

磁性ヤシガラ活性炭によるマラカイトグリーンの吸着

石川 将成, 下古谷 博司*

鈴鹿工業高等専門学校・材料工学科 (〒510-0294 三重県鈴鹿市白子町官有地)

*E-mail: hshimo@mse.suzuka-ct.ac.jp

Adsorption of Malachite Green from an Aqueous Solution onto Magnetic Activated Carbon

Masanari ISHIKAWA and Hiroshi SHIMOFURUYA

Department of Materials Science and Engineering, National Institute of Technology, Suzuka College.

Shiroko-cho, Suzuka-shi, Mie 5100294, Japan

(Received April 17, 2019; Accepted May 27, 2019)

Abstract

In the present investigation, magnetic activated carbon (MAC) was prepared from coconut activated carbon, and the adsorption potential of malachite green (MG) from an aqueous solution was explored. The effects of pH, adsorbent dosage, and agitation time on MG adsorption were studied in batch experiments. Results showed the maximum adsorption of MG on MAC at pH 3. Moreover, the adsorption of MG increased with increasing MAC dosage, and constant adsorption was observed at dosages of 0.2g and higher. Additionally, the adsorption of MG on MAC occurred in a comparatively short time, and MG was adsorbed in 20 min of agitation time. The maximum adsorption capacity of 37mg/g for MAC was obtained from the Langmuir isotherm. Our results showed that MAC was an effective adsorbent of MG from an aqueous solution.

Keywords: Adsorption, Magnetic activated carbon, Malachite green

1. 緒言

繊維, 製紙, 食品などの産業分野で利用されている色素にマラカイトグリーン(MG)がある[1, 2]。このMGは, トリフェニルメタン構造をもつカチオン性染料の一種である(図1)。このMGは遺伝毒性や発癌性を示すことが報告されており[3, 4], MGを含む廃水を直接放流することは海洋生物や人間の健康に大きな影響を与えるため, 放流前に処理する必要がある。廃水の処理には, 種々のものがあるが, 色素含有廃水の処理には単純で効果的な活性炭が使用される。この活性炭は, 色素などの有機物や重金属イオンなどの吸着剤として, 廃水処理プロセスでは広く利用されているが, 水中に分散した活性炭を分離・回収することは困難である[5, 6]。

そこで本研究では, 磁石等によって外部から磁場を印加することで, 吸着剤を容易に分離・回収することができる磁性活性炭の調製及びそれによるMG色素の吸着能について検討したので報告する。

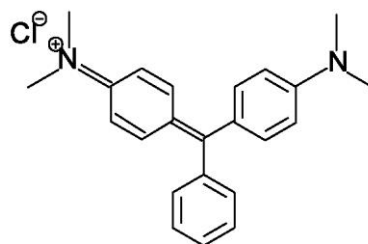


図1 MGの構造

2. 実験方法

2.1 試薬と試料

ヤシガラ活性炭 (1 級, 30~60mesh) と MG は, ナカライテスク株式会社のもを, 硝酸鉄(III)九水和物 (特級) 及び 10%アンモニア水は和光純薬工業株式会社のもを用いた。

ヤシガラ活性炭 (5g) はエタノール 100ml 及び蒸留水 100ml で順次洗浄した後, 乾燥機 (80℃) で乾燥させ, 摺鉢で砕き, ふるいで粒径を 75~150 μm に揃えたものを試料として用いた。

2.2 磁性ヤシガラ活性炭の調製

ヤシガラ活性炭への磁性の付与は, Haixin Guo らの方法 [7] に準じて以下のように行った。

2%硝酸鉄水溶液 100ml が入った 200ml 三口フラスコに粒径を揃えたヤシガラ活性炭 5g を添加した。その懸濁液を室温で 5 時間以上攪拌した後, 10%アンモニア水を徐々に加えて pH10 に調整し, さらに 24 時間攪拌した。その後, メンブレンフィルター (0.5 μm) を用いて濾過し得られたヤシガラ活性炭を窒素雰囲気中 400℃ で 12 時間加熱した。室温まで冷却した後, 磁場を印加することで, 磁性ヤシガラ活性炭のみを回収した。

2.3 吸着実験

500ppm の MG ストック溶液を目的濃度となるように 100ml 三角フラスコに適量入れ, 0.1M の HNO₃ 溶液または NaOH 溶液で混合液の pH を目標値になるように調整し最終容量が 50ml になるように蒸留水で希釈した。その混合液に試料を一定量添加し, 三角フラスコにゴム栓をした。恒温振とう機に移し 25℃, 100rpm で一定時間振とうした後, 磁場を印加し試料を回収した。吸着率は, 分光光度計を用いて得られた溶液の波長 617nm における吸光度を測定し, 次式により求めた。

$$\text{吸着率 (\%)} = ((A-B)/A) \times 100$$

A: 吸着前の MG 溶液の吸光度

B: 吸着後の溶液の吸光度

磁性ヤシガラ活性炭の MG 吸着に対する最適条件を検討するに当たり, pH, 振とう時間, 試料添加量が MG 吸着率に及ぼす影響について検討した。

3. 結果

磁性ヤシガラ活性炭に対する MG 吸着率の pH 依存性を図 2 に示す。

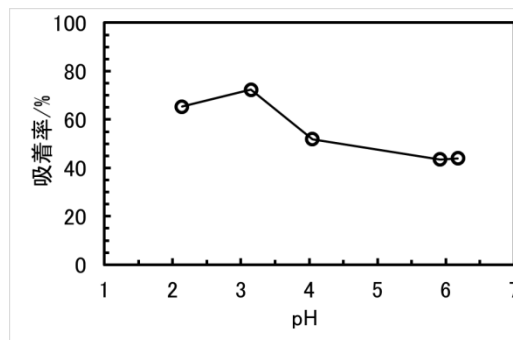


図 2 MG 吸着率の pH 依存性

MG 濃度: 100ppm, 試料添加量: 0.1g, 振とう時間: 30min

図 2 より磁性ヤシガラ活性炭は, pH2~6 の範囲では, pH3 において最も高い吸着率を示した。従って, MG 吸着に対する最適 pH として 3 を選択した。

図 3 は, MG 吸着率に及ぼす磁性ヤシガラ活性炭添加量の影響を示している。

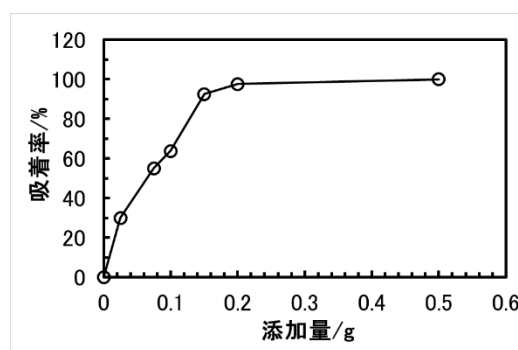


図 3 MG 吸着率に対する添加量の影響

MG 濃度: 100ppm, pH: 3, 振とう時間: 30min

図 3 から分かるように, MG 吸着率は磁性ヤシガラ活性炭の添加量 0.15g までは直線的に増加し, 添加量 0.2g で

ほぼ一定値に達し平衡状態になることが明らかとなった。このことから、磁性ヤシガラ活性炭の最適添加量として 0.2g を選択した。

次に、MG 吸着率に及ぼす振とう時間の影響を図 4 に示す。

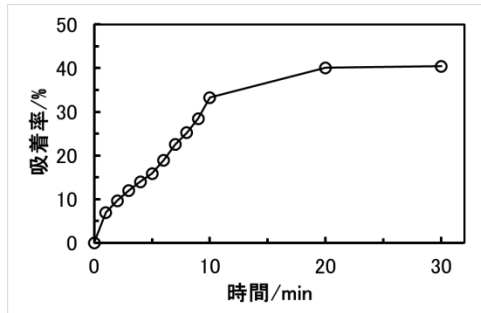


図 4 MG 吸着率に対する振とう時間の影響

MG 濃度:100ppm, pH:3, 試料:0.05g

MG 吸着率は、振とう時間 10 分までは時間経過とともに直線的に増加し、その後緩やかに上昇し 20min 以後は一定値となり比較的短時間で平衡状態に達することが分かった。従って、最適振とう時間として 20min を選択した。

以上の結果から、磁性ヤシガラ活性炭の MG 吸着に対する最適条件を表 1 に示す。また、最適条件下での MG 吸着試験結果を図 5 に示す。

表 1 磁性ヤシガラ活性炭の MG 吸着に対する最適条件

pH	試料 (g)	振とう時間 (min)
3	0.2	20



図 5 最適条件下における MG 吸着除去試験結果

左:コントロール, 右:磁性ヤシガラ活性炭

図 5 から分かるように、水中に分散していた MG が磁性ヤシガラ活性炭に吸着し磁石に引き寄せられた結果、溶液全体が無色透明になっていることが確認できる。また、MG を吸着した磁性ヤシガラ活性炭が磁石に引き寄せられることで容易に溶液から回収可能であることも分かる。従って、磁性ヤシガラ活性炭は、MG 吸着剤として機能し磁場を印加することで容易に回収可能な MG 色素吸着剤への応用が期待できる。

4. 考察

磁性ヤシガラ活性炭への MG 飽和吸着量 (mg/g) は、Langmuir 吸着等温線から求めることができる。Langmuir 吸着等温式を (1) 式に示す。

$$1/q = (1/A \cdot Q_m) \cdot (1/C_f) + (1/Q_m) \quad (1)$$

A: 吸着平衡定数

Q_m (mg/g): 飽和吸着量

ここで、吸着量 q は (2) 式で示された物質収支式から算出することができる。

$$q = (C_o - C_f) V / W \quad (2)$$

q (mg/g): 試料 1g に対する MG 吸着量

C_o (mg/l): MG 溶液の初期濃度

C_f (mg/l): 溶液中の MG 濃度

V (l): 溶液量

W (g): 磁性ヤシガラ活性炭の添加量

従って、飽和吸着量である Q_m は (1) 式の関係から $1/C_f$ に対して $1/q$ をプロットし、得られた直線式の切片 ($1/Q_m$) からその逆数をとることで計算できる。

図 6 は、Langmuir 吸着等温線を示している。

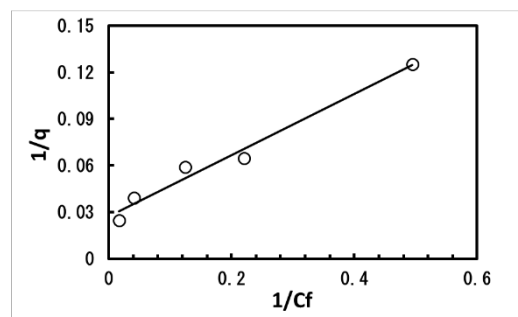


図 6 Langmuir 吸着等温線

pH:3, 試料添加量:0.2g, 振とう時間:30min

図6より、磁性ヤシガラ活性炭の飽和吸着量(Qm)を計算すると37mg/gとなった。また、磁性を付与する前のヤシガラ活性炭を用いて同様に飽和吸着量を測定すると77mg/gであった。磁性ヤシガラ活性炭と磁性を付与する前のヤシガラ活性炭の飽和吸着量を表2に示す。

表2 試料の飽和吸着量

飽和吸着量 (ヤシガラ活性炭)	飽和吸着量 (磁性ヤシガラ活性炭)
77 (mg/g)	37 (mg/g)

磁性ヤシガラ活性炭の飽和吸着量は、磁性付与前の48%に低下している。これは、ヤシガラ活性炭に磁性を付与することで活性炭表面のMG吸着サイトが減少し、その結果、MG吸着量が減少したものと考えられる。磁性ヤシガラ活性炭の飽和吸着量は、磁性を付与することで約半分に低下するが、図5から明らかのようにMGを十分に吸着することができるため、磁性ヤシガラ活性炭はMG吸着剤として有効であり磁場の印加により容易に分離・回収できる吸着剤として応用できることが示唆された。

結論

本研究では、磁性ヤシガラ活性炭を用いてそのMG吸着能について評価した。その結果、磁性ヤシガラ活性炭へのMG吸着に対する最適条件は、pH3、試料添加量0.2g、振とう時間20minであった。また、ヤシガラ活性炭に磁性を付与することでMG吸着能については磁性を付与する前の活性炭に劣るものの、磁場の印加により容易に分離・回収できることが明らかとなった。従って、磁性ヤシガラ活性炭は、水溶液中に分散しているMG吸着剤としての応用が期待できる。

謝辞

ヤシガラ活性炭への磁性付与に対し支援を頂きました生物応用化学科の下野晃教授に感謝いたします。

参考文献

- [1] Sabrathinam Shanmugam, Riyadharshini Ulaganathan, Krishnaswamy Swaminathan et. al., Enhanced biodegradation and detoxification of malachite green by *Trichoderma asperellum* laccase: Degradation pathway product analysis, *International Biodeterioration & Biodegradation*, vol.125, pp.258-268 (2017)
- [2] Faizah Naseeruteen, Nur Shahirah Adbu Hamid, Faiz Bukhari Mohd Suah et. al., Adsorption of malachite green from aqueous solution by using novel chitosan ionic liquid beads, *International Journal of Biological Macromolecules*, vol.107, pp.1270-1277 (2018)
- [3] Sandra J. Culp, Lonnie R. Blankenship, Donna F. Kusewitt, et. al., Toxicity and metabolism of malachite green and leucomalachite green during short-term feeding to Fischer 344 rats and B6C3F1 mice, *Chemico-Biological Interactions*, vol.122, pp.153-170 (1999)
- [4] Sandra J. Culp, Paul W. Mellick, Ronald W. Trotter, et.al., Carcinogenicity of malachite green chloride and leucomalachite green in B6C3F1 mice and F344 rats, *Food and Chemical Toxicology*, vol.44, pp.1204-1212 (2006)
- [5] Zhigang Jia, Kuankuan Peng, Yanhua Li, Rongsun Zhu, Preparation and application of novel magnetically separable γ -Fe₂O₃/activated carbon sphere adsorbent, *Materials Science and Engineering: B*, vol.176, No.11, pp.861-865 (2011)
- [6] Fatma Bouaziz, Mohamed Koubaa, Fatma Kallel, et. al., Adsorptive removal of malachite green from aqueous solutions by almond gum: Kinetic study and equilibrium isotherms, *International Journal of Biological Macromolecules*, vol.105, pp.56-65 (2017)
- [7] Haixin Guo, Youfen Lian, Lulu Yan et. al., Cellulose-derived superparamagnetic carbonaceous solid acid catalyst for cellulose hydrolysis in an ionic liquid or aqueous reaction system, *Green Chemistry*, vol.15, No.8, pp.2167-2174 (2013)