

Оптимизация на процесните параметри за биосорбция на Cr (VI) върху отпадни пивни дрожди

Велизар Гочев, Здравка Велкова, Маргарита Стойчева

The influence of process parameters pH, contact time, initial concentration, biosorbent amount and temperature on the Cr (VI) biosorption by waste biomass of brewery yeasts was investigated. Maximum effectiveness was reached at lower initial concentrations of Cr (VI), pH 1,5-2,0, 10 g/L biosorbent and 20 °C. Increasing of initial Cr (VI) concentrations increased contact time for reaching the adsorption equilibrium and decreased the effectiveness of biosorption process.

Key words: biosorption, Cr (VI), process parameters, waste brewery yeasts

ВЪВЕДЕНИЕ

Интензивното развитие на различни сфери на индустрията е съпроводено с директно или индиректно изхвърляне в природната среда на големи количества отпадъци съдържащи тежки метали. В естествени условия тежките метали дълго време запазват токсичността си, която се проявява дори и в незначителни концентрации, акумулират се по хранителната верига и представляват сериозен проблем за здравето на хората и животните. Хромът е един от металите, съдържащи се в промишлените отпадни води, които представляват най-сериозна опасност за човешкото здраве. Независимо, че този факт е добре известен, употребата на хромати и дихромати в производството на електроплатки, интегрални схеми, метални покрития, ядрената енергетика, текстилната и кожарската индустрия, ежегодно се увеличава [4]. Хексавалентният хром има канцерогенен и мутагенен ефект и уврежда тъканите, поради което е отнесен към група А на най-опасните човешки канцерогени и според United States Environmental Protection Agency (USEPA) и WHO пределно допустимата концентрация на Cr^{3+} и Cr^{6+} в промишлени отпадни води постъпващи в околната среда не бива да надвишава 2 mg/L [4]. Стандартните физико-химични методи за отстраняване на метални йони от водни разтвори, в частност Cr (VI), притежават редица недостатъци, което превърна замърсяването на водните екосистеми с тежки метали в един от основните екологични проблеми на съвременното общество. Биосорбцията е иновативен, икономически ефективен и екологосъобразен метод за пречистване на водни разтвори от тежки метали [8,9,14]. Тя се основава на способността на различни биоматериали, като бактерии, плесенни гъби, дрожди, водорасли и др. да задържат по повърхността си или да концентрират метални йони от водни разтвори. През последните десетилетия проучванията върху възможностите за приложение на биосорбцията, като алтернатива на химическите технологии, са особено интензивни и са концентрирани в три основни направления: скрийнинг на ефективни биосорбенти, оптимизация на процесните параметри и изясняване на механизма на биосорбция. С цел да се увеличи икономическата ефективност на процеса, огромно внимание се отделя на възможностите за оползотворяване на отпадни микробни биомаси от ферментационните и хранително-вкусови производства, като биосорбенти [2,6,14]. Поради лесната си достъпност, ниска цена и редица технологични особености, отпадните дрождеви биомаси от производството на пиво, вино и спирт са едни от най-често изследваните биосорбенти на тежки метали [3,5,7,13].

Целта на настоящото изследване е да се оптимизират основните параметри на процеса (рН, контактно време, количество на биосорбента, концентрация на металните йони в разтвора и температура) влияещи върху ефективността на извличане на Cr (VI) от моделни водни разтвори с мъртва биомаса от отпадни пивни дрожди.

МАТЕРИАЛИ И МЕТОДИ

Подготовка на биосорбента: Отпадната биомаса от пивни дрожди е предоставена от Каменица АД, гр. Пловдив. Отпадните пивни дрожди са промити двукратно с дестилирана вода и отделени чрез центрофугиране при 4000 rpm за 20 min. За повишаване биосорбционния капацитет на биосорбента, отпадната дрождева биомаса е подложена на предварително третиране с 10 % H_3PO_4 за 15 min. След промиване с дестилирана вода и центрофугиране, отделената дрождева биомаса е изсушена при 80° C за 12 h

Условия за провеждане на биосорбцията: Биосорбцията е проведена в Ерленмайерови колби от 250 mL, съдържащи 100 mL разтвор на Cr (VI) с определена концентрация, начална стойност на pH, количество на биосорбента и температура при 150 rpm на клатчката за 120 min. След края на процеса биосорбентът е отделен чрез филтруване под вакуум, а в разтвора е определена остатъчната концентрация на Cr (VI).

Влияние на процесните параметри върху ефективността на биосорбция: Влиянието на pH на разтвора е изследвано в интервала от pH 2,0 до pH 5,0; на количеството на биосорбента (W) - в интервала от 1 g/L до 20 g/L; на началната концентрация на Cr (VI) в разтвора - при 25, 50, 100, 200 и 300 mg/L; на температурата - при 20, 30 и 40 ° C и на контактното време - от 0 до 180 min, като през интервал от 20 мин са вземани проби от разтвора и в тях е определяна остатъчната концентрация на Cr (VI).

Адсорбционен капацитет на биосорбента: Адсорбционният капацитет на биосорбента е изчислен по формула (1)

$$q = \frac{(C_i - C_f)V}{W} \quad (1)$$

Където: q – количеството на метала биосорбиран от единица маса на биосорбента, mg/g, V – обем на работния разтвор, L, c_i и c_f са респективно началната и остатъчната концентрация на металните йони в разтвора след биосорбция, mg/L, W – количество на биосорбента, g.

Ефективност на процеса: Ефективността на процеса е изчислена по формула (2)

$$R = \frac{c_i - c_o}{c_i} 100, \% \quad (2)$$

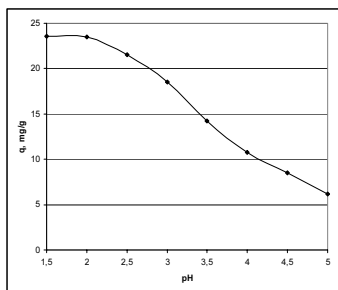
Където: c_0 и c_i са респективно началната и остатъчната концентрация на металните йони, mg/L.

Определяне концентрацията на Cr (VI): Концентрация на Cr (VI) след биосорбция е определена спектрофотометрично с 1,5- diphenylcarbazide, като комплексобразувател [1]. Методът се основава на взаимодействие на Cr (VI) с 1,5-diphenylcarbazide в сяроокисела среда, при което се образува розово оцветен комплекс с абсорбционен максимум при 540 nm. Всички представени резултати са средноаритметична стойност от две измервания в два паралелно проведени експеримента.

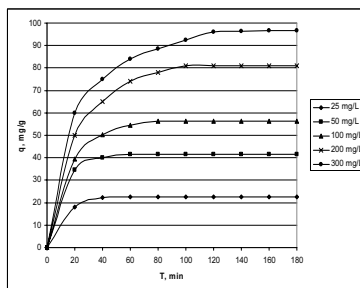
РЕЗУЛТАТИ И ОБСЪЖДАНЕ

Редица фактори, като свойства на металните йони, pH, контактното време, количество на биосорбента, концентрация на металните йони в разтвора, температура и пречещи йони, оказват влияние върху ефективността на извличане на тежки метали от водни разтвори чрез биосорбция върху биомаса от дрожди *S. cerevisiae* [7,12]. Безспорно един от най-важните фактори влияещи, както върху степента на йонизация на активните групи по повърхността на биосорбента, така и

върху процесите на хелатиране, окисление и редукция, преципитация и биосорбция на металните йони в разтвора е рН []. За всяка конкретна система биосорбент – метален йон оптималната стойност на рН се определя експериментално. Влиянието на началната стойност на рН върху биосорбцията на Cr (VI) с отпадна биомаса от пивни дрожди е представено на фиг.1.



Фиг.1. Влияние на рН върху биосорбцията на Cr (VI) на отпадна биомаса от пивни дрожди ($t=120$ min, $T=20^{\circ}\text{C}$, $V=100$ mL, $W=0,1$ g, $C_0=25$ mg/L)



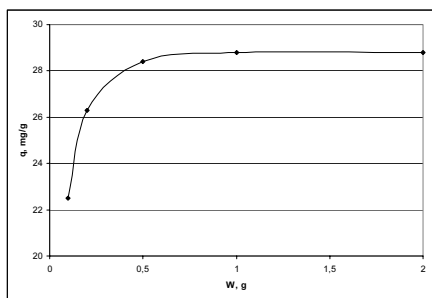
Фиг.2. Влияние на началната концентрация и контактното време върху биосорбцията на Cr (VI) на отпадна биомаса от пивни дрожди ($\text{pH}=2,0$, $T=20^{\circ}\text{C}$, $V=100$ mL, $W=0,1$ g)

Както се вижда от представените на фиг.1 резултати, рН оказва съществено влияние върху ефективността на процеса. Marolello & Torto [10] също установяват, че биосорбционния капацитет на дрождеви биосорбенти силно зависи от рН, което потвърждава нашите данни. С нарастване на рН от 1,5 до 5,0, количеството на биосорбираните Cr (VI) йони намалява от 23,6 mg/g до 6,2 mg/g. Оптималната стойност на рН за провеждане на процеса с максимална ефективност е 1,5-2,0. Много автори изследват влиянието на рН върху биосорбцията на Cr (VI) с различни биосорбенти и също установяват, че оптималната рН стойност за провеждане на процеса е в силно киселата област 1,0-2,0 [2,5,12]. Това може да се обясни с факта, че при силно кисели стойности на рН, активните групи за свързване на металните йони по повърхността на биосорбента са в протонирана форма и електростатично привличат Cr (VI) йоните, които в разтвора са под формата на $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$. С увеличаване на рН намалява повърхностният положителен заряд на биосорбента, което е съпроводено с по-слабо привличане на анионите от разтвора и респективно ефективността на биосорбцията намалява. По време на процеса рН на системата остава почти непроменено, което показва, че вероятният механизъм за извличане на Cr (VI) йони от разтвора не е йонообменен. При стойности на рН над 5,5 металните йони в разтвора преципитират и не подлежат на биосорбция.

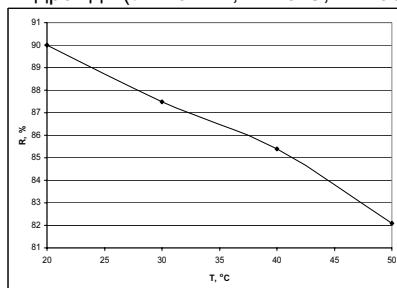
Началната концентрация на металните йони в разтвора е от съществено значение за продължителността на биосорбционния процес, а тя от своя страна влияе върху степента на извличане на Cr (VI) йони от разтвора и икономическата ефективност на процеса [7-9,12]. Поради това влиянието на тези два фактора обикновено се изследва съвместно. Влиянието на началната концентрация на Cr (VI) и контактното време са изследвани в диапазона от 25 mg/L до 300 mg/L за 180 min. Получените резултати са представени на фиг.2. От тях се вижда, че с увеличаване на началната концентрация на Cr (VI) йони в разтвора се увеличава количеството на биосорбираните метални йони и се увеличава времето необходимо за достигане на адсорбционно равновесие. При ниски начални концентрации 25 и 50 mg/L адсорбционното равновесие се достига за 60 min, докато при 100, 200 и 300 mg/L –

се достига съответно за 80, 100 и 120 min. При всички изследвани концентрации процесът на биосорбция е двустепенен. През първият етап, скоростта на адсорбция е висока и количеството на сорбираните метални йони бързо нараства, докато през втория етап количеството на сорбираните метални йони нараства много бавно, а етапът е значително по-продължителен. По ниски начални концентрации на Cr (VI) и в началото на процеса по повърхността на биосорбента има много свободни центрове за свързване на металните йони, в резултат, на което скоростта на процеса е висока. При високи начални концентрации на Cr (VI) тези центрове бързо се заемат, йоните в разтвора се конкурират за малкото останали свободни групи по повърхността на биосорбента в резултат, на което скоростта на процеса се забавя и той се удължава. С увеличаване на началната концентрация на металните йони в разтвора намалява и ефективността на процеса. При 25 mg/L ефективността на извличане на Cr (VI) от разтвора е 90%, при 50 mg/L - 83,4%, при 100 mg/L - 56,4%, при 200 mg/L - 40,5% и при 300 mg/L - 32,3 %.

В биосорбционните изследвания е правило, че с увеличаване количеството на биосорбента се увеличава и ефективността на процеса, като за всяка система биосорбент-метал, оптималното количество на биосорбента се определя експериментално [7]. Влиянието на количеството на биосорбента върху ефективността на биосорбция на Cr (VI) с отпадна биомаса от пивни дрожди е изследвано в диапазон от 1 до 20 g/L и е представено на фиг.3.



Фиг.3. Влияние на количеството на биосорбента върху биосорбцията на Cr (VI) на отпадна биомаса от пивни дрожди ($t=120$ min, $T=20^{\circ}\text{C}$, $V=100$ mL, $C_0=25$ mg/L)



Фиг.4. Влияние на температурата върху биосорбцията на Cr (VI) на отпадна биомаса от пивни дрожди ($\text{pH}=2,0$, $V=100$ mL, $W=0,1$ g, $C_0=25$ mg/L)

От фиг.3 се вижда, че с увеличаване количеството на биосорбента от 1 до 10 g/L се увеличава ефективността на процеса. Това се дължи на увеличената контактна повърхност и наличието на по-голям брой активни групи за свързване с металните йони. При концентрация на биосорбента над 10 g/L не се наблюдава увеличаване на ефективността на процеса. При по-голямо количество на

биосорбента е възможно да настъпи агрегиране на частиците на биомасата и да се намали контактната повърхност. От друга страна при увеличаване количеството на твърдата фаза се увеличава хетерогенността на системата и до известна степен се нарушава хидродинамиката на потоците и масопреминаването на металните йони от течната фаза на разтвора към твърдата фаза на биосорбента.

Температурата също оказва влияние върху биосорбцията на метални йони върху дрождеви биомаси [7], но според Brady & Duncan [3], това влияние е много слабо и то в сравнително широк температурен диапазон. За да осигури икономическа ефективност на биосорбцията, процесите се провеждат при температура максимум 40 ° C [7,11]. Влиянието на температурата върху ефективността на биосорбцията на Cr (VI) върху отпадна биомаса от пивни дрожди е изследвано в диапазона от 20 до 40 °C и е представено на фиг.4. От представените резултати се вижда, че с увеличаване на температурата намалява количеството на биосорбираните Cr (VI) йони, респективно ефективността на процеса. Тези резултати доказват, че биосорбцията Cr (VI) върху отпадна биомаса от пивни дрожди е екзотермичен процес и съвпадат с литературните данни [7,11,15].

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

На база на проведените експерименти е установено, че най-пълно извличане на Cr (VI) от водни разтвори с изследвания биосорбент се постига при силно кисели стойности на pH 1,5-2,0, количество на биосорбента 10 g/L и температура 20 °C. С увеличаване началната концентрация на металните йони в разтвора се увеличава контактното време необходимо за достигане на адсорбционно равновесие и се намалява ефективността на процеса. Отпадната биомаса от пивни дрожди е икономически ефективен и перспективен биосорбент за извличане на токсични Cr (VI) йони от водни разтвори.

БЛАГОДАРНОСТИ: Настоящата работа е финансирана по проект на МОН GAMA-DO 02-70 11/12/2009

ЛИТЕРАТУРА

- 1.APHA, Standard methods for the examination of water and wastewater, American Public Health Association, Washington, DC, 1995.
- 2.Bingol A, Uzun H, Bayhan YK, Karagunduz A, Cakici A, Keskinler, Removal of chromate anions from aqueous stream by a cationic surfactant-modified yeast. *Bioresour Technol* 2004;94:245–249.
- 3.Brady D, Duncan JR. Binding of heavy metals by the cell walls of *S. cerevisiae*, *Enzyme Microb Technol* 1994;16:633–638.
- 4.Costa, M. Potential hazards of hexavalent chromate in our drinking water, *Toxicol., Appl. Pharm.*, 2003, 188, 1-5.
- 5.Ferraz AI, Tavares T, Teixeira JA. Cr(III) removal and recovery from *S. cerevisiae*. *Chem Eng J* 2004;105:11–20.
- 6.Gavrilescu M. Removal of heavy metals from the environment by biosorption. *Eng Life Sci* 2004;4:219–32.
- 7.Jianlong, W., Can, Ch., Biosorption of heavy metals by *S. cerevisiae*; A review, *Biotechnol Adv.*, 2006; 24:427-451.
- 8.Kapoor, A, Viraraghavan T. Fungi as biosorption. In: Wase DAJ, Forster F, editors. *Biosorbents for Metal Ions*. London, UK: Taylor & Francis; 1997. p. 67–85.
- 9.Kratochvil D, Volesky B. Advances in the biosorption of heavy metals. *Trends Biotechnol* 1998;16(7):291–300.
10. Mapolelo M, Torto N. Trace enrichment of metal ions in aquatic environments by *S. cerevisiae*. *Talanta* 2004;64: 39–47.

11. Özer A, Özer D. Comparative study of the biosorption of Pb(II), Ni(II) and Cr(VI) ions onto *S. cerevisiae*: determination of biosorption heats. *J Hazard Mater B* 2003;100:219–229.
12. Park D, Yun YS, Park JM. Use of dead fungal biomass for the detoxification of hexavalent chromium: screening and kinetics. *Process Biochem* 2005;40:2559–2565.
13. Parvathi, K., R. Nagendran. Functional groups on waste beer yeast involved in chromium biosorption from electroplating effluents, *World J. Microbiol. Biotechnol.*, 2008, 24: 2865-2870.
14. Volesky B. Biosorption and biosorbents. In: Volesky B, editor. *Biosorption of Heavy Metals*. Florida: CRC press; 1990. p. 3–5.
15. Zhao M, Duncan JR. Column sorption of Cr(VI) from electroplating effluent using formaldehyde cross-linked *S. cerevisiae*. *Biotechnol Lett* 1998;20:603–606.

За контакти:

гл.ас. д-р Велизар Гочев, кат. „Биохимия и микробиология”,
ПУ “П. Хилендарски”,

е-mail: vgochev@uni-plovdiv.bg,

гл.ас. д-р Здравка Велкова, кат. „Неорганична химия и физикохимия”, УХТ,

е-mail: zvem@yahoo.com,

проф. дхн. Маргарита Стойчева, University de Baja California, Mexicali, Mexico.

Докладът е рецензиран.