

## БИОЛОГИЯ И ХИМИЯ

УДК 665.939.358; 612.396.11

Н.Г. Габрук, Ву Тхи Лиен, Буй Тхи Зьонг

### СОРБЦИЯ ИОНОВ МЕДИ БУРЫМИ ВОДОРОСЛЯМИ *SARGASSUM SWARTZII*

Данная работа представляет результаты изучения сорбции ионов меди морскими бурыми водорослями *Sargassum swartzii*, предоставленными Институтом биологии (Вьетнам) в рамках научного сотрудничества. На основе экспериментальных результатов определены характеристические условия извлечения ионов  $\text{Cu}^{2+}$  из водных растворов бурыми водорослями *Sargassum swartzii*. Соотношение сорбент : сорбат составляет 1 : 17, в процессе сорбции ионов меди pH растворов изменяется в диапазоне 2,0–2,8, максимальное извлечение (70%) достигается при pH = 3,5, оптимальная температура сорбции составляет 323 К.

**Ключевые слова:** кинетика сорбции; меди; бурые водоросли; загрязнение; тяжелые металлы.

#### Введение

В условиях активной антропогенной деятельности загрязнение природных пресных вод тяжелыми металлами стало особо острой проблемой. Достаточно сказать, что для тяжелых металлов не существует надежных механизмов самоочищения. Сорбционные методы успешно применяются для решения этой проблемы [1. С. 3].

Известно, что водоросли *Sargassum swartzii* обладают высокой катионообменной емкостью за счет содержания в них альгиновых кислот и их солей. Это позволяет использовать их в качестве носителя для биосорбентов [2. С. 54; 3. С. 4311]. Кроме того, они удовлетворяют требованиям, предъявляемым к сорбентам для очистки воды и продуктов питания, а именно не содержат токсичных компонентов, удобны в использовании и имеют невысокую стоимость. В данной работе предпринята попытка оценить поглотельную активность морских бурых водорослей *Sargassum swartzii* (Вьетнам).

#### Объекты и методы исследования

Объектами исследования являются бурые водоросли *Sargassum swartzii*, предоставленные институтом биологии (Вьетнам) в рамках научного сотрудничества [4. С. 511]. Образец водорослей подготавливали, растирая и просеивая через сито с диаметром отверстий 0,35 мм. В качестве сорбата использовали раствор меди. Выбор обусловлен высокой токсичностью и наличием в сточных водах меди, образующейся в результате использования медьсодержащих ядохимикатов.

Изучение сорбции ионов  $\text{Cu}^{2+}$  проводили в статических условиях при комнатной температуре. В колбы, содержащие навеску сорбента, помещали модельный раствор  $\text{CuSO}_4$  с определенной концентрацией. Содержимое в колбе периодически встряхивали, время экспозиции составило от 30 мин до 5 ч. Исследования сорбционной активности проводили при разных значениях pH, который устанавливали добавлением HCl различной концентрации. Растворы отделяли от твердой фазы фильтрованием через бумажный фильтр

«синяя лента». Концентрацию ионов  $\text{Cu}^{2+}$  определяли фотоколориметрическим методом на фотоколориметре LEKI SS 1207 [5. С. 330]. В данной работе необходимую температуру поддерживали с использованием термостата.

Эффективность процесса сорбции оценивали степенью извлечения ионов меди из раствора ( $S$ , %), которую рассчитывали по формуле

$$S = \frac{C_0 - C_p}{C_0} \times 100,$$

где  $C_0$  – исходная концентрация ионов меди в растворе, ммоль/л;  $C_p$  – равновесная концентрация ионов меди в растворе, ммоль/л.

В задачу исследования входило определить оптимальную массу навески сорбента, влияние температуры и pH на эффективность сорбции ионов меди бурыми водорослями.

#### Результаты и их обсуждение

Для установления оптимальной массы навески готовили серию навесок ( $\pm 0,01$ ) от 0,5 до 5 г бурых водорослей, которые заливали 50 мл стандартного раствора меди. Сорбцию проводили в статических условиях при периодическом встряхивании, время экспозиции составило 20 мин. Затем фильтрованием отделяли раствор  $\text{Cu}^{2+}$ . Зависимость степени извлечения ионов  $\text{Cu}^{2+}$  от массы сорбента представлена на рис. 1.

Как видно, при массе сорбента  $m = 3,0$  г степень извлечения тяжелого металла была максимальной и составила около 14%.

Для исследования закономерностей сорбции ионов  $\text{Cu}^{2+}$  фиксировали изменение pH фильтратов при различных начальных концентрациях модельных растворов и степень извлечения при этом ионов меди. Результаты представлены на рис. 2.

При взаимодействии сорбент – сорбат pH фильтратов увеличивается, следовательно, концентрация протонов в растворе в процессе сорбции уменьшается. Это позволяет предположить, что процесс сорбции на водорослях идет по ионному обмену (катионный обмен).

Как видно из рис. 2, степень извлечения ионов  $\text{Cu}^{2+}$  при начальной концентрации металла

$C_0 = 0,05$  М примерно в 4 раза выше, чем при  $C_0 = 0,2$  М, что соответствует отношению между исходными концентрациями, однако на исходных малых концентрациях степень извлечения больше. Этот факт подтверждает, что обменный характер сорбции связан с наличием карбоксильных групп альгиновых кислот, а также карбоксильных групп галактуроновых кислот пектиноподобных соединений, присутствующих

в бурых водорослях в качестве балластных веществ.

В экспериментах по изучению кинетики сорбции ионов  $\text{Cu}^{2+}$  установлено, что сорбционное равновесие устанавливается достаточно быстро – через 60 мин после взаимодействия сорбент – сорбат, максимальная сорбция составляет 0,6 ммоль/г (рис. 3).

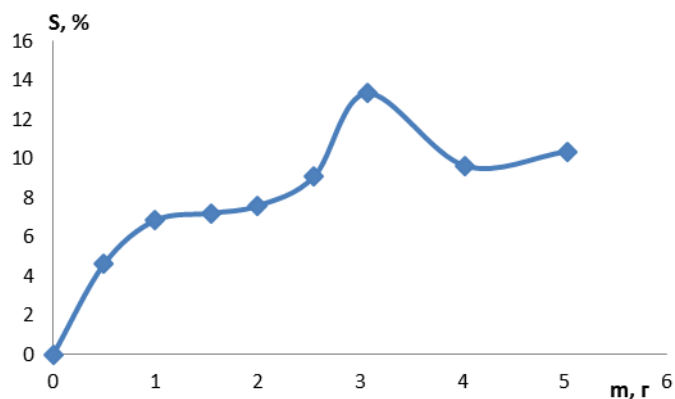


Рис. 1. Влияние массы сорбента на степень поглощения ионов меди

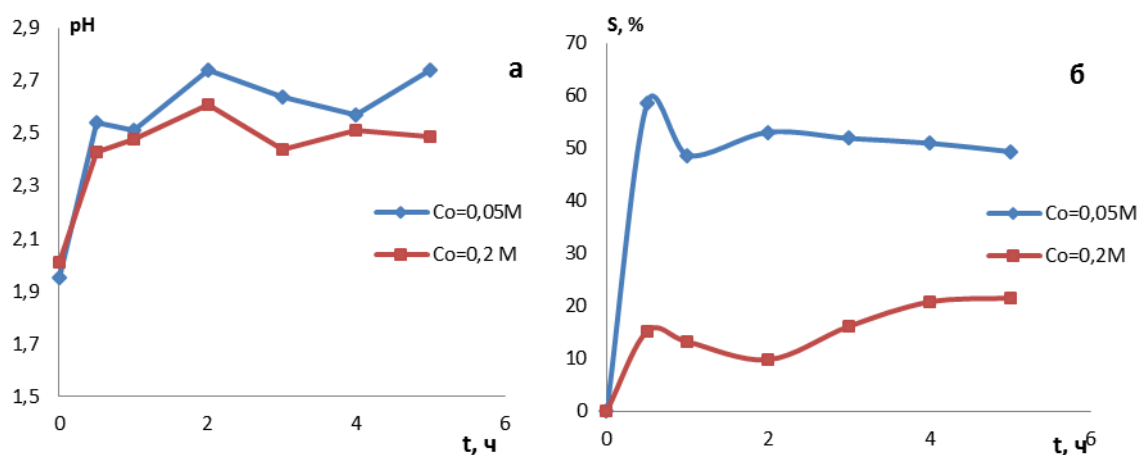


Рис. 2. Изменение pH фильтратов (а) и изменение степени извлечения (б) после сорбции  $\text{Cu}^{2+}$  на водоросли

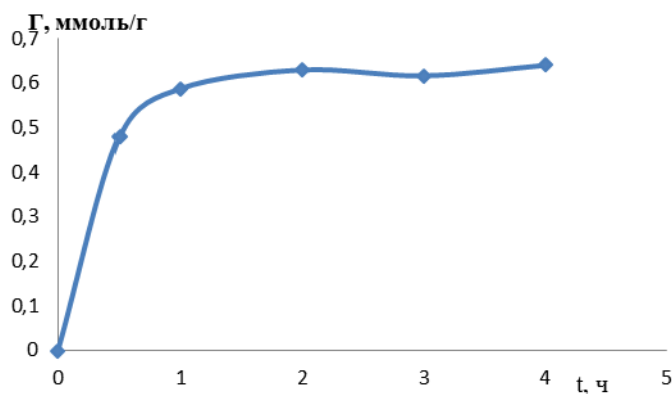


Рис. 3. Кинетика сорбции ионов  $\text{Cu}^{2+}$  на водорослях

Сорбционная способность бурых водорослей в основном обусловлена наличием альгиновых кислот и их солей. Согласно данным работы [6. С. 85] молекулы альгиновой кислоты линейны и содержат

остатки двух гексуроновых кислот –  $\beta$ -D-маннуроновой и  $\alpha$ -L-гулууроновой, находящихся в пиранозной форме и связанных 1-4-связями (рис. 4). Альгиновые кислоты могут различаться соотноше-

нием маннурановой (М) и гулурановой кислот (G), а также распределением мономерных звеньев вдоль цепи полимера.

Важную роль при работе с сорбентами, содержащими группы кислот подобного типа, играет кислотность среды, определяющая состояние и реакционную способность функциональных групп сорбента. От

кислотности среды также зависит и состояние ионов металла в растворе. При  $\text{pH} < 2,64$  медь находится в виде катиона  $\text{Cu}^{2+}$ , при  $2,64 < \text{pH} < 4,82$  – в виде  $\text{Cu}(\text{OH})^+$  и при  $\text{pH} > 4,82$  образуется осадок  $\text{Cu}(\text{OH})_2$  ( $C_{\text{CuSO}_4} = 0,05 \text{ M}$ ). Поэтому в данной работе изучали влияние  $\text{pH}$  раствора на степень извлечения меди (рис. 5).

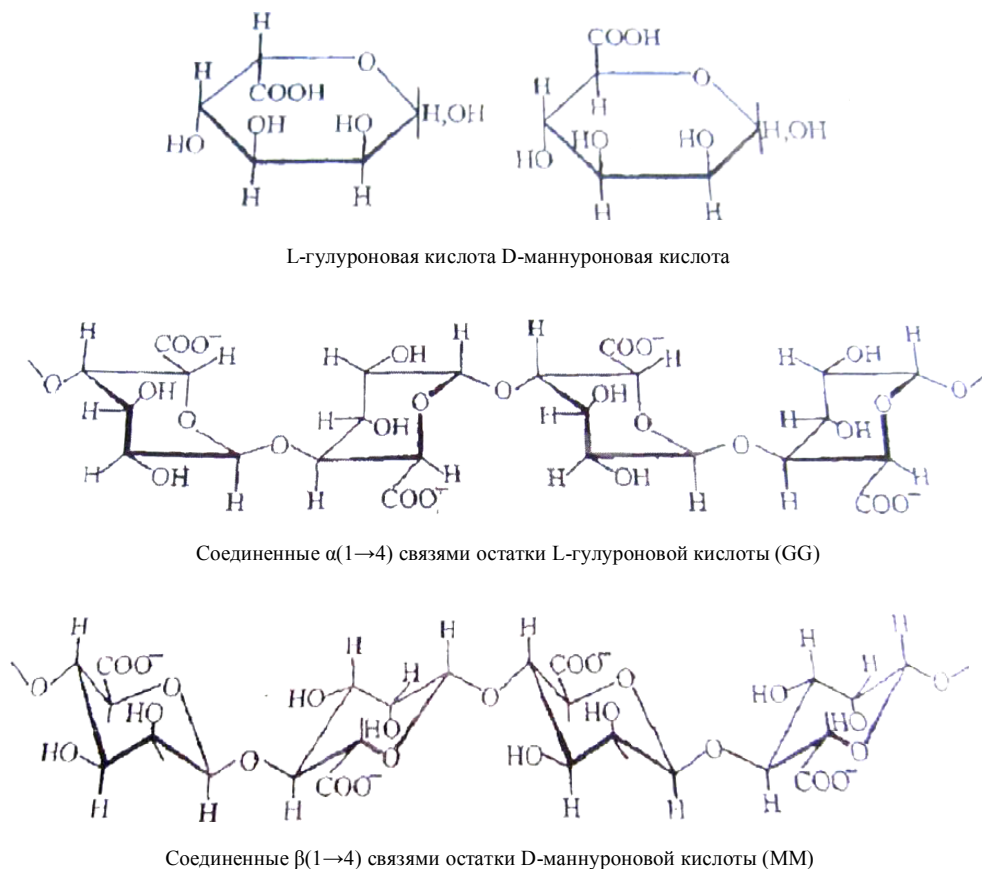


Рис. 4. Полимерные блоки альгиновой кислоты. GG – гулурановая последовательность, MM – маннурановая последовательность

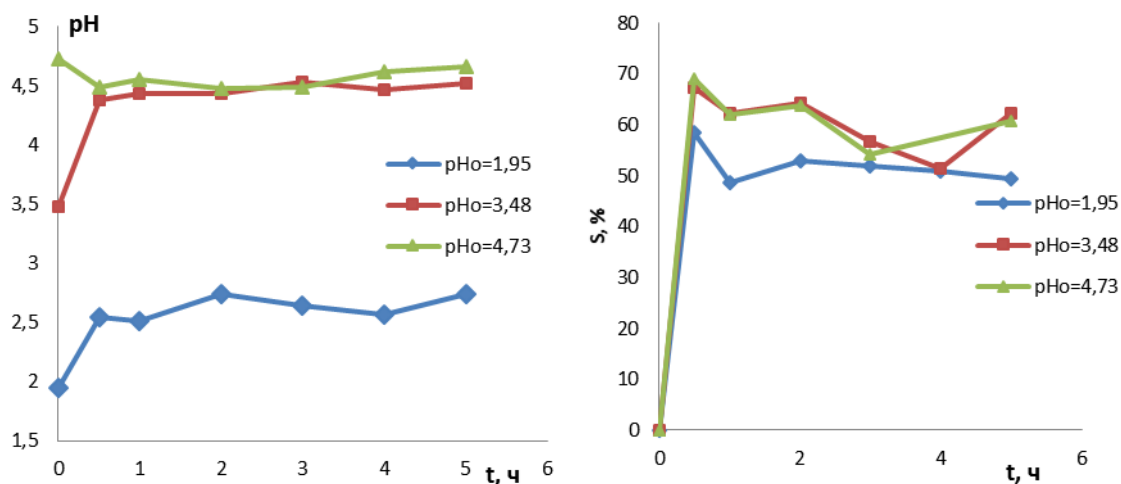


Рис. 5. Влияние  $\text{pH}$  на степень извлечения ионов меди

Видно, что полученные кривые во всех исследуемых областях  $\text{pH}$  имеют экстремальный характер. В области низких значений  $\text{pH}$  ( $\text{pH} = 1,95$ ) поглощение обусловлено ионами меди, с уменьшением кислотности изменение степени поглощения обусловлено

электростатическим взаимодействием гидроксокомплексов меди и, возможно, даже частичным осаждением меди в виде гидроксида. Следовательно,  $\text{pH}$  необходимо контролировать и его значение не должно превышать 3,5.

Влияние температуры на сорбционную активность показано на рис. 6.

Можно отметить, что степень извлечения меди возрастает с ростом температуры и равновесие достигается после 30 мин контакта. Однако при высокой температуре ( $T = 358 \text{ K}$ ) после одного часа контакта степень извлечения падает. Такой характер поглощения может

быть связан с перераспределением мономерных звеньев по всей цепи полимера, потому что гулуонатная последовательность создает пространственные условия для прочного связывания двухвалентных катионов металлов [6. С. 85]. Увеличение эффективности сорбции с повышением температуры указывает на эндотермический характер происходящих процессов.

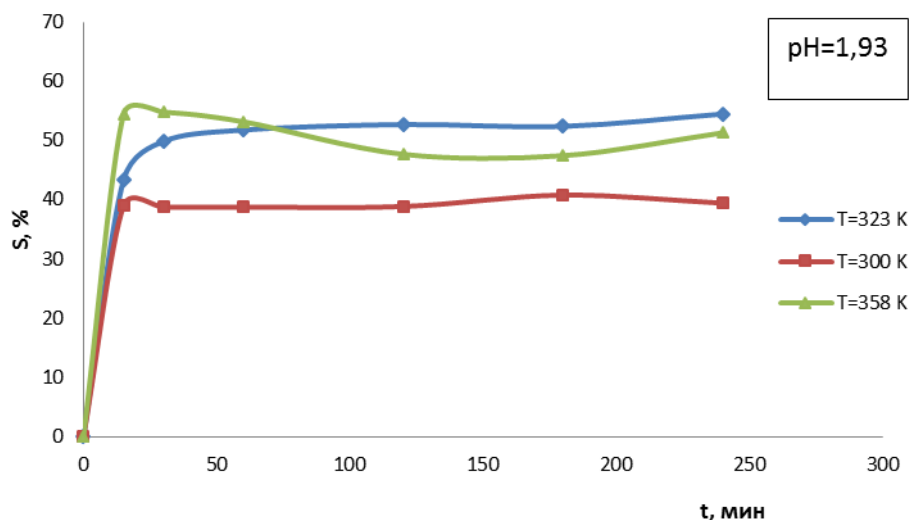


Рис. 6. Влияние температуры на степень извлечения ионов меди бурыми водорослями

### Закключение

Полученные результаты позволяют констатировать, что бурые водоросли *Sargassum Swartzii* можно использовать в качестве сорбента растительного происхождения. Установлено, что они поглощают до 70% ионов меди, при этом в процессе сорбции происходит

изменение pH от 2,0 до 2,8. Проведенные исследования позволили определить оптимальные условия извлечения  $\text{Cu}^{2+}$  из водных растворов: соотношение сорбент : сорбат составило 1:17, кислотность среды при этом составляет 3,5, оптимальная температура сорбции составляет 323 K. Процесс сорбции имеет эндотермический характер.

### ЛИТЕРАТУРА

1. Смирнов А.Д. Сорбционная очистка воды. Л. : Химия, 1982. 168 с.
2. Toichkin A.M., Firsov Yu.K. Morfometricheskie harakteristiki buroy vodorosli *Cystoseira barbata* kak pokazatel kachestva pribrezhnykh vod Chernogo morya [Morphometrical characteristics of the brown algae *Cystoseirabarbata* as an indicator of the quality of coastal water of the Black] // *Ecologiya moray*. 2008. Vol. 76. P. 54–60.
3. Davis A. A review of the biochemistry of heavy metal biosorption by brown algae. *Waterresearch*. 2003. Vol. 37. P. 4311–4330.
4. Ву Тхи Лиен. Изучение сорбции ионов тяжелых металлов на бурых водорослях *Sargassum swartzii* // Актуальные вопросы науки и техники : сб. ст. студенческой Междунар. науч.-практ. конф. Воронеж : Руна. 2014. С. 51–54.
5. Ву Тхи Лиен, Нгуен Динь Тьен. Сорбционная активность поверхности модифицированных гидроксипатитов // Научная инициатива иностранных студентов и аспирантов российских вузов : сб. докл. V Всерос. науч.-практ. конф. Томск : Изд-во ТПУ, 2012. Т. 1. С. 330–334.
6. Тунакова Ю.А. Оценка сорбционной емкости биополимерных сорбентов на основе альгинатов в отношении металлов / Ю.А. Тунакова, Е.С. Мухаметшина, Ю.А. Шмакова // *Вестник КТУ*. 2011. № 12. С. 85–86.

Статья представлена научной редакцией «Биология и химия» 05 декабря 2014 г.

### SORPTION OF COPPER IONS BY BROWN ALGAE *SARGASSUM SWARTZII*

*Tomsk State University Journal*, 2015, 391, 227–231. DOI 10.17223/15617793/391/36

Gabruk Natalia G., Vu Thi Lien, Bui Thi Duong. Belgorod State National Research University (Belgorod, Russian Federation).

E-mail: gabruk@bsu.edu.ru; bimatuahanhphuc.2012@yandex.ru; buiduong.sun@gmail.com

**Keywords:** sorption kinetics; copper; brown algae; pollution; heavy metals.

Instead of using mainly bacteria, it is also possible to use mainly algae to clean waste water because many of the pollutant sources in waste water are also food sources for algae. Certain heavy metals are also important for the natural functioning of algae. Because marine environments are normally scarce in these metals, some marine algae have developed efficient mechanisms to gather these heavy metals from the environment and take them up. These natural processes can also be used to remove certain heavy metals from the environment. The use of algae has several advantages over normal bacteria-based bioremediation processes. One major advantage in the removal of pollutants is that this is a process that under light conditions does not need oxygen. Instead, as pollutants are taken up and digested, oxygen is added while carbon dioxide is removed. Uptake of metals by living microalgae occurs in two steps: one takes place rapidly and is essentially independent of cell metabolism – "adsorption" onto the cell surface. The other one is

lengthy and relies on cell metabolism – "absorption" or "intracellular uptake". Nonviable cells have also been successfully used in metal removal from contaminated sites. Since copper is a widely used material, there are many actual or potential sources of copper pollution. Copper may be found as a contaminant in food, especially shellfish, liver, mushrooms, nuts and chocolate. Briefly, any processing or container using copper material may contaminate the product, such as food, water or drink. Copper is essential to human life and health but, like all heavy metals, is potentially toxic as well. This work reports the results of a study regarding the copper binding equilibria of dead biomass from the seaweed *Sargassum Swartzii* (Vietnam). The adsorption study on removal of copper ions from aqueous solution by brown marine algae *Sargassum Swartzii* was performed under static experimental conditions. In this work the optimal weight of algae in sorption copper ions was determined. The effect of pH and temperature on biosorption of copper ions by brown algae was studied. The biomass of the marine algae *Sargassum* species demonstrated a good capacity of copper biosorption, highlighting its potential for effluent treatment processes. This biosorbent is widely available and easy to find. The kinetics of copper biosorption by inactive biomass of marine algae *Sargassum* species was fast, reaching 60 % of the total biosorption capacity in thirty minutes. Thermodynamically, the biosorption of copper ions is endothermic. Therefore, marine algae can be used to treat effluents with heavy metals, with an advantage that it can be regenerated and is widely available along the seashores.

#### REFERENCES

1. Smirnov A.D. *Sorbtsionnaya ochistka vody* [Sorption purification of water]. Leningrad: Khimiya Publ., 1982. 168 p.
2. Toichkin A.M., Firsov Yu.K. Morfometricheskie kharakteristiki buroy vodorosli *Cystoseira barbata* kak pokazatel kachestva pribrezhnykh vod Chernogo morya [Morphometrical characteristics of the brown algae *Cystoseira barbata* as an indicator of the quality of coastal water of the Black Sea]. *Ecologiya morey*, 2008, vol. 76, pp. 54–60.
3. Davis A. A review of the biochemistry of heavy metal biosorption by brown algae. *Water Research*, 2003, vol. 37, pp. 4311–4330. DOI: 10.1016/S0043-1354(03)00293-8
4. Vu Thi Lien. [A study of sorption of heavy metal ions by the brown algae *Sargassum swartzii*]. *Aktual'nye voprosy nauki i tekhniki: sbornik statey studencheskoy mezhdunarodnoy nauchno-prakticheskoy konferentsii* [Topical issues of science and technology: proc. of the student international scientific-practical conference]. Voronezh, 2014, pp. 51–54. (In Russian).
5. Vu Thi Lien, Nguyen Dinh Tien. [Sorption activity of the surface of synthesized modified hydroxyapatites]. *Nauchnaya initsiativa inostrannykh studentov i aspirantov rossiyskikh vuzov: sb. dokl. V Vseros. nauch.-prakt. konf.* [Science Initiative of foreign undergraduate and graduate students of Russian universities: Proc. of V Russian scientific and practical conference]. Tomsk, 2012. Vol. 1, pp. 330–334. (In Russian).
6. Tunakova Yu.A., Mukhametshina E.S., Shmakova Yu.A. Otsenka sorbtsionnoy emkosti biopolimernykh sorbentov na osnove al'ginatov v otnoshenii metallov [Assessment of the sorption capacity of biopolymer sorbents based on alginates to metals]. *Vestnik KTU – Herald of Kazan Technological University*, 2011, no. 12, pp. 85–86.

Received: 05 December 2014