

А. Адевуи<sup>1,2</sup>, А. Геннаро<sup>2</sup>, К. Дуранте<sup>2</sup>

## БИОАДСОРБЕНТ *HURA CREPITANS* ДЛЯ УДАЛЕНИЯ ФЕНОЛА ИЗ РАСТВОРА

<sup>1</sup>Университет Спасителя, г. Моу, Нигерия;

<sup>2</sup>Университет Падуи, г. Падуя, Италия

walexu62@yahoo.com

*Для удаления фенола из водных растворов изучено использование семян *Hura crepitans* (дерева-песочницы) в качестве биоадсорбента до экстрагирования (НС) и после экстрагирования (ЕНС) с помощью гексана и метанола. Химия поверхности адсорбентов НС и ЕНС характеризовалась использованием титрования по методу Бема и контроля смещения рН, тогда как удаление фенола из раствора контролировалось методом высокоэффективной жидкостной хроматографии. Снижение рН растворов привело к увеличению адсорбционной емкости адсорбентов НС и ЕНС. Линейная регрессия экспериментальных данных показала, что модель Фрейндлиха хорошо согласуется со значениями адсорбционной емкости, равной 121 ммоль/г для НС и 85 ммоль/г для ЕНС, и кинетическая модель псевдвторого порядка наилучшим способом описывает адсорбционный процесс для НС и ЕНС. Экспериментальные данные свидетельствуют, что семена *Hura crepitans* могут быть успешно использованы в качестве адсорбента для удаления фенола из водных растворов.*

**Ключевые слова:** биосорбция, изотерма адсорбции, фенол, химия поверхности, *Hura crepitans* (дерево-песочница).

**Введение.** Фенол – вещество, вызывающее особую опасность из-за его токсичности и возможного накопления в окружающей среде [1, 2]. Он входит в список приоритетных органических загрязняющих веществ, составленный Управлением охраны окружающей среды США [3]. Чрезмерное присутствие фенола и его производных в источниках природной воды считается серьезной угрозой для здоровья человека и общего качества воды [4]. Фенольные соединения очень вредны для организмов даже при низких концентрациях. Поэтому необходимо в обязательном порядке удалять фенол из промышленных сточных вод перед их попаданием в водоемы [5].

© А. Адевуи, А. Геннаро, К. Дуранте, 2015

Предложены различные методы для очистки сточных вод, содержащих органические загрязняющие вещества. Эти методы основаны на принципах осаждения и коагуляции, химического окисления, отстаивания, фильтрования, осмоса, ионного обмена, хлорирования и биологической обработки [6 – 9]. Некоторые из них имеют определенные недостатки, поскольку возможны побочные продукты, которые являются токсическими, либо создают еще большие трудности при их удалении из системы или восстановлении; другие же методы являются достаточно дорогостоящими.

В настоящее время для удаления органических и неорганических веществ из водных растворов используют адсорбцию [10 – 13]. Для этого чаще всего применяют активный уголь, недостатком которого является высокая стоимость его регенерации и возникновение мелких фракций вследствие хрупкой природы углей [14]. В результате такое положение стимулировало научные исследования, направленные на разработку специальных адсорбентов, которые являются дешевыми, легкодоступными, биоразлагаемыми, нетоксическими и получаемыми из возобновляемого источника. В последнее время в этом контексте все больше внимания уделяется использованию биомассы, например растительных материалов, поскольку они обладают потенциалом для удовлетворения указанных требований. *Hura crepitans* представляет собой малоиспользуемое в Нигерии (Африка) растение, семена которого могут быть успешно использованы в качестве адсорбента.

*Hura crepitans* – это двудольное растение из семейства молочайных (*Euphorbiaceae*). Оно представляет собой вечнозеленое многолетнее дерево, растущее в тропических районах Северной и Южной Америки, во влажных тропических лесах Амазонки, и известно также под названиями "дерево-песочница", "дерево опоссума" и Jabillo ("Джабилло"). Эти деревья любят влажную почву и их часто высаживают для создания тени в селах и городах. Деревья *Hura crepitans* могут вырастать вверх до 30 м (100 фут). Они имеют большие овальные листья, которые достигают в ширину до 2 фут. Физико-химические свойства масла из семян *Hura crepitans* описаны в [15, 16]. В настоящее время семена *Hura crepitans* не находят специального применения в Нигерии.

Цель данной работы – удаление фенола из водных растворов с помощью семян *Hura crepitans*.

**Методика эксперимента.** Спелые семена *Hura crepitans* были получены из сада Ибаданского Университета (г. Ибадан, штат Ойо, Ниге-

рия). Они идентифицированы в секции гербария. Все растворители и химикаты, использованные при биосорбции, имели квалификацию "ч.д.а.". Соответствующие препараты для анализа методом высокоэффективной жидкостной хроматографии (HPLC) поставлялись компанией "Sigma-Aldrich" (г. Милан, Италия).

Семена отделяли от оболочки и размельчали в дробилке, после чего подвергали двум видам обработки:

- первая обработка (до экстрагирования (НС)): размельченные семена промывали несколько раз в дистиллированной воде для удаления любых водорастворимых соединений, которые могут попадать в раствор адсорбата, и затем окончательно просушивали в печи при 40°C;
- вторая обработка (после экстрагирования (ЕНС)): размельченные семена экстрагировали при помощи гексана с тем, чтобы их обезжирить, и затем окончательно экстрагировали метанолом для удаления полярных соединений в семенах.

*Определение активных центров.* Химия поверхности адсорбентов характеризуется использованием титрования по методу Бема [17] и изменением рН (либо  $pH_{\text{тнз}}$ ) в соответствии с данным методом. Метод титрования Бема можно описать следующим образом: 0,5 г хорошо размельченного адсорбента диспергировали (при трех повторах) в 50 см<sup>3</sup> каждого из следующих растворов: 0,05М NaHCO<sub>3</sub>, 0,025М Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, 0,05М NaOH и 0,05М HCl, которые находились в конических колбах (объемом 250 см<sup>3</sup>) с плотно пригнанными стеклянными пробками. Колбы встряхивали при скорости 180 об/мин. Через 24 ч пробы фильтровали, и фильтрат подвергали титрованию с использованием растворов 0,05М NaOH либо 0,05М HCl в зависимости от исходного раствора. Количества кислотных групп на поверхности адсорбентов были приблизительно измерены для следующих компонентов: NaHCO<sub>3</sub> (карбоксильная группа), Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> (карбоксильная и лактонной группы) и NaOH (карбоксильная, лактонная и фенольная группы). Количество поверхностных основных центров рассчитывали согласно количеству раствора HCl, который прореагировал с фильтратом.

*Определение точки нулевого заряда ( $pH_{\text{тнз}}$ ) адсорбента [18].* В конические колбы с пробками добавляли 50 см<sup>3</sup> приготовленного раствора 0,01М KCl. Значения рН в этих колбах устанавливали в диапазоне от 2 до 12 с помощью раствора 0,01М HCl либо 0,01М NaOH. рН исходных растворов измеряли рН-метром. После достижения постоянного значения рН по 0,5 г размельченного адсорбента добавляли в каждую коническую

колбу и закрывали пробкой. Колбы встряхивали и оставляли на 48 ч, после чего конечные значения рН экстрактов измеряли рН-метром. Затем строили график зависимости разности ( $\text{pH}_{\text{исх}} - \text{pH}_{\text{кон}}$ ), откладываемой по оси Y, от значений  $\text{pH}_{\text{исх}}$ , откладываемых по оси X. Значение  $\text{pH}_{\text{ТНЗ}}$  представляло собой точку, в которой кривая пересекает ось X, т.е. точку, в которой  $\text{pH}_{\text{исх}} = \text{pH}_{\text{кон}}$ .

*Инфракрасная спектроскопия и анализ раствором электронным микроскопом.* Семена *Hura crepitans* (НС и ЕНС) исследовали с помощью растрового электронного микроскопа ("Carl Zeiss SMT", Германия). Колебательные частоты адсорбентов НС и ЕНС были получены с использованием FTIR (инфракрасной спектроскопии на основе преобразования Фурье) методом бромида калия (KBr).

*Анализ фенольных растворов.* Вначале готовили исходный (концентрированный) раствор фенола с концентрацией 212 ммоль/дм<sup>3</sup>. Растворы с концентрацией фенола 0,5 – 12 ммоль/дм<sup>3</sup> получали из исходного раствора, и результаты считывали на хроматографе HPLC с детектором ультрафиолетового и видимого диапазонов. Калибровочная кривая поглощения в зависимости от концентрации фенола была получена с помощью стандартных фенольных растворов с известными концентрациями.

*Условия реализации метода HPLC.* Использовали хроматограф JASCO HPLC (PU-2080), оснащенный насосом (JASCO LG-2080-02), дегазатором (JASCO-DG-2080-53) и детектором ультрафиолетового и видимого диапазонов (JASCO-UV-2075). Программа работала в среде хроматографического программного пакета BORWIN с двумя системами растворителей. Пробу (~25 мкл) вводили в колонку C-18 (5 мкм, 150 x 4,6 мм – проходное отверстие) при скорости потока растворителя 1 см<sup>3</sup>/мин. Двоичную градиентную систему, состоящую из элюантов А (25 ммоль/дм<sup>3</sup> буферного раствора фосфата при рН 2,5) и Б (ацетонитрил), использовали в соответствии со следующим профилем растворителя для элюирования: элюанты А и Б (60/40) в течение 5 мин, затем элюанты А и Б (40/60) в течение 5,5 мин. Определение пробы осуществляли при  $\lambda = 256$  нм.

*Исследование кинетики и равновесия.* Эксперименты по кинетике биосорбции и установлению равновесия проводили путем взбалтывания 50 см<sup>3</sup> фенольного раствора с известной начальной концентрацией фенола в диапазоне от 1 до 12 ммоль/дм<sup>3</sup> при добавлении 0,5 г адсорбентов. Все эксперименты проводили при 25°С в условиях постоянного

перемешивания со скоростью 180 об/мин. Пробы перемешивали при разных интервалах времени, фильтровали и затем анализировали для определения концентрации фенола при помощи HPLC. Количество поглощенного фенола на адсорбентах рассчитывали на основании баланса масс:

$$q_e = (C_0 - C_e) V/W, \quad (1)$$

где  $C_0$  и  $C_e$  – соответственно начальная и равновесная концентрации фенольного раствора (ммоль/дм<sup>3</sup>),  $q_e$  – равновесная концентрация фенола на адсорбентах (ммоль/г),  $V$  – объем раствора фенола (дм<sup>3</sup>),  $W$  – масса использованных адсорбентов (г).

*Влияние pH на адсорбцию фенола.* Влияние начального значения pH раствора на количество адсорбированного фенола исследовали путем взбалтывания 0,5 г адсорбентов в ряде конических колб с пробками, содержащих 50 см<sup>3</sup> раствора фенола (12 ммоль/дм<sup>3</sup>) при различных значениях pH в диапазоне от 2 до 12. Перемешивание осуществляли в течение трех часов, что, как показали предварительные опыты, намного превышало время достижения равновесного состояния. Полученный после трехчасового перемешивания раствор фильтровали и анализировали методом HPLC.

*Влияние дозы адсорбента.* Влияние используемой дозы адсорбента на поглощение в равновесном состоянии оценивали путем взбалтывания раствора фенола (12 ммоль/дм<sup>3</sup>) при различных значениях взвешенного количества адсорбентов в диапазоне от 0,1 до 2,0 г. Перемешивание допускалось в течение трех часов, после чего раствор фильтровали и анализировали методом HPLC.

*Влияние температуры на семена *Hura crepitans*.* Влияние температуры определяли при 303; 323 и 353 К. Это было достигнуто при использовании раствора фенола с концентрацией 12 ммоль/дм<sup>3</sup>, в котором содержалось 0,5 г адсорбентов. Перемешивание содержимого колб осуществляли в течение трех часов при скорости вращения 180 об/мин. Равновесную концентрацию фенола определяли с использованием HPLC.

**Результаты и их обсуждение.** *Химия поверхности адсорбентов.* Результаты FTIR (рис. 1) свидетельствуют о присутствии различных функциональных групп на поверхности адсорбентов (НС и ЕНС). Широкий пик при волновом числе ~ 3419 (НС) и 3420 см<sup>-1</sup> (ЕНС) может быть вызван

функциональными группами ОН на поверхности адсорбентов, тогда как волновое число  $2930\text{ см}^{-1}$  вызвано колебательными частотами С – Н алканов (метильные группы). Адсорбционная полоса при  $\sim 2850\text{ см}^{-1}$  была обусловлена валентными колебаниями С – Н метиленовых групп. Характеристический пик при волновом числе  $3009\text{ см}^{-1}$  может быть обусловлен валентными колебаниями С – Н группы  $\text{C}=\text{C}-\text{H}$ . При  $\sim 1730\text{ см}^{-1}$  наблюдалась адсорбционная полоса, что можно объяснить валентными колебаниями  $\text{C}=\text{O}$  карбонильной функциональной группы. Четкая и определенная адсорбция наблюдалась при  $1650\text{ см}^{-1}$  (валентные колебания  $\text{C}=\text{O}$ ), что обусловлено присутствием сложных эфиров ненасыщенных кетокислот, сложных кетоэфиров (энолоэфиров) либо карбоксильных кислот. Средняя полоса при  $1635\text{ см}^{-1}$  может указывать на присутствие амидной функциональной группы.

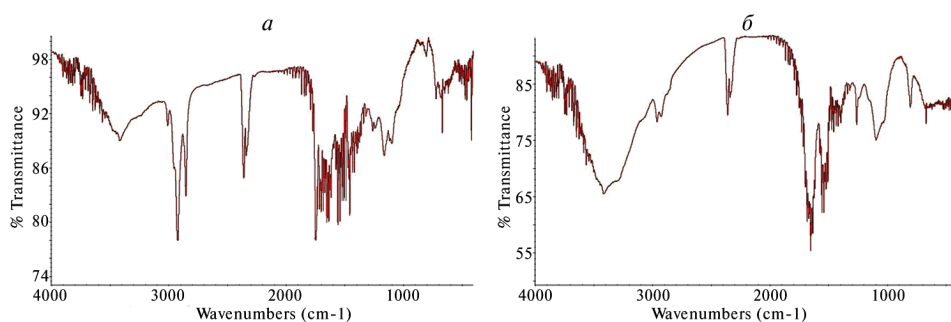


Рис. 1. Анализ адсорбентов НС (а) и ЕНС (б) методом инфракрасной спектроскопии на основе преобразования Фурье.

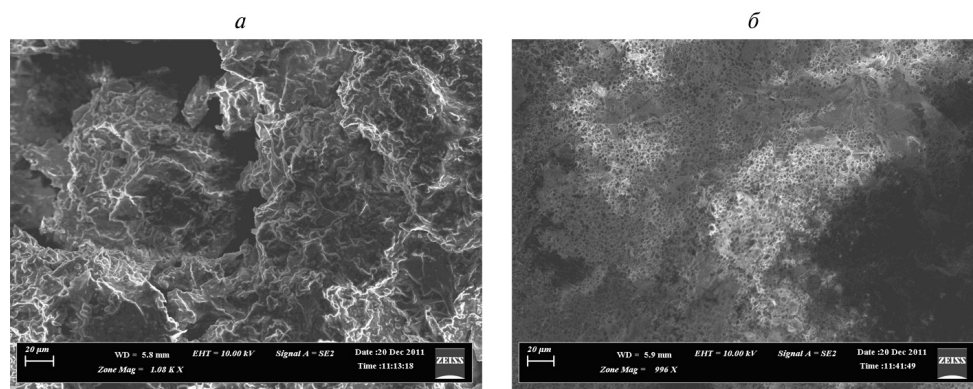
На рис. 2 представлена поверхностная структура (морфология) адсорбентов НС и ЕНС. Анализ с помощью растрового электронного микроскопа показывает, что эти поверхности неоднородны. Можно видеть, что поры ЕНС открыты после последовательных экстрагирования с помощью гексана и метанола. Поверхностная кислотность и  $\text{pH}_{\text{ТНЗ}}$  адсорбентов представлены в таблице.

Поверхность адсорбентов НС и ЕНС, по всей вероятности, содержит гетероатом, подобный кислороду и азоту, который в очень большой степени определяет их химию поверхности. Изучение химии поверхности (поверхностных явлений) осуществляется главным образом путем анализа кислотности и основности изучаемого материала. Как известно, присутствие поверхностных функциональных групп

(карбоксильная, лактонная и фенольная) определяет кислотность материала, тогда как кислородсодержащие группы и бескислородные основные центры Льюиса определяют основность. Эти количественные анализы химии поверхности адсорбентов определяют количество кислотных и основных функциональных групп. Данные, полученные методом титрования по Бему, указывают на то, что присутствие кислотной группы является доминирующим на поверхности адсорбентов НС и ЕНС.

*Величины поверхностной кислотности и  $pH_{ТНЗ}$  сорбентов НС и ЕНС*

Об-разец	Карбок- сильные	Лактон- ные	Феноль- ные	Кис- лот- ность	Основ- ность	рН	$pH_{ТНЗ}$
	группы						
	мг-экв адсорбента						
НС	$0,1137 \pm 0,01$	$0,062 \pm 0,02$	$0,071 \pm 0,02$	0,2468	0,1260	6,62	5,60
ЕНС	$0,1157 \pm 0,03$	$0,061 \pm 0,01$	$0,074 \pm 0,02$	0,2504	0,0963	6,84	6,10



*Рис. 2. Анализ поверхностной структуры адсорбентов НС (а) и ЕНС (б) при помощи растрового электронного микроскопа.*

*Влияние продолжительности контакта и начальной концентрации фенола на его адсорбцию.* Влияние продолжительности контакта и различной начальной концентрации фенола на адсорбцию исследовали в диапазоне концентраций 4 – 12 ммоль/дм<sup>3</sup> (рис. 3). Кривые насыщения

резко возрастают на начальных этапах, что свидетельствует о наличии большого количества легкодоступных центров на поверхностях адсорбентов НС и ЕНС. С течением времени горизонтальный участок достигается на всех кривых, указывая на то, что НС и ЕНС насыщаются на этом уровне. Это можно объяснить тремя последовательными шагами переноса массы, которые связаны с адсорбцией растворенного вещества из раствора пористым адсорбентом [19]. Вначале фенол перемещается по раствору, т.е. происходит пленочная диффузия, после чего осуществляется перемещение растворенного вещества с поверхности частицы на внутренний центр за счет пористой диффузии, и, наконец, фенол адсорбируется в активные центры на внутренней стороне частицы адсорбента. Адсорбционная емкость НС оказалась выше, чем ЕНС, что можно объяснить удалением некоторых функциональных групп с поверхности ЕНС при экстрагировании гексаном и метанолом. Результаты анализа с помощью растрового электронного микроскопа также выявили открытие пор в ЕНС при удалении некоторых соединений после экстрагирования. Присутствие этих соединений на поверхности НС может существенно способствовать адсорбции фенола из растворов. Равновесное состояние адсорбции достигалось через три часа, и при дальнейшем увеличении продолжительности контакта существенного улучшения не наблюдалось.

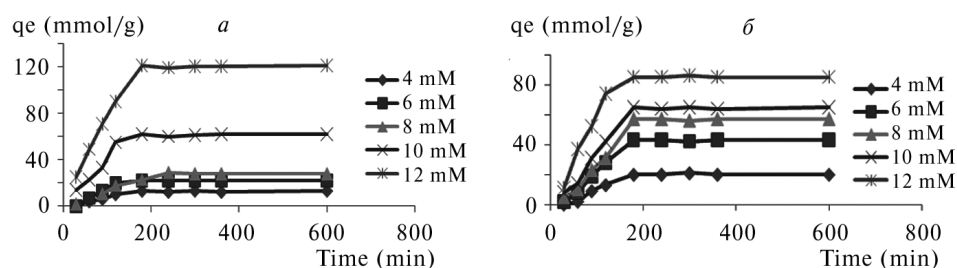


Рис. 3. Извлечение фенола адсорбентами НС (а) и ЕНС (б) при различных продолжительности его контакта и начальной концентрации.

*Влияние рН на адсорбцию фенола.* Влияние рН изучали в диапазоне 2 – 12 (рис. 4). Адсорбент НС более эффективно поглощал фенол, чем ЕНС во всем исследованном диапазоне рН. Это наблюдение может быть обусловлено повышенным взаимодействием функциональных групп на поверхности адсорбента НС с адсорбатом по сравнению с



адсорбентом ЕНС. Показано, что адсорбция фенола увеличивается при снижении рН, в то же время она уменьшается при возрастании рН; однако фенол является слабой кислотой с  $pK_a \approx 9,89$ , которая диссоциирует при  $pH > pK_a$ . Поэтому при меньших значениях рН присутствует кислотный фенол, и нейтральный/недиссоциированный фенол преимущественно адсорбируется на поверхности адсорбента. В результате адсорбция уменьшается при высоких значениях рН в силу ионизации молекул адсорбата. Таким образом, имеет место повышение отрицательных зарядов при увеличении рН, что делает его менее благоприятным для адсорбции фенолят-ионов в результате электростатического отталкивания. Отмечено также возрастание адсорбции фенола при значениях рН 6 и 12. Механизм влияния рН нельзя ограничивать изменением поверхностного заряда, поскольку адсорбцию фенола и других соединений не следует рассматривать только как результат электрических взаимодействий. Многие другие взаимодействия могут приводить к адсорбции молекул на поверхностях адсорбента, что может быть вызвано слабыми силами взаимодействий, ионной силой и химическими реакциями, ведущими к возникновению необратимых связей.

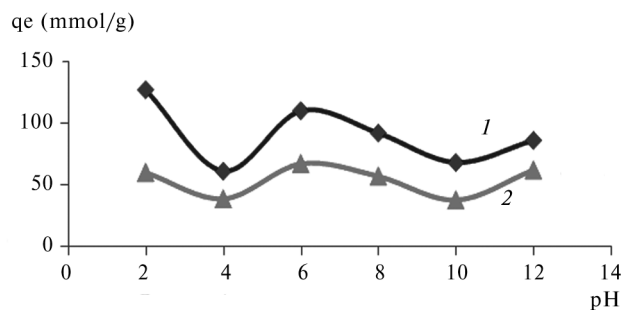


Рис. 4. Влияние рН на адсорбционную способность адсорбентов НС(1) и ЕНС (2).

*Влияние дозы адсорбента.* Количество фенола, удаляемого из раствора, увеличивается при возрастании количества адсорбента от 0,1 до 2,0 г. Это может быть вызвано наличием большей площади поверхности для взаимодействия с фенолом в растворе. По мере увеличения дозы адсорбента, большие площади поверхности становятся доступными для адсорбции либо взаимодействия с фенолом в растворе, что ведет к повышению степени удаления фенола. С другой стороны, адсорбционная емкость адсорбента уменьшается при возрастании его дозы. Это явление можно объяснить тем фактом, что поверхность адсорбента

не насыщена во время адсорбции [20], либо это может быть связано с уменьшением отношения твердой фазы к жидкой, так как при увеличении количества (дозы) адсорбента отношение твердой фазы к жидкой уменьшается, что может повлиять на адсорбционную емкость.

**Выводы.** Исследована возможность использования семян *Hura crepitans* (дерева-песочницы) в качестве биоадсорбента для удаления фенола из раствора. Выявлено, что их поверхность является неоднородной и содержит некоторые функциональные группы. На адсорбционную емкость изученных адсорбентов в отношении молекул фенола оказывает заметное влияние рН. Линейная регрессия экспериментальных данных показала, что уравнение Фрейндлиха позволяет наилучшим образом описать данные адсорбции фенола. Полученные результаты также показывают, что уравнение псевдвторого порядка обеспечивает лучшую корреляцию для данных адсорбции по сравнению с уравнением псевдопервого порядка. Проведенные эксперименты свидетельствуют о том, что семена *Hura crepitans* могут быть успешно использованы в качестве биоадсорбента для удаления фенола из водных растворов, и присутствие функциональных групп на поверхности этих семян играет заметную роль в процессе адсорбции фенола.

Авторы выражают благодарность за присуждение Адевале Адвуйи научной стипендии для выполнения данной работы в Университете Падуи по Программе "Coimbra Group Scholarship" (г. Падуя, Италия).

#### Список использованной литературы

- [1] Monteiro A.M., Boaventura A.R., Rodrigues A.E. // Bioch. Eng. J. – 2000. – **6**. – P. 45 – 49.
- [2] Annadurai G., Juang R., Lee D.J. // Waste Manage. – 2002. – **22**. – P. 703 – 710.
- [3] Yan J., Jainping W., Jing B., Daoquen W., Zongding H. // Biochem. Eng. J. – 2006. – **29**. – P. 227 – 232.
- [4] Bhatnagar A. // J. Hazard. Materials. – 2007. – **139**. – P. 93 – 102.
- [5] Ozkaya B. // Ibid. – 2006. – **129**. – P. 158 – 163.
- [6] Klein J.A., Lee D. // Biotechnol. Bioeng. Symp. – 1978. – **8**. – P. 379 – 390.
- [7] Aksu Z., Yener J.A. // Waste Manage. – 2001. – **21**. – P. 695 – 702.

- [8] *Rengaraj S., Moon S.H., Sivabalan R., Arabindoo B., Murugesan V.* // *Ibid.* – 2002. – **22**. – P. 543 – 548.
- [9] *Aksu Z., Kabasakal E.* // *Sep. Purif. Technol.* – 2003. – **35**. – P. 223 – 240.
- [10] *Tseng R.L., Tseng S.K.* // *J. Colloid Interface Sci.* – 2005. – **287**. – P. 428 – 437.
- [11] *Onal Y., Akmil-Basar C., Sarici-Ozdemir C., Erdogan S.* // *J. Hazard. Materials.* – 2007. – **142**. – P. 138 – 143.
- [12] *Karagozoglu B., Tasdemir M., Demirbas E., Kobyas M.* // *Ibid.* – 2007. – **147**. – P. 297 – 306.
- [13] *Thinakaran N., Baskaralingam P., Pulikesi M., Panneerselvam P., Sivanesan S.* // *Ibid.* – 2008. – **151**. – P. 316 – 322.
- [14] *Srivastava V.C., Swamy M.M., Mall I.D., Prasad B., Mishra I.M.* // *Colloids. Surf., A.* – 2006. – **272**. – P. 89 – 104.
- [15] *Fowomola M.A., Akindahunsi A.A.* // *J. Med. Food.* – 2007. – **10**. – P. 159 – 164.
- [16] *Oyekunle J.A., Omode A.A., Akinnifesi J.O.* // *J. Appl. Sci.* – 2007. – **7**. – P. 835 – 840.
- [17] *Boehm H.P.* // *Carbon.* – 1994. – **32**. – P. 759 – 769.
- [18] *Prahas D., Kartika Y., Indraswati N., Ismadji S.A.* // *Chem. Eng. J.* – 2008. – **140**. – P. 32 – 42.
- [19] *Faust D.S., Aly M.O.* *Chemistry of Wastewater Treatment*, Butterworths. – Boston, 1983.

Поступила в редакцию 24.09.2012 г.