

ВИЛУЧЕННЯ ІОНІВ ПЛЮМБУМУ ВОДОРОСТЯМИ БАСЕЙНУ ЧОРНОГО МОРЯ

Досліджено кінетичні характеристики процесу біосорбції іонів плюмбуму водоростями Чорного моря. Методом математичного моделювання встановлено переважаючий механізм біосорбції та лімітувальна стадія цього процесу.

Ключові слова: біосорбція, водорості, кінетика, важкі метали.

Вступ

Водорості є перспективними біосорбентами через невисоку вартість, доступність, високі сорбційні характеристики і розвинену площу поверхні. Закордонними дослідниками встановлено доцільність використання водоростей басейну Атлантичного і Тихого океанів для вилучення важких металів зі стічних вод. Такі технології впроваджуються у промисловість як економічно вигідні та екологічно безпечні. Враховуючи забрудненість території України важкими металами, актуальним є використання біосорбційних технологій для розв'язання цієї проблеми [1].

Метою нашого дослідження є одержання біосорбентів на основі водоростей басейну Чорного моря для вилучення важких металів із водних розчинів.

Матеріали і методи досліджень

Підготовка біомаси. Водорості *Enteromorpha l.* і *Cystoseira c.* збирали на узбережжі Чорного моря, промивали дистильованою водою і висушували при 80 °С протягом 12 год. Одержані біосорбенти подрібнювали в лабораторному млині й використовували фракцію 0,1–2 мм.

Кінетика біосорбції іонів плюмбуму. Наважки біосорбенту $1 \pm 0,001$ г поміщали у лабораторні стакани (2000 см³) та заливали 2000 см³ розчином Pb(NO₃)₂ концентрацією $2,0 \cdot 10^{-3}$ моль/дм³. Отримані розчини перемішували за допомогою електричної мішалки. Через визначений відрізок часу відбирали проби (1 см³) і аналізували методом капілярного зонального електрофорезу на вміст металу.

Визначення концентрації іонів плюмбуму (II) методом капілярного зонального електрофорезу. Зміну концентрації іонів плюмбуму (II) вимірювали методом зонального капілярного електрофорезу. Для можливості використання прямого УФ-детектування при довжині хвилі 254 нм

проводили передкапілярну дериватизацію розчином ЕДТА у 100 мМ фосфатному буфері. Для кількісного та якісного аналізу використовували електролітний розчин з рН 6,68, який містив 100 мМ фосфатний буфер та цетилтриметиламонійбромід для обернення електроосмотичного потоку. Вихід піку комплексу [Pb²⁺-ЕДТА]²⁻ при прикладеній напрузі 15 кВ спостерігався на 7 хв. Інтервал визначення [Pb²⁺-ЕДТА]²⁻ становить $2 \cdot 10^{-3} - 5 \cdot 10^{-6}$ моль/дм³.

Результати та їх обговорення

Вплив методу підготовки біомаси на біосорбцію плюмбуму. Для покращення сорбційних властивостей біомасу обробляли за різної температури хімічними реагентами різної природи: кислотами, лугами, солями і органічними розчинниками. У всіх випадках спостерігається збільшення ступеня вилучення важких металів з водних розчинів порівняно з необробленою біомасою (рис. 1).

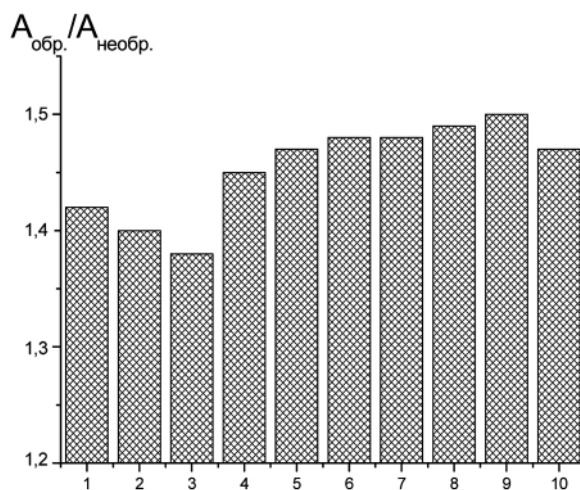


Рис. 1. Вплив методу підготовки біомаси на біосорбцію купруму (II) і плюмбуму: 1 – H₂O (100 °С); 2, 3 – HNO₃ (20, 100 °С); 4, 5 – HCl (20, 100 °С); 6, 7 – NaOH (20, 100 °С); 8 – (NH₄)₂SO₄ (20 °С); 9 – CaCl₂ (20 °С); 10 – C₂H₅OH (20 °С)

Отже, для покращення вилучення йонів плумбуму доцільно використовувати обробку лугами і солями. Збільшення біосорбції після обробки біомаси можна пояснити кількома факторами. Модифікація біомаси з подальшим нагріванням призводить до реорганізації клітинної стінки, внаслідок чого збільшується кількість доступних функціональних груп. Обробка кислотою і нагрівання руйнують деякі компоненти клітинної стінки. Також при нагріванні відбувається денатурація білків і змінюється структура стінки [2]. Усі ці ефекти пояснюють збільшення адсорбції при модифікації.

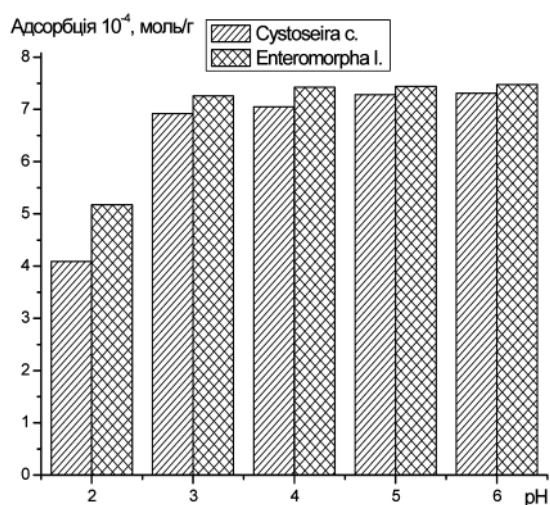


Рис. 2. Вплив рН на біосорбцію плумбуму (II) водоростями

Вплив рН на біосорбцію плумбуму (II) водоростями. Було досліджено вплив рН водних розчинів на вилучення плумбуму (II) (рис. 2). рН-розчину варіювали в межах від 2 до 6. Подальше

підвищення рН було недоцільне, оскільки спостерігалось випадіння осадів гідроксидів досліджуваних металів.

Отже, при збільшенні рН сорбційна ємність біосорбентів підвищується і досягає максимального значення при рН 6. Наприклад, вилучення йонів плумбуму (II) водорістю *Enteromorpha l.* збільшується з 0,52 ммоль/г при рН 2 до 0,75 ммоль/г при рН 6. Це підтверджує, що рН є важливим фактором при біосорбції важких металів.

Оскільки зміна початкового значення рН впливає як на активні центри клітинних стінок, так і на поведінку металів, цей вплив можна пояснити з трьох точок зору: різницею між рН-розчину та ізоелектричною точкою біосорбенту, конкурентною адсорбцією між протонами і йонами металів та наявними лігандами на поверхні клітинних стінок.

Вплив початкової концентрації йонів металів на біосорбцію плумбуму (II) водоростями. Початкова концентрація йонів металів у розчині є важливим фактором процесу біосорбції. З підвищенням концентрації металів різниця між концентраціями на поверхні біосорбентів і в розчині стає більшою, тобто збільшується рушійна сила масопереносу, що призводить до збільшення рівня адсорбції. Крім того, збільшується число зіткнень між йонами металу і біосорбентом, що також призводить до збільшення сорбції. На рис. 3 показано вплив початкової концентрації плумбуму (II) на адсорбцію при рН 6.

Кінетика біосорбції плумбуму (II) водоростями. Кінетичні дослідження, результати яких наведено на рис. 4, були проведені для визначення часу досягнення сорбційної рівноваги.

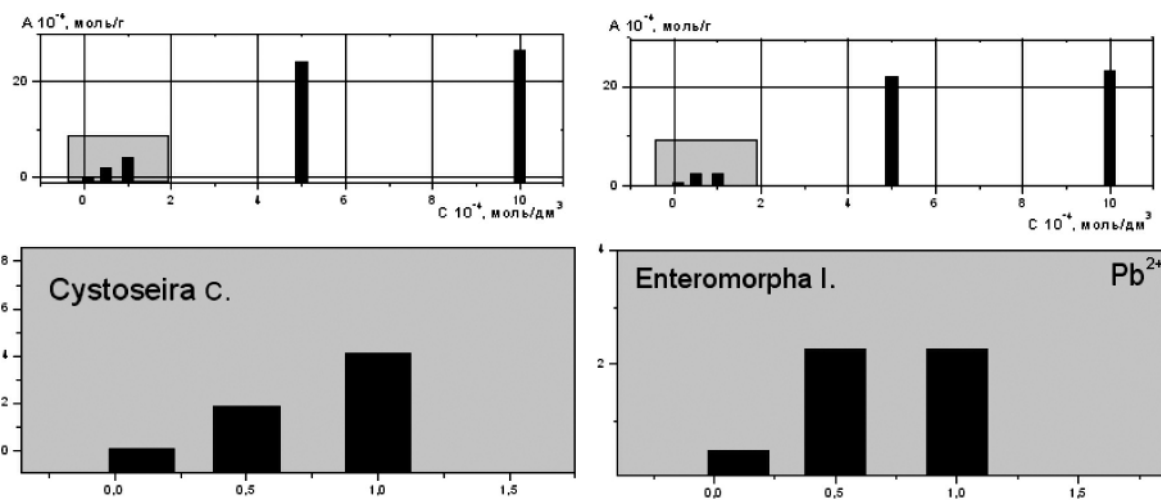


Рис. 3. Вплив початкової концентрації металу на біосорбцію плумбуму (II) водоростями

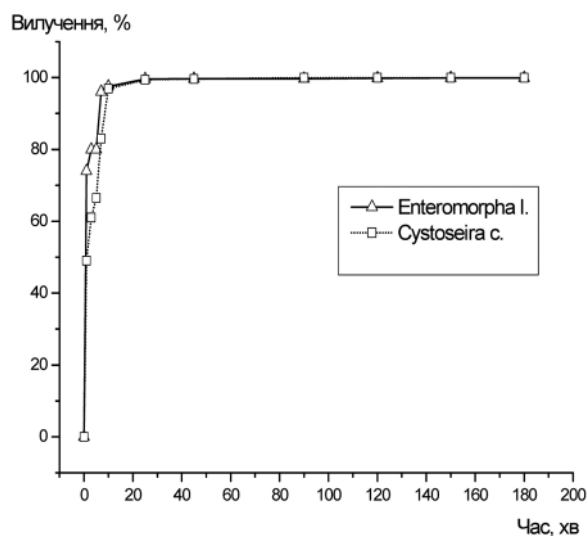


Рис. 4. Кінетичні криві сорбції йонів свинцю (II) з водних розчинів біосорбентами

На основі аналізу отриманих результатів з кінетики сорбції йонів свинцю (II) різними видами водоростей можна зробити такі висновки:

- усім досліджуваним біосорбентам достатньо 1 год для досягнення сорбційної рівноваги;
- 90 % йонів свинцю (II) поглинається у перші 7–15 хв експерименту.

Для встановлення механізму біосорбції використовували кінетичні моделі псевдопершого і псевдодругого порядку.

Модель Лагергрена псевдопершого порядку виражається рівнянням [3]:

$$\frac{dA}{dt} = K_{1,ads} (A_e - A),$$

де A_e і A – вміст адсорбованих йонів металів у біосорбенті під час рівноваги і в будь-який момент часу t (хв), відповідно; $K_{1,ads}$ – константа Лагергрена біосорбції першого порядку, хв^{-1} . Розраховані константи цієї моделі наведено в табл. 1.

Таблиця 1. Константи моделі псевдопершого порядку

Водорість	$K_1, \text{хв}^{-1}$	$A_e, \text{моль/г}$	R^2
Cystoseira c.	0,0399	$4,91 \cdot 10^{-4}$	0,6869
Enteromorpha l.	0,0459	$3,45 \cdot 10^{-4}$	0,8114

Одержані коефіцієнти кореляції свідчать, що залежності $\ln(A_e - A)$ від t не є лінійними. Отже, ця модель не придатна для опису кінетики біосорбції важких металів.

Модель псевдодругого порядку ґрунтується на припущенні, що біосорбція проходить за механізмом другого порядку. Це означає, що ступінь зайнятих адсорбційних центрів пропорційний квадрату незайнятих адсорбційних центрів [3]:

$$\frac{dA}{dt} = K_{2,ads} (A_e - A)^2,$$

де $K_{2,ads}$ – константа другого порядку біосорбції ($\text{г/мг} \cdot \text{хв}$). Розраховані константи даної моделі наведено в табл. 2.

Таблиця 2. Константи моделі псевдодругого порядку

Водорість	K_2	$A_e, \text{мг/г}$	R^2
Cystoseira c.	$3,24 \cdot 10^{-3}$	$4,03 \cdot 10^{-3}$	0,9998
Enteromorpha l.	$6,26 \cdot 10^{-3}$	$4,01 \cdot 10^{-3}$	0,9999

Високі коефіцієнти кореляції кінетичної моделі псевдодругого порядку свідчать, що біосорбція йонів металів відповідає цій моделі. Отже, процес вилучення металів відбувається завдяки йонному обміну.

Швидкість адсорбції визначається лімітуючою стадією: зовнішньою або внутрішньою дифузійною та хімічною реакцією на поверхні сорбенту. Для встановлення цієї стадії використовували дифузійні кінетичні моделі.

Модель Еволіха – вид експоненційного рівняння кінетики адсорбції [4]:

$$\frac{dA}{dt} = \alpha e^{-\beta A},$$

де α – початкова швидкість сорбції, $\text{ммоль/г} \cdot \text{хв}$; β – константа десорбції, г/ммоль . Розраховані константи цієї моделі наведено в табл. 3.

Таблиця 3. Константи моделі Еволіха

Водорість	$\alpha, \text{ммоль/г} \cdot \text{хв}$	$\beta, \text{г/ммоль}$	R^2
Cystoseira c.	$1,55 \cdot 10^5$	2,609	0,7899
Enteromorpha l.	$1,77 \cdot 10^5$	4,539	0,7117

Розрахована початкова швидкість процесу біосорбції є дуже великою. Отже, взаємодія з активними центрами поверхні не є лімітувальною стадією процесу біосорбції.

Внутрішня дифузія описана моделлю Вебера–Морріса [5]:

$$R = K_{id} (t)^a,$$

де R – процент металу, який просорбувався; K_{id} – константа внутрішньочастинкової дифузії ($\%/ \text{хв}$), відсоток металу, адсорбований за одиницю часу; a – градієнт лінійності графіку.

Розраховані константи цієї моделі наведено в табл. 4.

Таблиця 4. Константи моделі Вебера–Морріса

Водорість	$K_{id}, \%/ \text{хв}$	a	R^2
Cystoseira c.	70,129	0,0826	0,6564
Enteromorpha l.	78,091	0,0559	0,7306

Розраховані константи швидкості внутрішньочастинкової дифузії мають високі значення,

отже, дифузія всередину частинки біосорбенту не визначає загальну швидкість біосорбції.

Маккей і Путс у 1980 р. запропонували модель, яка описується рівнянням [5]:

$$A_t = X_i + K^1 t^{1/2}.$$

Нахил лінійної частини залежності адсорбції від кореня квадратного з часу дає початковий рівень сорбції, яка контролюється дифузією до приграничних шарів (зовнішня дифузія в плівку, K^1 (моль/г \sqrt{t})). Екстраполяція лінійного відрізку до осі часу дає значення X_i , пропорційне товщині приграничного шару. Розраховані константи цієї моделі наведено в табл. 5.

Таблиця 5. Константи моделі Маккея і Путса

Водорість	K^1 , моль/г \sqrt{t}	X_i	R^2
<i>Cystoseira</i> с.	0,7692	1,1977	1,0000
<i>Enteromorpha</i> l.	0,4960	2,3647	1,0000

Константа швидкості зовнішньої дифузії на п'ять порядків менше, ніж константа швидкості взаємодії з активними центрами поверхні. Отже,

дифузія до приграничних шарів є лімітуючою стадією процесу біосорбції.

Висновки

1. Встановлено, що зростання сорбційної ємності при обробці біомаси відносно Pb^{2+} в 1,3–1,5 рази відбувається за рахунок збільшення кількості доступних функціональних груп.

2. Доведено, що при збільшенні рН сорбційна ємність біосорбентів підвищується і досягає максимального значення Pb^{2+} – (7,3 і 7,48)·10⁻⁴ моль/дм³ на *Enteromorpha* l. і *Cystoseira* с. відповідно при рН 6.

3. На основі дослідження процесу кінетики біосорбції встановлено:

- вилучення іонів металів водоростями на 90 % відбувається за перші 10–12 хв;
- лімітуючою стадією є дифузія у приграничні шари біосорбенту ($K^1 = 0,21 - 0,98$ моль/(г·хв^{0,5}));
- переважаючим механізмом біосорбції іонів металів є процес йонного обміну, що підтверджується високими значеннями коефіцієнтів кореляції кінетичної моделі псевдодругого порядку ($R^2 = 0,98-0,99$).

- [1] Зборщик Я. А. Сорбційні властивості водоростей по відношенню до іонів купруму (II) / Я. А. Зборщик, Н. Г. Антонюк, І. С. Колесник // Наукові записки НаУКМА. Серія «Хім. науки і технол.». – 2007. – Т. 66. – С. 60–66.
- [2] Fourest E. Contribution of sulphonate groups and alginate to heavy metal biosorption by the dry biomass of *Sargassum fluitans* / E. Fourest, B. Volesky // Environ. Sci. Technol. – 1996. – V. 30. – P. 277–282.
- [3] Paul S. Biosorption of Pb(II) by Bacillus cereus immobilized in calcium alginate gel / S. Paul, D. Bera, P. Chattopadhyay,

- L. Ray // Journal for Hazardous Substance Research. – 2006. – Vol. 5. – P. 2–1 – 2–13.
- [4] Preetha B. Biosorption of zinc (II) by hizopus arrhizus : equilibrium and kinetic modeling / B. Preetha, T. Viruthagiri // African Journal of Biotechnology. – 2005. – V. 4. – P. 505–508.
- [5] Igwe J. C. A bioseparation process for removing heavy metals from waste water using biosorbents / J. C. Igwe, A. A. Abia // African Journal of Biotechnology. – 2006. – V. 5. – P. 1167–1179.

I. Davidovich, N. Antoniuk

LEAD REMOVAL BY ALGAE OF BLACK SEA

The kinetic characteristics of the lead biosorption process by Black Sea alga were determined. The mechanism of biosorption and limitative stage of this process by the method of mathematical analysis were defined.

Keywords: biosorption, alga, kinetic, mathematical analysis.