-1}$ . FTIR спектрите са записани чрез използване на техниката на пресовани пелети в KBr.

### 2.3.3. Термичен анализ (TG, DTG, DTA)

Методът се основава на промяната на масата на пробата ( $\Delta m$ ), като функция на температурата при нагряване (над  $1000 \text{ }^\circ\text{C}$ ) в контролирана атмосфера. Анализът е извършен на апарат Setsys Evolution 2400, SETARAM, Франция, комбиниран с масспектрометър OmniStar, в температурния диапазон стайна температура (RT) –  $1000 \text{ }^\circ\text{C}$ ; газови среди – статична атмосфера на сух въздух, със скорост на нагряване  $10 \text{ }^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ . Масата на фъстъчените черупки е  $15,0 \pm 1,0 \text{ mg}$ . Използван е тигел от проба на алуминиев оксид с обем  $100 \text{ }\mu\text{L}$ .

### 2.3.4. Рентгенофлуоресцентен анализ

Елементният анализ на фъстъчените черупки е извършен с автоматичен анализатор "EuroEA 3000". Анализът се базира на измерване на флуоресцентен рентгенов лъч, излъчван от проба при възбуждането ѝ от първичен източник на рентгенови лъчи.

### 2.3.5. Адсорбционни изследвания

Всички изследвания са извършени с използване на партидният метод (bath method). В ерленмайерови колби от 100 ml се смесват 50 ml разтвор с предварително определена начална концентрация на багрилото и известно количество фъстъчени черупки. Пробите се разклащат механично и през определени интервали от време съответната проба се изважда и се измерва остатъчната концентрация на МВ и рН. Всички експерименти са проведени при постоянна температура ( $19,5 \pm 1,5$  °C). Изследвано е влиянието на контактното време (5 – 1440 min), началната концентрация на МВ (10, 25, 50, 75 и 100 mg/L) и различни дози на адсорбента (1; 1,5; 2; 2,5 и 4 g/L) върху адсорбционния потенциал на биоадсорбента.

Адсобираното количество МВ при равновесие ( $q_e$ , mg/g) и процентното отстраняване ( $E\%$ ) са изчислявани по формули (3) и (4):

$$q_e = \frac{(C_0 - C_e)V}{m}, \quad (3)$$

където  $q_e$  е адсорбционен капацитет, (mg/g);

$C_0$  – началната концентрация на багрилния разтвор, (mg/L);

$C_e$  – остатъчна равновесна концентрация, (mg/L);

$V$  – обем на пробата (L);

$m$  – масата на използвания адсорбент (g).

$$E\% = \frac{C_0 - C_e}{C_0} 100, \quad (4)$$

където  $E$  е ефект на отстраняване на МВ, (%);

$C_0$  – началната концентрация на багрилния разтвор, (mg/L);

$C_e$  – остатъчната равновесна концентрация на МВ, (mg/L).

За описване на експерименталните изотерми са използвани двупараметричните модели на Лангмюр (Langmuir) и Фройндлих (Freundlich).

Моделът за сорбция на Лангмюр е изведен при предпоставката, че повърхността на адсорбента е хомогенна и че молекулите на адсорбата се разполагат в монослой, без да взаимодействат помежду си. Използва се за оценка на максималния капацитет на монослоя или общия капацитет на адсорбента  $q_{\max}$ , когато той не може да бъде достигнат експериментално.

В оригинален вид изотермата на Лангмюр се представя с формулата:

$$q_e = \frac{q_{\max} K_L C_e}{1 + K_L C_e}, \quad (5)$$

където  $q_e$  е равновесен капацитет за единица маса адсорбент (mg/g);

$q_{\max}$  – максимален адсорбционен капацитет на монослоя за единица маса адсорбент (mg/g);

$K_L$  – константа на Лангмюр (L/mg), характеризираща афинитет на адсорбента към адсорбата;

$C_e$  – равновесна концентрация в разтвора (mg/L).

Константите  $K_L$  и  $q_{\max}$  могат да се определят след линеаризация на уравнение (5) във вида:

$$\frac{1}{q_e} = \frac{1}{K_L q_{\max}} \frac{1}{C_e} + \frac{1}{q_{\max}}. \quad (6)$$

Математическият израз на изотермата на Фройндлих е:

$$q_e = K_f C_e^{1/n}, \quad (7)$$

където  $C_e$  е равновесна концентрация в разтвора (mg/L);

$q_e$  – равновесен капацитет за единица маса адсорбент (mg/g);

$n$  – интензивност на адсорбцията;

$K_f$  – адсорбционен капацитет (mg/g).

След линеаризация в логаритмични координати, константите  $K_f$  и  $n$  могат да се определят съответно от отреза и наклона на получената права:

$$\log q_e = \log K_f + \frac{1}{n} \log C_e. \quad (8)$$

Константата на Фройндлих ( $n$ ) е емпиричен параметър, който варира в зависимост от степента на хетерогенност на адсорбента. Най-общо при  $n > 1$  се счита, че адсорбатът се адсорбира благоприятно върху адсорбента.

## 3. Резултати и дискусия

### 3.1. Характеристика на сорбционния материал

#### 3.1.1. Физико-химична характеристика и елементен състав

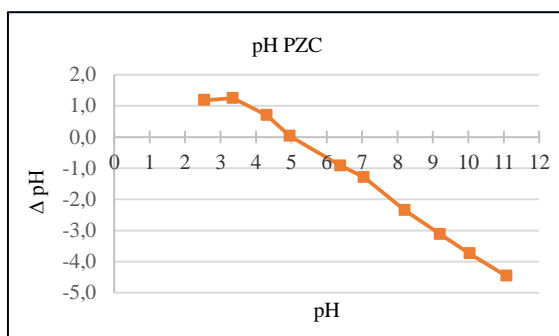
Съдържанието на влага в потенциалния адсорбент (PS) е 8,02%, а пепелното съдържание – около 0,36%. Полученият резултат за влагосъдържанието кореспондира добре с характерния диапазон (8 – 10%), установен от други автори, докато пепелното съдържание е по-ниско от обичайното (2 – 4%) [17].

В табл. 1 са представени данните от химичния анализ на PS. Очаквано, фъстъчните черупки са с най-високо съдържание на въглерод и кислород (изчислен като разлика до 100%). Използваният материал е представен основно от лигнин и целулоза.

**Таблица 1. Химичен състав на фъстъчени черупки**

Елементен анализ					
Вид проба	Елемент, %			Съдържание на лигнин и целулоза, %	
	Въглерод, С	Водород, Н	Азот, N	Лигнин	Целулоза
Фъстъчени черупки	48,18	7,82	1,64	27 – 33	34 – 45

Повърхностният заряд на адсорбента (фъстъчени черупки) има важно значение за адсорбционната способност на материала. Повърхностните заряди (положителни и отрицателни), се дължат на дисоциация на различни киселинни и основни групи, базирани в лигнин и целулоза. Стойността на рН на средата, при която тези заряди взаимно се неутрализират, се нарича точка на нулев заряд – рН PZC. За PS експериментално получената стойност на рН PZC е 4,99 (фиг. 3). Това означава, че за стойности на рН < рН PZC повърхността на адсорбента е заредена положително (може да привлича аниони), а за стойности на рН > рН PZC – отрицателно заредена (привлича катиони). Следователно, с повишаване на рН на разтвора нараства броят на отрицателно заредените активни места, които ще благоприятстват адсорбцията на положително заредените йонни форми на МВ в резултат на електростатично взаимодействие.



**Фиг. 3. Точка на нулев заряд на PS**

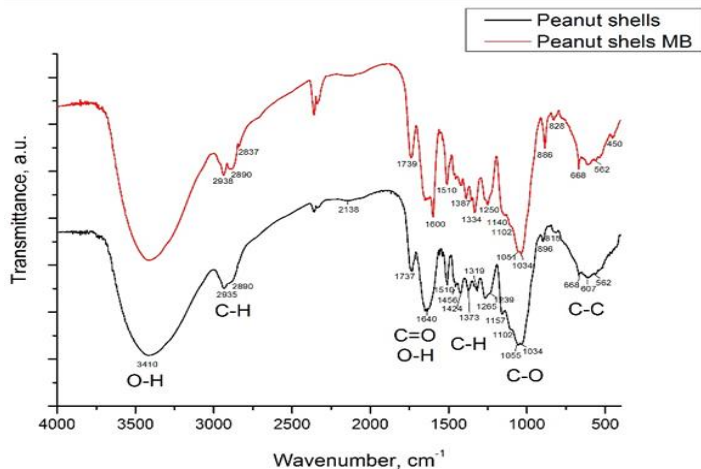
### 3.1.2. FTIR анализ

FTIR спектърът (фиг. 4) на адсорбента показва редица ивици, отнасящи се до различни функционални групи. Широката и интензивна ивица около  $3347\text{ cm}^{-1}$  съответства на валентните колебания на връзката О-Н, а тази при  $2925\text{ cm}^{-1}$  се приписва на валентни колебания на връзката С-Н, което показва наличието на метилова и метиленова група. Пиковите при  $1740\text{ cm}^{-1}$ ,  $1648\text{ cm}^{-1}$ ,  $1629\text{ cm}^{-1}$  и  $1512\text{ cm}^{-1}$  се дължат на вибрационни колебания на връзка С=О, а тези при  $1268\text{ cm}^{-1}$  и  $1163\text{ cm}^{-1}$  представляват С-Н деформационни колебания. Характерният пик при  $1056 - 1033\text{ cm}^{-1}$  съответства на С-О валентно колебание. Установените абсорбционни ивици в получения FTIR спектър на образеца PS са отнесени към колебанията на връзки в различни структурни групи и потвърждават комплексната природа на материала. Възможните отнасяния на спектралните ивици, според тяхното положение и данни в литературата, са систематизирани в таблица (не е дадена тук поради големия си размер). Общият резултат от изследването на FTIR спектъра на PS показва наличие на хидроксилни, amino-, естерни и карбонилни групи, които допринасят за отрицателния заряд на повърхността и са благоприятна предпоставка за

свързване на молекулите на катионното МВ багрило. Спектърът притежава типичните характеристики на лигноцелулоза (целулоза, хемицелулоза и лигнин) и е близък до публикуваните в литературата FTIR спектрални данни за черупки на фъстъци [18, 19].

Резултатите от проведения FTIR анализ на образеца от фъстъчени черупки в естествен вид показва наличието на карбонилни и хидроксилни групи на повърхността на материала, които могат да са потенциално активни центрове за адсорбция.

Характерът на спектъра след адсорбция на МВ като цяло се съхранява, но от друга страна се наблюдават ясно промени, свързани с изместване на позицията (честотата на абсорбция) на характерни пикове, промяна във формата и интензитета на ивиците, както и изчезване на ивици и появяване на нови такива.

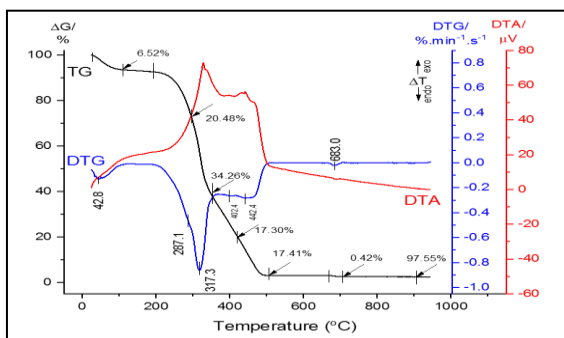


Фиг. 4. FTIR – спектър на фъстъчени черупки, преди и след адсорбция на МВ

### 3.1.3. Термичен анализ (TG, DTG, DTA) на биоадсорбента

Съгласно данните, представени на фиг. 5, могат да се различат няколко етапа при термично третиране на фъстъчени черупки. Етапът на най-интензивна загуба на маса започва след 200 °C, ускорява се след 300 °C и продължава до около 380 °C. Загубата на маса през този етап е  $\approx 60\%$  и достига своята максимална скорост при 317 °C. Следващият етап също се характеризира със загуба на маса  $\approx 35\%$ , вследствие на изгаряне на органичните компоненти, която протича на два подетапа с максимуми при 402 °C и 442 °C. Загубите на маса съответстват на екзоэффекти на DTA-кривата, които също имат комплексен характер. Основната загуба на маса завършва при 500 °C. Различните етапи се дължат на разликите в термичната устойчивост на трите основни компонента в състава на фъстъчените черупки: целулоза, хемицелулоза и лигнин. Дори в инертна среда хемицелулозата се разгражда при 220 – 315 °C [20], а целулозата пиролиза почти изцяло при по-високи температури 315 – 400 °C. Тези температури сравнително добре съответстват на температурните ефекти на DTG-кривата на образеца. Разликите са свързани с различията в химичната природа и структура на компонентите, съгласно [20]. Хемицелулозата се състои от различни захариди (ксилоза, маноза, глюкоза, галактоза и др.). Нейната структура е аморфна с много разклонения, които лесно могат да бъдат отделени и разградени до CO, CO<sub>2</sub> и въгледороди при относително ниски температури. От друга страна целулозата е подреден в здрава структура дълъг полимер на глюкоза, без разклонения и с по-висока термична стабилност. Лигнинът съдържа ароматни пръстени и гру-

пи, които имат широк диапазон на устойчивост и той се разгражда постепенно. Следователно, може да се предположи, че първоначално се разлага и изгаря хемицелулозата, а след нея целулозата и лигнинът, като до 500 °C органичната материя в PS изгаря. Получените резултати са важни за бъдеща термична модификация на сорбционния материал.

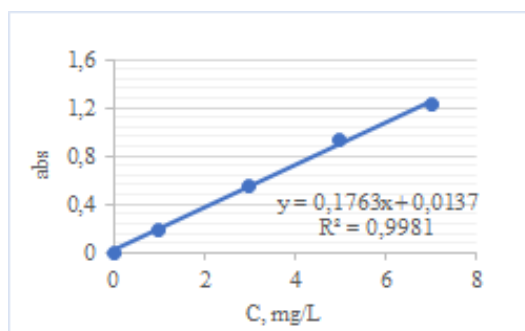


Фиг. 5. Термичен анализ на фъстъчени черупки

### 3.2. Ефект от експерименталните условия на адсорбция

#### 3.2.1. Калибрационна крива на МВ

Представената на фиг. 6 калибрационна крива, получена при  $\lambda = 664 \text{ nm}$  (максимална абсорбция на МВ), е използвана за измерване и контрол на концентрацията на МВ. По данни на спектрофотометрично изследване [21], изучаващо агрегацията на молекулите на МВ, абсорбцията при  $\lambda = 664 \text{ nm}$  е характерна за мономера на МВ (мезомер II).



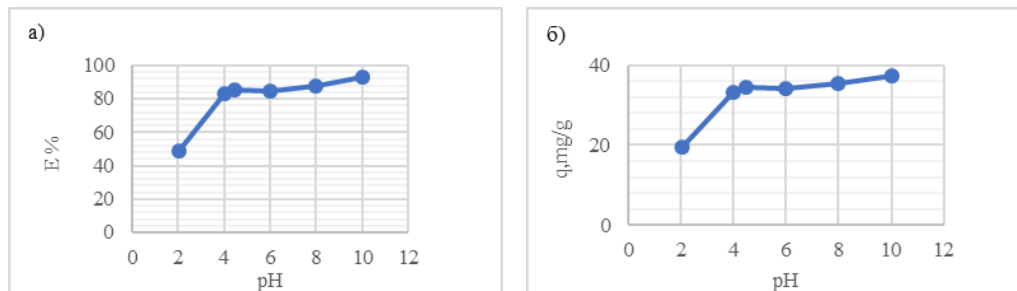
Фиг. 6. Калибрационна крива на багрило МВ

#### 3.2.2. Ефект от рН

рН на водни разтвори на багрила оказва значително влияние върху адсорбционните характеристики на адсорбента [22]. Ефектът на началното рН върху адсорбцията на багрилото метиленово синьо с PS е изследван в рН интервала 2 – 10 при начална концентрация на МВ 100 mg/L; доза адсорбент 0,125 g (2,5 g/L); стайна температура.

От фиг. 7а и 7б се вижда, че максималното отстраняване на багрилото 37,23 mg/g (92,83%) се достига при рН 10. Като цяло, в рН интервала 4 – 10 се поддържа висок ефект на задържане на молекулите МВ (85 – 93%). Тези резултати са очаквани и обяс-

ними, предвид промяната на заряда на повърхността на адсорбента в зависимост от рН на адсорбата (фиг. 3). При посочените условия измерените стойности на рН (рНк) след адсорбция остават по-ниски в сравнение с началните. Това означава протониране на активни групи, респективно повече активни центрове на повърхността, по-благоприятна адсорбция. Вероятно, електростатичното взаимодействие е доминиращ механизъм на адсорбция на катионните багрила.

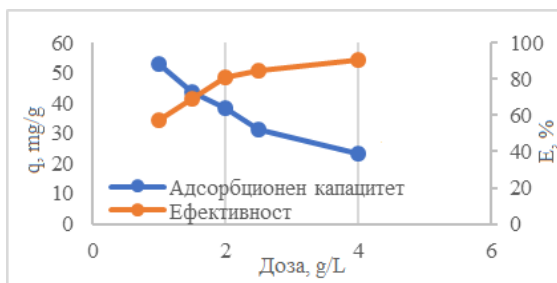


**Фиг. 7.**

*а) Ефект на рН върху отстраняването на МВ (%) от водни разтвори; б) върху адсорбционния капацитет на PS (mg/g)*

### 3.2.3. Ефект от адсорбционната доза

За оценка на ефекта на дозата върху адсорбционния капацитет е проведено изследване при вариране на пет дози PS (1; 1,5; 2; 2,5 и 4 g/L) и постоянна начална концентрация на багрилото МВ 100 mg/L (фиг. 8).



**Фиг. 8. Влияние на дозата върху адсорбционния капацитет и ефекта на отстраняване на МВ от разтвора (C = 100 mg/L, време на контакт 6 часа)**

С увеличаване на дозата реализираният адсорбционен капацитет намалява, а ефектът на отстраняване на МВ нараства. Увеличаването на дозата води до по-голяма контактна повърхност, респективно повече свободни адсорбционни места, което повишава ефективното отстраняване на молекулите на багрилото от разтвора. Същевременно, адсорбционният капацитет (количеството адсорбирано вещество, отнесено за единица маса или повърхност) – намалява. В зависимост от състава и концентрацията на багрила в третираните води експериментално се подбира такава доза, която ще гарантира оптимални резултати, както по отношение на ефекта на пречистване, така и на капацитета на използвания адсорбент.

Оптималната доза на PS по отношение на адсорбционния капацитет и ефекта на отстраняване на МВ за концентрация на адсорбата 100 mg/L е около 1,5 g/L. От фиг. 8

ясно се вижда, че в изследвания диапазон на дози PS максималният ефект на отстраняване на МВ достига 91% с доза около 4 g/L.

### 3.2.4. Ефект от началната концентрация на багрилото и времето за контакт

Скоростта на задържане на адсорбата върху повърхността на адсорбента контролира времето за установяване на устойчиво състояние в адсорбционната система. На фиг. 9 е представена зависимостта на ефекта на отстраняване на МВ от времето при различни начални концентрации. В хода на кинетичните криви могат условно да се разграничат три етапа. Първият етап се характеризира с бърза скорост на адсорбция в рамките на 30 – 45 минути, през който се осъществява 50 – 80% отстраняване на багрилото. Следва втори, по-бавен етап (30 – 240 минути), през който ефектът на отстраняване на МВ нараства допълнително с още около 10%. Вероятната причина за по-малката скорост на процеса през този етап е запълване на активните места на повърхността на частиците и/или затруднена дифузия на молекулите на багрилото през пограничния слой твърда повърхност/течност и във вътрешността на адсорбента. Накрая в системата се установява относително стабилно динамично равновесие. Процесите адсорбция – десорбция протичат с еднаква скорост и съществени промени в системата не се наблюдават.



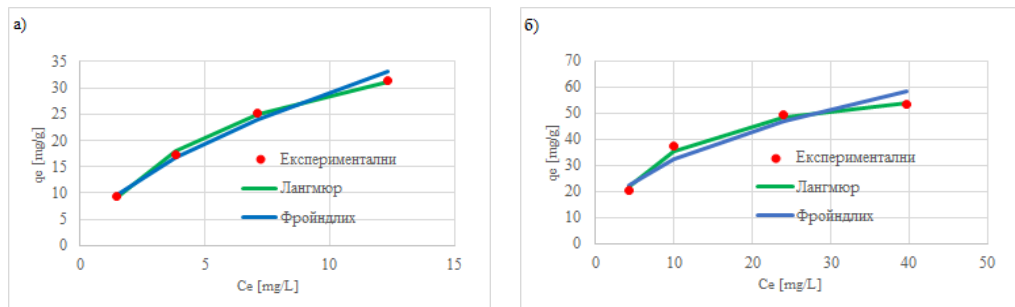
Фиг. 9. Ефект на времето на контакт при доза на PS 2,5 g/L; pH 4,5-5,0

Практически, с нарастване на началната концентрация, при една и съща доза и начално рН, равновесието се установява за 4 – 6 часа. Бързата кинетика на адсорбцията е един от важните фактори при избора на адсорбент за практически приложения, тъй като улеснява процеса в реактори с по-малки обеми при висока ефективност и икономичност [23].

### 3.3. Адсорбционни изотерми

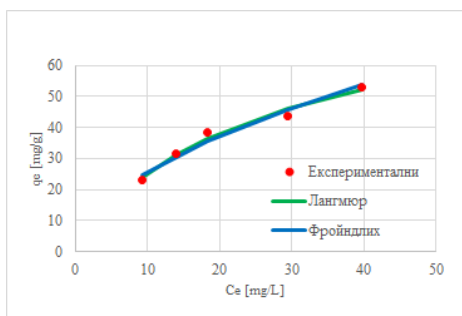
Равновесната адсорбционна изотерма изразява зависимостта на равновесния адсорбционен капацитет в зависимост от началната концентрация на адсорбата при постоянна температура. Има важно значение за проектиране и оптимизиране на адсорбционни системи в статични и динамични условия, както и за изясняване на механизма на процеса. Експерименталните адсорбционни изотерми са получени при вариране на началната концентрация на МВ от 25 до 100 mg/L, постоянна температура –  $20,0 \pm 1$  °C за две различни дози на адсорбента (2,5 g/L и 1 g/L) и време 360 min (6 h). Резултатите са предста-

вени на фиг. 10а и 10б с точки, а теоретично изчислените по моделните изотерми на Лангмюр и Фройндлих, описващи експерименталните точки, с линии. Резултатите от допълнителните изследвания, проведени при постоянна начална концентрация на МВ (100 mg/L и варираща доза на адсорбента (1 – 4 g/L) и тяхното описание с двата модела са дадени на фиг. 11.



**Фиг. 10. Експериментални и моделирани данни за изотермите на МВ върху фъстъчени черупки**

*а) доза 2,5 g/L; б) доза 1 g/L; време на контакт 6 часа*



**Фиг. 11. Експериментални и моделирани резултати на капацитета на PS при концентрация от МВ 100 mg/L и дози PS (1-4 g/L)**

**Таблица 2. Константи на моделите на Лангмюр и Фройндлих**

Доза	Начална $C_{MB}$	Константи Лангмюр			Константи Фройндлих		
		$q_{max}$	$K_L$	$r^2$	$1/n$	$K_f$	$r^2$
g/L	mg/L						
1,0	от 25 до 100	65,0	0,120	0,996	0,428	12,1	0,925
2,5	от 25 до 100	46,8	0,163	0,997	0,578	7,7	0,991
от 1 до 4	100	81,7	0,044	0,977	0,539	7,4	0,971

Константите на Лангмюр и Фройндлих са представени в табл. 2. Сравняването на получените резултати показват че и двата математически модела описват с почти еднаква точност експерименталните адсорбционни данни на МВ върху фъстъчени черупки. На базата на по-високите стойности на корелационните коефициенти ( $r^2$ ), получени с уравнението на Лангмюр в сравнение с тези на Фройндлих, може да се предположи, че активните места са по-скоро хомогенно разпределени по повърхността на адсорбента PS.

От друга страна, адсорбцията на МВ върху фъстъчени черупки е благоприятна в целия изследван диапазон от начални концентрации на багрилото и количество на PS, тъй като  $n > 1$  се запазва.

#### 4. Изводи и заключение

Фъстъчените черупки в естествено състояние притежават значителен потенциал като достъпен и евтин адсорбент за ефективно отстраняване на МВ от водни разтвори. Физикохимичната характеристика показва, че независимо от комплексната структура на материала, хидроксилните и карбонилни групи имат важна роля за адсорбцията на МВ. Установени са равновесни закономерности на адсорбция на багрилото МВ в зависимост от времето на контакт, рН, началната концентрация на МВ, дозата на адсорбента. Равновесието се установява за 4 – 6 часа, но около 80% от адсорбционния капацитет се постига в първия час. Адсорбентът работи ефективно в широк рН-интервал (4 – 10). Адсорбционните равновесни данни на МВ са моделирани и оценени с изотермите на Лангмюр и Фройндлих. Максималният адсорбционен капацитет (капацитет на монослоя) по МВ е 40 – 80 mg/g.

#### Благодарности

Настоящата научноизследователска разработка по договор БН-242/20 е подкрепена финансово от Центъра за научни изследвания и проектиране при УАСГ.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. *Zaharia, C., Suteu, D.* Textile organic dyes – characteristics, polluting effects and separation/elimination procedures from industrial effluents – a critical overview. In: t. Puzyn ed. Organic pollutants ten years after the stockholm convention. // Environmental and analytical update, 2012, Intechpp. 85.
2. *Sharifi, S., Shoja, H.* Optimization of process variables by response surface methodology for methylene blue dye removal using Spruce sawdust/MgO nano- biocomposite. // J. Water Environ. Nanotechnol. 2018, 3(2): 157 – 172.
3. *Lellis, B., Fávaro-Polonio, C., Pamphile, J., Polono, J.* Effects of textile dyes on health and the environment and bioremediation potential of living organisms. // Biotechnology research and innovation. 2019, 3: 275 – 290.
4. *Belloa, O., Adegokea, K., Olaniyana A., Abdulazeeza, H.* Dye adsorption using biomass wastes and natural adsorbents: overview and future prospects. // Desalination and Water Treatment. 2015, 53: 1292 – 1315.
5. *Dutta, S., Bhattacharyya, A., Ganguly, A., Gupta, S., Basu, S.* Application of Response Surface Methodology for Preparation of Low-Cost Adsorbent from Citrus Fruit Peel and for Removal of Methylene Blue. // Desalination. 2011, 275: 26 – 36.
6. *Sharma, S.* Green Chemistry for Dyes Removal from Wastewater. // Research Trends and Applications. 2015, 1 – 22.

7. *Fomina, M., Gadd, J.* Biosorption: current perspectives on concept, definition and application. // *Biores. Tech.* 2004, 160: 3 – 14.

8. *Bonilla-Petriciolet, A., Mendoza-Castillo, D. I., Reynel-Ávila, H. E. eds.* Adsorption processes for water treatment and purification. // *Cham (Switzerland): Springer*, 2017.

9. *Sulyman, M., Namiesnik, J., Gierak, A.* Low-cost Adsorbents Derived from Agricultural By-products / Wastes for Enhancing Contaminant Uptakes from Wastewater: A Review. // *Pol. J. Environ. Stud.* 2017, 26 (2): 479 – 510.

10. *Petrova, B., Tsyntsarski, B., Budinova, T., Petrov, N., Velasco, L. F., Conchi, O. Ania.* Activated carbon from coal tar pitch and furfural for the removal of p-nitrophenol and m-aminophenol. // *Chemical Engineering Journal.* 2011, 102 – 108.

11. *Tsyntsarskia, B., Petrova, B., Petrov, N., Teodosievb, D., Sarbuc, A., Sanduc, T., Yardimd, M., Sirkecioglu, A.* Removal of detergents from water by adsorption on activated carbons obtained from various precursors. // *Desalination and Water Treatment*. 2014, 52: 3445 – 3452.

12. *Budinova, T., Savova, D., Tsyntsarski, B., Conchi, O. Ania, Cabal, B., Parra, J. B., Petrov, N.* Biomass waste-derived activated carbon for the removal of arsenic and manganese ions from aqueous solutions. // *Applied Surface Science.* 2009, 255: 4650 – 4657.

13. *Lee, K. A., Rich, D. C.* Visible Attenuated Total Reflection (ATR): A New Technique for High-Strength Pigment Analyses. // *Applied Spectroscopy.* 2011, 65(3): 326 – 333.

14. *Alene, A., Abate, G., Habte, A.* Bioadsorption of Basic Blue Dye from Aqueous Solution onto Raw and Modified Waste Ash as Economical Alternative Bioadsorbent. // *Journal of Chemistry*, 2020, Volume 2020.

15. *Boumchita, S., Lahrichi, A., Benjelloun, Y., Lairini, S., Nenov, V., Zerrouq, F.* Application of Peanut shell as a low-cost adsorbent for the removal of anionic dye from aqueous solutions. // *Journal of Materials and Environmental Sciences.* 2017, 8 (7): 2353 – 2364.

16. *Begum, H., Islam, Md., Muslim, T.* Equilibrium and Kinetic Studies of Adsorption of Aqueous Crystal Violet by Peanut Shells. // *Bangladesh Pharmaceutical Journal.* 2014, 17(2): 163 – 171.

17. *Albrecht, W. J.* Peanut Hulls: Their Properties and Potential Uses. // *Agricultural Reviews and Manuals.* 1979, ARM-S-1: 1 – 5.

18. *Ossman, M., M. Salem, M. A. Fatah, N. Taha, Y. Kiros.* Peanut shells and talc powder for removal of hexavalent chromium from aqueous solution. // *Bulgarian Chemical Communications*, 2014, 46(3): 629 – 639.

19. *Wei, D., Chen Z., Jin, J., Wei, B., Li, Q., Yang, S., Yu, Z., Alsaedi, A., Hayat, T., Wang, X.* Interaction of U(VI) with amine-modified peanut shell studied by macroscopic and microscopic sp ectroscopy analysis. // *Journal of Cleaner Production*, 2018, 195: 497 – 506.

20. *Yang, H., Yan, R., Chen, H., Lee, D. H., Zheng, C.* Characteristics of hemicellulose, cellulose and lignin pyrolysis. // *Fuel.* 2007, 86: 1781 – 1788.

21. *Fernández-Pérez, A., Marbán, G.* Visible Light Spectroscopic Analysis of Methylene Blue in Water; What Comes after Dimer? // *ACS Omega*, 2020, 5, 29801 – 29815.

22. *Tang, R., Dai, C., Li, C., Liu, W., Gao, S., Wang, C.* Removal of Methylene Blue from Aqueous Solution Using Agricultural Residue Walnut Shell: Equilibrium, Kinetic, and

Thermodynamic Studies. // Journal of Chemistry. 2017, Volume 2017, Article ID 8404965, 10 pages.

23. Wang, H., Yuan, X., Zeng, G., Leng, L., Peng, X., Liao, K., Peng, L., Xiao, Z. Removal of malachite green dye from wastewater by different organic acid-modified natural adsorbent: kinetics, equilibria mechanisms, practical application, and disposal of dye-loaded adsorbent. // Environ. Sci. Pollut. Res. 2014, 21: 11552 – 11564.

## EVALUATION OF PEANUT SHELLS AS AN ADSORBENT FOR REMOVAL OF METHYLENE BLUE (MB) FROM WATER

**S. Lazarova<sup>1</sup>, S. Dimitrova<sup>2</sup>, R. Tonev<sup>3</sup>, I. Mihailova<sup>4</sup>, G. Dimova<sup>5</sup>**

*Keywords: peanut shells, methylene blue, adsorption*

### ABSTRACT

The aim of the present study is to evaluate the potential of peanut shells (PS) – a waste, lignin cellulose product, as an adsorbent for the removal of toxic cationic dye methylene blue (MB) from aqueous solutions. The physicochemical characterization of the raw material (PS) was performed using X-ray fluorescence elemental analysis (chemical composition), infrared spectroscopy with Fourier transform (surface functional groups), thermogravimetric analysis (thermal stability). The adsorption of MB dye was studied depending on the equilibrium time in the PS-MB system, pH, initial MB concentration, and the amount of adsorbent. The highest effect of cationic dye removal at the initial concentration of the adsorbate MB 100 mg/L is 85 – 90%, achieved with a dose of the adsorbent 4 g/L. Equilibrium experimental data were modeled and evaluated using the Langmuir and Freundlich isotherms. The obtained results demonstrate a good and comparable adsorption capacity of peanut shells in the natural state with respect to MB.

---

<sup>1</sup> Svetlana Lazarova, Chemist, Dept. “Water Supply, Sewerage, Water and Wastewater Treatment”, UACEG, 1 H. Smirnenki Blvd., Sofia 1046, e-mail: ssvetlanalazarova@abv.bg

<sup>2</sup> Sonya Dimitrova, Assoc. Prof. Dr. Eng., Dept. “Water Supply, Sewerage, Water and Wastewater Treatment”, UACEG, 1 H. Smirnenki Blvd., Sofia 1046, e-mail: sonya.vel.dimitrova@gmail.com

<sup>3</sup> Radoslav Tonev, Eng., Dept. “Water Supply, Sewerage, Water and Wastewater Treatment”, UACEG, 1 H. Smirnenki Blvd., Sofia 1046, e-mail: radoslaw\_tonew@abv.bg

<sup>4</sup> Irena Mihailova, Assoc. Prof. Dr. Eng., Dept. “Silicate Technologies”, UCTM, 8 Kliment Ohridski Blvd., Sofia 1756, e-mail: irena@uctm.edu

<sup>5</sup> Galina Dimova, Assoc. Prof. Dr. Eng., Dept. “Water Supply, Sewerage, Water and Wastewater Treatment”, UACEG, 1 H. Smirnenki Blvd., Sofia 1046, e-mail: galinamdimitova@gmail.com