

УДК 544.723.21:547.97–128.2

*Л.М. Солдаткіна, М.А. Заврічко***МАТЕМАТИЧНЕ МОДЕЛЮВАННЯ ПРОЦЕСУ МОДИФІКАЦІЇ АГРОПРОМИСЛОВИХ РОСЛИННИХ ВІДХОДІВ БРОМІДОМ ГЕКСАДЕЦИЛПІРИДИНІЮ ДЛЯ АДСОРБЦІЙНОГО ВИЛУЧЕННЯ АНІОННОГО БАРВНИКА****Одеський національний університет імені І.І. Мечникова, м. Одеса, Україна**

Модифікація різних агропромислових рослинних відходів поверхнево-активними речовинами є одним з можливих способів підвищення їх адсорбційної ємності стосовно барвників. В даній роботі представлені результати багатофакторного експерименту та вплив факторів модифікації агропромислових рослинних відходів (солома ячменю і стебла кукурудзи) катіонною поверхнево-активною речовиною (бромід гексадецилпіридинію) на адсорбційні властивості модифікованих матеріалів стосовно аніонного барвника (кислотний червоний). Незалежними факторами модифікації були обрані: концентрація NaOH, масове співвідношення бромід гексадецилпіридинію: агропромислові рослинні відходи, час і температура модифікації. Функцією відгуку слугував ступінь адсорбційного вилучення аніонного барвника, який розраховували як середнє значення за результатами двох паралельних серій адсорбційних експериментів. Центральний композиційний план виконано, враховуючи всі можливі комбінації незалежних факторів на п'яти рівнях: -2 ; -1 ; 0 ; $+1$; $+2$. Модифіковані солома ячменю і стебла кукурудзи (по 31 зразку кожного виду рослинних відходів) синтезовані при різних умовах модифікації. Після статистичної обробки експериментальних даних отримані регресійні рівняння другого порядку, які адекватно описують залежності ступеня адсорбційного вилучення кислотного червоного від основних факторів модифікації соломи ячменю і стебел кукурудзи. При оптимальних умовах модифікації соломи ячменю та стебел кукурудзи ступінь адсорбційного вилучення кислотного червоного дорівнював 96–97%. Встановлені оптимальні значення факторів модифікації соломи ячменю та стебел кукурудзи: обробка рослинних відходів 75 мМ NaOH, масове співвідношення бромід гексадецилпіридинію:агропромислові рослинні відходи=0,02, час модифікації 26 год при 298 К

Ключові слова: модифікація, солома ячменю, стебла кукурудзи, кислотний червоний, адсорбція, центральний композиційний план, оптимізація.

DOI: 10.32434/0321-4095-2020-129-2-103-111**Вступ**

Останніми роками інтенсивно здійснюється дослідження щодо застосування агропромислових рослинних відходів (АРВ) для очищення стічних вод, що містять синтетичні барвники [1]. Доцільність використання АРВ обумовлена їх доступністю, щорічною відновлюваністю, біодеградацією і низькою собівартістю [2,3]. Такі відходи відносяться до лігноцелюлозних матеріалів, що містять у своєму складі карбоксильні та гідроксильні групи, які служать активними цен-

трами при адсорбції катіонних барвників [3], проте вони як адсорбенти для вилучення аніонних барвників неефективні [2,4–7].

Одним із способів підвищення адсорбційної ємності лігноцелюлозних матеріалів стосовно аніонних барвників є їх модифікація за допомогою катіонних поверхнево-активних речовин (КПАР) [2–13]. Така модифікація має низьку вартість [5] і дозволяє керувати поверхневими властивостями природних полімерів [10]. Наприклад, після модифікації бромідами/хлорида-

ми гексадецилпіридинію [2,6–8,10] і гесадецилтриметиламонію [3–5,9,11–13] соломи пшениці [3,4,7] і ячменю [6], стебел кукурудзи [8], лущиння арахісу [2], серцевини кокосових волокон [5], відходів кави [9], шкірки лагенарії [10], ягід піраканти [11], листя ананаса [12] і мигдалю [13] адсорбційна ємність рослинних відходів значно збільшується стосовно аніонних барвників.

Процес модифікації рослинних відходів за допомогою КПАР складається з декількох стадій [2–13]: 1) попередня підготовка рослинних матеріалів (промивання водою або обробка розчином луку з подальшим висушуванням); 2) взаємодія КПАР з підготовленими рослинними матеріалами; 3) промивання водою модифікованих матеріалів від надмірної кількості КПАР і висушування. На ефективність модифікації лігноцелюлозних матеріалів КПАР впливають такі чинники: підготовка рослинних матеріалів перед модифікацією (активація), співвідношення КПАР:АРВ, час і температура модифікації.

Встановлено [6,8,10,13], що перед модифікацією для активації рослинних матеріалів ефективним є водний розчин луку. Перевага водного розчину луку в порівнянні з водою полягає в тому, що в результаті часткової делігніфікації, а також часткового гідролізу геміцелюлоз відбувається збільшення внутрішньої поверхні і пористості [8] рослинних матеріалів, які забезпечують більш високу їх адсорбційну ємність стосовно КПАР.

Однак, відомості про масове співвідношення АРВ:КПАР, час і температуру модифікації лігноцелюлозних матеріалів дуже суперечливі. Відомо, що модифікацію рослинних матеріалів КПАР проводять при масовому співвідношенні КПАР:АРВ, яке дорівнює 1:1 [11], (0,37–0,40):1 [4,5,7,9,13], (0,18–0,20):1 [2,10], 0,06:1 [3], 0,02:1 [8] або 0,01:1 [12]; час адсорбції КПАР складає 15 хв [12], 5 [3,5], 8 [10], 12 [13], 24 [2,4,6–8,11] або 48 год [9]; температура модифікації дорівнює 293 [4,7,8], 298 [6,9,10] або 303 К [2].

Зазвичай, знаходження оптимальних умов модифікації лігноцелюлозних матеріалів за допомогою традиційного однофакторного експерименту вимагає проведення великої кількості експериментів. Для скорочення кількості експериментів, з'ясування впливу основних факторів при одночасній їх зміні на модифікацію АРВ і оптимізацію процесу модифікації застосовують багатофакторний експеримент з використанням центрального композиційного планування [14]. Між тим, в літературі такі дослі-

дження для модифікації АРВ за допомогою КПАР відсутні.

Мета цієї роботи – оцінити вплив факторів модифікації соломи ячменю і стебел кукурудзи бромідом гексадецилпіридинію на адсорбційні властивості модифікованих рослинних матеріалів стосовно кислотного червоного, описати процес модифікації за допомогою регресійних рівнянь, а також провести оптимізацію процесу модифікації.

Експериментальна частина

Матеріали і методи дослідження

Реагенти

Бромід гексадецилпіридинію (ГДПБ, $C_{21}H_{38}NBr$) – катіонна поверхнево-активна речовина, яка відноситься до четвертинних амонієвих сполук. Застосовується як антистатик в текстильній промисловості, допоміжна речовина при фарбуванні бавовни і як дезінфікуючий засіб.

В якості адсорбтиву застосовували аніонний моноазобарвник кислотний червоний (КЧ, $C_{20}H_{14}N_2S_2O_7$), який широко використовується при фарбуванні вовни, шовку і шкіри. Розчин адсорбтиву (50,0 мг/л) готували, розчиняючи барвник в дистильованій воді. Здійснені нами дослідження показали, що максимальна адсорбція кислотного червоного на солоній ячменю і стеблах кукурудзи, модифікованих ГДПБ, спостерігається при рН 2,0–3,0, а при більш високих значеннях рН адсорбція барвника зменшується. Аналогічні результати отримані в роботах [7,12]. У зв'язку з цим, в цій роботі для адсорбційних досліджень застосовували розчин аніонного барвника при рН 3,0.

Підготовка агропромислових відходів

Солома ячменю (СЯ) і стебла кукурудзи (СК) досліджували в якості сировини для адсорбентів, оскільки у всьому світі вони відносяться до найбільш поширених багатотоннажних агропромислових відходів, які безпосередньо утворюються під час збору урожаю та у більшості випадків спалюються на полях.

Солома ячменю і стебла кукурудзи були висушені при 293 К, подрібнені на електричній універсальній дробарці КДУ-2.5 і розсіяні для одержання частинок <250 мкм. До подрібнених відходів (10,0 г) додавали 200,0 см³ водних розчинів NaOH (25, 50, 75 і 100 мМ) і витримували протягом 2 год при 293 К, потім промивали дистильованою водою до значення рН промивних вод, яке дорівнювало 6,0, і сушили зразки, підготовлені до модифікації, в сушильній шафі при 323 К до сталої маси.

Модифікація агропромислових відходів КПАР

Для модифікації підготовлених зразків застосовували наступну методику: в колби об'ємом 500,0 см³ з 10,0 г заздалегідь підготовленого зразка додавали 200,0 см³ водних розчинів C₂₁H₃₈NBr (0,65; 1,30; 1,95; 2,60 і 3,26 мМ) і вміст колб перемішували за допомогою апарата для струшування «Erap type 357» з частотою коливань 150 кол/хв протягом 20, 22, 24, 26 і 28 год при 293, 298, 303, 308 і 313 К. Далі рідку фазу відділяли від твердої за допомогою воронки Бюхнера. Модифіковані зразки промивали дистильованою водою до негативного результату тесту на наявність іона броміду в промивній воді, який проводили за допомогою 0,1 М AgNO₃, а потім зразки сушили в сушильній шафі при 323 К до сталої маси.

В роботах [6,12] показано, що можлива десорбція КПАР з поверхні модифікованих рослинних матеріалів при промиванні дистильованою водою, проте вона не перевищує 3%. Промивання модифікованих зразків дистильованою водою до негативного результату тесту на наявність іона броміду в промивній воді підтверджує, що вилучається КПАР, яка не прореагувала з поверхнею рослинних відходів, а також, яка десорбувалася з поверхні модифікованих зразків.

Адсорбційні дослідження

У скляні колби об'ємом 50,0 см³ додавали 10,0 см³ розчину аніонного барвника з концентрацією 50,0 мг/л і адсорбент масою 0,100 г. Вміст колб струшували з частотою коливань 150 кол/хв за допомогою апарата для струшування «Erap type 357» протягом 1 год при 293 К. Після відділення адсорбенту від водної фази визначали концентрацію аніонного барвника у водній фазі фотоколориметричним методом на приладі КФК-2УХЛ 4.2 при λ_{max}=490 нм.

Ступінь адсорбційного вилучення (α) аніонного барвника розраховували за допомогою рівняння:

$$\alpha = \frac{C_0 - C}{C_0} \cdot 100\%, \quad (1)$$

де C₀ – початкова концентрація аніонного барвника до адсорбції; C – концентрація аніонного барвника після адсорбції.

Фізико-хімічні характеристики адсорбентів

Для соломи ячменю і стебел кукурудзи до модифікації і після модифікації КПАР були визначені адсорбційна ємність (A_∞ по КЧ), питома поверхня (S_{пит} по КЧ), рН точки нульового заряду (рН_{ТНЗ}), насипна маса (Δ) і загальний об'єм

пор по воді (V_г) за методиками, наведеним в роботі [8].

Планування експерименту і статистична обробка

Для вивчення впливу основних факторів на модифікацію соломи ячменю і стебел кукурудзи бромідом гексадецилпіридинію, математичного опису процесу модифікації і визначення оптимальних умов модифікації при розробці ефективних адсорбентів для аніонних барвників реалізовано метод планування експерименту за допомогою ротатбельного композиційного плану другого порядку [14].

В якості незалежних факторів, що впливають на адсорбційні властивості модифікованих зразків, слугували наступні незалежні змінні: концентрація луку (C), масове співвідношення КПАР:АРВ (m), час (t) і температура (T) модифікації. Діапазони значень незалежних факторів обрані на основі аналізу літературних даних, а також наших пошукових експериментів і надані в табл. 1. Функцією відгуку був ступінь адсорбційного вилучення аніонного барвника (α), який розраховували як середнє значення результатів двох паралельних серій дослідів.

З табл. 1 видно, що незалежні фактори є величинами з різними розмірностями, а їх значення мають різні порядки. У зв'язку з цим, в роботі виконано кодування факторів в умовному масштабі, і експериментально реалізовані всі можливі комбінації незалежних факторів на п'яти рівнях: -2; -1; 0; +1; +2.

Таблиця 1
Умови планування експерименту

Фактор	-2	-1	0	+1	+2	Інтервал варіювання
C, мМ	0	25	50	75	100	25
m	0,005	0,010	0,015	0,020	0,025	0,005
t, год	20	22	24	26	28	2
T, К	293	298	303	308	313	5

Для аналізу експериментальних результатів адсорбційного вилучення кислотного червоного соломою ячменю і стеблами кукурудзи, модифікованими КПАР, і оптимізації процесу модифікації застосовано програмне забезпечення Minitab 18.

Результати та їх обговорення

В даній роботі складено матрицю планування експерименту з кодованими і натуральними значеннями факторів (табл. 2). За різних умов модифікації отримано по 31 зразку кожного виду рослинних відходів: виконано по 16

дослідів факторного планування, 8 дослідів із зоряними точками і 7 дослідів в центрі плану. У табл. 2 також наведені експериментальні результати визначення ступеня адсорбційного вилучення ($\alpha_{\text{експ}}$) аніонного барвника на модифікованих зразках.

Отримані експериментальні результати дозволили розрахувати коефіцієнти в регресійних рівняннях, стандартні помилки, значення Р-величин і t-величин (табл. 3), а також отримати математичні моделі, які зв'язують ступінь адсорбційного вилучення кислотного червоного з умовами модифікації соломи ячменю і стебел кукурудзи.

Аналіз результатів, наданих в табл. 3, пока-

зав, що значущими є коефіцієнти, для яких розраховані значення Р-величин менші, ніж 0,05 (для рівня значущості 95%).

Після статистичної обробки експериментальних даних нами були отримані скорочені регресійні квадратичні рівняння в кодованому вигляді для прогнозування ступеня адсорбційного вилучення кислотного червоного, виключаючи незначущі коефіцієнти, на модифікованій соломі ячменю

$$\alpha = 90,70 + 1,82t - 1,26T + 3,19m + 7,20C - 1,39TC - 2,42t^2 - 0,92T^2 - 1,38m^2 - 3,50C^2 \quad (2)$$

та на модифікованих стеблах кукурудзи

Таблиця 2

Матриця планування експерименту та його результати

Дослід	Умови модифікації, кодовані (натуральні) значення				СЯ		СК	
	С(мм)	m	t(г)	T(К)	$\alpha_{\text{експ}}$, %	$\alpha_{\text{пр}}$, %	$\alpha_{\text{експ}}$, %	$\alpha_{\text{пр}}$, %
1	-1 (25)	-1 (0,010)	-1 (22)	-1 (298)	71,5	70,1	75,9	75,6
2	-1 (25)	-1 (0,010)	+1 (26)	-1 (298)	75,4	74,0	79,2	75,5
3	-1 (25)	-1 (0,010)	-1 (22)	+1 (308)	67,6	70,4	71,6	73,6
4	-1 (25)	-1 (0,010)	+1 (26)	+1 (308)	69,8	74,0	74,2	75,5
5	-1 (25)	+1 (0,020)	-1 (22)	-1 (298)	74,4	76,5	79,8	81,6
6	-1 (25)	+1 (0,020)	+1 (26)	-1 (298)	77,8	80,2	81,2	83,4
7	-1 (25)	+1 (0,020)	-1 (22)	+1 (308)	79,0	76,8	86,2	83,5
8	-1 (25)	+1 (0,020)	+1 (26)	+1 (308)	83,7	80,4	84,9	85,3
9	+1 (75)	-1 (0,010)	-1 (22)	-1 (298)	87,6	87,3	91,4	93,2
10	+1 (75)	-1 (0,010)	+1 (26)	-1 (298)	89,8	91,0	93,2	95,1
11	+1 (75)	-1 (0,010)	-1 (22)	+1 (308)	81,8	82,0	86,5	86,3
12	+1 (75)	-1 (0,010)	+1 (26)	+1 (308)	87,7	85,7	90,4	88,1
13	+1 (75)	+1 (0,020)	-1 (22)	-1 (298)	94,2	93,7	96,5	95,3
14	+1 (75)	+1 (0,020)	+1 (26)	-1 (298)	96,1	97,3	97,8	97,1
15	+1 (75)	+1 (0,020)	-1 (22)	+1 (308)	86,7	88,4	90,8	92,3
16	+1 (75)	+1 (0,020)	+1 (26)	+1 (308)	90,3	92,0	92,1	94,1
17	0 (50)	0 (0,015)	-2 (20)	0 (303)	77,9	77,4	87,8	87,2
18	0 (50)	0 (0,015)	+2 (28)	0 (303)	85,8	84,7	91,6	90,8
19	0 (50)	0 (0,015)	0 (24)	-2 (293)	90,3	89,5	93,6	92,5
20	0 (50)	0 (0,015)	0 (24)	+2 (313)	85,4	84,5	87,8	87,6
21	0 (50)	-2 (0,005)	0 (24)	0 (303)	79,6	78,8	82,5	81,9
22	0 (50)	+2 (0,025)	0 (24)	0 (303)	92,4	91,6	94,6	93,8
23	-2 (0)	0 (0,015)	0 (24)	0 (303)	63,0	62,3	65,0	64,3
24	+2(100)	0 (0,015)	0 (24)	0 (303)	92,0	91,1	91,3	90,7
25	0 (50)	0 (0,015)	0 (24)	0 (303)	90,9	90,7	93,2	93,4
26	0 (50)	0 (0,0015)	0 (24)	0 (303)	89,6	90,7	93,0	93,4
27	0 (50)	0 (0,0015)	0 (24)	0 (303)	90,6	90,7	93,5	93,4
28	0 (50)	0 (0,015)	0 (24)	0 (303)	91,2	90,7	93,7	93,4
29	0 (50)	0 (0,015)	0 (24)	0 (303)	91,7	90,7	93,6	93,4
30	0 (50)	0 (0,015)	0 (24)	0 (303)	90,6	90,7	93,3	93,4
31	0 (50)	0 (0,015)	0 (24)	0 (303)	90,3	90,7	93,6	93,4

Примітки: $\alpha_{\text{експ}}$ – експериментальні значення; $\alpha_{\text{пр}}$ – прогнозовані значення, розраховані за допомогою регресійних рівнянь.

Таблиця 3

Значення коефіцієнтів в регресійному рівнянні при адсорбційному вилученні кислотного червоного на соломі ячменю і стеблах кукурудзи, модифікованих КПАР

Умови	Коефіцієнт	Стандартна похибка	t-величина	P-величина	Примітка
Солома ячменю					
α_0	90,70	0,707	128,33	0,000	значущий
t	1,82	0,382	4,75	0,000	значущий
T	-1,26	0,382	-3,29	0,005	значущий
m	3,19	0,382	8,36	0,000	значущий
C	7,20	0,382	18,86	0,000	значущий
tT	0,32	0,467	0,67	0,510	незначущий
tm	-0,05	0,467	-0,10	0,922	незначущий
tC	-0,04	0,467	-0,08	0,939	незначущий
Tm	0,91	0,467	1,96	0,068	незначущий
TC	-1,39	0,467	-2,97	0,009	значущий
mC	-0,64	0,467	-1,36	0,193	незначущий
t^2	-2,42	0,350	-6,91	0,000	значущий
T^2	-0,92	0,350	-2,62	0,018	значущий
m^2	-1,38	0,350	-3,95	0,001	значущий
C^2	-3,50	0,350	-10,01	0,000	значущий
Стебла кукурудзи					
α_0	93,43	0,621	150,54	0,000	значущий
t	0,91	0,335	2,71	0,015	значущий
T	-1,24	0,335	-3,70	0,002	значущий
m	2,98	0,335	8,88	0,000	значущий
C	6,60	0,335	19,68	0,000	значущий
tT	-0,07	0,411	-0,18	0,862	незначущий
tm	-0,56	0,411	-1,36	0,193	незначущий
tC	0,13	0,411	0,33	0,748	незначущий
Tm	0,98	0,411	2,39	0,029	значущий
TC	-1,24	0,411	-3,02	0,008	значущий
mC	-0,98	0,411	-2,39	0,029	значущий
t^2	-1,10	0,307	-3,61	0,002	значущий
T^2	-0,85	0,307	-2,77	0,014	значущий
m^2	-1,40	0,307	-4,56	0,000	значущий
C^2	-3,99	0,307	-13,00	0,000	значущий

Примітки: α_0 – прогнозоване значення ступеня адсорбційного вилучення барвника за умови, що усі незалежні змінні дорівнюють 0.

$$\alpha = 93,43 + 0,91t + 1,24T + 2,98m + 6,60C + 0,98Tm - 1,24TC - 0,98mC - 1,11t^2 - 0,85T^2 - 1,40m^2 - 3,99C^2. \quad (3)$$

Перевірку отриманих регресійних рівнянь на адекватність проводили за допомогою дисперсійного аналізу. Для регресійних рівнянь (2) і (3) розраховані значення критеріїв Фішера, які відповідно дорівнюють 43,94 і 49,54, що значно

більше табличного значення, яке дорівнює 2,37 при ступені свободи $f_{0,05}(14,16)$. Отже, отримані регресійні рівняння є статистично значущими. Значення коефіцієнтів детермінації R^2 регресійних рівнянь (2) і (3) відповідно дорівнюють 0,9746 і 0,9775, значення скорегованих коефіцієнтів детермінації $R^2_{\text{скуп}}$ відповідно дорівнюють 0,9525 і 0,9577, а передбачені коефіцієнти детермінації $R^2_{\text{пер}}$ відповідно дорівнюють

0,8595 і 0,8710. Ці результати вказують на відповідність між експериментальними і передбаченими значеннями ступеня адсорбційного вилучення кислотного червоного на модифікованій соломі ячменю і стеблах кукурудзи.

Порівняння абсолютних значень значущих коефіцієнтів в регресійних рівняннях (2) і (3) свідчить про те, що фактори модифікації різною мірою впливають на адсорбційні властивості модифікованих лігноцелюлозних матеріалів (табл. 3). Позитивний вплив на модифікацію соломі ячменю і стебел кукурудзи мають такі фактори як концентрація луку, масове співвідношення КПАР:АРВ і час модифікації. Збільшення їх значень покращує адсорбційні властивості модифікованих рослинних матеріалів стосовно аніонного барвника, а зростання сили впливу ефектів на їх модифікацію можна розташувати в наступний ряд: концентрація луку > масове співвідношення КПАР:АРВ > час. Зростання температури має негативний ефект на адсорбційні властивості модифікованих рослинних матеріалів, тобто її збільшення призводить до погіршення адсорбційних властивостей модифікованих матеріалів стосовно аніонного барвника.

Виявлено, що найбільший негативний взаємний вплив на процес модифікації соломі ячменю і стебел кукурудзи мають температура і концентрація луку. Це означає, що при збільшенні температури вплив концентрації луку зменшується, що призводить до погіршення адсорбційних властивостей модифікованих матеріалів, а збільшення концентрації луку призводить до зменшення впливу температури, що сприяє поліпшенню адсорбційних властивостей модифікованих матеріалів.

З табл. 3 видно, що найбільший внесок в процес модифікації соломі ячменю і стебел кукурудзи вносять подвійні взаємодії «температура-концентрація луку». Для візуалізації цих даних побудовані поверхні відгуку за допомогою

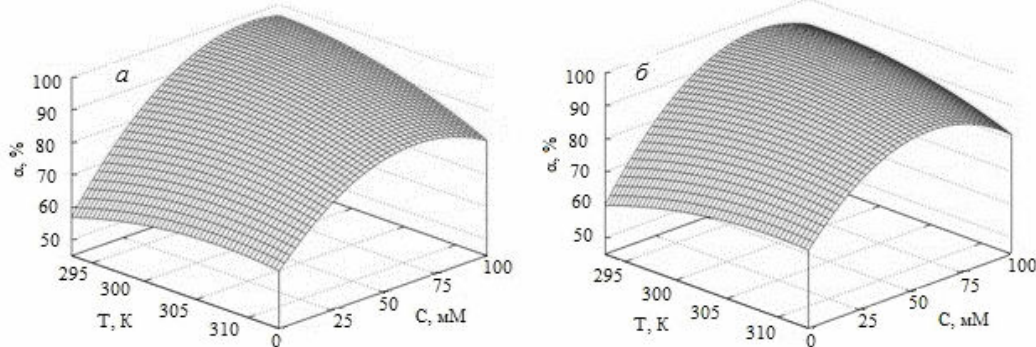
регресійних рівнянь (2) і (3), які є функціональною залежністю між ступенем адсорбційного вилучення кислотного червоного і такими факторами як температура модифікації і концентрація луку за умови, що інші фактори модифікації залишаються сталими (рисунок). Як видно з рисунку, поверхні відгуку мають опуклі форми. Для досягнення максимального адсорбційного вилучення аніонного барвника сприятливим є підвищення концентрації луку і зниження температури при модифікації соломі ячменю і стебел кукурудзи.

За допомогою програми Minitab 18 здійснена оптимізація факторів модифікації соломі ячменю і стебел кукурудзи бромідом гексадецилпіридинію, які впливають на адсорбційні властивості модифікованих матеріалів. Як видно з табл. 4, найбільший ступінь адсорбційного вилучення кислотного червоного, який був розрахований за допомогою регресійних рівнянь (2) і (3), дорівнює 97,1 і 97,3%, відповідно, на соломі ячменю і стеблах кукурудзи, якщо забезпечити наступні умови їх модифікації: обробка 75 мМ розчином NaOH, масове співвідношення КПАР:АРВ=0,02:1, час модифікації 24 год і температура 298 К. Ці результати добре узгоджуються з експериментальними результатами (табл. 2, дослід 14): відносна помилка експерименту (δ) не перевищує 1,2%.

Фізико-хімічні характеристики адсорбентів

В табл. 5 надані фізико-хімічні характеристики соломі ячменю і стебел кукурудзи до модифікації і після модифікації при оптимальних значеннях факторів модифікації.

Проведені в роботі дослідження показали, що після модифікації рослинних відходів бромідом гексадецилпіридинію адсорбційні ємності і питомі поверхні соломі ячменю і стебел кукурудзи збільшуються приблизно в 2,3 рази і в 2,2 рази відповідно стосовно аніонного барвника кислотного червоного. Незначна відмінність



Залежність ступеня адсорбційного вилучення кислотного червоного на соломі ячменю (а) і стеблах кукурудзи (б) від умов їх модифікації. $t=26$ год, $m=0,020$

Таблиця 4
Оптимальні значення факторів при модифікації
соломи ячменю і стебел кукурудзи

Фактор	Значення фактора	СЯ			СК		
		$\alpha_{\text{експ}}, \%$	$\alpha_{\text{пр}}, \%$	$\delta, \%$	$\alpha_{\text{експ}}, \%$	$\alpha_{\text{пр}}, \%$	$\delta, \%$
С, мМ	75	96,1	97,3	1,2	97,8	97,1	-0,7
m	0,02						
t, год	26						
T, К	298						

Таблиця 5
Характеристики адсорбентів

Адсорбент	Показники				
	$A_{\infty}, \text{мг/г}$	$S_{\text{пт}}, \text{м}^2/\text{г}$	$\text{pH}_{\text{ТНЗ}}$	$\Delta, \text{г/см}^3$	$V_{\Sigma}, \text{см}^3/\text{г}$
СЯ	12,8	18,2	7,3	0,14	0,16
СЯ модифікація	29,5	42,1	5,9	0,15	0,12
СК	13,8	19,6	6,7	0,10	0,16
СК модифікація	30,8	42,6	5,1	0,18	0,13

адсорбційних ємностей і питомих поверхонь соломи ячменю і стебел кукурудзи після модифікації, мабуть, обумовлена тим, що вміст целюлози в цих рослинних відходах відрізняється несуттєво [15]. Авторами роботи [3] встановлено, що при модифікації соломи пшениці бромідом гексадецилтриметиламонію адсорбційна ємність збільшилася приблизно в 1,3 рази стосовно аніонного барвника активного блакитного. Слід враховувати, що вміст целюлози у складі соломи пшениці менший, ніж в солоні ячменю і стеблах кукурудзи [15].

Значення $\text{pH}_{\text{ТНЗ}}$ соломи ячменю і стебел кукурудзи після їх модифікації зменшилися (табл. 5). Зменшення значення $\text{pH}_{\text{ТНЗ}}$ від 5,3 до 4,9 також спостерігалось для відходів кави, модифікованих хлоридом гексадецилпіридинію [9]. Це пов'язано з тим, що на поверхні модифікованих рослинних відходів гідрофільні позитивно заряджені групи КПАР розташовуються у напрямку до водної фази [9].

Для визначення ефективності нових адсорбентів важливою характеристикою також є насипна маса. З табл. 5 видно, що модифікація соломи ячменю і стебел кукурудзи бромідом гексадецилпіридинію призводить до збільшення насипної маси адсорбентів і до зменшення значень сумарного об'єму пор, що обумовлено адсорбцією КПАР.

Висновки

За допомогою багатофакторного експерименту отримані квадратичні регресійні рівняння, які адекватно описують залежності ступеня адсорбційного вилучення кислотного червоного від основних факторів модифікації (концентрації NaOH, масового співвідношення КПАР:АРВ, часу і температури) соломи ячменю і стебел кукурудзи бромідом гексадецилпіридинію.

Здійснена оптимізація процесу модифікації соломи ячменю і стебел кукурудзи бромідом гексадецилпіридинію та отримані оптимальні значення факторів модифікації: обробка агропромислових рослинних відходів 75 мМ NaOH, масове співвідношення КПАР:АРВ=0,02, час модифікації 26 год при температурі 298 К. За таких умов модифікації соломи ячменю і стебел кукурудзи отримують адсорбенти, що дозволяють вилучати аніонний барвник кислотний червоний на 96–97%.

СПИСОК ЛІТЕРАТУРИ

1. Kyzas G. Z., Kostoglou M. Green adsorbents for wastewaters: a critical review // *Materials*. – 2014. – Vol.7. – No. 1. – P.333-364.
2. Adsorption of light green anionic dye using cationic surfactant-modified peanut husk in batch mode / Zhao B., Xiao W., Shang Y., Zhu H., Han R. // *Arabian J. Chem.* – 2017. – Vol.10. – No. 2. – P.3595-3602.
3. Mousa K.M., Taha A.H. Adsorption of Reactive Blue dye onto natural and modified wheat straw // *Am. J. Chem. Eng. Proc. Technol.* – 2015. – Vol.6. – Article No. 260.
4. Adsorption of Congo red from solution using cationic surfactant modified wheat straw in column model / Zhao B., Shang Y., Xiao W., Dou C., Han R. // *J. Environ. Chem. Eng.* – 2014. – Vol.2. – No. 1. – P.40-45.
5. Sureshkumar M.V., Namasivayam C. Adsorption behavior of Direct Red 12B and Rhodamine B from water onto surfactant-modified coconut coir pith // *Colloids Surf., A: Physicochem. Eng. Aspects.* – 2008. – Vol.317. – No. 1-3. – P.277-283.
6. Adsorption of anionic dyes in aqueous solution using chemically modified barley straw / Ibrahim S., Fatimah I., Ang H.M., Wang S. // *Water Sci. Technol.* – 2010. – Vol.62. – No. 5. – P.1177-1182.
7. Adsorption behavior of Light Green anionic dye using cationic surfactant-modified wheat straw in batch and column mode / Su Y., Zhao B., Xiao W., Han R. // *Environ. Sci. Pollut. Res.* – 2013. – Vol.20. – P.5558-5568.

8. Soldatkina L., Zavrishko M. Equilibrium, kinetic, and thermodynamic studies of anionic dyes adsorption on corn stalks modified by cetylpyridinium bromide // *Colloids Interfaces*. – 2019. – Vol.3. – Article No. 4.

9. Lafi R., Hafiane A. Removal of methyl orange (MO) from aqueous solution using cationic surfactants modified coffee waste (MCWs) // *J. Taiwan Inst. Chem. Eng.* – 2016. – Vol.58. – P.424-433.

10. *The preparation and utilization of the cationic sorbent based on the surfactant modified bottle gourd shell* / Markovic-Nikolic D.Z., Bojic A.Lj., Petkovic G., Ristic N., Cacic M.D., Nikolic G.S. // *Adv. Technol.* – 2017. – Vol.6. – No. 2. – P.38-50.

11. Akar T., Celik S., Akar S.T. Biosorption performance of surface modified biomass obtained from *Pyracantha coccinea* for the decolorization of dye contaminated solutions // *Chem. Eng. J.* – 2010. – Vol.160. – No. 2. – P.466-472.

12. Raw and surfactant-modified pineapple leaf as adsorbent for removal of Methylene Blue and Methyl Orange from aqueous solution / Kamaru A.A., Sani N.S., Malek N.A.N.N. // *Desalin. Water Treat.* – 2016. – Vol.57. – No. 40. – P.18836-18850.

13. Jain S.N., Gogate P.R. Acid Blue 113 removal from aqueous solution using novel biosorbent based on NaOH treated and surfactant modified fallen leaves of *Prunus Dulcis* // *J. Environ. Chem. Eng.* – 2017. – Vol.5. – No. 4. – P.3384-3394.

14. *Optimization of beidellite/polyaniline production conditions by central composite design for removal of Acid Yellow 194* / Gengec N.A., Isgoren M., Kobya M., Veli S., Gengec E. // *J. Polym. Environ.* – 2018. – Vol.26. – No. 6. – P.2619-2631.

15. Mussatto S.I., Teixeira J.A. Lignocellulose as raw material in fermentation processes // *Current Research, Technology and Education Topics in Applied Microbiology and Microbial Biotechnology*. – 2010. – Vol.2. – P.897-907.

Надійшла до редакції 09.09.2019

MATHEMATICAL MODELING OF MODIFICATION OF AGRO-INDUSTRIAL PLANT WASTE WITH HEXADECYLPYRIDINIUM BROMIDE FOR ADSORPTION REMOVAL OF AN ANIONIC DYE

L.M. Soldatkina *, M.A. Zavrishko

Odessa I.I. Mechnikov National University, Odessa, Ukraine

* e-mail: soldatkina@onu.edu.ua

Modification of different agro-industrial plant waste by surfactants is one of the feasible ways to increase their adsorption capacity towards dyes. The present work represents the results of a multifactor experiment and the effects of modification factors of agro-industrial plant waste (barley straw and corn stalks) by a cationic surfactant (hexadecylpyridinium bromide) on the adsorption properties of the modified agro-industrial plant materials towards an anionic dye (Acid Red). The following independent modification factors were selected: NaOH concentration, mass ratio of hexadecylpyridinium bromide to agro-industrial plant waste, time and temperature of modification. The response function was the percentage removal of the anionic dye from aqueous solutions, which was the average of the results of two parallel series of adsorption experiments. Central composite design was carried out with all possible combinations of independent factors at five levels: -2; -1; 0; +1; +2. Modified barley straw and modified corn stalks (at 31 samples of the each plant waste) were synthesized using various modification conditions. After statistical processing of the experimental data, second-order regression equations were obtained that adequately describe the dependences of the percentage removal of the anionic dye on the main modification factors of barley straw and corn stalks. At optimum modification conditions of barley straw and corn stalks, the adsorption removal of Acid Red was high (96–97%). The optimal values of the modification factors are as follows: the treatment of barley straw and corn stalks should be performed by using 75 mM NaOH, the mass ratio of hexadecylpyridinium bromide to agro-industrial plant waste should be equal to 0.02, and the duration of modification should be 26 h at 298 K.

Keywords: modification; barley straw; corn stalks; Acid Red; adsorption; central compositional design; optimization.

REFERENCES

1. Kyzas G.Z., Kostoglou M. Green adsorbents for wastewaters: a critical review. *Materials*, 2014, vol. 7, pp. 333-364.
2. Zhao B., Xiao W., Shang Y., Zhu H., Han R. Adsorption of light green anionic dye using cationic surfactant-modified peanut husk in batch mode. *Arabian Journal Chemistry*, 2017, vol. 10, pp. S3595-S3602.
3. Mousa K.M., Taha A.H. Adsorption of reactive blue dye onto natural and modified wheat straw. *American Journal of Chemical Engineering & Process Technology*, 2015, vol. 6, article no. 260.
4. Zhao B., Shang Y., Xiao W., Dou C., Han R. Adsorption of Congo red from solution using cationic surfactant modified wheat straw in column model. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 2014, vol. 2, pp. 40-45.
5. Sureshkumar M.V., Namasivayam C. Adsorption behavior of Direct Red 12B and Rhodamine B from water onto surfactant-modified coconut coir pith. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 2008, vol. 317, pp. 277-283.

6. Ibrahim S., Fatimah I., Ang H.M., Wang S. Adsorption of anionic dyes in aqueous solution using chemically modified barley straw. *Water Science & Technology*, 2010, vol. 62, pp. 1177-1182.

7. Su Y., Zhao B., Xiao W., Han R. Adsorption behavior of light green anionic dye using cationic surfactant-modified wheat straw in batch and column mode. *Environmental Science and Pollution Research*, 2013, vol. 20, pp. 5558-5568.

8. Soldatkina L., Zavrishko M. Equilibrium, kinetic, and thermodynamic studies of anionic dyes adsorption on corn stalks modified by cetylpyridinium bromide. *Colloids and Interfaces*, 2019, vol. 3, article no. 4.

9. Lafi R., Hafiane A. Removal of methyl orange (MO) from aqueous solution using cationic surfactants modified coffee waste (MCWs). *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers*, 2016, vol. 58, pp. 424-433.

10. Markovic-Nikolic D.Z., Bojic A.Lj., Petkovic G., Ristic N., Cakic M.D., Nikolic G.S. The preparation and utilization of the cationic sorbent based on the surfactant modified bottle gourd shell. *Advanced Technologies*, 2017, vol. 6, no. 2, pp. 38-50.

11. Akar T., Celik S., Akar S.T. Biosorption performance of surface modified biomass obtained from *Pyracantha coccinea* for the decolorization of dye contaminated solutions. *Chemical Engineering Journal*, 2010, vol. 160, pp. 466-472.

12. Kamaru A.A., Sani N.S., Malek N.A.N.N. Raw and surfactant-modified pineapple leaf as adsorbent for removal of methylene blue and methyl orange from aqueous solution. *Desalination and Water Treatment*, 2016, vol. 57, pp. 18836-18850.

13. Jain S.N., Gogate P.R. Acid Blue 113 removal from aqueous solution using novel biosorbent based on NaOH treated and surfactant modified fallen leaves of *Prunus Dulcis*. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 2017, vol. 5, pp. 3384-3394.

14. Gengec N.A., Isgoren M., Kobya M., Veli S., Gengec E. Optimization of beidellite/polyaniline production conditions by central composite design for removal of Acid Yellow 194. *Journal of Polymers and the Environment*, 2018, vol. 26, pp. 2619-2631.

15. Mussatto S.I., Teixeira J.A. Lignocellulose as raw material in fermentation processes. In: *Current Research, Technology and Education Topics in Applied Microbiology and Microbial Biotechnology*, 2010, vol. 2, pp. 897-907.