

УДК 544.723.21:54.05

**Л. М. Солдаткина, М. А. Завричко**

Одесский национальный университет имени И.И.Мечникова,  
кафедра физической и коллоидной химии,  
ул. Дворянская, 2, Одесса, 65082, Украина  
e-mail: soldatkina@onu.edu.ua

## ПОЛУЧЕНИЕ АДСОРБЕНТОВ ИЗ РАСТИТЕЛЬНЫХ ОТХОДОВ, МОДИФИЦИРОВАННЫХ ЛИМОННОЙ КИСЛОТОЙ

В работе изучено влияние условий модификации растительных отходов (соломы ячменя и стеблей кукурузы) лимонной кислотой на их адсорбционные свойства по отношению к катионным красителям (метиленовому голубому и малахитовому зеленому). В качестве независимых факторов, влияющих на процесс модификации растительных отходов, исследованы: концентрация лимонной кислоты, время и температура модификации. Реализовано центральное композитное планирование со звездными точками и получены регрессионные уравнения второго порядка, позволяющие прогнозировать степень адсорбционного выделения катионных красителей в зависимости от факторов модификации растительных отходов. Установлено, что при модификации соломы ячменя и стеблей кукурузы оптимальными являются следующие условия: концентрация лимонной кислоты 0,78 М; время 210 мин и температура 393 К.

**Ключевые слова:** модификация; растительные материалы; адсорбция; катионные красители; центральный композитный план.

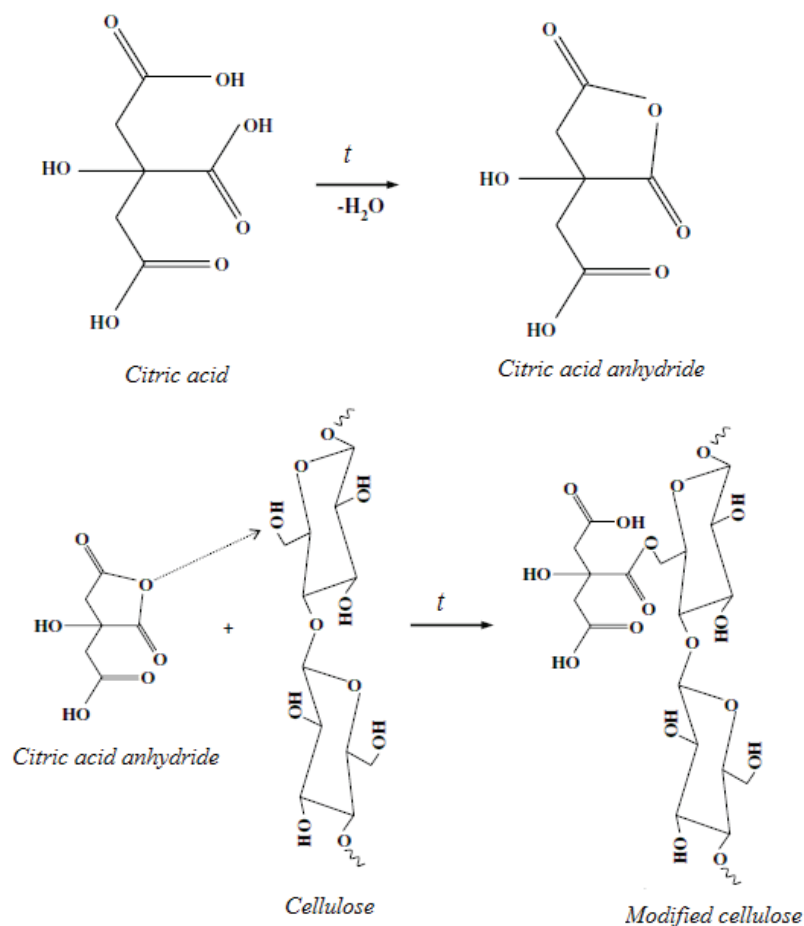
В настоящее время во многих странах мира интенсивно проводятся исследования с целью получения новых эффективных адсорбентов на основе различных растительных отходов. Такие отходы относятся к лигноцеллюлозным материалам и являются доступными, ежегодно возобновляемыми и экологически безопасными. Не модифицированные растительные отходы как адсорбенты, обычно, обладают невысокими кинетическими характеристиками и низкой адсорбционной емкостью, поэтому целесообразно проводить их модификацию, которая позволяет изменить состав функциональных групп на поверхности и увеличить адсорбционную емкость [1].

Анализ литературных данных показал [2-7], что модификация агропромышленных растительных отходов лимонной кислотой является экологически чистым, а также сравнительно простым и недорогим процессом, позволяющим увеличивать число карбоксильных групп на поверхности получаемых адсорбентов и улучшающим их адсорбционные свойства по отношению к катионам синтетических красителей, извлекаемых из водных растворов.

В настоящее время с помощью лимонной кислоты модифицированы солома риса [2, 3], пшеницы [4] и ячменя [5], стебли топинамбура [5], шелуха арахиса [6] и початки кукурузы [7], и показана высокая эффективность этих адсорбентов при выделении катионных синтетических красителей из водных растворов.

Суть модификации растительного материала заключается в создании необходимых условий для реакции между ангидридом лимонной кислоты и целлюлозой,

входящей в состав растительного материала. Схематически этот процесс можно представить следующим образом [8]:



Согласно [9], на адсорбционные свойства растительных материалов, модифицированных лимонной кислотой, существенное влияние оказывают следующие факторы: концентрация лимонной кислоты, время и температура модификации. Однако, в настоящее время сведения о влиянии факторов при модификации растительных отходов лимонной кислотой на их адсорбционные свойства по отношению к катионным красителям малочисленны и противоречивы [9], а также выполненные в этой области исследования, как правило, представлены как пассивный эксперимент, не учитывающий эффекты взаимного влияния факторов. В связи с этим, актуальными являются исследования с использованием полного факторного эксперимента [10, 11], позволяющие описать процесс модификации с помощью математической модели.

Цель данной работы – изучить с помощью методики центрального композитного плана влияние условий модификации соломы ячменя и стеблей кукурузы

лимонной кислотой на адсорбционные свойства полученных адсорбентов по отношению к катионным синтетическим красителям и определить оптимальные условия модификации.

## МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

### *Подготовка растительных отходов*

Выбор соломы ячменя (СЯ) и стеблей кукурузы (СК) в качестве сырья для получения новых адсорбентов обусловлен тем, что, с одной стороны, ячмень и кукуруза являются одними из самых распространенных сельскохозяйственных культур в мире. С другой стороны, после сбора урожая этих культур на полях образуются многотоннажные растительные отходы, которые в большинстве случаев не находят применения и сжигаются.

В данной работе солома ячменя и стебли кукурузы высушены при 293 К, измельчены на электрической универсальной дробилке КДУ-2.5 и рассеяны для получения частиц < 250 мкм. К измельченным отходам (10 г) добавляли дистиллированную воду (модуль 1:20) и выдерживали в течение 48 ч при 293 К, затем промывали дистиллированной водой и сушили в сушильном шкафу при 323 К до постоянной массы. К полученным образцам (10 г) добавляли 1,0 М NaOH (модуль 1:20), выдерживали в течение 2 ч при 293 К, затем промывали дистиллированной водой и сушили образцы, подготовленные к модификации, в сушильном шкафу при 323 К до постоянной массы.

Необходимость обработки растительных материалов раствором щелочи обусловлена тем, что происходит делигнификация, растворение гемицеллюлоз, набухание целлюлозы, приводящие к увеличению внутренней поверхности и пористости растительных отходов [3].

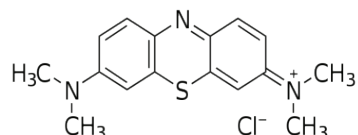
### *Модификация растительных отходов лимонной кислотой*

К 10 г подготовленного образца добавляли 200 см<sup>3</sup> раствора лимонной кислоты (0,078; 0,26; 0,52; 0,78 и 0,96 М), содержимое колбы перемешивали с помощью аппарата для встряхивания «Eran type 357» с частотой колебаний 150 кол/мин при 323 К в течение 1 ч. Затем содержимое колбы переносили в кристаллизатор и выдерживали в сушильном шкафу при 313, 333, 363, 393 и 414 К в течение 49, 90, 150, 210 и 251 мин. После этого образцы, модифицированные лимонной кислотой, охлаждали до 293 К, промывали дистиллированной водой и высушивали в сушильном шкафу при 323 К до постоянной массы.

### *Адсорбтивы*

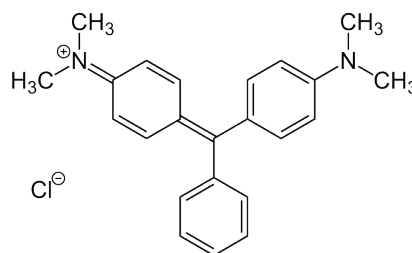
Адсорбционные свойства полученных адсорбентов исследовали по отношению к катионным красителям: метиленовому голубому (МГ) и малахитовому зеленому (МЗ).

Метиленовый голубой (С. I. No. 52 015, M = 319 г/моль;  $\lambda_{\max} = 670$  нм) относится к тиазиновым красителям



Метиленовый голубой применяют для окрашивания хлопка, шерсти, шелка, бумаги, при изготовлении цветных карандашей и красок для полиграфии.

Малахитовый зеленый (С. I. No. 42 000,  $M = 365$  г/моль;  $\lambda_{\max} = 615$  нм) является трифенилметановым красителем



Малахитовый зеленый применяют для окрашивания хлопка, шерсти, шелка, полиакрилонитрильного волокна и кожаных изделий.

#### **Физико-химические характеристики адсорбентов**

Для растительных отходов, не модифицированных и модифицированных лимонной кислотой, определены следующие характеристики: адсорбционная емкость и удельная поверхность по метиленовому голубому, количество карбоксильных групп (по методу Бозма), значение pH точки нулевого заряда ( $pH_{\text{ТНЗ}}$ ) и выход адсорбентов ( $Y$ ) по методикам, изложенным в работах [5, 12, 13].

#### **Адсорбционные исследования**

К 10 см<sup>3</sup> раствора катионного красителя с концентрацией 50 мг/л добавляли адсорбент массой 0,1 г. Содержимое колб, содержащих раствор катионного красителя и адсорбент, встряхивали с частотой колебаний 150 об/мин в течение 1 ч при 293 К. Затем отделяли адсорбент от водной фазы и фотоколориметрически определяли концентрацию катионного красителя в водной фазе на приборе КФК-2УХЛ 4.2.

Степень адсорбционного выделения ( $\alpha$ ) катионных красителей рассчитывали по уравнению

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

где  $C_0$  – начальная концентрация катионного красителя до адсорбции;  $C$  – концентрация катионного красителя после адсорбции.

#### **Планирование эксперимента и статистическая обработка**

При изучении влияния факторов при модификации растительных отходов лимонной кислотой на их адсорбционные свойства по отношению к катионным красителям применен метод планирования эксперимента с построением ротатабельного композиционного плана второго порядка. В качестве независимых факторов, влияющих на адсорбционные свойства модифицированных отходов, выбраны следующие независимые переменные: концентрация лимонной кислоты ( $C$ ), время ( $\tau$ ) и температура ( $T$ ) модификации. В качестве функции отклика использовали степень адсорбционного выделения катионного красителя ( $\alpha$ ), которая представляет собой среднее значение результатов двух параллельных серий опытов.

Экспериментально реализованы все возможные комбинации независимых факторов на пяти уровнях: (-1; - $\alpha$ ; 0; +1; + $\alpha$ ). Верхняя «звёздная» точка (+ $\alpha$ ) = +1,682, а нижняя «звёздная» точка (- $\alpha$ ) = -1,682.

В соответствии с методикой проведения многофакторного эксперимента построена матрица планирования (табл. 1), в которой представлены переменные факторы процесса модификации агропромышленных отходов в натуральных и кодированных значениях.

Таблица 1  
Матрица планирования эксперимента  
Table 1  
Experimental design matrix

Фактор	-1,682	-1	0	+1	+1,682
C, М	0,078	0,26	0,52	0,78	0,96
$\tau$ , ч	49	90	150	210	251
T, К	313	333	363	393	414

Математическую обработку экспериментальных результатов, полученных при адсорбционном выделении катионных красителей модифицированными образцами соломы ячменя и стеблей кукурузы, проводили с помощью пакета программ для обработки статистических данных Minitab 18.

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

### *Модификация растительных отходов и адсорбционные исследования*

Согласно матрице планирования многофакторного эксперимента (табл. 1) проведено 40 опытов и получено при разных условиях модификации по 20 образцов адсорбентов соломы ячменя и стеблей кукурузы: по 8 опытов факторного планирования, по 6 опытов со звездными точками и по 6 опытов в центре плана.

В табл. 2 представлены результаты экспериментальных адсорбционных исследований модифицированных образцов.

После статистической обработки экспериментальных результатов и дисперсионного анализа получены линейные корреляции между переменными факторами в кодированном виде и степенью адсорбционного выделения катионных красителей на модифицированной соломе ячменя

$$\alpha = 87,58 + 2,74 \cdot \tau + 9,74 \cdot T + 3,78 \cdot C - 4,98 \cdot \tau^2 - 5,11 \cdot T^2 \text{ (для МГ)} \quad (2)$$

$$\alpha = 86,52 + 8,95 \cdot \tau + 9,55 \cdot T + 5,38 \cdot C + 3,61 \cdot \tau \cdot T - 8,02 \cdot \tau^2 - 5,83 \cdot T^2 \text{ (для МЗ)} \quad (3)$$

и на модифицированных стеблях кукурузы

$$\alpha = 88,90 + 4,46 \cdot \tau + 7,42 \cdot T + 3,66 \cdot C - 2,28 \cdot \tau \cdot C - 2,67 \cdot \tau^2 - 3,54 \cdot T^2 \text{ (для МГ)} \quad (4)$$

$$\alpha = 88,00 + 4,60 \cdot \tau + 10,26 \cdot T + 3,39 \cdot C - 7,36 \cdot \tau^2 - 5,41 \cdot T^2 \quad (\text{для МЗ}) . \quad (5)$$

Регрессионные уравнения (2-5) представлены в сокращенном виде и учитывают только значимые переменные факторы и их взаимодействия. Значения коэффициентов корреляции  $R^2$  для уравнений (2-5) соответственно равны 0,9577; 0,9713; 0,9652 и 0,8994, а значения скорректированных коэффициентов корреляции  $R^2_{\text{скадр}}$  соответственно составляют 0,9196; 0,9454; 0,9338 и 0,8069. Следовательно, полученные регрессионные уравнения позволяют адекватно рассчитывать степень выделения катионных красителей при их адсорбционном выделении на соломе ячменя и стеблях кукурузы, модифицированных лимонной кислотой. В табл. 2 представлены значения степеней адсорбционного выделения катионных красителей на модифицированных растительных отходах, рассчитанные с помощью полученных регрессионных уравнений.

Из регрессионных уравнений (2-5) следует, что все исследованные переменные факторы являются значимыми и увеличение их значений положительно влияет на улучшение адсорбционных свойств растительных отходов, модифицированных лимонной кислотой. Анализ уравнений (2-5) показал, что вклад каждого из исследованных факторов в процесс модификации растительных отходов различный. Для модифицированных стеблей кукурузы при адсорбции метиленового голубого и малахитового зеленого, а также для модифицированной соломы ячменя при адсорбции малахитового зеленого вклад каждого фактора в процесс модификации увеличивается в следующем ряду: концентрация лимонной кислоты < время < температура. Для модифицированной соломы ячменя при адсорбции метиленового голубого вклад каждого переменного фактора в процесс модификации увеличивается в следующем ряду: время < концентрация лимонной кислоты < температура.

Установлено, что из двойных взаимодействий факторов к значимым относятся только двойные взаимодействия «время – концентрация лимонной кислоты» для метиленового голубого на модифицированных стеблях кукурузы и двойные взаимодействия «время – температура» для малахитового зеленого на модифицированной соломе ячменя. Вклад двойных взаимодействий на процесс модификации растительных отходов существенно меньше, чем вклад основных факторов.

Авторами работы [11] получено регрессионное уравнение первого порядка и показано, что при модификации семян рапса лимонной кислотой значимыми оказались только температура и время модификации, а концентрация лимонной кислоты и взаимодействия факторов являются незначимыми. Согласно результатам работы [11], при модификации семян рапса эффект температуры влияет больше на адсорбционную емкость модифицированного адсорбента по отношению к ионам тяжелых металлов, чем эффект времени.

В данной работе с помощью программы Minitab 18 проведена оптимизация значений факторов модификации соломы ячменя и стеблей кукурузы лимонной кислотой, влияющих на адсорбционные свойства модифицированных растительных отходов. Как видно из табл. 3, значения степеней адсорбционного выделения катионных красителей на модифицированных растительных отходах, рассчитанные с помощью регрессионных уравнений, достигают 96-97 % для метиленового

Таблица 2

Степень адсорбционного выделения катионных красителей

Table 2

Опыт	Условия модификации, кодированные (натуральные) значения				СЯ		МГ		СЯ		МЗ		СК
	$\tau$ (мин)	$T$ (К)	$C$ (М)	$\alpha_{\text{жест}}^{\text{пр}} \%$	$\alpha_{\text{жест}}^{\text{пр}} \%$	$\alpha_{\text{жест}}^{\text{пр}} \%$	$\alpha_{\text{жест}}^{\text{пр}} \%$	$\alpha_{\text{жест}}^{\text{пр}} \%$	$\alpha_{\text{жест}}^{\text{пр}} \%$	$\alpha_{\text{жест}}^{\text{пр}} \%$	$\alpha_{\text{жест}}^{\text{пр}} \%$	$\alpha_{\text{жест}}^{\text{пр}} \%$	
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	12	
1	-1 (90)	-1 (333)	-1 (0,26)	65	64	70	68	55	57	60	56	56	
2	-1 (90)	-1 (333)	+1 (0,78)	72	71	79	78	58	60	67	63	63	
3	+1 (210)	-1 (333)	-1 (0,26)	67	66	81	79	61	63	74	67	67	
4	+1 (210)	-1 (333)	+1 (0,78)	80	77	81	80	67	70	80	75	75	
5	-1 (90)	+1 (393)	-1 (0,26)	84	83	80	78	63	61	81	79	79	
6	-1 (90)	+1 (393)	+1 (0,78)	90	87	93	92	76	75	86	85	85	
7	+1 (210)	+1 (393)	-1 (0,26)	92	89	96	94	88	86	90	86	86	
8	+1 (210)	+1 (393)	+1 (0,78)	95	96	95	97	93	96	93	94	94	
9	$-\alpha$ (49)	0 (363)	0 (0,52)	68	69	72	74	46	49	57	59	59	
10	$+\alpha$ (251)	0 (363)	0 (0,52)	80	80	87	89	83	79	67	74	74	
11	0 (150)	$-\alpha$ (313)	0 (0,52)	55	57	64	66	56	54	47	55	55	

Продолжение таблицы 2

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
12	0 (150)	+ $\alpha$ (414)	0 (0,52)	86	89	90	91	84	86	88	90
13	0 (150)	0 (363)	- $\alpha$ (0,078)	84	86	82	85	69	72	77	83
14	0 (150)	0 (363)	+ $\alpha$ (0,96)	95	99	97	97	95	90	90	94
15	0 (150)	0 (363)	0 (0,52)	88	88	90	89	87	87	88	88
16	0 (150)	0 (363)	0 (0,52)	89	88	89	89	87	87	88	88
17	0 (150)	0 (363)	0 (0,52)	88	88	89	89	86	87	88	88
18	0 (150)	0 (363)	0 (0,52)	86	88	88	89	87	87	88	88
19	0 (150)	0 (363)	0 (0,52)	87	88	90	89	86	87	89	88
20	0 (150)	0 (363)	0 (0,52)	88	88	89	89	87	87	88	88

$\alpha_{\text{эсп}}$  – экспериментально найденные значения;  $\alpha_{\text{пр}}$  – прогнозируемые значения, рассчитанные с помощью регрессионных уравнений.

голубого и 94-96 % для малахитового зелёного при следующих условиях модификации: концентрация лимонной кислоты 0,78 М (модуль 1:20=m:V), время и температура модификации соответственно 210 мин и 393 К. Предсказанные значения степеней выделения катионных красителей хорошо согласуются с экспериментальными значениями при относительной ошибке 1-3 %.

Таблица 3

Оптимальные значения факторов при модификации  
соломы ячменя и стеблей кукурузы

Table 3

The modification optimum conditions of barley straw and corn stalks

Фактор	Значение фактора	Краситель	Модифицированная СЯ			Модифицированные СК		
			$\alpha_{\text{эксп}}^{\text{к}} \%$	$\alpha_{\text{пр}}^{\text{к}} \%$	$\delta, \%$	$\alpha_{\text{эксп}}^{\text{к}} \%$	$\alpha_{\text{пр}}^{\text{к}} \%$	$\delta, \%$
$\tau$ , мин	210	МГ	95	96	1	95	97	2
$T$ , К	393		93	96	3	93	94	1
$C$ , М	0,78	МЗ						

**Физико-химические характеристики адсорбентов**

В табл. 4 представлены физико-химические характеристики растительных отходов, подготовленных для модификации, и растительных отходов после их модификации лимонной кислотой (условия модификации для опыта 8 в табл.2).

Таблица 4

Характеристики адсорбентов

Table 4

Adsorbent characteristics

Адсорбент	$A_s$ , мг/г	$S$ , м <sup>2</sup> /г	$pH_{\text{тнз}}$	COOH, ммоль/г	$Y, \%$
СЯ	10,1	18,8	5,1	0,9	82,0
Модифицированная СЯ	23,3	43,4	3,5	3,4	95,7
СК	11,8	22,1	5,4	0,7	88,0
Модифицированные СК	24,3	45,3	3,3	3,5	96,9

В данной работе модификация растительных отходов с помощью лимонной кислоты позволила увеличить адсорбционную емкость не модифицированных отходов ~ в 2,1 раза для стеблей кукурузы и ~ в 2,3 раза для соломы ячменя по отношению к метиленовому голубому.

Согласно литературным данным, адсорбционная ёмкость соломы риса после модификации лимонной кислотой по отношению к метиленовому голубому увеличилась ~ в 2,7 раз [2], а по отношению к малахитовому зеленому ~ в 3,4 раза [3].

Из табл. 4 видно, что значение  $pH_{ТНЗ}$  растительных отходов после их модификации лимонной кислотой уменьшается, что обусловлено увеличением числа карбоксильных групп  $\sim$  в 3,8 раз для модифицированной соломы ячменя и увеличением  $\sim$  в 5 раз для модифицированных стеблей кукурузы. Уменьшение значения  $pH_{ТНЗ}$  от 6,33 до 4,22 наблюдалось при модификации соломы риса лимонной кислотой [3], а модификация початков кукурузы лимонной кислотой привела к уменьшению значений  $pH_{ТНЗ}$  адсорбента от 5,0 до 2,4 [14].

## ВЫВОДЫ

Изучено влияние условий модификации соломы ячменя и стеблей кукурузы лимонной кислотой на адсорбционные свойства растительных отходов по отношению к катионным красителям: метиленовому голубому и малахитовому зеленому. Установлено, что на процесс модификации растительных отходов оказывают влияние концентрация лимонной кислоты, время и температура модификации. Наибольший эффект из изученных факторов на процесс модификации оказывает температура. Получены регрессионные уравнения, позволяющие прогнозировать степень выделения катионных красителей в зависимости от условий модификации растительных отходов. Определены оптимальные условия модификации растительных отходов: концентрация лимонной кислоты 0,78 М, время и температура модификации, соответственно, 210 мин и 393 К.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Hokkanen S., Bhatnaga A., Sillanpää M. A review on modification methods to cellulose-based adsorbents to improve adsorption capacity // *Water Res.* – 2016. – Vol. 91. – P. 156-173. <https://dx.doi.org/10.1016/j.watres.2016.01.008>
2. Gong R., Jin Y., Chen F., Chen J., Liu Z. Enhanced Malachite Green removal from aqueous solution by citric acid modified rice straw // *J. Hazard. Mater.* – 2006. – Vol. 137. – P. 865-870. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2006.03.010>
3. Fathy N.A., El-Shafey O.I., Khalil L.B. Effectiveness of alkali-acid treatment in enhancement the adsorption capacity for rice straw: the removal of Methylene Blue dye // *ISRN Phys. Chem.* – 2013. – Vol. 2013. – P. 1-15. <https://dx.doi.org/10.1155/2013/208087>
4. Gong R., Zhua S., Zhang D., Chen J., Ni S., Guan R. Adsorption behavior of cationic dyes on citric acid esterifying wheat straw: kinetic and thermodynamic profile // *Desalination.* – 2008. – Vol. 230. – P. 220-228. <https://doi.org/10.1016/j.desal.2007.12.002>
5. Soldatkina L.M., Zavrishko M.A. Application of agriculture waste as biosorbents for dye removal from aqueous solution // *Хімія, фізика та технологія поверхні.* – 2013. – Т. 4, № 1. – С. 99-104. <https://doi.org/10.15407/hfp04.01.099>
6. Wang P., Ma Q., Hu D., Wang L. Adsorption of Methylene Blue by a low-cost biosorbent: citric acid modified peanut shell // *Desalin. Water Treat.* – 2016. – Vol. 57, N 22. – P. 10261-10269. <https://doi.org/10.1080/19443994.2015.1033651>
7. Jin Y., Zhang Y., Lü Q., Cheng X. Biosorption of Methylene Blue by chemically modified cellulose waste // *J. Wuhan University of Technol.-Mater. Sci. Ed.* – 2014. – Vol. 29, N 4 – P. 817-823. <https://doi.org/10.1007/s11595-014-1003-7>
8. Arslanoglu H., Altundogan H. S., Tumen F. Preparation of cation exchanger from lemon and sorption of divalent heavy metals // *Bioresource Techn.* – 2008. – Vol. 99. – P. 2699-2705. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2007.05.022>
9. Monroy-Figueroa J., Mendoza-Castillo I., Bonilla-Petriciolet A., Pérez-Cruz M.A. Chemical modification of *Byrsonima crassifolia* with citric acid for the competitive sorption of heavy metals from water // *Int. J. Environ. Sci. Technol.* – 2015. – Vol. 12. – P. 2867-2880. <https://doi.org/10.1007/s13762-014-0685-x>

10. Danish M., Ahmad T., Nadhari W. N. A. W., Ahmad M., Khanday W. A., Ziyang L., Pin Z. Optimization of banana trunk activated carbon production for Methylene Blue contaminated water treatment // *Appl. Water Sci.* – 2018. – Vol. 8 – P. 9-14. <https://doi.org/10.1007/s13201-018-0644-7>
11. Leyva-Ramos R., Landin-Rodriguez L.E., Leyva-Ramos S., Medellin-Castillo N.A. Modification of corncob with citric acid to enhance its capacity for adsorbing cadmium(II) from water solution // *Chem. Eng. J.* – 2012. – Vol. 180. – P. 113–120. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2011.11.021>
12. Boehm H.P. Chemical identification of surface groups // *Advances in catalysis and related subjects.* – 1966. – Vol. 16. – P. 179–274. [https://doi.org/10.1016/S0360-0564\(08\)60354-5](https://doi.org/10.1016/S0360-0564(08)60354-5)
13. Soldatkina L., Zavrzhko M. Equilibrium, kinetic, and thermodynamic studies of anionic dyes adsorption on corn stalks modified by cetylpyridinium bromide // *Colloids Interfaces.* – 2019. – Vol. 3, N 1. – P.1-13. <https://doi.org/10.3390/colloids3010004>
14. Nemeth D., Dobos L., Gubicza L., Belaft-Bako K. A Step towards the sustainable agriculture: preparation and investigation of an ion exchange material from agricultural wastes, process optimization by multi-step full factorial design // *Conservation, Information, Evolution.* – 2011. – Vol. 1, N 1. – P. 25-35.

Стаття надійшла до редакції 21.05.2019

**Л. М. Солдаткіна, М. А. Заврічко**

Одеський національний університет імені І.І. Мечникова, кафедра фізичної та колоїдної хімії, вул. Дворянська, 2, 65082, Одеса, Україна;  
e-mail: soldatkina@onu.edu.ua

## **ОТРИМАННЯ АДСОРБЕНТІВ З РОСЛИННИХ ВІДХОДІВ, МОДИФІКОВАНИХ ЛИМОННОЮ КИСЛОТОЮ**

В даний час інформація про вплив факторів при отриманні модифікованих рослинних відходів з використанням лимонної кислоти на їх адсорбційні властивості по відношенню до катіонних барвників нечисленна і суперечлива. У даній роботі був розроблений експеримент з пошуку оптимальних змінних, таких як концентрація лимонної кислоти, температура модифікації та час модифікації для отримання адсорбентів з лігноцелюлозних рослинних відходів (соломи ячменю та стебел кукурудзи) шляхом їх модифікації та застосування для вилучення катіонних барвників (метиленового блакитного і малахітового зеленого). Функцію відклику оцінювали за допомогою ступеня адсорбційного вилучення катіонних барвників. Для оптимізації модифікації рослинних відходів використано методологію центрального композитного планування (типу 2<sup>3</sup>). Це дозволило провести мінімальну кількість експериментів, а також проаналізувати взаємодію між змінними факторами. Математичні моделі щодо впливу фактичних змінних модифікації рослинних відходів на адсорбційне вилучення катіонних барвників отримані як рівняння регресії з використанням програмного забезпечення MINITAB 18. Визначені значення коефіцієнтів кореляції та скорегованих коефіцієнтів кореляції для регресійних рівнянь і підтверджена їх лінійність. Розраховані значення ступеней вилучення катіонних барвників добре узгоджуються з експериментальними значеннями. Встановлені оптимальні умови модифікації рослинних відходів: концентрація лимонної кислоти, час та температура модифікації – 0,78 М, 210 хв і 393 К відповідно. За цих умов модифіковані солома ячменю та стебла кукурудзи дозволяють вилучати катіонні барвники на 93-95%. Проаналізовано фізико-хімічні характеристики не модифікованих та модифікованих соломи ячменю та стебел кукурудзи, отриманих в оптимальних умовах модифікації.

**Ключові слова:** модифікація; рослинні матеріали; адсорбція; катіонні барвники; центральний композитний план.

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

Odesa I.I.Mechnikov National University, Department of Physical and Colloid Chemistry, Dvoryanska str., 2, Odesa, 65082, Ukraine; e-mail: soldatkina@onu.edu.ua

## **OBTAINING OF ADSORBENTS USING CITRIC ACID MODIFICATION OF PLANT WASTE**

Currently, information about the influence of factors for the obtaining modified plant waste using citric acid on their adsorption properties towards to cationic dyes is few and contradictory. In this paper experiment was designed to find the optimum variables such as citric concentration, modification temperature and modification time for the obtaining of adsorbents from ligno-cellulosic plant waste (barley straw and corn stalks) by their modification and using for removal cationic dyes (methylene blue and malachite green). The response of the designed experiment was evaluated through cationic dyes removal efficiency. For optimization of plant waste modification response surface methodology was utilized where full factorial central composite design (as  $2^3$ ) has been employed. It allows to carry out a minimum number of experiments, as well as to analyze the interaction between the variables. The empirical models regarding actual variables of plant waste modification for cationic dye removal efficiency were obtained using MINITAB 18 software as regression equations. The values of  $R^2$  and  $R^2_{adj}$  for dyes removal efficiency were found and their values verified the linearity between the model's calculated results and experimental data for cationic dyes removal efficiency. Predicted values thus obtained were closed to experimental value indicating suitability of the models. The optimum points for citric concentration, modification time and temperature were found to be 0.78 M, 210 min and 393 K, respectively. Under these conditions, the modified adsorbents from barley straw and corn stalks removal efficiency should have maximum of 93-95 %. The physico-chemical characteristics of unmodified and modified barley straw and corn stalks prepared at optimum points for citric concentration, modification time and temperature were analyzed.

**Keywords:** modification; plant materials; adsorption; cationic dyes; central composite design.

## **REFERENCES**

1. Hokkanen S., Bhatnaga A., Sillanpää M. *A review on modification methods to cellulose-based adsorbents to improve adsorption capacity*. Water Res., 2016, vol. 91, pp. 156-173. <https://dx.doi.org/10.1016/j.watres.2016.01.008>
2. Gong R., Jin Y., Chen F., Chen J., Liu Z. *Enhanced Malachite Green removal from aqueous solution by citric acid modified rice straw*. J. Hazard. Mater., 2006, vol. 137, pp. 865-870. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2006.03.010>
3. Fathy N.A., El-Shafey O.I., Khalil LB. *Effectiveness of alkali-acid treatment in enhancement the adsorption capacity for rice straw: the removal of Methylene Blue dye*. ISRN Phys. Chem., 2013, vol. 2013, pp. 1-15. <https://dx.doi.org/10.1155/2013/208087>
4. Gong R., Zhua S., Zhang D., Chen J., Ni S., Guan R. *Adsorption behavior of cationic dyes on citric acid esterifying wheat straw: kinetic and thermodynamic profile*. Desalination, 2008, vol. 230, pp. 220-228. <https://doi.org/10.1016/j.desal.2007.12.002>
5. Soldatkina L.M., Zavrishko M.A. *Application of agriculture waste as biosorbents for dye removal from aqueous solution*. Himija, fizyka ta tehnologija poverhni, 2013, vol. 4, no 1, pp. 99-104. <https://doi.org/10.15407/hftp04.01.099>
6. Wang P., Ma Q., Hu D., Wang L. *Adsorption of Methylene Blue by a low-cost biosorbent: citric acid modified peanut shell*. Desalin. Water Treat., 2016, vol. 57, no 22, pp. 10261-10269. <https://doi.org/10.1080/19443994.2015.1033651>
7. Jin Y., Zhang Y., Lü Q., Cheng X. *Biosorption of Methylene Blue by chemically modified cellulose waste*. J. Wuhan University of Technol.-Mater. Sci. Ed., 2014, vol. 29, no 4, pp. 817-823. <https://doi.org/10.1007/s11595-014-1003-7>

8. Arslanoglu H., Altundogan H. S., Tumen F. *Preparation of cation exchanger from lemon and sorption of divalent heavy metals*. Bioresource Techn., 2008, vol. 99, pp. 2699–2705. <https://doi:10.1016/j.biortech.2007.05.022>
9. Monroy-Figueroa J., Mendoza-Castillo I., Bonilla-Petriciolet A., Pérez-Cruz M.A. *Chemical modification of *Byrsonima crassifolia* with citric acid for the competitive sorption of heavy metals from water*. Int. J. Environ. Sci. Technol., 2015, vol. 12, pp. 2867–2880. <https://doi.org/10.1007/s13762-014-0685-x>
10. Danish M., Ahmad T., Nadhari W. N. A. W., Ahmad M., Khanday W. A., Ziyang L., Pin Z. *Optimization of banana trunk activated carbon production for Methylene Blue contaminated water treatment*. Appl. Water Sci., 2018, vol. 8, pp. 9–14. <https://doi.org/10.1007/s13201-018-0644-7>
11. Leyva-Ramos R., Landin-Rodriguez L.E., Leyva-Ramos S., Medellin-Castillo N.A. *Modification of corncob with citric acid to enhance its capacity for adsorbing cadmium(II) from water solution*. Chem. Eng. J., 2012, vol. 180, pp. 113–120. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2011.11.021>
12. Boehm H.P. *Chemical identification of surface groups*. Advances in catalysis and related subjects, 1966, vol. 16, pp. 179–274. [https://doi.org/10.1016/S0360-0564\(08\)60354-5](https://doi.org/10.1016/S0360-0564(08)60354-5)
13. 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, no 1, pp. 1–13. <https://doi.org/10.3390/colloids3010004>
14. Nemeth D., Dobos L., Gubicza L., Belafi-Bako K. *A Step towards the sustainable agriculture: preparation and investigation of an ion exchange material from agricultural wastes, process optimization by multi-step full factorial design*. Conservation, Information, Evolution, 2011, vol. 1, no 1, pp. 25–35.