

УД К 628.33+576

Зборщик Я. А., Антонюк Н. Г., Колесник І. С., Лапко В. В.

СОРБЦІЙНІ ВЛАСТИВОСТІ ВОДОРОСТЕЙ ПО ВІДНОШЕННЮ ДО ЙОНІВ КУПРУМУ (II)

Розглянуто можливість використання біосорбентів для очистки промислових стоків від забруднення йонами важких металів, досліджено фізико-хімічні показники біосорбентів: вологість, сорбційний об'єм пор, повну обмінну ємність, а також кінетику та статичу процесу вилучення йонів купруму (II) з водних розчинів.

Вступ

Важкі метали (ВМ) належать до групи стійких природних речовин, що досить повільно піддаються руйнуванню. Висока концентрація ВМ у об'єктах навколишнього середовища згубно впливає на живі організми. Використання людиною води та сільськогосподарської продукції, забруднених ВМ, призводить до акумуляції цього виду токсикантів в організмі, що спричиняє цілу низку різноманітних хвороб, а у крайніх випадках призводить до смерті.

Для очищення промислових стоків від забруднення ВМ застосовують мембранні та сорб-

ційні методи, хімічне та електричне осадження, йонообмінні смоли, але у випадку з малоконцентрованими розчинами їх застосування є економічно недоцільним. Біосорбція морськими водоростями є економічно ефективним та нешкідливим методом видалення ВМ із водних розчинів. Однією з важливих переваг водоростей як біосорбентів є нещодавно відкрита їхня здатність захищати себе від шкідливого впливу бактерій та грибків шляхом синтезу природних антибіотиків [1,2]. У роботі [3] наведено дані гістологічного дослідження щодо особливої стійкості кортикального шару *Laminaria sp.*, навіть за

екстремальних методів обробки, що є дуже важливим фактом для проведення процесу десорбції. Також важливими перевагами біосорбції морськими водоростями є:

- поширений природний ресурс, що легко відновлюється;
- висока сорбційна ємність;
- здатність селективно видаляти ВМ із розчину;
- регенерація біосорбентів без значного зменшення сорбційної ємності;

відсутність вторинних відходів через можливість відновлення ВМ із концентрованих розчинів.

через схожість процесів із йонним обміном можливість проведення біосорбції на тому самому обладнанні.

У більшості випадків для дослідження сорбційних властивостей морських водоростей по відношенню до йонів ВМ використовувалися представники відділу Бурі водорості, переважно *Laminariales* та *Fucales*, що з біохімічного погляду пояснюється у роботі [4]. Слід зауважити, що у роботах [1, 5, 6] наведено результати ви-

сокої сорбційної ємності певних видів водоростей відділу Зелені водорості.

На практиці дуже важко розкласти загальний процес поглинання ВМ біосорбентами на прості складові, тому що біосорбція — це одностадійний складний комплексний механізм, що може проходити за рахунок таких процесів: фізична сорбція, йонний обмін, комплексоутворення, хімічне осадження.

Експериментальна частина

У цій роботі об'єктами досліджень було обрано такі морські водорості: *Cladostephus v.*, *Laminaria d.*, *Cystoseira c.* — належать до відділу *Phaeophyta*; *Enteromorpha l.* — *Chlorophyta*; *Zostera n.* — водна рослина класу *Liliopsida*. Водорість родини *Laminariales* було зібрано в Атлантичному океані біля узбережжя Великої Британії, а решту — в акваторії Чорного моря. На рис. 1. подані фотографії досліджуваних водоростей.

Ус і п'ять зразків біосорбентів було висушено та подрібнено за допомогою лабораторного млинка на частинки розміром 1–2 мм.

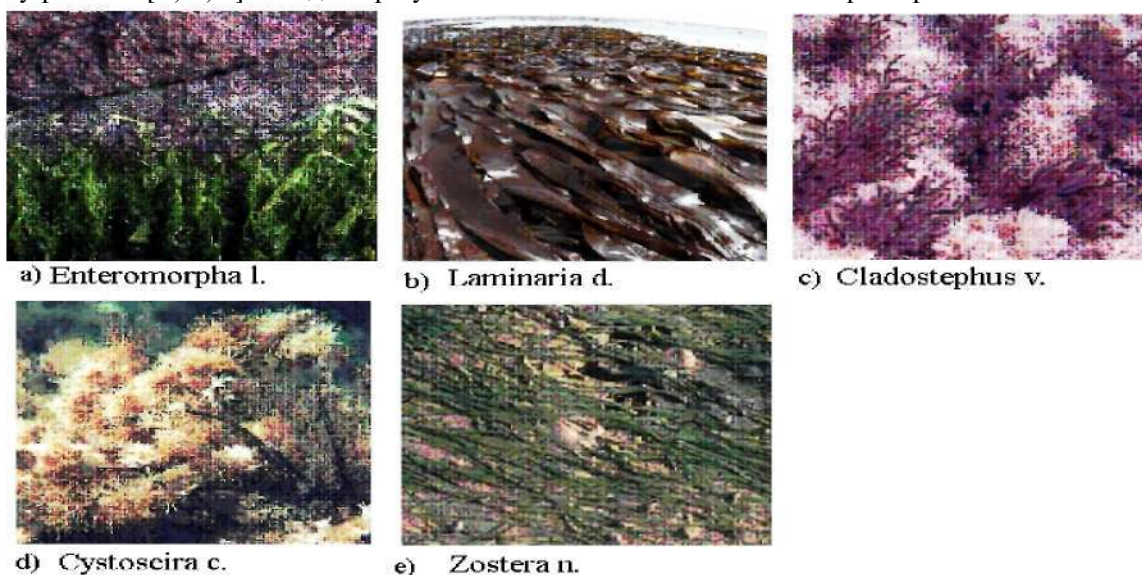


Рис. 1. Морські водорості

Перед дослідженнями сорбційних властивостей водоростей визначили фізико-хімічні характеристики біосорбентів.

Вологість біосорбентів визначали, вимірюючи зміну маси біосорбентів після витримання у сушильній шафі за температури 105–110 °C протягом 8 год.

Залежність втрати ваги біосорбентів від температури карбонізації (рис. 2) встановлювали у муфельній печі за температури від 100 до 300 °C та тривалості карбонізації від 1 год. до 15 хв. Як

видно з рис. 2, для водоростей характерна низька втрата маси (до 30 %), що свідчить про наявність великої кількості мінеральної (зольної) субстанції порівняно з вуглецевими сорбентами. Подібні результати отримані і в роботі [7], автори якої пояснюють цей факт наявністю оксидів різного типу у складі досліджуваних водоростей.

Сорбційний об'єм пор визначався класичним методом за сорбцією пари води та парів бензолу. Результати досліджень подано на рис. 3.

На основі аналізу отриманих результатів із

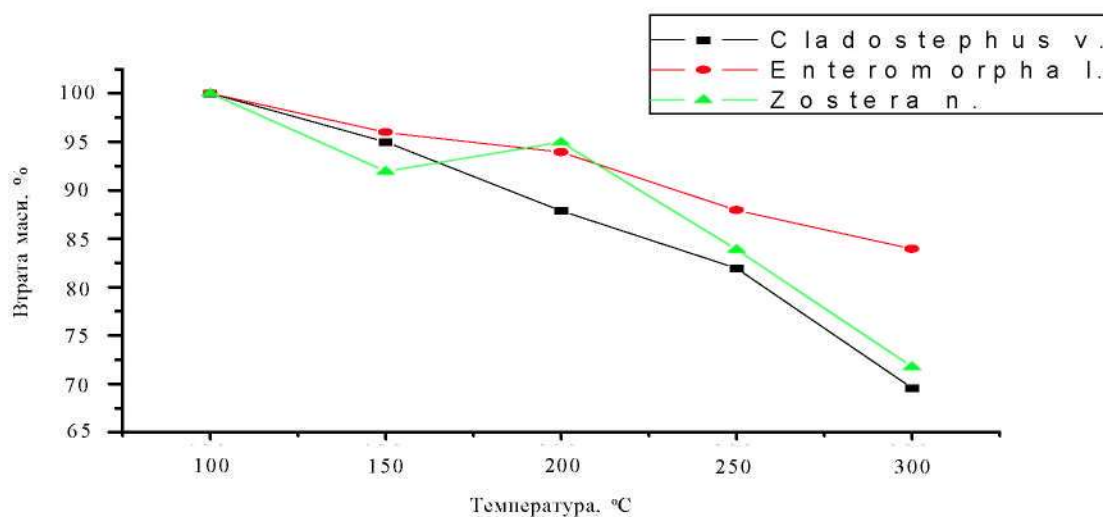


Рис. 2. Залежність втрати маси водоростей від температури карбонізації (час карбонізації для кожної температури починаючи від 100° C відповідно становив 1 год, 30 хв, 20 хв, 15 хв)

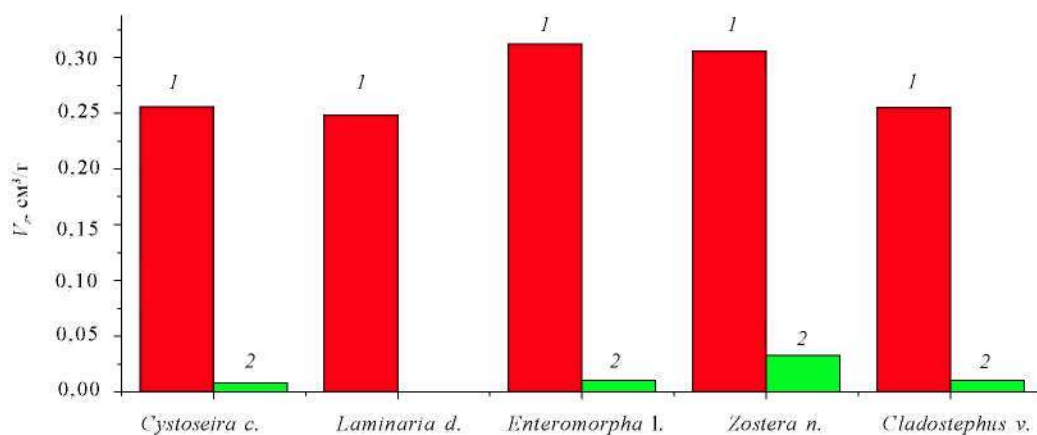


Рис. 3. Сорбційний об'єм (1 – за сорбцією пари води, 2 – за сорбцією парів бензолу)

визначення сорбційного об'єму пор можна зробити такі висновки: найбільший об'єм пор за адсорбцією пари води ($0,3122 \text{ cm}^3/\text{g}$) має *Enteromorpha l.*, а за адсорбцією парів бензолу ($0,032881 \text{ cm}^3/\text{g}$) – *Zostera n.*; усі досліджувані біосорбенти мають більшу спорідненість до сорбції полярних речовин. Тож можна зробити висновок, що біосорбенти сприятливіші до адсорбції полярних частинок.

Більшість дослідників погоджується з визначальною роллю йонного обміну у процесі біосорбції [8–10], тому в цій роботі було досліджено повну обмінну ємність (ПОЄ) біосорбентів. Визначення ПОЄ проводили методом потенціометричного титрування на рН-метрі – 150 МА. Підготовлені зразки водоростей витримували в розчині НСІ, промивали дистильованою водою, переводили в Na-форму, через певний час відби-

рали аліквоту та проводили потенціометричне титрування $0,1 \text{ моль/дм}^3$ розчином НСІ. Було декілька циклів переведення з Н-форми в Na-форму. У результаті експериментів доведено, що ПОЄ збільшується внаслідок обробки біосорбентів (табл., де ПОЄ_1 – статична обмінна ємність при титруванні розчином НСІ початкових зразків біосорбентів, ПОЄ_2 – при повторному титруванні розчином НСІ). Диференціальні криві титрування подано на рис. 4.

Аналіз отриманих результатів дає змогу зробити висновок, що усі досліджені біосорбенти є поліфункціональними катіонітами. Розташування інтегральних кривих (рис. 4е) переважно в області низьких рН свідчить про незначну роль сильноокислотних груп у йонному обміні, що також узгоджується з результатами роботи [10], автор якої стверджує, що вирішальну роль

у процесі йонного обміну відіграє карбоксильна група альгінатів морських водоростей.

Таблиця. Повна обмінна ємність досліджуваних зразків біосорбентів

Назва водорості	ПОС ₁ , ммоль-екв/г	ПОС ₂ , ммоль-екв/г
<i>Zostera n.</i>	0,674	1,427
<i>Cladostephus v.</i>	0,923	1,456
<i>Enteromorpha l.</i>	0,666	1,352
<i>Cystoseira c.</i>	1,306	1,46
<i>Laminaria d.</i>	0,705	1,66

Кінетичні дослідження проводили з розчинів CuSO_4 концентрацією $1,7 \text{ ммоль/дм}^3$. Для перемішування утвореного колоїдного розчину використовували електричну мішалку з відповідною частотою обертів. Через визначений період часу відбиралися проби об'ємом $1\text{--}2 \text{ дм}^3$ та аналізувалися на вміст йонів купруму (II) методом капілярного зонального електрофорезу.

Проведені кінетичні дослідження (рис. 5) засвідчили, що для всіх досліджуваних біосорбентів, окрім *Cystoseira c.*, достатньо $20\text{--}120 \text{ хв}$ для досягнення сорбційної рівноваги; $70\text{--}80 \%$ йонів купруму (II) поглинається у перші $7\text{--}15 \text{ хв}$ експерименту.

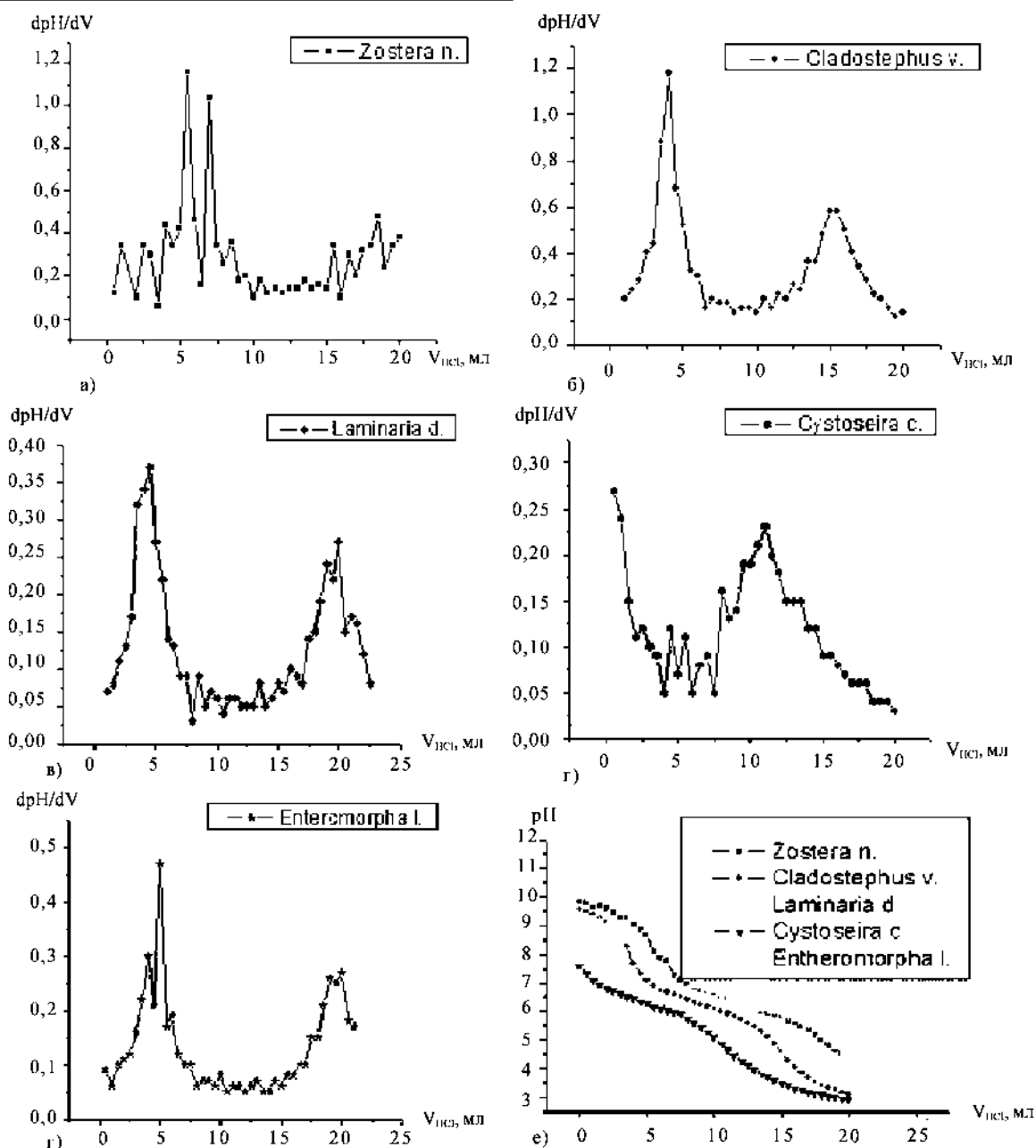


Рис 4. а), б), в), г), д) – диференціальні криві потенціометричного титрування; е) – інтегральні криві потенціометричного титрування морських водоростей розчином HCl

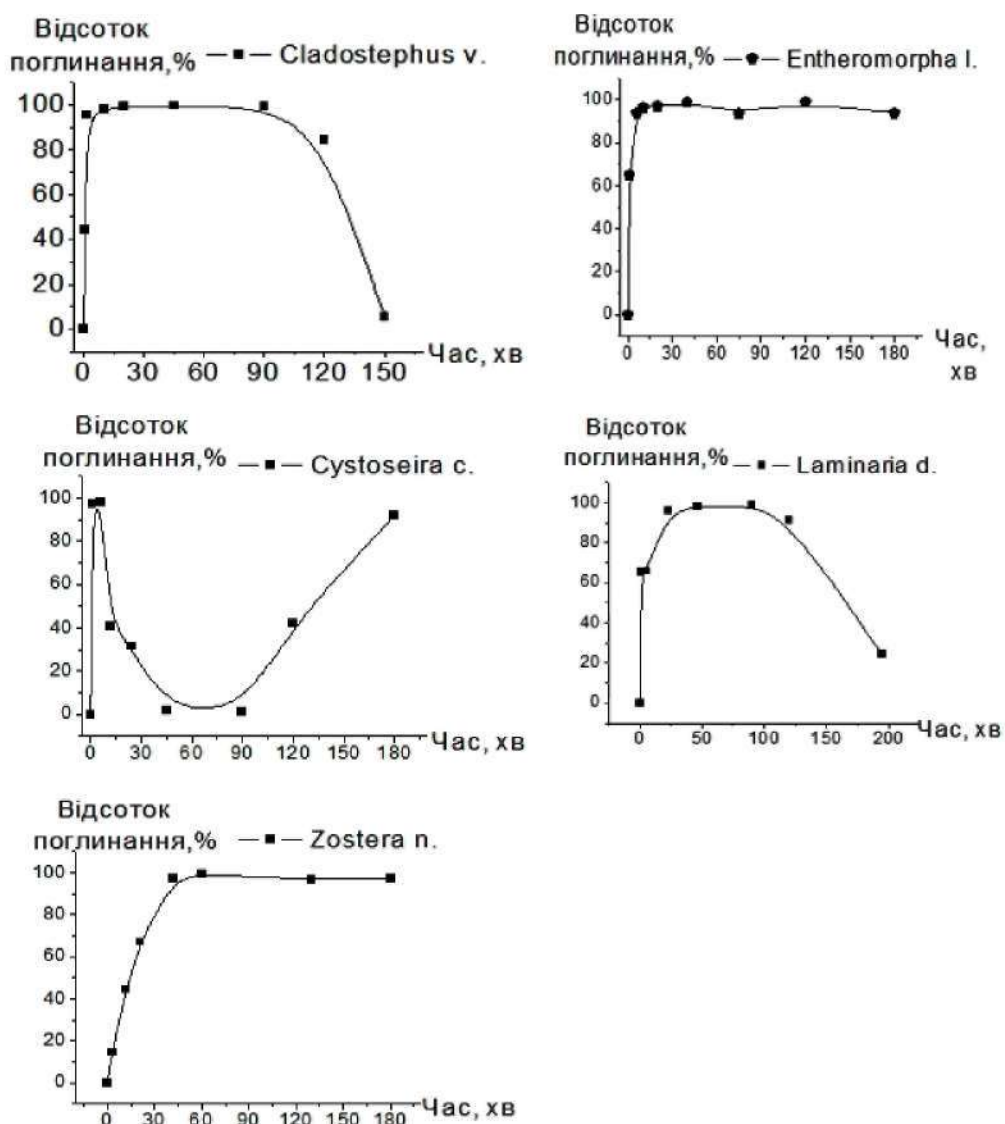


Рис. 5. Кінетичні криві сорбції йонів купруму (II) з водних розчинів біосорбентами

При проведенні експерименту спостерігався хвилюподібний характер залежностей відсотка поглиненої кількості купруму (II) від часу контакту для представників бурих водоростей. Пояснення цього факту у літературних джерелах поки що немає. Автори висловили припущення, що така залежність спостерігається через особливості біохімічного складу цього відділу водоростей та складністю механізму вилучення.

Для проведення дослідів із визначення ізо-терм адсорбції змінювали величину наважки біосорбентів від 0,1000 до 1,0000 г та використовували сталу концентрацію розчину CuSO_4

1,7 ммоль/дм³. Виміри ізо-терм адсорбції купруму (II) проводили при кімнатній температурі за умови постійного перемішування на автоматичному шейкері, завдяки чому досягався стан стійкої рівноваги. Після 24 год експерименту кон-

центрацію купруму (II) визначали методом зонального капілярного електрофорезу. Графічне подання ізо-терм сорбції наведено на рис. 6.

Крутий підйом ізо-терми свідчить про наявність великої кількості активних центрів на поверхні біосорбентів, а також про наявність йонного обміну як одного з основних механізмів поглинання. Визначальну роль йонного обміну у процесі вилучення йонів купруму (II) з водних розчинів свідчить зміна рН розчинів після поглинання порівняно з початковим розчином CuSO_4 .

Висновки

Проведені дослідження сорбційної рівноваги та хвилюподібний характер кінетичних кривих для бурих водоростей свідчить про складний механізм процесу поглинання йонів купруму (II)

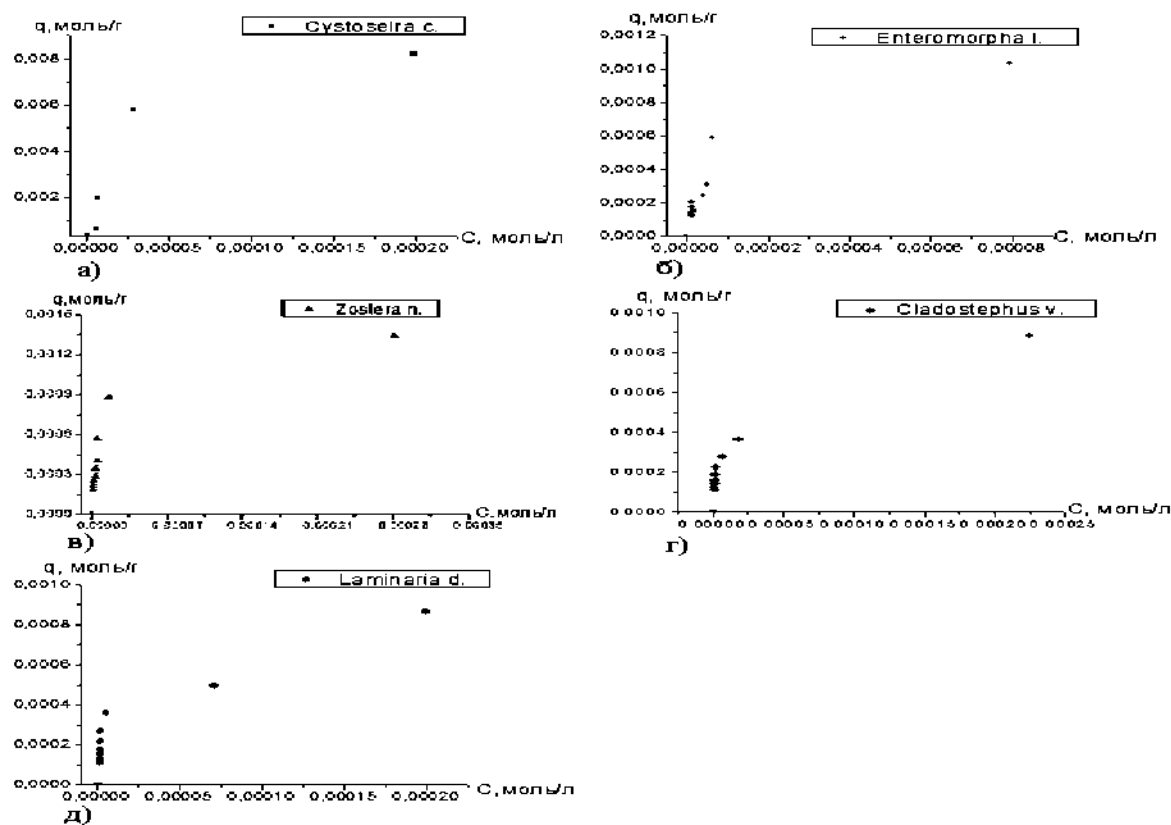


Рис. 6. Ізотерми сорбції йонів купруму (II) біосорбентами:
а) *Cystoseira c.*; б) *Enteromorpha l.*; в) *Zostera n.*; г) *Cladostephus v.*; д) *Laminaria d.*

з водних розчинів. Зміна рН у процесі сорбції та різке зростання ізотерми на початковій ділянці графіка підтверджує, що одним з основних механізмів процесу вилучення йонів купруму (II)

з водних розчинів є йонний обмін. Доведено можливість використання як бурих, так і зелених водоростей та рослин Чорного моря для вилучення йонів купруму (II) з водних розчинів.

1. Aguilera M., Clark C., Sanders J. Seaweed Surprise: Marine Plant Uses Chemical Warfare to Fight Microbes // *Scriptnews*.— 2005.— Vol. 35.— P. 345–370.
2. Швець Д. І., Антонюк Н. Г., Сосіна М. В., Опенько Н. М., Шеголева Г. О., Галушка Т. М. Можливість створення і перспективи використання біосорбентів для очищення промислових стічних вод від йонів важких металів // *Наукові записки НаУКМА*.— 2005.— Т. 42 «Хімічні технології та науки».— С. 26–27.
3. Селиванова А. Б. Гисто-химические исследования процессов сорбции цветных металлов сорбентом на основе ламинарии: Материалы V научной конференции.— Петропавловск-Камчатский.— 22–24 ноября 2004 г.— С. 45–54.
4. Davis T. A., Volesky B., Mucci A. A review of the biochemistry of heavy metal biosorption by brown algae // *Water research*.— 2003.— № 37.— P. 4311–4330.
5. Deng L., Zhu X., Wang X., Su Y., Su H. Biosorption of copper (II) from aqueous solutions by green alga *Cladophora fascicularis* // *Biodegradation*.— 2004.— Vol. 6.— P. 569–573.
6. Wang J., Chen C. Biosorption of heavy metals by *Saccharomyces cerevisiae*: A review // *Biotechnology Advances*.— 2006.— № 24.— P. 24427–451.
7. Ланко В. В., Сосіна М. В., Сафіянік І. Б., Швець Д. І. Синтез та нафтопоглинальні властивості вуглецевих сорбентів на основі водоростей // *Наукові записки НаУКМА*.— 2004.— Т. 28.— С. 17–20.
8. Fourest E., Roux J. C. Heavy metals Biosorption by fungal mycelia by-products: Mechanism and influence of pH // *Applied Microbiology & Biotechnology*.— 1996.— № 37.— P. 399–403.
9. Volesky B. Detoxication of metal bearing effluents: Biosorption for the next century // *Hydrometallurgy*.— 2001.— № 59.— P. 203–216.
10. Lodeiro P., Cordero B., Barriada J. L., Herrero R., Sastre de Vicente M. E. Biosorption of cadmium by biomass of brown marine macroalgae // *Bioresource Technology*.— 2005.— № 96.— P. 1796–1803.

Ya. Zborschyk, N. Antoniuk, I. Kolesnyk, V. Lapko

**SORPTION PROPERTIES OF ALGAE RELATIVELY
TO COPPER (II) IONS**

The possibility of biosorbents usage for industrial waste water purification from the pollution with heavy metals ions was examined, following physico-chemical indices of biosorbents are explored: humidity, sorption pore volume, total exchange capacity, as well as kinetics and statics of the process of copper ions extraction from water solutions were explored too.