

**МИНИСТЕРСТВО ВЫСШЕГО И СРЕДНЕГО СПЕЦИАЛЬНОГО  
ОБРАЗОВАНИЯ РЕСПУБЛИКИ УЗБЕКИСТАН  
САМАРКАНДСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ им. А.НАВОИ**

*На правах рукописи*

УДК 577.114 (04)

**ЗИЯДУЛЛАЕВА ГУЛРУХ ЗИЯДУЛЛАЕВНА**

**ТЕХНОЛОГИЯ СОЗДАНИЯ БИОСОРБЕНТОВ  
НА ОСНОВЕ ОТХОДОВ ПИЩЕВОЙ  
ПРОМЫШЛЕННОСТИ**

**Диссертация на получение академической степени магистра  
биотехнолога**

**Специальность 5A140104 – Биотехнология**

**Научный руководитель:**

д.б.н., профессор З.Ф. Исмаилов

**Научный консультант:**

кхн, доцент. Д.М. Аронбаев

**Самарканд 2015**

## РЕФЕРАТ

**Зиядуллаева Гульрух Зиядуллаевна. Технология создания биосорбентов на основе отходов пищевой промышленности. Диссертация на получение академической степени магистра биотехнолога. 111 стр., илл. 28, табл. 12, библиограф. 107, приложений 1.**

**Ключевые слова:** отходы виноделия, выжимки винограда, биосорбция, биосорбенты, модификация, изотермы адсорбции, модели Фрейндлиха и Ленгмюра, максимальная адсорбционная емкость, ионы меди, динамика сорбции.

Работа посвящена изучению возможности использования крупнотоннажного отхода виноделия – выжимок винограда в качестве сырья для получения биосорбентов тяжелых металлов из водных растворов. Методом ИК-спектроскопии проведена визуализация спектра нативной и модифицированной биомассы выжимок винограда, подтверждающая целлюлозосодержащую природу исходной биомассы. Потенциометрическим титрованием установлены рК и количество карбоксильных групп, входящих в состав биополимеров.

Рассмотрены закономерности биосорбции ионов меди из модельных растворов нативной и модифицированной биомассой из виноградных выжимок после ее кислотной и щелочной предобработки. Определены основные характеристические показатели биосорбции ионов меди при различных начальных концентрациях, концентрации биосорбента, рН. Рассчитаны константы уравнений Фрейндлиха и Ленгмюра. Максимальная сорбционная емкость для ионов  $\text{Cu(II)}$  равна 15,8 мг на один грамм сухой биомассы. Оптимальный диапазон рН 5,0-5,5.

Показано, что максимальная эффективность биосорбции ионов меди осуществляется при начальной концентрации последних не превышающих 20 мг/л. При этом достигается 85-90% эффективность с установлением равновесного состояния в течение 45-60 минут.

Предложен ряд химических методов, в частности, с использованием 1-

3% едкого натра и поливинилпирролидона для активации карбоксильной группы целлюлозосодержащего биополимера. Показано, что при модификации биосорбента гидрофильными азотсодержащими соединениями (поливинилпирролидоном) приводит к увеличению сорбционной емкости по меди на 30%

Осуществлена иммобилизация биомассы в Са-альгинатный гель, с целью получения твердого биосорбента – технологичного продукта, позволяющего использовать модифицированную биомассу из виноградных выжимок в динамическом режиме в колоночном варианте для ремедиации сточных и поверхностных вод. Сорбционная способность таких биосорбентов позволяет использовать последние в качестве альтернативы традиционным дорогостоящим минеральным и синтетическим ионообменникам и сорбентам, использование которых в ряде технологических процессов экономически не целесообразно.

По теме диссертационного исследования опубликовано две статьи в зарубежных периодических изданиях.

## REFERAT

**Ziyadullayeva Gulruh Ziyadullayevna “Oziq-ovqat sanoati chiqindilari asosida biosorbent yaratish texnologiyasi”. Magistr akademik biotexnolog darajasini olish uchun dissertatsiya. 111 bet, 28 rasm, 12 jadval, 107 adabiyot.**

**Kalit soʻzlar:** vino ishlab chiqarish chiqindilari, uzum qoldiqlari, biosorbsiya, biosorbent, modifikatsiya, adsorbsiya izotermasi, Freyndlix va Lengmyur modeli, maksimal adsorbsiya yuzasi, mis ionlari, sorbsiya dinamikasi.

Ushbu ish – suvli eritmalaridan ogʻir metallarni ajratib oladigan biosorbent olishda vino ishlab chiqarish chiqindilari - uzum qoldiqlaridan homashyo sifatida foydalanish imkoniyatlarini oʻrganishga bagʻishlangan. Ik - spetroskopiyasi usuli bilan tabiiy va modifikatsiyalangan uzum qoldiqlari biomassasi spektorning vizualizatsiyasi oʻtkazilib, mavjud biomassaning selluloza tutuvchi tabiatga ega ekanligi aniqlangan. Potensiometrik titrlash orqali biopolimerlar tarkibiga kiruvchi karboksil guruhlarining soni, pk si aniqlangan, uzum qoldiqlari biomassasi ishqor va kislotalar bilan ishlov berilgandan keyin, nativ va modifikatsiyalangan model eritmalaridan mis ionlari biosorbsiyasi qonuniyatlari koʻrib chiqilgan. Turli boshlangʻich konsentratsiyalarda, biosorbent konsentratsiyasida va har xil pH muhitlarda mis ionlar sorbsiyasining muhim xarakterli xususiyatlari aniqlangan. Freyndlix va Lengmyur tenglamalari konstantasi ishlab chiqilgan. Mis ionlari uchun sorbsiyaning maksimal yuzasi quruq biomassaning 1 g-ga 15.8 mg-ni tashkil qilar ekan. pH muhitining optimal diapozoni 5.0-5.5ga teng.

Mis ionlari biosorbsiyasining maksimal effektivligi 20 mg / l dan yuqori boʻlmagan boshlangʻich konsentratsiyalarda sodir boʻlishi koʻrsatilgan. Bunda 45-60 daqiqa davomida bir xil holat saqlanganda 85-90% samaradorlikka erishiladi.

Bunda bir qator kimyoviy metodlar taklif etilgan xususan, selluloza tutuvchi biopolimerlarda karboksil guruhlarini faollashtirish uchun polivinelpirrolidon qoʻllash taklif etilgan. Biosorbentni azot tutuvchi gidrofil birikmalar (polivinelpirrolidon) bilan ishlov berilganda mis sorbsiyasi yuzasi 30% ga oshishi koʻrsatilgan.

Qattiq biosorbent – texnologik mahsulot olish maqsadida biomassaning Ca-alginat geliga immobilizatsiyasi amalga oshirilgan, bu uzum qoldiqlarining modifikatsiyalangan biomassasini dinamik holatda kolonka variantida oqova hamda yuzaki suvlarning remediatsiyasi uchun qo'llash imkoniyatini beradi. Bunday biosorbentlarning sorbsion xususiyatlari ularni qator texnologik jarayonlarda qo'llashning iqtisodiy jihatdan iloji bo'lmagan an'anaviy qimmat mineral va sintetik ionalmashinuvchilar va sorbentlarning o'rnida alternativ sifatida qo'llash imkoniyatini beradi.

Dissertatsiya mavzusi tadqiqotlari asosida chet el nashriyotlarida 2ta maqola chop etilgan.

## ABSTRACT

**For the dissertation of Ziyadullayeva Gulrukh Ziyadullayevna on the theme : TECHNOLOGY OF OBTAINING BIOSORBENTS ON THE BASIS OF FOOD INDUSTRY WASTE. To be granted master of biotechnology sciences. 111 pages, 28 illustrations, 12 tables, 107 references, 1 appendices.**

**Keywords:** viniculture waste, viniculture residues, biosorption, modification, adsorption isotherm, Freundlich-Langmuir model, maximum adsorption capacity, copper ions, sorption dynamics.

This work is devoted to availability using of large-tonnage viniculture wastes as a source of biosorbents for heavy metals in aqueous solutions. Exploiting IR spectroscopy of visual spectrum native and modified biomass residues of grapes, it was established cellulose nature of waste biomass. Potentiometric titration used to find the pK and number of carboxylic groups in biomass content.

It was considered the relationship biosorption copper ions in model solutions of native and modified biomass form viniculture residues after acidic and basic treatment. Main biosorption characteristics of copper ion in different starting concentrations, concentration of biosorbent and pH were determined. The Freundlich-Langmuir equation constants were calculated. Maximum sorption capacity for Cu(II) was found 15.8 mg per gram of dry biomass. Optimal diapason of pH is 5.0-5.5.

Maximum effective biosorption of copper ions in starting concentrations of the final did not exceed 20 mg/L. In this conditions the effectiveness reaches to 85-90% in 45-60 minutes.

Several chemical methods for activation of carboxylic groups in cellulose contained biopolymers were proposed. It was shown that hydrophilic nitrogen modified (polyvinylpyrrolidone) biosorbents have increased biosorbent capacity for copper ions up to 30% compared to others.

Biomass immobilization on Ca-alginate gel in order to obtain solid biomass from viniculture residues in dynamic regime for remediation of waste water and

surface water was carried out. Sorption capacity of the sorbents prepared using high-cost minerals and synthetic ion-exchange in alternating methods in several technological processes is economically ineffective.

Two articles in international journals on the theme were published.

## СОДЕРЖАНИЕ

	Стр.
<b>ВВЕДЕНИЕ</b> .....	10
<b>ГЛАВА I. ОБЗОР ЛИТЕРАТУРЫ</b> .....	15
1.1. Использование полисахаридных биосорбентов для извлечения ионов тяжелых металлов из водных растворов .....	15
1.2. Влияние химической предобработки биомассы на эффективность биосорбции .....	25
1.3. Инструментально-техническое и математическое обеспечение исследования биосорбционных процессов.....	28
<b>ЗАКЛЮЧЕНИЕ ПО ЛИТЕРАТУРНОМУ ОБЗОРУ</b> .....	31
<b>ГЛАВА II. МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ</b> .....	32
2.1. Материалы .....	32
2.1.1. Биомасса .....	32
2.1.2. Реактивы и растворы. ....	33
2.2. Приборы и оборудование .....	34
2.3. Методика эксперимента .....	38
2.3.1. Расчет параметров биосорбционного процесса на основании уравнения Фрейндлиха. ....	39
2.3.2. Расчет параметров биосорбционного процесса на основании уравнения Ленгмюра.....	40
2.4. Методы математической и статистической обработки полученных результатов.....	42
<b>ГЛАВА III. ПОЛУЧЕННЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ</b> .....	43
<b>3.1. Исследование физико-химических характеристик биомассы из выжимок винограда</b> .....	43
3.1.1. Химический состав винограда .....	43
3.1.2. Характеристика основных компонентов, входящих в состав полисахаридных материалов.....	47
3.1.3. Исследование структуры биомассы из выжимок	

винограда физическими методами .....	49
3.1.3.1. ИК-спектроскопия.....	49
3.1.3.2. Потенциометрическое титрование.....	53
<b>3.2. Изучение биосорбционного потенциала биомассы из</b>	
<b>виноградных выжимок и факторов на него влияющих .....</b>	<b>57</b>
3.2.1. Изотермы адсорбции ионов Cu(II) нативной биомассой	
из виноградных выжимок.....	57
3.2.2. Влияние начальной концентрации ионов Cu <sup>+2</sup> на	
биосорбцию.....	61
3.2.3. Влияние pH.....	62
<b>3.3. Модификация целлюлозосодержащих биосорбентов .....</b>	<b>66</b>
3.3.1. Анализ известных способов модифицирования	
целлюлозосодержащих материалов .....	66
3.3.2. Химические способы модифицирования .....	79
3.3.2.1. Модифицирование раствором NaOH .....	79
3.3.2.2. Модифицирование гидрофильными	
азотсодержащими полимерами .....	81
<b>ГЛАВА IV. СОЗДАНИЕ ТВЕРДОГО БИОСОРБЕНТА НА</b>	
<b>ОСНОВЕ БИОМАССЫ ИЗ ВИНОГРАДНЫХ ВЫЖИМОК.....</b>	<b>85</b>
3.4.1. Основные понятия и терминология.....	86
3.4.2. Иммобилизация биомассы из виноградных выжимок на	
твердых носителях.....	88
3.4.3. Сорбция ионов Cu <sup>+2</sup> в динамическом режиме с	
использованием твердых биосорбентов.....	93
<b>ЗАКЛЮЧЕНИЕ .....</b>	<b>96</b>
<b>ВЫВОДЫ .....</b>	<b>98</b>
<b>ЛИТЕРАТУРА .....</b>	<b>100</b>
<b>ПРИЛОЖЕНИЕ .....</b>	<b>111</b>

## ВВЕДЕНИЕ

**Актуальность проблемы:** Одной из современных приоритетных задач в области защиты окружающей среды является поиск эффективных и экологически безопасных технологий очистки сточных вод от тяжелых металлов и других экотоксикантов [79,62].

В настоящее время имеется достаточно много исследований по очистке вод от различных вредных примесей, включая физические, химические и биологические методы [ 70,80 ]. Достигнуты крупные успехи по разработке и внедрению способов биологической очистки бытовых и ряда других отходов.

Перспективным направлением является технология, основанная на использовании сорбентов.

Для осуществления сорбционных технологий используют различные материалы природного и искусственного происхождения, например цеолиты, гематиты, алюмосиликаты, целлюлозу, синтетические волокна и прочее [97,104].

При выборе сорбционных материалов следует руководствоваться такими параметрами как величина сорбции, стоимость, доступность, эффективность, возможность применения вторичных материальных ресурсов, экологическая безопасность утилизации насыщенных сорбентов.

В соответствии с перечисленными критериями необходимо произвести критическую оценку эффективности применяемых сорбентов. Сорбенты на основе неорганических материалов обладают невысокой сорбционной емкостью, гидрофильны, требуют дополнительного модифицирования, вызывают трудности с утилизацией. Синтетические сорбенты удобны благодаря хорошей поглотительной способности, доступности, однако отличаются большой стоимостью, сложностью переработки и утилизации в силу высокой токсичности продуктов горения. В связи с этим наиболее привлекательны биосорбенты из отходов растительного сырья, сельхоз-продукции, пищевой и бродильной промышленности [3,64,102].

Практически неограниченные запасы этих материалов, их дешевизна, простая технология получения, экологическая безопасность процессов переработки использованных сорбентов, а также сравнительно высокие адсорбционные, ионообменные и фильтрационные свойства биосорбентов стимулируют исследования, направленные на получение новых адсорбционно-активных материалов из растительного сырья, содержащего в своей основе целлюлозу [90].

Анализ литературных источников показывает, что в последнее время для осуществления ремедиации сточных вод промышленных предприятий все чаще применяются биосорбенты на основе отходов пищевой, сельскохозяйственной и фармацевтической промышленности. При этом именно органические отходы пищевой и сельхозперерабатывающей промышленности ввиду их практически неисчерпаемых и возобновляемых запасов может быть экономически выгодно для получения на их основе биосорбентов тяжелых металлов из сточных и поверхностных вод. Следует также учесть и то, что при этом может решаться одновременно несколько задач [60,61]:

- утилизация самих отходов производства;
- очистка сточных вод от тяжелых металлов и вредных примесей с целью возвращения их в рецикл.

Выдвижение этой гипотезы позволило определить тему исследования и сформулировать ее главную цель.

**Цель работы.** Показать возможность применения отходов виноделия для создания на их основе сорбционных материалов и разработать технологию получения биосорбента для извлечения ионов меди из водных растворов.

В связи с этим потребовалось решить следующие **задачи**:

- 1 – отработать методику получения и оптимизации биомассы из выжимок винограда с целью ее применения для создания биосорбента;
- 2 – установить физико-химические и сорбционные характеристики

биосорбентов на основе выжимок винограда;

3 - отработать технологию модификации биомассы из виноградных выжимок с целью повышения ее биосорбционной способности;

4 – изучить возможность иммобилизации модифицированной биомассы на твердой поверхности с целью получения твердого биосорбента;

5 – изучить скорость и полноту сорбции ионов тяжелых металлов ( $\text{Cu}^{+2}$ ) нативным и иммобилизованным биосорбентом;

**Научная новизна.** Проведено комплексное исследование выжимок винограда – крупнотоннажного отхода виноделия с целью оценки их возможной применимости в качестве биосорбента для удаления экотоксикантов из окружающей среды, в частности ионов меди, и ремедиации сточных и поверхностных вод. Разработана технология подготовки биомассы для создания на ее основе биосорбентов. Методом ИК-спектроскопии проведена визуализация спектра нативной и модифицированной биомассы выжимок винограда, которая подтверждает большое сходство с ИК-спектрами целлюлозы и D-глюкозы, что сделало возможным частичную экстраполяцию структуры целлюлозы на структуру биосорбента. Методом потенциометрического титрования протонированной биомассы установлены функциональные активные группы (ФАГ) биополимеров биомассы из выжимок винограда, рассчитаны их константы ионизации. Изучены адсорбционные процессы для нативной и модифицированной биомассы по отношению к ионам  $\text{Cu(II)}$ . Рассчитаны основные параметры адсорбции для указанного иона в соответствии с моделями молекулярной адсорбции Фрейндлиха и Ленгмюра. Изучено влияние различных факторов на адсорбцию : рН, начальные концентрации ионов меди, концентрация адсорбента, температура. Отмечена роль карбоксильных и аминогрупп в осуществлении биосорбции. Предлагается ряд методов для активации ФАГ, в частности, с использованием поливинилпирролидона для активации карбоксильной группы целлюлозосодержащего биополимера. Осуществлена иммобилизация

биомассы в Са-альгинатный гель.

**Практическое значение.** Показана возможность использования выжимок винограда – крупнотоннажного отхода виноделия в качестве сырья для получения биосорбентов тяжелых металлов. Сорбционная способность таких биосорбентов позволяет использовать последние в качестве альтернативы традиционным дорогостоящим минеральным и синтетическим ионообменникам и сорбентам, использование которых в ряде технологических процессов экономически не целесообразно.

**Объекты исследования:** Объектом исследования служили выжимки различных сортов винограда – крупнотоннажного отхода виноделия и установление их биосорбционного потенциала по отношению к ионам тяжелым металлам (ТМ).

**Методы исследования:** физико – химические, атомно-абсорбционные, потенциометрическое титрование, ИК спектроскопия, математические.

**Положения, выносимые на защиту:**

- 1.Технология подготовки биомассы выжимок винограда к получению сорбционного материала;
- 2.Экспериментальные исследования по установлению природы и наиболее вероятной структуры биомассы с использованием ИК- Фурье спектроскопии .
- 3.Экспериментально-теоретические исследования сорбционных свойств нативной и модифицированной биомассы.
- 4.Установление кинетических характеристик сорбции ионов меди на нативном и модифицированном биосорбенте.
- 5.Технология получения твердого биосорбента на основе модифицированной биомассы виноградных выжимок, включенных в альгинат кальция.

**Апробация результатов исследования и публикации.**

Результаты исследования были представлены в виде устных и стендовых докладов на студенческих научных конференциях (Самарканд, СамГУ, 2013, 2014 гг.) и Республиканской конференции молодых ученых «Актуальные проблемы химии природных соединений», посвященной памяти акад.С.Ю.Юнусова (Ташкент, 2015 г.)

По материалам исследования опубликовано две обзорные статьи в международных журналах (Всероссийский журнал научных публикаций. – Москва: ООО «Миррея», 2014. - №4) и European Science Review. – Austria, Vienna: “East-West”. № 11-12) и одни тезисы доклада на Республиканской конференции.

**Структура диссертации** Диссертация состоит из введения, 4 глав, включающих обзор литературы, материалы и методы исследования (4 подраздела), полученные результаты и их обсуждение (3 раздела), выводов, списка цитируемой литературы, приложения. Изложена на 111 страницах, содержит 28 рисунков, 12 таблиц, 107 библиографических ссылок, в том числе 57 на английском языке.

# ГЛАВА I

## ОБЗОР ЛИТЕРАТУРЫ

### 1.1. Использование полисахаридных биосорбентов для извлечения ионов тяжелых металлов из водных растворов

Сорбция из растворов на полимерных материалах является основой многих физико-химических процессов, связанных как с жизнедеятельностью живых организмов, так и с техногенной деятельностью, аккумулярованием тех или иных веществ и утилизацией побочных продуктов.

Для исследования закономерностей сорбционного извлечения ионов тяжелых металлов целлюлозой и ее производными из водных растворов электролитов и установления возможного механизма процесса сорбции (природы сорбционного центра и удерживания на нем иона металла) необходимы сведения о физикохимических свойствах полимерных сорбентов на основе целлюлозы, свойствах водной фазы, а также данные о влиянии на сорбционное равновесие различных факторов, таких как природа металла и полимера, состав и pH среды, температура и др.

Начало изучения сорбционных процессов на целлюлозе и ее производных относится к 50-м годам прошлого столетия [99]. К настоящему времени в литературе накоплен большой объем экспериментального материала по сорбции ионов металлов из водных растворов их солей различными целлюлозосодержащими полимерными материалами, причем в последние годы наблюдается бурный рост исследований, касающихся использования целлюлозных материалов как в нативном состоянии, так и в виде модифицированных продуктов, для удаления ионов тяжелых металлов из водных сред [41,46]. Вместе с накоплением экспериментального материала формировались и теоретические представления о механизме процесса сорбции ионов тяжелых металлов биосорбентами на основе целлюлозы, включая природу функциональных групп (сорбционных центров) полисахаридных сорбентов,

их взаимодействие с ионами металлов, а также влияние на этот процесс различных факторов, таких как pH, температура раствора, концентрация сильного электролита и др.

Систематические исследования сорбционных процессов на целлюлозных материалах, подтвердили гипотезу о наличии карбоксильных групп непосредственно в самой целлюлозе, установив, что на каждые 1000 глюкозных остатков цепи макромолекулы целлюлозы приходится 2-3 группы COOH. Величина сорбционной емкости целлюлозы определяется содержанием карбоксильных групп в полимере, зависит от степени очистки от неорганических и органических веществ и способа варки и находится в пределах от  $0,011 \text{ мг-экв}\cdot\text{г}^{-1}$  до  $0,1 \text{ мг-экв}\cdot\text{г}^{-1}$  [99].

Вместе с тем, авторы других работ [41,46,76] предполагают, что во взаимодействии ионов металлов с целлюлозой принимают участие карбонильные и гидроксильные группы полимера. Участие карбонильных групп в образовании хелатных комплексов с ионами  $\text{Fe}^{3+}$  и  $\text{Ce}^{4+}$  обосновывается соответствием количества сорбированных ионов и общего содержания карбонильных групп в полимере. Исследования взаимодействия ионов железа с модельными соединениями (глюкозой, поливиниловым спиртом и глюкуроновой кислотой), выполненные методом электронной спектроскопии, показали, что наряду с карбонильными и карбоксильными группами в образовании неустойчивых комплексов участвуют и гидроксильные группы полимера [46]. Участие гидроксильных групп целлюлозы в образовании комплексных соединений с металлами показано при исследовании эффективности сорбции сульфата и гидроксида алюминия на целлюлозных материалах различной природы - древесной (сульфитной и сульфатной), хлопковой и триацетатцеллюлозе (ТАЦ). Участие карбоксильных и гидроксильных функциональных групп целлюлозы (окисленной и сульфитной) во взаимодействии с ионами  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{Na}^+$  и  $\text{Ca}^{2+}$  доказано исследованиями [76] при помощи метода ЯМР.

Отмечается, что биосорбция представляет собой альтернативный метод извлечения ионов металлов из водных растворов, поскольку целлюлозосодержащие материалы получают из возобновляемого сырья, в том числе, отходов агропромышленного комплекса, они являются дешевыми, доступными и в ряде случаев достаточно эффективными сорбентами. Важными преимуществами биосорбции по сравнению с традиционными методами являются минимизация химических или биологических шламов, возможность регенерации сорбентов и выделения металлов

Используемые для сорбции ионов тяжелых металлов целлюлозосодержащие материалы представлены обширным набором растительного сырья – опилками, листьями, корой лиственных и хвойных пород деревьев, шишками, скорлупой орехов, шелухой, семенами, плодами, стеблями различных растений, жмыхами и шротами, свекловичным жомом, кожурой фруктов, соломой, травянистыми и водными растениями, торфом, илом, морскими водорослями, биомассой бактерий, дрожжей; грибов, и др. [5,27,44]. Так, для извлечения ионов Cd(II) используют в необработанном виде такие агропромышленные отходы, как рисовую шелуху, листья инжира, кожицу гороха и бобов, кожуру лимонов и апельсинов, причем наиболее эффективными сорбентами оказались кожица черного гороха (99 %), а также древесина папайи и порошок зеленой оболочки кокосового ореха (98 %). В отношении ионов Ni(II) эффективными сорбентами являются опилки клена, дуба и белой акации, волокна кокосовой пальмы, семена хлопчатника, соевые бобы; причем при использовании биомассы кассии трубчатой степень извлечения Ni(II) достигала 100%. Для очистки сточных вод от ионов Pb(II) используют сорбенты на основе высушенных и измельченных сосновых иголок, волокон из бамбука и хлопка, пшеничных отрубей. Полное извлечение ионов свинца (II) наблюдалось при использовании коры фебрифуги [44]. При сорбции ионов Cu(II) оболочками зернобобовых культур – чечевицы, пшеницы и риса обнаружен следующий

ряд селективности сорбентов при 293 К: оболочки чечевицы (8,977 мг/г) > оболочки пшеницы (7,931 мг/г) > оболочки риса (1,854 мг/г) [20]. Сорбция ионов Hg(II) на измельченных листьях папоротника составила 26.5 мг/г при 298 К [5].

Ряд данных по сорбции ионов тяжелых металлов целлюлозосодержащими биосорбентами на основе натуральных продуктов и отходов агропромышленного комплекса представлен в таблице 1.1 [3].

Таблица 1.1

**Натуральные продукты, используемые в качестве биосорбентов для извлечения тяжелых металлов из водных растворов [3]**

Биосорбенты (Натуральные продукты)	Металл	Адсорбционная емкость (мг/г) / Эффективность сорбции (%)
Листья черного чая	Cr(VI)	364 mg /g
Оболочки какао бобов	Pb (II), Cr (III), Cd (II), Cu (II), Fe (II), Zn (II), Co (II), Mn (II), Ni (II), Al(III)	Pb 95, Cr 53, Cd 81, Cu 70, Fe 45, Zn 64, Co 57, Mn 53, Ni 50, Al 15 (%)
Кокосовая копра	Cd (II)	1,70 мг/г
Карбонизированная скорлупа кокоса	Zn (II)	90%
Кофейные зерна	Cu (II), Zn (II), Pb (II), Fe (III) and Cd (II)	$5.98 \cdot 10^{-2}$ ммоль/г
Панцырь крабов	Cu (II) Co (II)	243.9 мг/г 322.6 мг/г
Яичная скорлупа	Cr (III)	160 мг/г
Шелуха Бенгальской чечевицы (маша)	Cr (VI)	99%
Шелуха черной чечевицы	Pb (II), Cd (II), Zn (II), Cu (II), Ni (II)	49.97; 39.99; 33.81; 25.73; 19.56 мг/г
Древесина папайи	Cu (II), Cd (II), Zn (II)	97.8; 94.9; 66.8 (%)
Сахарная свекла	Cu (II)	28.5 мг/г
Целлюлоза из стеблей подсолнечника	Cr (III)	85%
Фруктовые отходы	Hg (II), Pb (II), Cd (II), Cu (II), Zn (II), Ni (II)	Hg 85; Pb 90; Cd 86; Cu 96; Zn 87; Ni 85 (%)
Шелуха пшеницы	Cu (II).	99%

Однако следует заметить, что для более корректного сопоставления представленных в обзоре экспериментальных литературных данных следует указывать условия проведения процесса сорбции, такие как начальные концентрации ионов тяжелых металлов в водных растворах, модуль сорбент / раствор, температура, рН среды, размер частиц сорбента и др.

В работе [25] отмечается, что на сорбцию ионов тяжелых металлов биополимерными сорбентами на основе целлюлозы влияют многие факторы, такие как природа сорбента, природа катиона металла, его концентрация в растворе, а также температура и рН водной фазы. Авторы [25] исследовали сорбцию ионов Cd(II) и Pb(II) из водных растворов на листьях агавы в зависимости от рН, начальной концентрации и температуры раствора. При температуре 25 С и рН 5,0 сорбционная емкость полученного авторами сорбента составила для ионов Cd(II) 12,5 мг/г и для ионов Pb(II) - 39,7 мг/г. При сравнении этих результатов с данными по сорбции ионов Cd(II) и Pb(II) другими природными сорбентами, такими как сосновые опилки и кора деревьев была установлена высокая селективность листьев агавы к ионам Pb(II), но более низкая сорбционная способность по отношению к ионам Cd(II).

Для получения сорбентов можно использовать отходы, образующиеся при переработке различных фруктов и овощей: яблочный и морковный жмых, выжимки из томатов, жом сахарной свеклы. Данные растительные материалы за счет содержания пищевых волокон способны к эффективному извлечению металлов из сточных вод. Такие распространенные продукты переработки пшеницы, как солома и отруби также могут выступать в качестве основы для производства сорбентов. Наличие различных функциональных групп (карбоксильной, гидроксильной, амидной, аминокрупп), высокое содержание целлюлозы (37–39 %) обеспечивает высокую сорбционную способность этих материалов. В частности, при использовании пшеничной соломы степень извлечения ионов Pb(II)

достигает 85 % уже через 15 минут, а сорбционная емкость в отношении ионов Cu(II) составляет 11,4 мг/г. В свою очередь, сорбционная емкость пшеничных отрубей по ионам Pb(II) составляет 62 мг/г, а для Cu(II) - 15 мг/г [19].

В [21] показана возможность извлечения ионов Pb(II) из водных растворов сорбентом на основе кукурузы. Для приготовления сорбента использовали губчатый материал из кукурузных стеблей, который измельчали и просеивали через сита, получив частицы размерами 0,85 мм и 0,1 мм. Максимальная сорбционная емкость полученного сорбента составляет 80 мг/г, при этом оптимальное значение pH 6,0; равновесие устанавливалось в течение 120 мин.

В обзорах [31,40] приводятся литературные данные по извлечению ионов Pb(II), Cd(II), Hg(II), Zn(II), Ni(II) Cu(II), Fe(II), Cr(III) Cr(VI) с использованием в качестве адсорбентов широкого набора отходов сельского хозяйства, таких как рисовая солома, кожура гороха и фасоли, стебли сахарного тростника, скорлупа арахиса и грецкого ореха, корки апельсинов, фруктовые и ягодные выжимки, отходы листьев чая, древесные опилки и др.

Перспективными биосорбентами являются древесина папайи, измельченные листья тикового дерева и кориандра, отходы саго, древовидный папоротник, рисовая шелуха, виноградные лозы, барда (отход пивоварения) и т.д. При этом обращает на себя внимание тот факт, что предельные значения сорбции ионов тяжелых металлов различными видами сорбентов зависят как от природы самих сорбентов, так и от ионов металлов. Так, при извлечении двухвалентных металлов нативным джутовым волокном его сорбционная емкость несколько снижается в ряду: Cu (4,23 мг/г) > Zn (3,55 мг/г) > Ni (3,37 мг/г).

Исследователи [15,24] также установили, что различные металлы сорбируются на природных сорбентах с разной эффективностью. Так, лигнин, выделенный из отходов производства бумаги, извлекает ионы

Pb(II), Cu(II), Zn(II) и Ni(II) из их водных растворов в следующей последовательности: Pb(II) > Cu(II) > Cd(II) > Zn(II) > Ni(II). При исследовании сорбции ионов Zn(II) и Pb(II) на волокне кокосовой пальмы Конрад и др. [15] обнаружили, что сорбент обладает большим сродством к ионам Pb(II), чем к ионам Zn(II). Ряд эффективности сорбции ионов металлов отходами переработки грейпфрутов в конкурентных условиях имеет вид: Pb(II) > Cu(II) > Ni(II) > Cd(II). Таким образом, сорбент проявляет высокую степень селективности по отношению к ионам Pb(II), несмотря на то, что в эксперименте их концентрация составляла 3 мг/л, в то время как концентрации других ионов равнялись 10 мг/л [9].

Для очистки сточных вод от ионов Pb(II), Cd(II), Hg(II), Cu(II), Ni(II), Cr(III) и Cr(VI) применяют самые разнообразные сельскохозяйственные отходы: скорлупу арахиса и грецкого ореха, шелуху зеленого миндаля, чайные листья, отходы производства оливкового масла, джутовое волокно, стебли подсолнечника, листья табака, а также опилки клена, дуба, ели. При этом величины сорбции могут варьироваться в широких пределах и в зависимости от вида сырья могут составлять для ионов Cu(II) - от 0,3 до 14,3 мг/г, для ионов Cd(II) от 0,4 до 10,8 мг/г и для ионов Cr(III) – от 1,47 до 11,9 мг/г [18].

Влияние природы сорбентов на их сорбционные свойства по отношению к ионам Cd(II), Cr(III), Cr(VI), Hg(II), Pb(II), Zn(II) показано в таблице 1.2 [31]. В связи с этим возникает вопрос о сорбционных центрах, имеющихся на сорбентах и отвечающих за их сорбционную способность.

Известно [89,94], что в состав целлюлозосодержащих сорбентов входят, наряду с целлюлозой, также гемицеллюлозы, лигнин, пектиновые, белковые, некоторые экстрактивные вещества в различных соотношениях. Сложный и неоднородный состав растительной биомассы, по-видимому, и определяет экспериментально наблюдаемые различия в сорбционной емкости полисахаридных материалов, которые могут составлять несколько порядков.

**Адсорбционная способность сельскохозяйственных продуктов и побочных продуктов по отношению к ионам тяжелых металлов [31]**

Материал	Адсорбционная способность (мг/г)					
	Cd <sup>2+</sup>	Cr <sup>3+</sup>	Cr <sup>6+</sup>	Hg <sup>2+</sup>	Pb <sup>2+</sup>	Zn <sup>2+</sup>
Кора ели Дугласа	-	-	-	100	-	-
Отходы кофе	1,48	-	1,42	-	-	-
Отходы чая	1,63	-	1,55	-	-	-
Скорлупа грецкого ореха	1,5	-	1,33	-	-	-
Необработанная кора сосны	-	8,69	-	-	-	-
Турецкий кофе	1,17	-	1,63	-	-	-
Кора черного дуба	25,9	-	-	400	-	-
Кора красного дерева	27,6	-	-	250	6,8	-
Кора приморской сосны	8	19,45	-	-	3,33	-
Лигнин	-	-	-	-	18,5	95
Сернокислый лигнин	-	-	-	150	-	-
Сфагновый мох	5,8	29	-	-	40	-
Торф	5,06	4,63	-	16,2	20	-
Сухие листья красного дерева	-	-	-	175	-	-
Неокрашенный бамбук	-	-	-	9,2	8,4	-
Неокрашенные опилки	-	-	-	8,5	7,3	-
Апельсиновая кожура внутренняя	-	-	125	-	-	-
Апельсиновая кожура наружная	-	-	275	-	-	-
Листья сенны	-	-	250	-	-	-
Пальмовые листья	10,8	-	5,32		11,4	6,0
Шелуха черного турецкого гороха	49,74	-	-	-	-	-
Зола рисовой шелухи	20,24	-	-	66,66	-	-

В то время как одни целлюлозосодержащие сорбенты обладают сравнительно невысокой емкостью по отношению к ионам металлов, другие по своим возможностям могут быть сопоставимы или превосходить промышленные ионообменные смолы. Величины сорбционной емкости

некоторых растительных сорбентов на основе целлюлозы в сравнении с сорбционной емкостью активированного угля и ионообменных смол приведены в таблице 1.3 [97].

Таблица 1.3

**Адсорбционная способность целлюлозосодержащих сорбентов по сравнению с активированным углем (АУ) и катионообменными смолами [97]**

Адсорбент	Адсорбционная способность, мг/г						
	Pb <sup>2+</sup>	Cu <sup>2+</sup>	Zn <sup>2+</sup>	Cd <sup>2+</sup>	Ni <sup>2+</sup>	Hg <sup>2+</sup>	Cr6+
Гранулированный АУ	16,58	5,08	-	3,37	-	-	-
Порошкообразный АУ	26,94	4,45	-	3,37	-	-	-
Волокна АУ	30,46	11,05	-	-	-	-	-
Скорлупа арахиса	30,04	8,00	8,96	5,96	-	-	-
Кукурузные кочерыжки	8,29	7,62	1,96	8,89	13,5	-	-
Кукурузный крахмал	28,8	8,57	6,87	8,88	-	-	-
Кора сосны	-	9,46	-	14,16	6,28	-	-
Кора черного дуба	-	-	-	29,9	-	-	-
Лигнин	1865	-	95	-	-	-	-
Кора	182	-	-	32	-	400	-
Ксантан	18	-	-	33,27	-	1,15	-
Листовой перегной	-	-	-	-	-	-	43
Опилки	-	-	-	-	-	-	16,05
Хлопок	-	-	-	-	-	1000	-
Дуолит GT-73	122,25	61,60	55,59	105,66	56,94	-	-
Амберлит IRC-718	290,08	127,00	156,96	258,32	-	-	-
Амберлит 200	352,24	88,90	85,60	224,8	129,1	-	-
Леватит TP 207	198,9	85,09	89,60	49,46	88,05	-	-

Большинство исследователей объясняют различия в сорбции ионов металлов целлюлозосодержащими сорбентами различиями в их ионообменной емкости. Величину ионообменной емкости можно

установить, например, путем насыщения сорбента ионами водорода, натрия или кальция с последующим их вытеснением (десорбции) за счет обработки сорбента раствором кислоты или соли и определения их содержания в растворе. Термин "ионный обмен" обычно означает, что исследователи рассматривают неспецифические, электростатические механизмы связывания металлов.

Важной характеристикой сорбентов является также величина их удельной поверхности. Известно, что величина поверхности целлюлозных материалов в сухом состоянии невелика и составляет 10-20 м<sup>2</sup>/г [89]. Ее увеличению способствует уменьшение размера частиц сорбента. Изменению сорбционных свойств целлюлоз в процессе размола посвящены работы [1,71,78], в которых наблюдалась нелинейная зависимость площади удельной поверхности и сорбционных свойств целлюлозных сорбентов от размера частиц. В работе [1] показано, что при уменьшении размера частиц опилок с 500 до 100 мкм сорбционная емкость возрастала только в два раза. Из экспериментальных данных, полученных авторами [71], также следует, что с увеличением степени помола сорбция катионов несколько возрастает (на 5-10 %). Определение площади поверхности проводят различными методами, включая методы вытеснения растворителя [89], газовой хроматографии по тепловой десорбции аргона [78], а также по адсорбции - десорбции азота [40,78]. Было показано, что разные методы определения дают результаты, отличающиеся более чем на порядок. Так, внутренняя поверхность образца хлопка, определенная по уравнению БЭТ по данным адсорбции азота при температуре жидкого азота, составляет 0,72 м<sup>2</sup>/г, в то время, как по данным сорбции воды при 25°С удельная поверхность достигает 108 м<sup>2</sup>/г [89]. Из этого следует, что вода имеет доступ в те области волокна, которые недоступны для азота.

Другими важными факторами, влияющими на процесс сорбции ионов тяжелых металлов полисахаридными сорбентами, являются кислотность водной фазы, температура, концентрация сильного электролита.

Среди требований, предъявляемых к сорбентам, наиболее важными являются высокая сорбционная емкость по отношению к широкому спектру металлов или селективность по отношению к ионам одного металла, способность быстро и прочно связывать ионы металлов, возможность регенерации (утилизации), экологическая чистота, а также дешевизна и доступность. Большинство авторов видят главную проблему при использовании биополимерных сорбентов на основе целлюлозы в их невысокой сорбционной емкости. При этом отмечается, что наиболее выгодно использовать целлюлозные сорбенты для очистки очень разбавленных растворов, что позволяет достигать весьма низких концентраций ионов металлов .

## **1.2. Влияние химической предобработки биомассы на эффективность биосорбции**

Так как в биосорбционные процессы вовлекается, прежде всего, поверхность сорбента, то очевидно, что в результате ее модификации можно существенно изменить сорбционные характеристики биосорбента.

Наиболее простым способом модификации поверхности биосорбента могут быть нагревание, автоклавирование, замораживание, сушка в различном диапазоне температур, лиофилизация [78]. Химическая обработка может быть основана на специфической отмывке биомассы ( деионизованной водой, метанолом, этанолом , моющими детергентами), поперечной сшивке с использованием формальдегида, глутарового альдегида, проведении щелочного или кислотного гидролиза с целью изменения поверхности и возможности доступа к функциональным группам, ответственных за биосорбцию [49].

Например, в работе [52] исследователи показали, что клетки дрожжей, подвергнутые экстремальным условиям (физическая или химическая обработка) могут проявлять совершенно другие биосорбционные свойства по

отношению к ионам тяжелых металлов. Так, в [53] показано, что щелочная предобработка грибковой биомассы привела к существенному увеличению биосорбции ионов тяжелых металлов, когда кислотная - практически не повлияла на таковые. Автор [53] продемонстрировал изменение биосорбционных характеристик дрожжей по отношению Cu (II), подвергнув их различной предобработке: метанолом, формальдегидом и глутаровым альдегидом. В результате такой предобработки возможны этерификация карбоксильных групп и метилирование аминогрупп, которые, как оказалось, являются приоритетными в биосорбции ионов меди.

На рисунке 1.2. приведена ставшая уже классической схема превращения биомассы в коммерческий продукт – биосорбент [49].

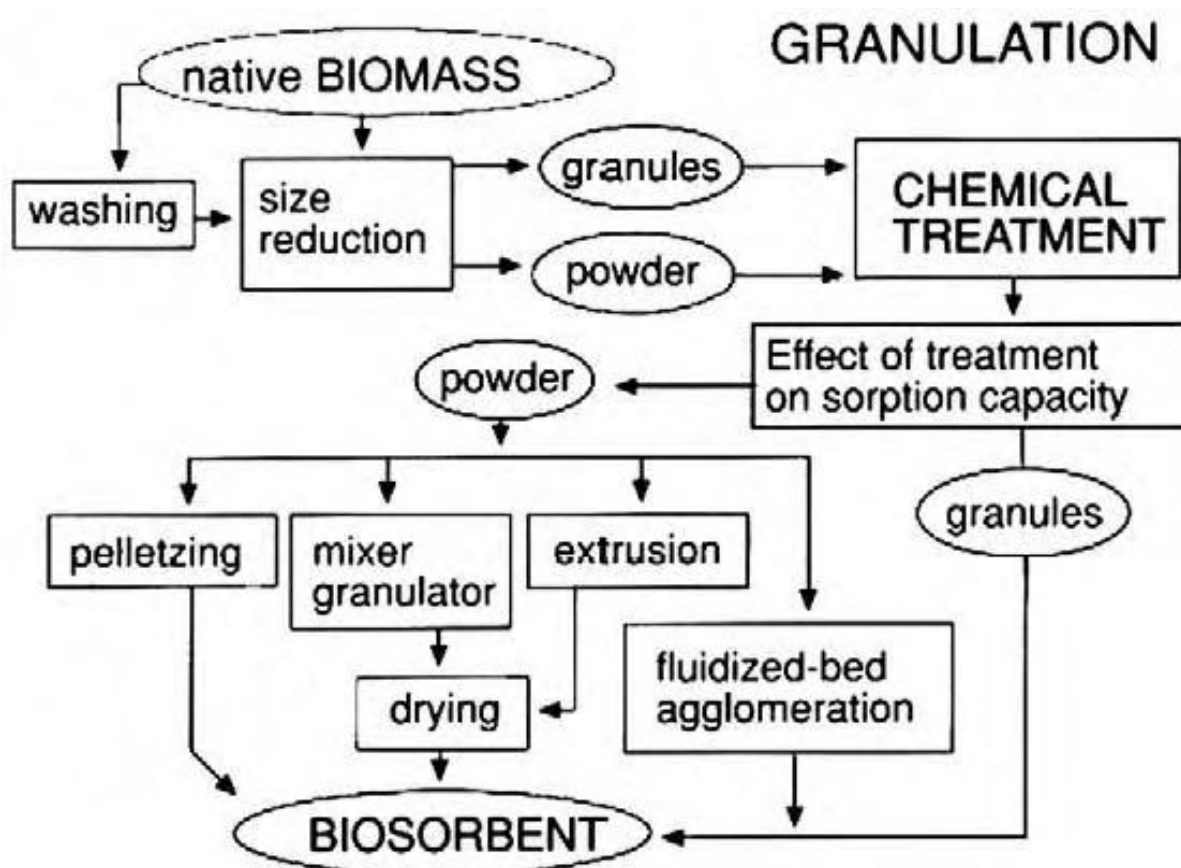


Рис. 1. 2. Схема превращения биомассы в биосорбент.

Очевидно, что поиск эффективной предобработки биомассы, способной повысить сорбционные и эксплуатационные характеристики биосорбентов, может стать прерогативой исследований, направленных на коммерциализацию биотехнологии.

В качестве матрицы для иммобилизации различными исследователями предлагались природные неорганические носители, типа гематитов, цеолитов, вермикулита и полиакриламидный и Са - альгинатный гели, полиуретан [50,91,96].

В таблице 1.4 приведены примеры использования иммобилизационной микробной биомассы для биосорбции ионов тяжелых металлов.

Таблица 1.4

**Матрицы для иммобилизации биомассы для получения твердых биосорбентов**

Матрица	Тип биомассы	Металл
Альгинат кальция	<i>C. vulgaris</i> <i>S. platensis</i> <i>C. salina</i> <i>R. arrhizus</i>	Au, Cu, Fe, Zn , Co, Mn
Полиакриламидный Гель	<i>Citrobacter</i> <i>Rhizopus arrhizus</i>	U, Cd, Pb, Cu, Co, Cd
Кварц	Algasorb	Cu, Ni, U, Pb, Hg, Cd, Zn, As, Ag
Полиуретан	<i>P. aeruginosa</i>	U
Полисульфон	<i>P. laminosum</i> <i>Citrobacter</i>	Pb, Cd, Zn

Авторы предостерегают, что при выборе способа иммобилизации микроорганизмов помимо созданий условий жизнеобеспечения (для живых микроорганизмов), необходимо предусмотреть и возможность легкости

десорбции и регенерации биосорбента. А для этих целей, как правило, применяются растворы сильных кислот и оснований, способных вымывать микроорганизмы и разрушать сам твердый носитель. При этом не следует забывать, что и сам носитель, например активированный уголь, цеолиты, кварц, вермикулит, альгинатные гели проявляет способность к сорбции тяжелых металлов и радионуклидов.

### **1.3. Инструментально-техническое и математическое обеспечение исследования биосорбционных процессов.**

Анализ литературы по биосорбции тяжелых металлов из технологических и сточных вод промышленных и сельско-хозяйственных предприятий, показывает, что количество тяжелых металлов находятся в довольно широких диапазонах концентраций: от нескольких мг/л до десятков г/л. Биосорбция же, как правило, осуществляется в диапазоне 0,1 – 300 мг/л, т.е.  $\sim 10^{-5} - 10^{-3}$  М. Для того, чтобы уловить изменения начальных концентраций ионов металла в растворах, нужны надежные, чувствительные и точные приборы. Традиционно для таких целей используются спектрофотометрические и атомно-абсорбционные методы определения тяжелых металлов [28]. Эти же методы были применены при использовании биосорбентов для предварительного концентрирования ионов токсичных металлов [6,8, 23, 36, 57].

Но при изучении механизмов биосорбции, и влияния функциональных групп биополимеров, из которых состоит биомасса, необходимы и другие инструментальные методы исследования. Наличие в распоряжении исследователя того, или другого инструмента, может повлиять на целостность представлений о биосорбции. В литературе [13,56] имеется информация о применении для объяснения механизма сорбции ИК-спектроскопии, электронной сканирующей и электронно-силовой микроскопии. В статьях [33,59,106] описано применение рентгеноструктурного и рентгенофазового анализа, ядерно-магнитного

резонанса, а также применение термогравиметрического анализа и исследования по измерению электрокинетического  $\zeta$  – потенциала .

В таблице 1.5 представлены сведения о применении аналитической техники в изучении биосорбентов.

Таблица 1.5

**Аналитическая техника, применяемая в изучении биосорбции**

<b>Аналитическая техника</b>	<b>Назначение</b>
Атомно-абсорбционная спектрофотометрия (AAS)	Определение концентрации ионов металла в растворах
Атомно-абсорбционная спектрофотометрия с индуктивно-связанной плазмой (ICP)	Определение ультрамикрoконцентраций ионов металла в растворах
УФ и видимая спектрофотометрия (UV-Vis)	Определение концентрации ионов металла в растворах
ИК-спектроскопия с Фурье преобразованием (FT-IR)	Изучение структуры биополимера и установление активных «сайтов» биосорбента
Сканирующая электронная микроскопия (SEM)	Визуальное наблюдение поверхности биосорбента в процессе его модификации
Трансмиссионная (силовая) электронная микроскопия (TEM)	Визуальное наблюдение внутреннего строения клетки биосорбента и контроль изменений в процессе его модификации
Рентгеноструктурный анализ	Кристаллографическое исследование биосорбента и характера связей клеточных структур с ионом металла
Ядерно-магнитный резонанс (NMR)	Определение активных «сайтов» биосорбента
Потенциометрическое титрование	Определение активных функциональных групп биосорбента и их количество
Термогравиметрический анализ (TGA)	Определение термической стабильности биосорбента
Электрокинетические измерения $\zeta$ – потенциала	Определение наличия и изменение заряда поверхности биосорбента

Многие из этих методов требуют дорогостоящего и сложного оборудования. Кроме того, полученная информация не всегда может быть правильно интерпретирована для того, чтобы получить детальное представление о биосорбционном процесс. Однако не вызывает никакого сомнения, что именно применение этих методов исследования позволяет получить отличительные и дополнительные сведения для создания эффективных биосорбентов и оптимизации условий их использования.

Математическое описание биосорбции и моделирование биосорбционных процессов являются важными инструментами в изучения этого явления. Биосорбция, как правило, осуществляется в гетерогенной системе: твердое – жидкое. Такие системы целесообразно исследовать, изучая стационарное равновесное состояние и динамику непрерывного потока [55].

В обзоре [2] были рассмотрены изотермы адсорбции для системы биосорбент – раствор одиночного иона металла. Созданием математической модели адсорбции занимались исследователи [43,51]. В этих работах были оценены возможности описания биосорбционного концентрирования с использованием уравнений для мономолекулярной адсорбции Фрейндлиха и Ленгмюра [84]. В большинстве случаев применение этих моделей было достаточно, для описания биосорбционного процесса, так как помогали рассчитать количественные параметры, характеризующие интенсивность и кинетику сорбции и значения максимальной сорбционной емкости.

Но, как правило, эти модели применимы для индивидуального иона металла. На практике сточные и природные воды являются многокомпонентными средами, когда присутствующие в ней вещества могут вступать во взаимодействие не только с адсорбентом, но и между собой. В таких системах построение модели довольно сложное занятие и в каждом конкретном случае должно быть целесообразно обоснованным [20,51].

Для изучения сорбционных процессов может быть правомочным использование различных моделей, как для индивидуальных веществ, так и их смесей с учетом конкурирующих факторов и температуры.

В работах [35,50] приводятся различные математические модели равновесных биосорбционных процессов, полученные по изотермам равновесных концентраций. Однако, применение только модели Ленгмюра при термодинамических расчетах, как отмечено в работах [20], может привести к искажению вычисленной величины  $\Delta G$  – свободной энергии обмена Гиббса. В целом же, все исследователи приходят к заключению, что модели адсорбции по Фрейндлиху и Ленгмюру являются обязательными при изучении биосорбционных процессов и биосорбентов.

### **ЗАКЛЮЧЕНИЕ ПО ЛИТЕРАТУРНОМУ ОБЗОРУ**

Проведенный анализ литературных источников позволяет прийти к следующему заключению: изучению процессов сорбции ионов тяжелых металлов природными материалами полисахаридной природы уделяется большое внимание. Это обусловлено тем, что побочные продукты и отходы сельскохозяйственного производства на основе целлюлозы являются перспективными сорбентами для очистки от ионов тяжелых металлов водных растворов различного состава, включая сточные воды промышленных предприятий, природные воды и пищевые системы. К числу достоинств полисахаридных биосорбентов можно отнести доступность, низкую стоимость, возобновляемость, экологическую чистоту, возможность регенерации, биodeградируемость и др. При этом остаются нерешенными еще многие научные проблемы, связанные с выбором подходящего сорбента для извлечения ионов тяжелых металлов из конкретной системы, знанием закономерностей, влияющих на процесс сорбции и, конечно, возможность модификации сорбентов с целью повышения эффективности сорбции.

На основании вышеизложенного следует, что тема диссертационного исследования «Технология создания биосорбентов на основе отходов пищевой промышленности» является весьма актуальной и обладает научным и практическим значением.

## ГЛАВА II

### МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

Объектом исследования служили выжимки различных сортов винограда – крупнотоннажного отхода виноделия и установление их биосорбционного потенциала по отношению к тяжелым металлам с целью их извлечения из технологических растворов и сбросных вод промышленных производств.

В качестве модельного иона тяжелого металла для изучения сорбционных процессов с использованием биосорбента на основе виноградных выжимок служили ионы  $\text{Cu(II)}$  как наиболее распространенные и часто встречающиеся поллютанты, обладающие в больших концентрациях (более 5 мг/л) выраженным ксенобиотическим действием.

#### 2.1. Материалы

##### 2.1.1. Биомасса

Биомасса представляла собой выжимки из смеси различных винных сортов винограда, произрастающих в Средне-азиатском регионе и применяемых в промышленном и домашнем виноделии. Влажность исходной биомассы составляла 22-30%. Биомасса виноградных выжимок была отмыта дистиллированной водой до прозрачных отмывочных вод, отделена фильтрацией и центрифугированием, высушена в сушильном шкафу при температуре  $105^{\circ}\text{C}$ . Высушенная биомасса размалывали в электромельнице ЭМ-2 и просеивали через сито с диаметром отверстий 0,3-0,5 мм. Подготовленные биосорбенты хранили в закрытых склянках из темного стекла в сухом прохладном месте.

Образцы сухого биосорбента подвергали химической модификацией путем обработки исходной биомассы растворами  $\text{NaOH}$  и минеральных кислот различной концентрации, с последующей отмывкой дистиллированной водой до нейтрального рН и сушкой.

### 2.1.2. Реактивы и растворы.

Перечень основных химических реактивов и растворов, используемых в работе, приведен в таблице 2.1.

Таблица 2.1

№/№	Реактивы или растворы	Чистота	Изготовитель или ГОСТ
1.	Медь сернокислая, $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$	х.ч., 99,5%	4165-78 Россия
2.	Стандарты ионов металлов $\text{Cu}^{+2}$ с концентрацией эталонных растворов 1000 ppm металла ( $1 \text{ мг/см}^3$ )		ГСО 7012-93 ГСО 7252-96
3.	Калий хлорид $\text{KCl}$	х.ч, 99,9%	4234-77 Россия
4.	Соляная кислота $\text{HCl}$	х.ч., 37%, пл. $1,19 \text{ г/см}^3$	3118-77 Россия
5.	Натрий гидроксид $\text{NaOH}$	ч.д.а, 98,8%	4328-77 Россия
6.	Калия бромид $\text{KBr}$	ч.д.а, 98,5%	4160-74 Россия
7.	Фиксаналы 0,1н. $\text{HCl}$		ТУ 6-09-2540-87 Россия
8.	Фиксаналы 0,1н. $\text{H}_2\text{SO}_4$		ТУ 6-09-2540-87 Россия
9.	Фиксаналы для приготовления эталонных растворов pH		8135-74 Россия
10.	Альгинат натрия	98%	Serva, Швеция
11.	Поливинилпирролидон низкомолекулярный медицинский	98%	ФСП 42-0345-4368-03 или ФСП 42-0345-4367-03 Россия
12.	Кальций хлорид $\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	ч.д.а.	ТУ 6-09-5077-83 Россия

Все растворы были приготовлены на дистиллированной с удельным сопротивлением ниже  $0,2 \text{ мкСм/см}$

Были использованы аналитические весы II класса точности ВЛР-200 г и теххимические квадрантные весы IV класса ВЛКТ-500 г.

## 2.2. Приборы и оборудование

Концентрацию ионов меди в растворах проводили с использованием атомно-абсорбционного спектрофотометра «Сатурн-1» с атомизацией в воздушно-ацетиленовом пламени с полым катодом Аналитическая линия: Cu = 324,7 нм  
На рисунке 2.1. представлен внешний вид атомно-абсорбционного спектрофотометра Сатурн



Рис.2.1. Внешний вид атомно-абсорбционного спектрофотометра «Сатурн-1»

Метод атомно-абсорбционного анализа основан на свойстве атомов металлов поглощать в основном состоянии свет определенных длин волн, который они испускают в возбужденном состоянии. Необходимую для поглощения резонансную линию чаще всего получают от лампы с полым катодом, изготовленным из определяемого элемента.

В атомно-абсорбционной спектроскопии, так же как и в молекулярной, действует закон Ламберта-Бугера-Бера:

$$A = k \cdot C \quad (1)$$

где  $A$  - величина, характеризующая поглощение света (оптическая плотность, абсорбция),

$k$  - коэффициент поглощения;

$C$  - концентрация определяемого элемента, мкг/мл

Величина поглощения света пропорциональна содержанию определяемых элементов, на чем и основано их количественное определение.

Блок-схема атомно-абсорбционного спектрофотометра приведена на рис.2.2.

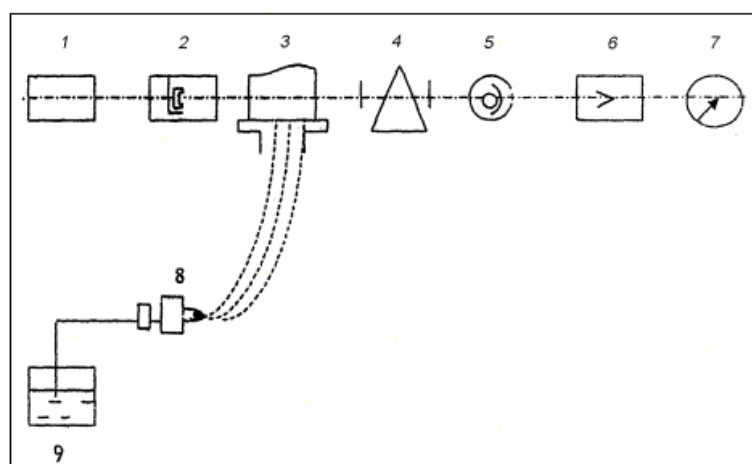


Рис.2.2. Блок-схема атомно-абсорбционного спектрофотометра.

Анализируемый раствор 9 в виде аэрозоля из распылителя 8 вводят в пламя горелки 3 (пламя ацетилен-воздух, температура от 2000 до 3000 К). В пламени происходит испарение растворителя, плавление и испарение пробы почвы, термическая диссоциация молекул и образование свободных атомов, которые могут поглощать излучение внешнего источника света 2 (лампа с полым катодом, или высокочастотная шариковая лампа). Световой поток от лампы проходит через пламя горелки 3 и монохроматор 4. Монохроматор выделяет узкую спектральную линию (обычно 0,2 - 2,0 нм), в которой находится измеряемая спектральная линия определяемого элемента. Атомы исследуемого элемента поглощают световой поток лампы. Выходящий световой поток с помощью фотоумножителя 5 превращается в электрический

сигнал и после усилителя 6 регистрируется гальванометром 7 или другим регистрирующим прибором

Для интенсификации сорбционных процессов были применены горизонтальный встряхиватель АВУ-6 с платформой для встряхивания (Рис.2.3.), предназначенной для колб, и электрическая магнитная мешалка ММ-5 (рис.2.4.).



Рис.2.3. Горизонтальный встряхиватель АВУ-6



Рис.2.4. Магнитная мешалка

Для стабилизации температуры при изучении ее влияния на сорбцию тяжелых металлов применяли суховоздушный термостат ТС-80М, контроль температуры осуществляли с помощью лабораторных и технических ртутных термометров типа ТЛ-2 и ТТ.

Хронометраж сорбционных процессов осуществляли с помощью электронного таймера.

Измерение рН исходных и модельных растворов, а также определение рК функциональных групп целлюлозосодержащей биомассы виноградных вижимок методом потенциометрического титрования, проводили с использованием универсального иономера И-130 со стеклянным рН-электродом ЭСЛ-63-01 в паре с насыщенным хлорсеребряным электродом сравнения ЭВЛ-1МЗ.



Рис. 2.5. Иономер И-130.

Специальные исследования, связанные с установлением структуры целлюлозосодержащей биомассы и механизма взаимодействия ионов тяжелых металлов с функциональными группами биополимеров проводили с использованием ИК-Фурье спектрометра SHIMADZU FT – IR 8400S (Япония). (Рис.2.6.)

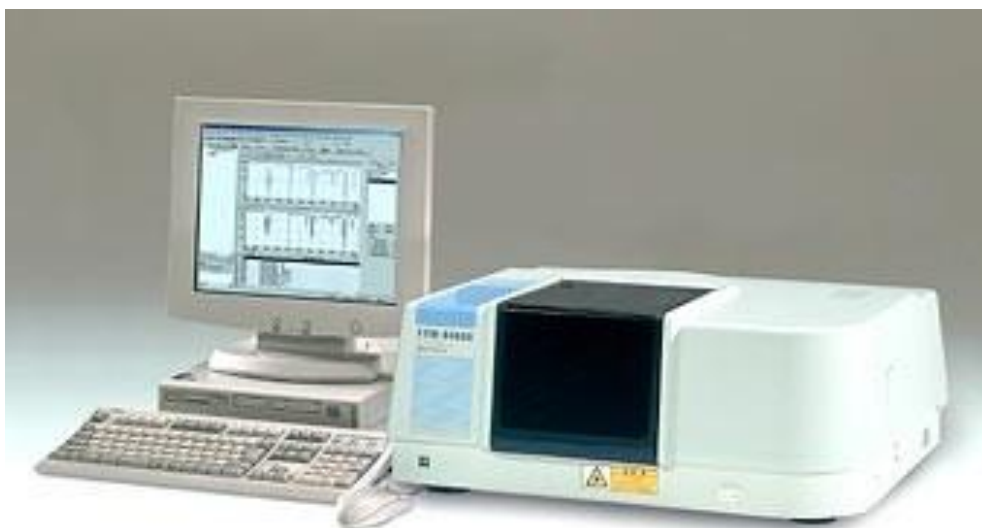


Рис. 2.6. ИК-спектрометр с Фурье-преобразованием SHIMADZU FT – IR 8400S.

ИК-спектры образцов биомассы вижымок винограда при различной предобработке, а также до и после осуществления биосорбции иона тяжелого

металла снимали в области 400-4000 см<sup>-1</sup>. Для этого тонко измельченный в агатовой ступке образец биомассы перетирали с порошком очищенного дополнительной перекристаллизацией KBr до получения частиц размером 2 – 7 мкм, что сопоставимо с длиной волны инфракрасного излучения. Полученную смесь формовали в пресс-форме в виде прозрачной таблетки, диаметром 7 – 10 мм и толщиной около 2 мм. При расшифровке ИК спектров использовали справочную литературу и методические рекомендации по ИК-спектроскопии [69,93].

Фотографирование наиболее интересных моментов исследования проводили с помощью цифрового фотоаппарата Cannon с разрешением 16 Мпкс.

### 2.3. Методика эксперимента

В 100 мл модельного раствора, с известной начальной концентрацией ионов Cu(II) в колбе Эрленмейера емкостью 250 мл вносили определенную навеску сухой исследуемой биомассы. Колбы закрепляли на платформе горизонтального встряхивателя ABC-6 и производили встряхивание с частотой 150 колебаний/минута в течение определенного времени.

После завершения эксперимента содержимое колб центрифугировали при 4000 об/мин в течение 15 минут. Надосадочную жидкость отбирали и проводили измерение концентрации меди.

Сорбционную емкость биомассы рассчитывали по разности концентраций исходного и конечного растворов по формуле:

$$q = \frac{(C_0 - C_{равн.}) \cdot V}{m}$$

где  $q$  – емкость сорбента в мг/г;

$C_0$  и  $C_{равн.}$  – начальная и равновесная концентрации ионов Cu(II) в растворе, мг/л;

$V$  – объем раствора, л

$m$  – масса сорбента, г.

Аналогичным образом проводили эксперимент для определения оптимальной концентрации биосорбента, pH-зависимости биосорбции, начальной концентрации иона тяжелого металла, температуры, модификации и способа иммобилизации биомассы.

По полученным цифровым значениям строили изотермы адсорбции в координатах уравнений Фрейндлиха и Ленгмюра. По полученным изотермам оценивали сам процесс биосорбции, его характеристические параметры и кинетику [84].

Каждое измерение проводили трехкратно и подвергали статистической обработке.

### **2.3.1. Расчет параметров биосорбционного процесса на основании уравнения Фрейндлиха.**

Уравнение мономолекулярной абсорбции Фрейндлиха имеет вид:

$q = KC^{\frac{1}{b}}$ , где  $q$  – удельная емкость сорбента;  $C$  – равновесная концентрация ионов металла в растворе;  $K$  и  $b$  – эмпирические коэффициенты уравнения, которые можно определить по линеаризованному графику изотермы адсорбции. Эти коэффициенты определяют интенсивность и кинетику сорбционного процесса.

Линеаризацию проводят в двойных логарифмических координатах (координаты Фрейндлиха). Коэффициент  $\frac{1}{b}$  в уравнении Фрейндлиха обычно заменяют на  $n$ .

$n$  – отражает наклон линеаризованного графика, а  $K$  – рассчитывается, исходя из длины отрезка, отсекаемого на оси ординат.

На рисунке 2.7. показана линеаризованная изотерма адсорбции в координатах Фрейндлиха

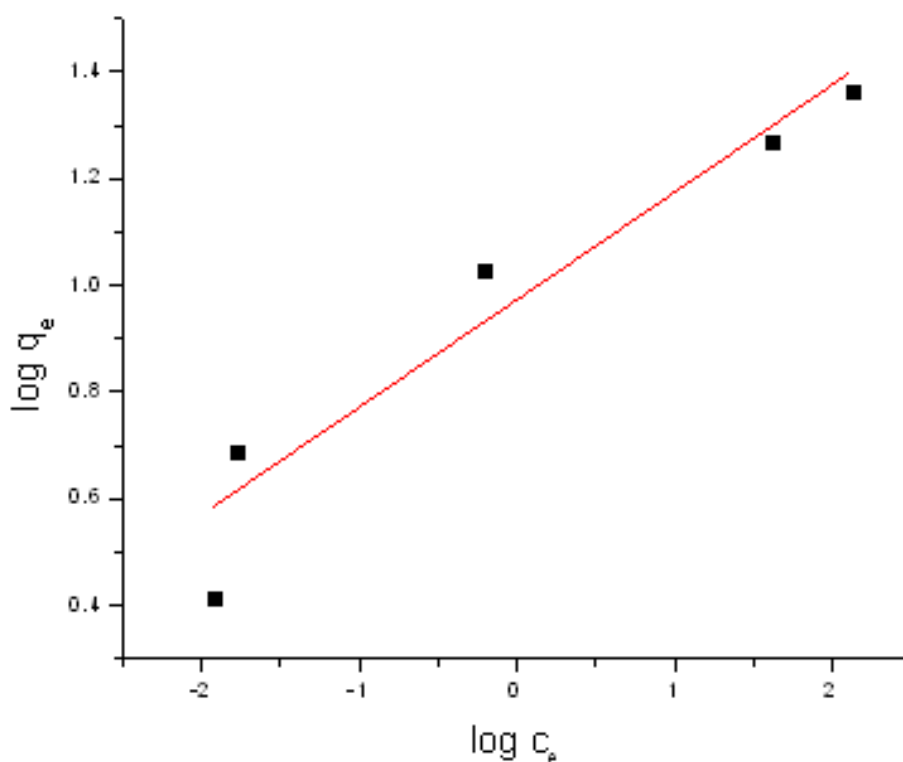


Рис. 2.7. Изотерма адсорбции в логарифмических координатах Фрейндлиха.

### 2.3.2. Расчет параметров биосорбционного процесса на основании уравнения Ленгмюра.

Физический смысл уравнения Ленгмюра состоит в том, что оно характеризует состояние термодинамического равновесия при равенстве скоростей адсорбции и десорбции. Такое равновесие может существовать неопределенно долгое время. Уравнение Ленгмюра справедливо для случая сорбции крупных молекул, накапливающихся только на внешней поверхности частиц сорбента или в крупных порах и обладающих большой энергией сорбции (СПАВ, молекулы гумуса, красителей, палочки *E.coli* и др.).

Уравнение изотермы адсорбции Ленгмюра для растворов может быть представлено в следующем виде:

$$q = q_{\text{макс}} \frac{bC}{1 + bC} ,$$

где  $q$  и  $q_{\text{макс.}}$  – равновесная и максимальная сорбционные емкости сорбента в мг/г (мг сорбированного металла на 1 г сухого сорбента), соответственно;  
 $C$  – равновесная концентрация ионов металла в растворе, мг/л;  
 $b$  – эмпирический коэффициент, определяемый графически.

Линеаризация изотермы уравнения Ленгмюра проводят в двойных обратных координатах

$$\frac{1}{q} = \frac{1}{q_{\text{макс}}} + \frac{1}{b q_{\text{макс}} C}$$

На рисунке 2.8. приводится пример такого графика.

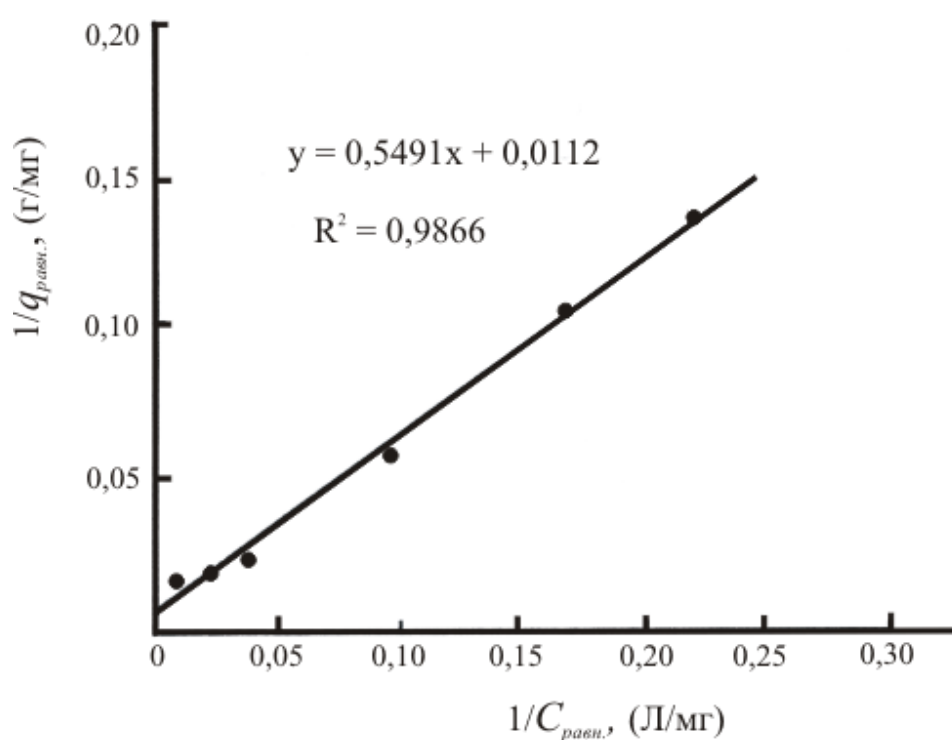


Рис. 2.8. Пример изотермы адсорбции в координатах Ленгмюра.

Отсекаемый спрямленной прямой изотермы отрезок на оси ординат, позволяет рассчитать  $q_{\text{макс.}}$ , а наклон –  $tg\alpha$  – коэффициент  $b$ .

## **2.4. Методы математической и статистической обработки полученных результатов.**

Математическая обработка полученных результатов включала определение «среднего», стандартного отклонения, ошибку среднего, коэффициента корреляции, определение коэффициента регрессии [103].

Вычисления по изотермам Ленгмюра и Фрейндлиха с целью расчетов коэффициентов регрессии и составления критериальных уравнений производили на персональном компьютере Pentium IV с использованием прикладного пакета Excel<sup>®</sup> for Chemists [11].

## ГЛАВА III

### ПОЛУЧЕННЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

#### 3.1. Исследование физико-химических характеристик биомассы из выжимок винограда

##### 3.1.1. Химический состав винограда

Виноград — одна из самых древних земледельческих культур. Он распространен на обширной территории от Атлантического побережья Европы через всю южную зону Европейско-Азиатского континента. Возделывают его в Южной и Северной Африке, на Западном побережье Северной Америки (Калифорния), Мексике, Южной Америке, Австралии и Новой Зеландии.

Культурный виноград принадлежит к роду *Vitis*, насчитывающему около 75 видов. По географическому распространению они делятся на три группы:

- европейско-азиатскую (один вид),
- восточно-азиатскую (44 вида)
- североамериканскую (30 видов).

Большинство из существующих в мире 9 тысяч сортов винограда принадлежит к европейско-азиатскому, или как его еще называют — европейскому виду — *Vitis Vinifera*. Сорта создавались на протяжении тысячелетий путем искусственного отбора, который привел к большому разнообразию окраски, размера и вкуса ягод, формы ягод и листьев, сроков созревания урожая [69]. Сорт винограда, почвенно-климатические условия произрастания имеют значительное влияние на химический состав ягод.

Химический состав винограда включает соединения, представляющие разные классы, - углеводы, органические кислоты, фенольные, азотистые, минеральные и другие вещества.

В состав углеводов винограда входят моносахариды и полисахариды. Они образуются при фотосинтезе. Основные представители моносахаридов

винограда – L-арабиноза, D-ксилоза, D-глюкоза, D-фруктоза. Полисахариды винограда представлены различными по своему строению и свойствам гомо- и гетерополиозами. В состав растворимых полисахаридов входят отдельные фракции гемицеллюлоз, гексозанов, полиуронидов (арабиногалактан, глюкоманнан, маннан, глюкан). В водорастворимых полисахаридах присутствуют пектиновые вещества. При созревании винограда общее количество полисахаридов, особенно гемицеллюлоз, снижается и несколько возрастает в соке содержание водорастворимой фракции [81].

Органические кислоты играют важную роль в обмене веществ виноградного растения. В винограде алифатические одноосновные насыщенные кислоты содержатся в небольших количествах и в основном находятся в свободном состоянии, а также входят в состав сложных эфиров. Некоторые являются составной частью энантичных эфиров, воскового налета ягод, виноградного масла. Высшие насыщенные алифатические кислоты (олеиновая, линолевая, линоленовая и др.) содержатся в винограде в свободном состоянии, но большая часть их – в связанном состоянии – в маслах и восковом налете ягод. Из многоосновных в винограде найдены главным образом дикарбоновые кислоты – щавелевая, янтарная, фумаровая. В винограде содержатся оксикислоты – гликолевая, молочная, глицериновая, глюконовая. Среди многоосновных оксикислот винограда главное место занимают винная и яблочная [65].

Общее содержание фенольных веществ винограда колеблется в широких пределах. Оксикоричные и оксибензойные кислоты находятся в винограде в основном в связанном состоянии. Оксикоричные кислоты в винограде встречаются большей частью в виде эфиров с органическими кислотами, реже – гликозидов. В свободном виде их значительно меньше. Из числа эфиров оксикоричных кислот наиболее известен эфир кофейной и хинной кислот (хлорогеновая кислота) [74].

В составе катехинов винограда обнаружены (+)-катехин, (-)-эпикатехин, (-)-галлокатехин, (+)-эпикатехингаллат. Общее содержание

катехинов по мере созревания винограда увеличивается и достигает максимума к началу созревания, впоследствии оно несколько снижается в результате действия оксидаз [69].

В винограде красных сортов антоцианидины присутствуют в виде моно- и дигликозидов. В большинстве случаев в винограде европейских сортов основным представителем антоцианов является моногликозид мальвидина. В меньших количествах, но постоянно встречаются моногликозиды петунидина, дельфинидина и пеонидина. В некоторых европейских сортах в небольших количествах обнаружены дигликозиды мальвидина и петунидина и моногликозид цианидина. В винограде американских сортов и американо-европейских гибридов одним из основных представителей антоцианов является моногликозид мальвидина, но весьма часто встречаются в больших количествах дигликозид мальвидина, а также дигликозиды петунидина и пеонидина. В среднем в винограде европейских сортов содержание дигликозидов не превышает 15% общего количества антоцианов, в винограде американских сортов и их гибридах количество дигликозидов в некоторых случаях может достигать 90%, однако, есть сорта, которые вообще не содержат дигликозидов. При созревании винограда количество антоцианов постоянно увеличивается. В винограде некоторых сортов антоцианы накапливаются как в кожице, так и в мякоти. Содержание антоцианов в кожице может составлять при полном созревании винограда в зависимости от сорта от 3 до 6% на сухую массу кожицы, в мякоти – 0-500 мг/дм<sup>3</sup>. Состав антоцианов зависит от сорта винограда и места произрастания. При раздавливании винограда происходит экстракция антоцианов из кожицы. При этом введение SO<sub>2</sub> ускоряет денатурацию плазмы и усиливает диффузию антоцианов. Повышение температуры также способствует увеличению содержания антоцианов в сусле. В винограде обнаружены лейкопеларгонидин и лейкодельфинидин. Они содержатся в кожице и особенно в семенах [81].

Флавонолы присутствуют в кожице винограда в форме моногликозидов –кемпферол-3-моногликозид, кверцетин-3-моногликозид, мирицетин-3- моногликозид, кверцетин-3-моногликоуронозид.

В винограде в небольших количествах в виде гликозидов обнаружены флавоны – хризол, апигенин, лютеолин.

Танины винограда состоят из смеси полимеров, образующихся конденсацией от 2 до 10 элементарных молекул флавоноидов (катехинов и лейкоантоцианидинов). Каждый из этих полимеров обладает разными свойствами [65].

Лигнин обнаружен в гребнях, семенах и в небольших количествах лигниноподобные вещества обнаружены в кожице.

Азотистые вещества винограда включают минеральные и органические формы азота. Минеральные формы представлены аммониевыми солями и небольшим количеством нитратов, органические формы – азотом аминокислот, аминов, амидов, пептидов и некоторых других азотистых веществ. В начале созревания винограда свободные аминокислоты могут составлять 30-40% общего азота ягоды. В дальнейшем в зависимости от степени зрелости содержание их в винограде может достигнуть 30-60%. В винограде в числе первых синтезируются аргинин, глутаминовая, аспарагиновая кислоты, серин. При дальнейшем созревании винограда в нем образуются валин, гистидин, треонин и другие алифатические аминокислоты. На заключительной стадии созревания образуются циклические аминокислоты – пролин, фенилаланин, тирозин, триптофан. В винограде содержание амидов составляет в среднем 3-5% общего количества азотистых веществ [81].

Белки винограда представлены как протеинами, так и протеидами. Среди протеинов обнаружены альбумины, глобулины, глютелины, проламины. В состав протеидов входят ферменты, а также белки, не обладающей ферментативной активностью. Наличие в протеидах углеводов позволяет отнести их к гликопротеидам. Из других представителей

азотистых веществ в винах обнаружены аминсахара, меланоидины, нуклеиновые кислоты [81].

Из числа водорастворимых витаминов в винограде обнаружены витамины группы В (В1, В2, В3, В6, В9, В12), витамин Р, витамин С, витамин Н, витамин РР, из жирорастворимых – каротиноиды, витамин Е. [65]

Наряду с органическими соединениями в винограде содержатся минеральные вещества. Одни минеральные вещества представлены в довольно ощутимых количествах (калий), содержание других не превышает 1 мг/дм<sup>3</sup>. [74].

### 3.1.2. Характеристика основных компонентов, входящих в состав полисахаридных материалов

Гемицеллюлозы – название группы полисахаридов относительно низкой степени полимеризации (СП = 50 – 200), содержащих в качестве элементарных звеньев циклы из пяти (пентозаны) или шести (гексозаны) углеродных атомов. Основные компоненты гемицеллюлоз – нейтральные сахара - пентозы: глюкоза, манноза, галактоза и гексозы: ксилоза и арабиноза. При действии на волокна кислот гемицеллюлозы сравнительно легко гидролизуются до мономеров, их образующих. Гемицеллюлозы в хлопке, льне и древесине находятся не как индивидуальные соединения, а в комплексе с целлюлозой или лигнином, увеличивая тем самым их механическую прочность. В случае льна гемицеллюлозы входят в состав срединных пластинок. Наиболее широкое распространение в растениях (до 37 %) имеет ксилан (Рис. 3.1.):

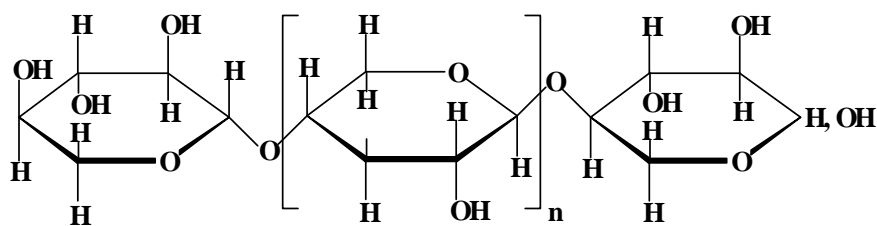


Рис.3.1. Структурная формула ксилана.

**Лигнин** - высокомолекулярное соединение ароматического строения, содержащееся практически во всех растениях и, особенно, в древесине деревьев. А в винограде – в гребнях.

Лигнин придает механическую прочность растениям и содержится или в соединительных тканях, или входит в структуру целлюлозных образований, как например, в первичную и вторичную стенку элементарных волокон льна, где лигнин может образовывать комплексы с целлюлозой. Общим элементом для всех лигнинов является фенилпропановое звено. Структурные звенья лигнина соединяются простыми эфирными, полуацетальными, ацетальными связями. В состав травянистых растений входит лигнин, макромолекулы которого построены из остатков п-оксикоричных спиртов - п-кумарового и кониферилового.

**Пектиновые вещества** - группа высокомолекулярных гетерогликанов, которые входят в состав клеточных стенок и межклеточных образований высших растений, и через боковые цепочки соединены с гемицеллюлозами, например, галактаном, а затем с волокнами целлюлозы. Главную цепь полимерной молекулы образуют производные полигалактуроновой (пектовой) кислоты (полиурониды), в которой остатки D-галактуроновой кислоты связаны 1,4- $\alpha$ -гликозидной связью (Рис. 3.2.). В цепь полигалактуроновой кислоты неравномерно через 1,2-  $\alpha$ -гликозидные связи включаются молекулы L-рамнозы (6-дезоксид-*L*-маннопиранозы), что придает полимерной молекуле зигзагообразный характер :

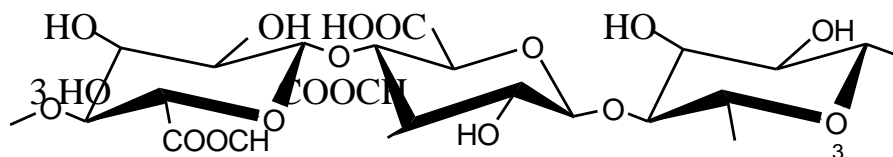


Рис.3.2. Строение участка молекулы пектиновой кислоты

Таким образом, можно с большой уверенностью констатировать, что биомасса из выжимок винограда имеет целлюлозную природу, а, значит, для исследования ее физико-химических и адсорбционных характеристик

становится возможным применение тех же методов исследования, что и для целлюлозосодержащих сорбентов.

### **3.1.3. Исследование структуры биомассы из выжимок винограда физическими методами**

Изучение структуры и компонентов биомассы растительного происхождения, а также разработка методов исследования этих компонентов являются важной и актуальной задачей.

В своих исследованиях мы ограничились лишь теми доступными в наших условиях физическими и физико-химическими исследованиями, которые позволили дать физическую визуализацию структуры биополимеров биомассы из выжимок винограда и установить основные функциональные активные группы, которые могли бы участвовать в процессе биосорбции тяжелых металлов. К таким методам, в первую очередь, следует отнести методы потенциометрического титрования и ИК-Фурье спектроскопию.

Применение этих методов для установления этих характеристик, на наш взгляд, позволят сформулировать дальнейшие задачи исследования и понять механизмы биосорбционного взаимодействия функциональных активных групп с различными экотоксикантами, в частности с ионами  $\text{Cu(II)}$  в водных растворах.

#### **3.1.3.1. ИК-спектроскопия**

**ИК-спектроскопическое исследование** образца биомассы было проведено с целью идентификации биополимера и оценки влияния химической предобработки на его структуру. На рисунке 3.3. представлен ИК-спектр одного из образцов биомассы виноградных выжимок, подвергнутых обработке 1 М раствором азотной кислоты и 6М раствором едкого натра.

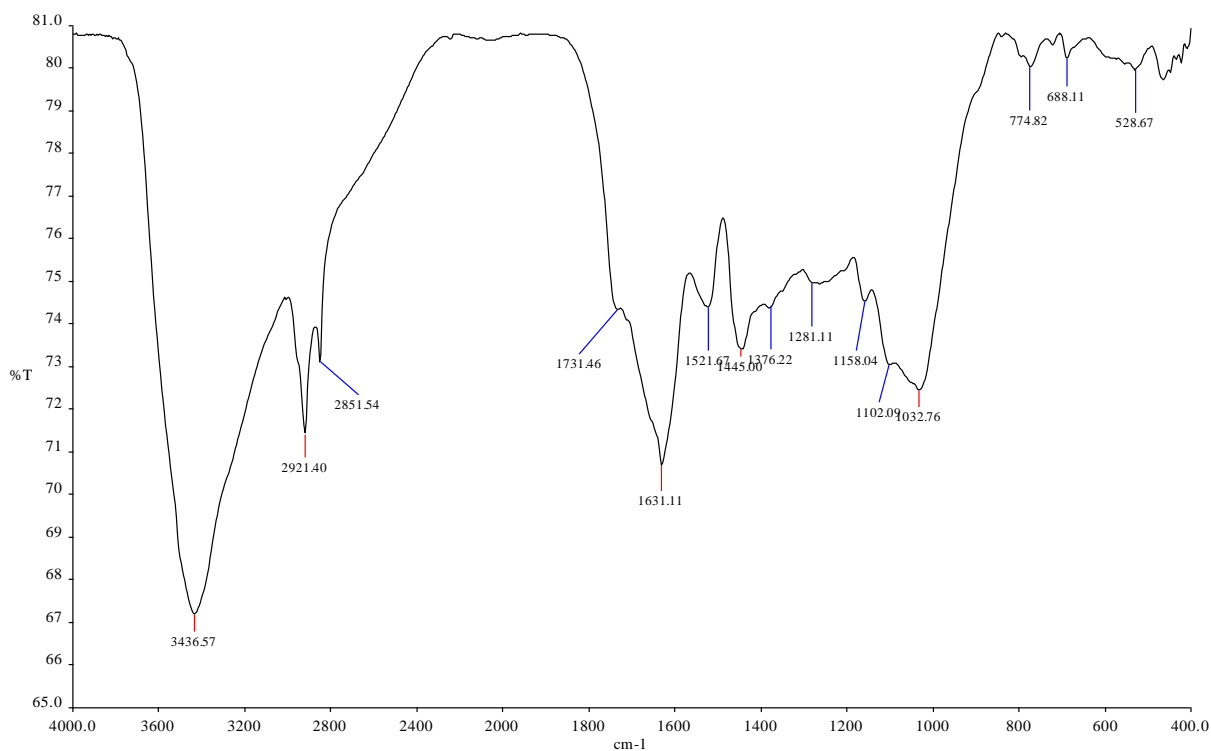


Рис. 3.3. ИК спектр образца нативной биомассы из виноградных выжимок

В табл.3.1. показано отношение пиков абсорбции к определенным функциональным групп.

Таблица 3.1.

**Соотношение спектральных частот ИК-спектра с определенными функциональными группами биополимеров сорбента из виноградных ВЫЖИМОК**

<b><math>\nu</math>, см<sup>-1</sup> и интенсивность полос поглощения</b>	<b>Функциональная группа и тип колебаний</b>
3436,57 (сильная, широкая)	Гидроксильные О-Н-группы, связанные Н-связью), входящие в состав углеводов валентные ( $\nu$ ) Перекрывание частотного диапазона с первичными аминами –NH <sub>2</sub> (средн.), валентные ( $\nu$ )
2921,40 (сильная-средняя) 2851,54	С-Н с sp <sup>3</sup> гибридизацией, валентные, асимметричные ( $\nu_{\text{асимм.}}$ )
1631,11 (сильная)	С=О ( ненасыщенные альдегидные и кетонные группы) и –NH- (амид I) – валентные колебания $\nu$ групп, входящих в состав пептидо-глюкановой цепи.

1521,67 (средняя)	C=O и -NH- группы пептидов, деформационные колебания ( $\delta$ )
1445,00 (средняя)	-CH <sub>2</sub> - группы ( $sp^3$ -гибридизация), деформационные колебания ( $\delta_{асимм}$ )
~1400	COOH – и OH- группы , деформационные колебания ( $\delta$ )
(слабая) 1281,11	ОН-группа, деформационные колебания ( $\delta$ )
1092,76 (сильная)	C-O , в первичных спиртовых группах биополимера, валентные колебания ( $\nu$ )
774,82 688,11 528,67 Неспецифическая область спектра	Скорее всего C-P и S-O-валентным связям в сульфонатных и фосфорильных группах

Как видно, ИК спектр нативной биомассы выжимок винограда близок ИК-спектру целлюлозы и D-глюкозы [87,93].

С целью установления факта влияния предобработки на степень активации функциональных групп биополимеров из выжимок винограда нами изучены ИК спектры образцов биосорбента, подвергнутых химической обработкой 1 М азотной кислотой и 6 М NaOH.

На рисунке 3.4. представлены эти ИК-спектры.

Наибольшие качественные изменения в представленных ИК-спектрах наблюдаются в диапазоне 3450 – 3350  $см^{-1}$ , характерном для валентных колебаний ( $\nu$ ) OH-групп, входящих в состав углеводов, связанных водородной связью и первичных аминов. На ИК-спектрограммах также отражаются изменения в диапазоне спектра  $\sim 1640 \pm 10 \text{ см}^{-1}$ , показывающие деформационные колебания ( $\sigma$ ) в C=O и –NH- группах. Естественно, следовало ожидать проявление в различиях спектра в диапазоне, так называемого, «отпечатка пальца», а именно в диапазоне 1500 – 900  $см^{-1}$ . Так в результате предобработки биомассы почти полностью исчезает слабый пик 1092,76  $см^{-1}$  и уменьшение пика порядка  $\sim 530 \text{ см}^{-1}$ , отнесенный нами к валентным связям C-P и S-O в фосфорильных и сульфонатных группах.

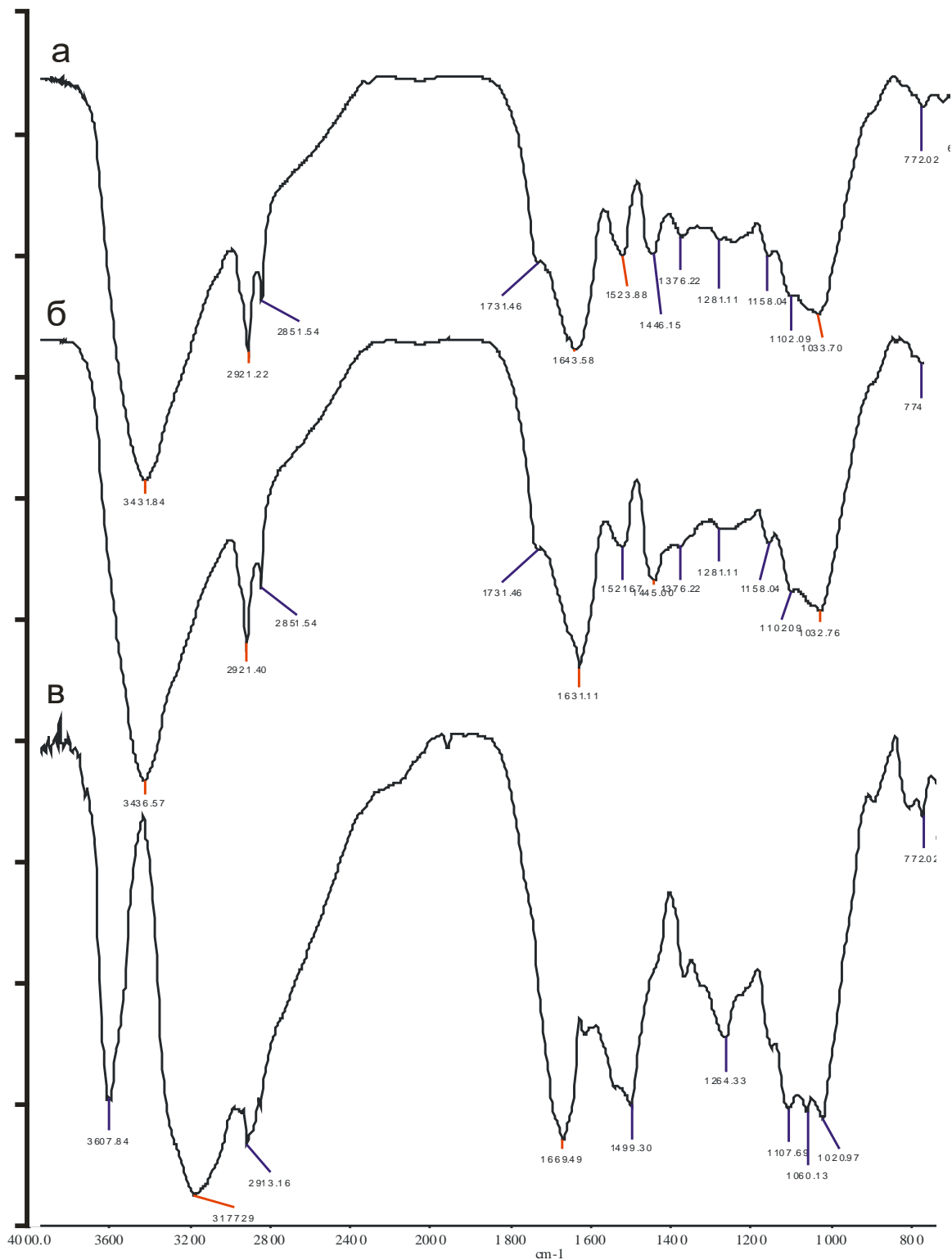


Рис.3.4. ИК-спектры биомассы из виноградных выжимок.

а) – нативной; б) - модифицированной 1 н. азотной кислотой; в) – модифицированной 6 н.раствором щелочи (KOH)

Значительные изменения в ИК-спектре биомассы, обработанной концентрированной щелочью можно объяснить деструктивными процессами целлюлозы в результате ее щелочного гидролиза. Очевидно, такую предобработку целлюлозосодержащих материалов проводить не следует, что в дальнейшем нашло отражение в литературе.

Таким образом, нами получены доказательства возможности воздействия на ФАГ химическими методами с целью повышения сорбционных свойств биосорбента. Результаты этих исследований нами будут обсуждены в дальнейшем.

### **3.1.3.2. Потенциометрическое титрование**

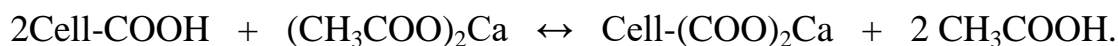
Потенциометрическое титрование целлюлозосодержащей биомассы проводилось с целью определения доступных для осуществления биосорбции функциональных групп, в первую очередь карбоксильных. Потенциометрическое титрование позволяет определять не только общую концентрацию функциональных групп, но и концентрацию отдельных типов ФАГ [58].

Количество карбоксильных групп сорбента определяли классическим методом, основанным на взаимодействии кислотных групп с ацетатом кальция и титриметрическом определении выделившейся уксусной кислоты [86]. Ее содержание, отнесенное к единице массы сорбента, принимают равной величине карбоксильной кислотности.

Сначала целлюлозосодержащего сорбента переводили в  $H^+$  - форму, для чего навеску высушенной биомассы виноградных выжимок массой 1 г заливали 100 мл 0,1 н раствора соляной кислоты и выдерживали при перемешивании 90 мин при комнатной температуре и встряхивании колб с суспензией на шейкере с частотой 150 качаний/мин до достижения равновесия. Полученный образец отделяли от раствора фильтрованием, тщательно промывали до нейтрального рН промывных вод и высушивали.

Затем навеску протонированного образца сорбента массой 0,1 г, взвешенную с точностью до 0,0001 г, помещали в коническую колбу с притертой пробкой емкостью 100 мл, заливали 50 мл 0,1 н раствора ацетата кальция и выдерживали при перемешивании также в течение 90 мин.

При этом протекает следующая реакция:



Содержание уксусной кислоты определяли методом потенциометрического титрования с использованием стеклянного рН-электрода ЭСЛ-63-07 и насыщенного хлорсеребряного сравнительного электрода ЭВЛ-1М3 в качестве индикаторной системы для определения конечной точки титрования. Регистрацию сигнала потенциометрической системы регистрировали с помощью универсального иономера И-130.

Для этого отбирали пробу раствора объемом 25 мл и титровали ее 0,1 н раствором NaOH. Из кривых титрования, выражающих зависимость величины рН от количества добавленной щелочи, можно сделать качественные заключения о значении рК и количестве активных групп.

Количество карбоксильных групп рассчитывали по следующей формуле:

$$[-\text{COOH}] = \frac{(V_2 - V_1) \cdot n}{m}, \quad \text{где } n - \text{нормальность раствора NaOH};$$

$V_1$  – количество NaOH, пошедшее на титрование в основном опыте;

$V_2$  – количество NaOH, пошедшее на титрование в контрольном опыте;  $m$  – навеска сорбента с учетом влажности.

Из кривых титрования, выражающих зависимость величины рН от количества добавленной щелочи, можно сделать качественные заключения о значении рК и количестве активных групп. Кривая потенциометрического титрования приводится на рисунке 3.5.

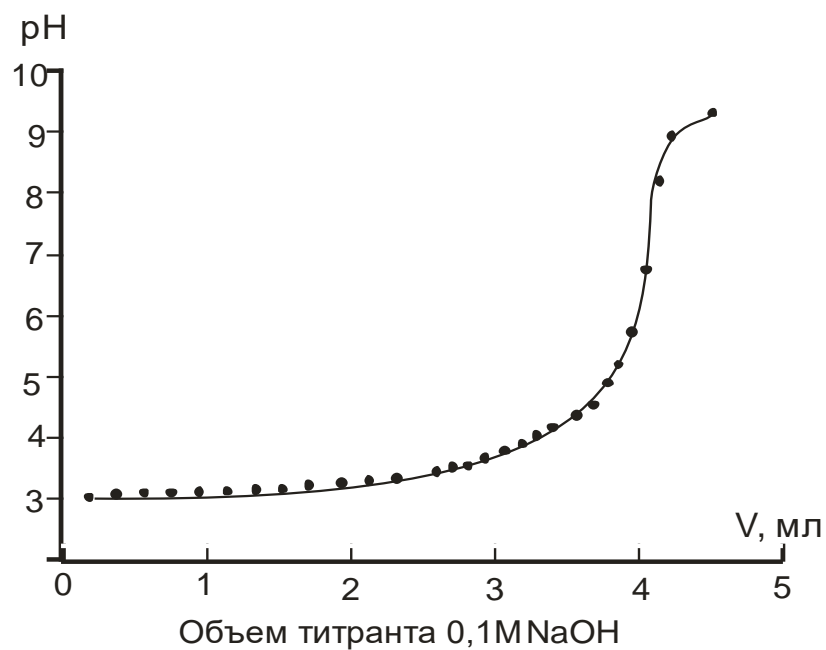


Рис. 3.5. Кривая потенциометрического титрования протонированной биомассы из виноградных выжимок.

На рисунке 3.6. представлена кривая потенциометрического титрования в дифференциальном виде.

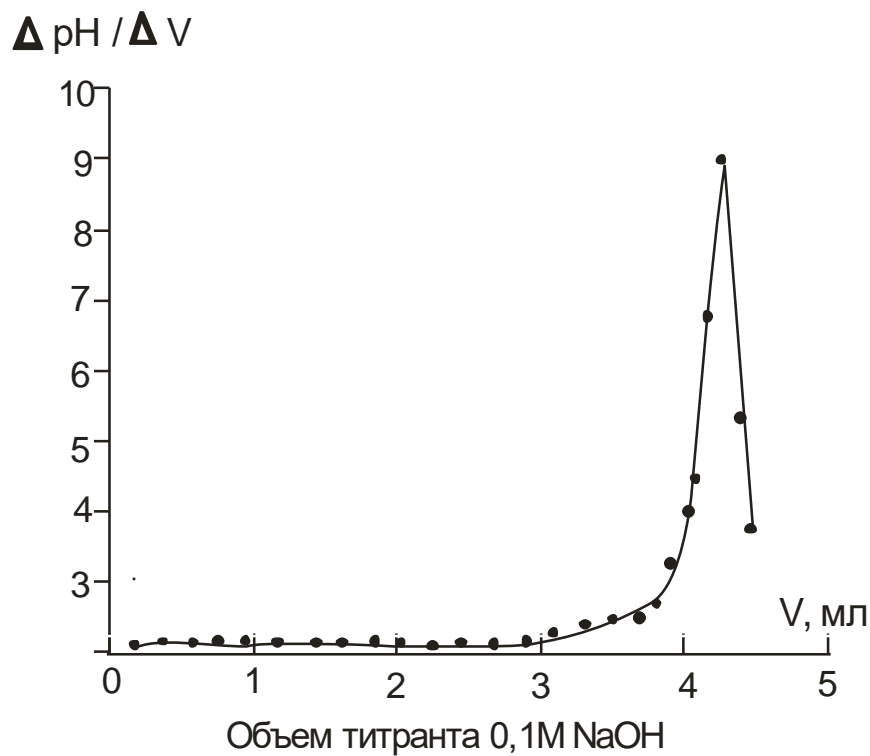


Рис.3.6. Кривая потенциометрического титрования в дифференциальном виде.

Хорошо идентифицируемый пик на дифференциальной кривой титрования соответствует карбоксильной функциональной группе биополимеров [92].

По данным потенциометрического титрования найдены условные константы ионизации карбоксильной группы графическим способом и произведены расчеты по уравнению Гендерсона – Гассельбаха [58,92].

$$pK_a = pH - \log \frac{\alpha}{1-\alpha} ,$$

где  $\alpha$  - степень нейтрализации кислотных групп сорбента, рассчитанная по результатам потенциометрического титрования.

Расчет  $\alpha$  проводили исходя из статической емкости COOH- группы в фазе сорбента как отношение количества вещества, добавленного раствора едкого натра NaOH (моль) к общему числу количества вещества (моль) активной группы в  $m$  граммах сорбента по формуле:

$$\alpha = \frac{N \cdot V}{m \cdot CEC_{H^+}} . \text{ где}$$

$N$  – концентрация раствора NaOH,

$V$ - объем добавленного 0,1 М NaOH, мл,

$m$  – масса биосорбента, г;

$CEC_{H^+}$  - статическая емкость каждой группы в фазе сорбента.

Используя найденные значения  $\alpha$  и соответствующие им значения pH, строили графики зависимости  $pH = f\left(\log \frac{\alpha}{1-\alpha}\right)$ , что позволило оценить кажущуюся константу ионизации карбоксильной группы. Ее численное значение составило  $pK_a = pH - m \log \frac{\alpha}{1-\alpha} = 3,96$ , характерное, в большинстве случаев, именно для карбоксильной группы. Был также проведен количественный расчет концентрации COOH- групп, который составил 0,22 мМоль/ г сухой биомассы.

## 3.2. Изучение биосорбционного потенциала биомассы из виноградных выжимок и факторов на него влияющих

### 3.2.1. Изотермы адсорбции ионов $\text{Cu(II)}$ нативной биомассой из виноградных выжимок.

На рисунке 4.1. приведена изотерма адсорбции ионов меди из модельных водных растворов нативной биомассой из виноградных выжимок

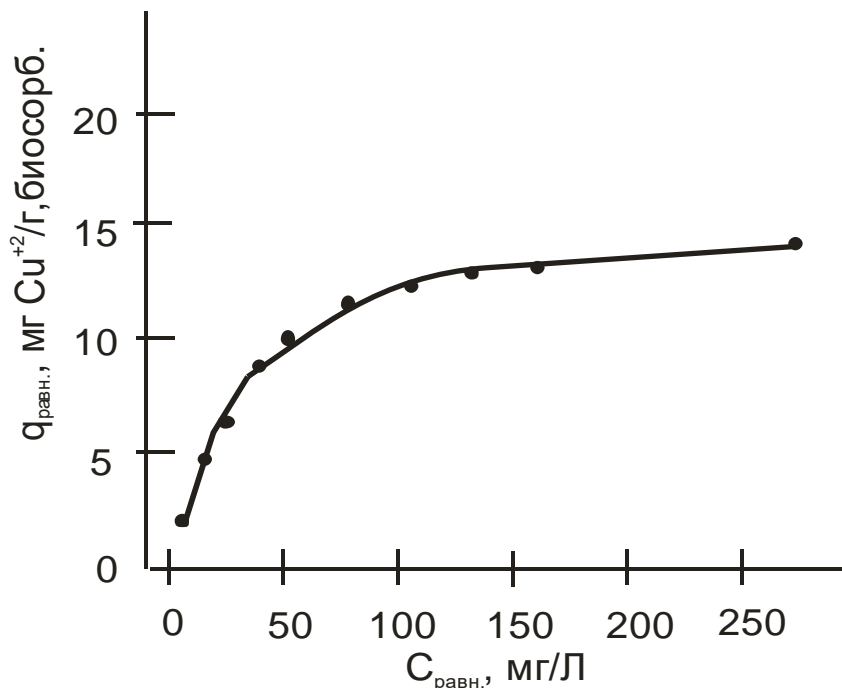


Рис.3.7. Изотерма адсорбции ионов меди из модельных водных растворов нативной биомассой из виноградных выжимок

Для расчета параметров биосорбции были использованы методы линеаризации изотерм по уравнениям Фрейндлиха и Ленгмюра как было описано в экспериментальной части настоящей диссертации. Графические изображения линеаризованных изотерм (метаморфозы) в координатах Фрейндлиха и Ленгмюра представлены на рисунках 3.8. и 3.9., соответственно.

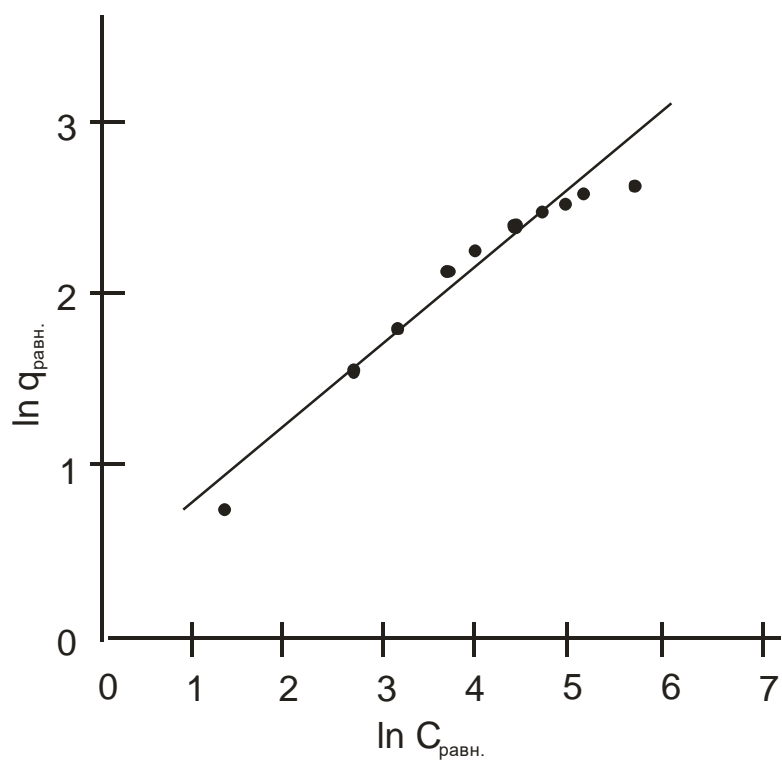


Рис.3.8. Изотерма (метаморфоза) биосорбции ионов меди в координатах Фрейндлиха

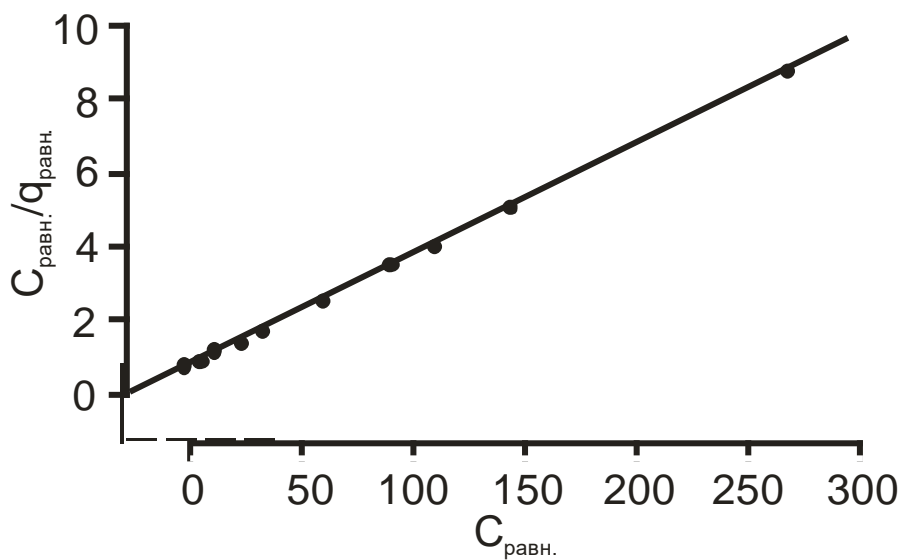


Рис.3.9. Изотерма (метаморфоза) биосорбции ионов меди в координатах Ленгмюра.

Теория Ленгмюра позволяет учесть наиболее сильные отклонения от закона адсорбции Генри, что связано с ограничением адсорбционного объема или поверхности адсорбента. Ограниченность этого параметра приводит к адсорбционному насыщению поверхности адсорбента по мере увеличения концентрации распределяемого вещества. Это положение уточняется следующими утверждениями:

- адсорбция локализована на отдельных адсорбционных центрах, каждый из которых взаимодействует только с одной молекулой адсорбента - образуется мономолекулярный слой.

- адсорбционные центры энергетически эквивалентны - поверхность адсорбента эквипотенциальна.

- адсорбированные молекулы не взаимодействуют друг с другом.

Если принять экспоненциальное распределение центров по поверхности, то в области средних заполнений получается найденное эмпирическим путем уравнение Фрейндлиха. Использование уравнения Фрейндлиха в логарифмической форме позволяет определить константу уравнения.

Уравнение Ленгмюра можно использовать только при адсорбции в мономолекулярном слое. Это условие выполняется при хемосорбции и физической адсорбции ионов металла.

Однако в большинстве случаев мономолекулярный адсорбционный слой не компенсирует полностью избыточную поверхностную энергию и поэтому остается возможность влияния поверхностных сил на второй и т.д. адсорбционные слои. Это реализуется в том случае, когда образуются полимолекулярные слои на поверхности адсорбента, что можно представить как вынужденную конденсацию.

По линеаризованному уравнению Ленгмюра можно рассчитать  $Q_{\text{макс.}}$ , что практически не удается сделать по линеаризованному уравнению Фрейндлиха. По параметрам  $n$  и  $K$  (уравнение Фрейндлиха) и по параметру  $b$  (уравнение Ленгмюра) можно судить о кинетике биосорбционного процесса .

Таким образом, расчеты, производимые по уравнениям Ленгмюра и Фрейндлиха не противоречат друг другу, а взаимно дополняют. Критерием возможности описания биосорбционного процесса каким-либо из указанных уравнений является составление критериальных линейных уравнений и расчета коэффициент регрессии  $R^2$ . Отклонение от прямой графической интерпретации критериального уравнения свидетельствует об отклонении процессов мономолекулярной адсорбции и их осложнение другими физическими факторами.

В таблице 3.2. приведены параметры биосорбции ионов меди из водных растворов нативной биомассой виноградных выжимок.

Таблица 3.2.

**Параметры биосорбции ионов меди из водных растворов нативной биомассой виноградных выжимок**

Металл	Модель Фрейндлиха $\lg q = n(\lg K + \lg C)$			Модель Ленгмюра $\frac{1}{q} = \frac{1}{Q_{\max.}} + \frac{1}{bQ_{\max.}C}$		
	n	$K_F$ , мг/г	$R^2$	$Q_{\max.}$ , мг/г	b (1/мг)	$R^2$
Cu(II)	2,19	1,45	0,9316	15,8	0,036	0,9994

Как следует из представленных в таблице значений коэффициентов регрессии  $R^2$ , процесс биосорбции ионов меди из водных растворов нативной биомассой корректнее описывается уравнением Ленгмюра. Максимальная биосорбционная емкость составляет 15,8 мг на грамм сухой биомассы.

### 3.2.2. Влияние начальной концентрации ионов $\text{Cu}^{+2}$ на биосорбцию.

В ряде исследований [16,48] было отмечено, что на биосорбционные процессы оказывает влияние начальная концентрация ионов металла. Этот эффект был объяснен конкурентным обменом адсорбированных и находящихся в растворе ионов.

Мы исследовали влияние начальной концентрации ионов  $\text{Cu}^{+2}$  в диапазоне концентраций 10 – 200 мг/л на эффективность биосорбции биомассой. Концентрация биомассы составляла 1,0 г/л,  $t = 25^{\circ}\text{C}$ , скорость встряхивания 150 качаний/мин.,  $\tau = 180$  мин.

Результаты исследования представлены изотермами биосорбции на рисунке 3.10.

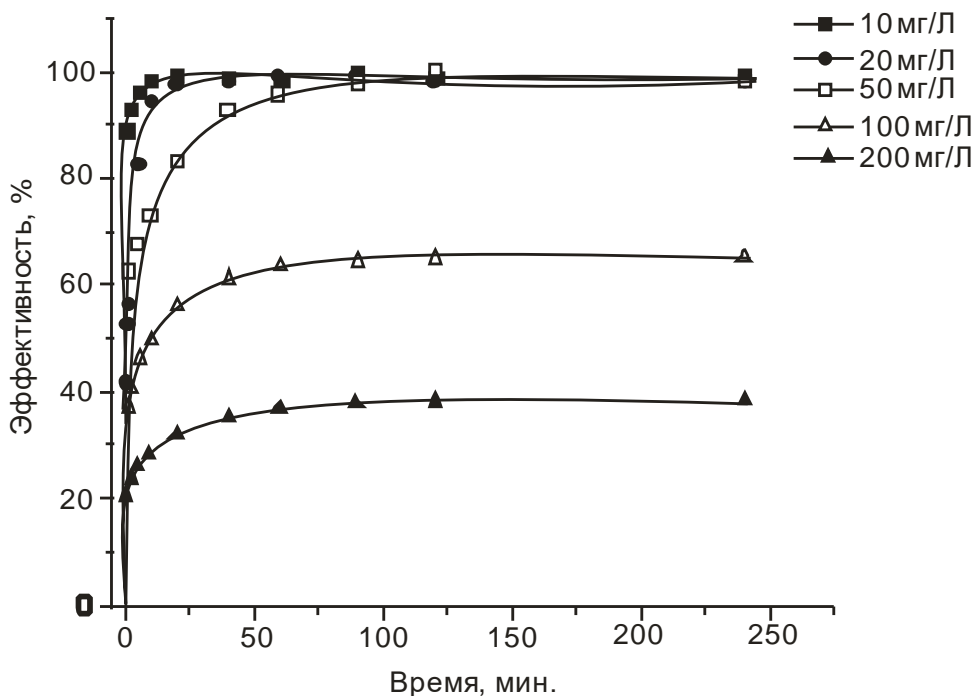
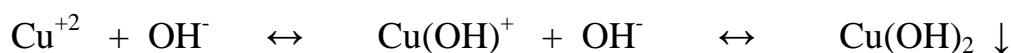


Рис.3.10. Эффект влияния начальной концентрации ионов  $\text{Cu}(\text{II})$  в растворе на эффективность биосорбции.

Как видно из рисунка 4.4. увеличение начальной концентрации ионов меди в модельном растворе приводит к значительному снижению эффективности биосорбции. Таким образом, целлюлозосодержащий биосорбент из виноградных выжимок малоэффективен при концентрациях ионов тяжелых металлов более 10-15 мг/л.

### 3.2.3. Влияние рН

Изучение влияния рН на сорбцию различных веществ в газовой и жидкой фазах является важной задачей в понимании физико-химического механизма этого явления. Эта задача становится наиболее актуальной при изучении биосорбционных процессов с использованием в качестве сорбента природных биополимеров, так как у каждого из них имеется свой оптимум рН. В связи с этим нами было изучено влияние рН на биосорбцию ионов  $\text{Cu}^{+2}$  из водных растворов их солей. Регулирование выбранных значений рН осуществляли ацетатным буфером и его составными частями, добавлением к исходному испытываемому раствору. Была изучена биосорбция указанных ионов в диапазоне рН 2-7. Этот диапазон был выбран нами из следующих соображений: во-первых высокая протонизация раствора может повлиять на деструкцию биополимеров биомассы; во-вторых, увеличение  $\text{pH} \geq 7$  может сместить равновесие гидратационных процессов в сторону образования труднорастворимых гидроокисей ионов  $\text{Cu(II)}$  по схеме :



В пользу этого предположения говорят приведенные значения ПР  $\text{Cu(OH)}_2$ , равный  $2,2 \cdot 10^{-20}$  [85].

Изучение влияния рН на биосорбцию ионов  $\text{Cu}^{+2}$  проводили при концентрации биомассы 1 г/л, времени сорбции 90 минут, температура  $25^\circ\text{C}$ , частота перемешивания – 150 качаний/мин.

Строили изотермы адсорбции в координатах Ленгмюра и рассчитывали  $Q_{\text{макс.}}$ .

На рисунке 3.11. представлена зависимость  $Q_{\text{макс.}} = f(\text{pH})$ .

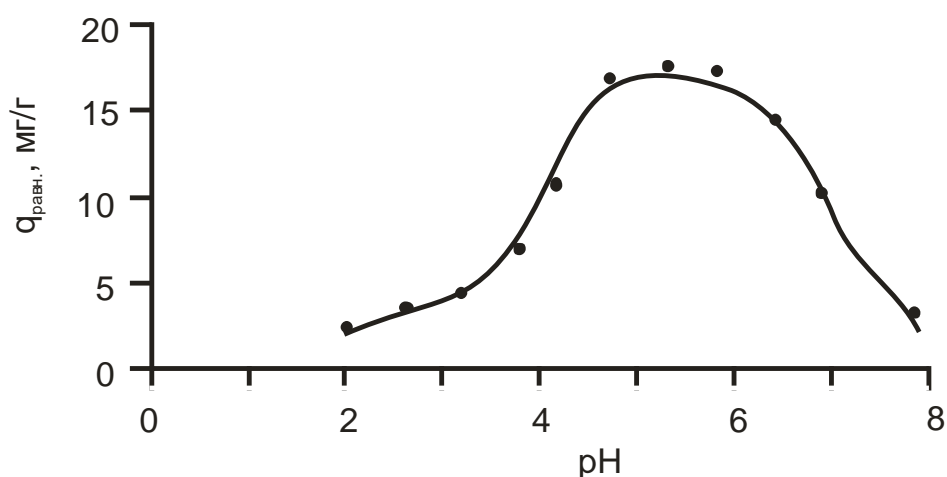


Рис.3.11. Влияние pH на максимальную сорбционную способность биомассы из выжимок винограда.

Как видно, на графической зависимости величины максимальной сорбции от pH имеется выраженный экстремум в диапазоне pH 4,5 – 5,5.

Изучение влияния pH на эффективность биосорбции также подтверждает это.

На рисунке 3.12. приведены зависимости эффективности и времени достижения насыщения сорбента ионами Cu(II) от pH среды.

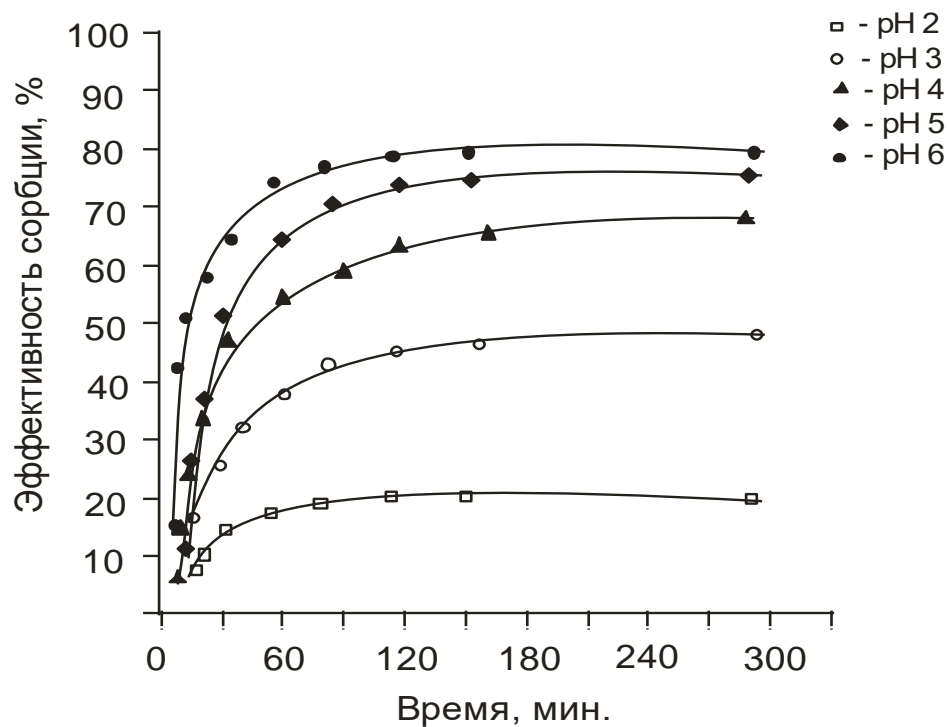


Рис.3.12. Зависимость эффективности биосорбции ионов меди от pH раствора.

Параметры биосорбционных процессов в этом эксперименте представлены в таблице 3.3.

Таблица 3.3

**Параметры биосорбции ионов Cu(II) биомассой при различных рН в координатах Ленгмюра**

Сорбируемый ион	рН	Q <sub>макс.</sub> , мг/г	b, Л/мг	R <sup>2</sup>
Cu <sup>+2</sup>	3,00	4,6	0,011	0,912
	4,00	9,6	0,022	0,988
	5,00	15,4	0,036	0,998
	6,00	15,6	0,037	0,962
	7,00	10,8	0,025	0,902

Как видно, время достижения равновесия, а, следовательно, и насыщения ионами меди биомассы оптимально при значениях рН, близких к нейтральному, т.е. 5 - 6

Увеличение  $\text{pH} \geq 6$  приводит к снижению биосорбции указанных ионов. Уменьшение рассчитанных значений  $Q_{\text{макс.}}$  в кислой области рН можно объяснить конкуренцией  $\text{H}^+$  ионов с двухзарядными ионами  $\text{Cu}^{+2}$  за места связывания на поверхности сорбента.

На рисунке 3.13. представлена кинетическая кривая биосорбции ионов Cu(II) биомассой виноградных выжимок.

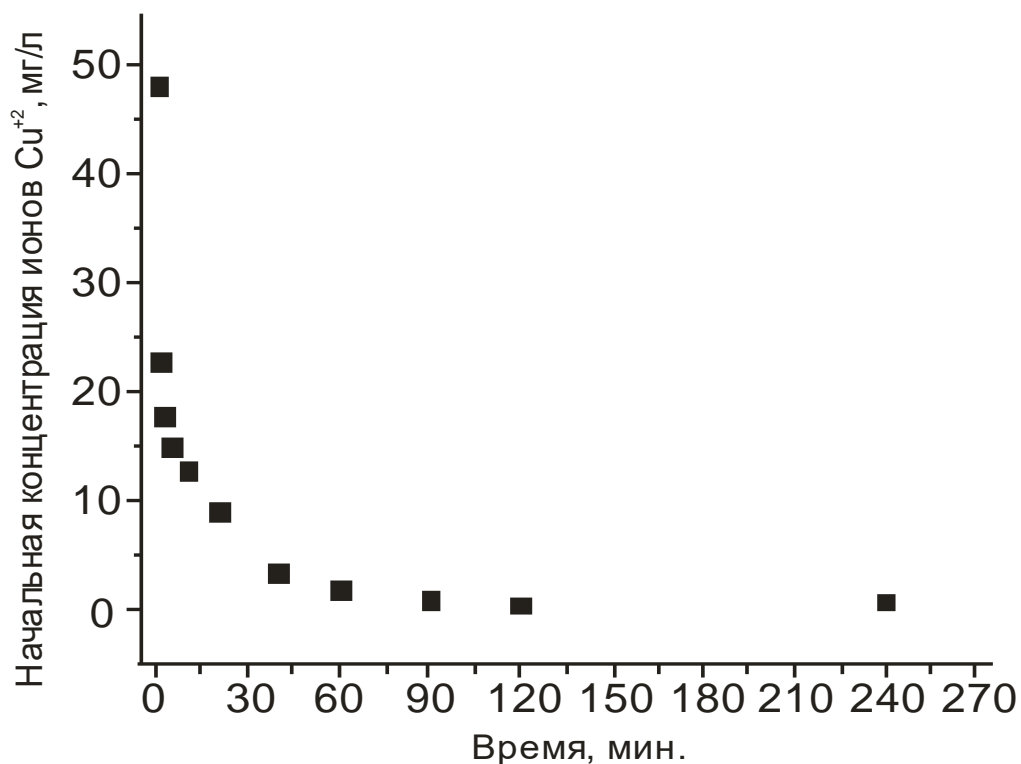


Рис.3.13. Кинетика сорбции ионов меди нативной биомассой из виноградных выжимок в зависимости от начальной концентрации  $\text{Cu(II)}$  в растворе.

Из приведенного рисунка следует, что динамическое равновесие в гетерогенной системе целлюлозосодержащий биосорбент из виноградных выжимок – раствор, содержащий ионы  $\text{Cu(II)}$  наступает практически в течение 45-50 минут при условии оптимальных начальных концентраций иона не превышающих 20 – 25 мг/л;  $\text{pH}=5,5$ ; температура  $25^{\circ}\text{C}$ , скорости встряхивания 150 об/мин.

### **3.3. Модификация целлюлозосодержащих биосорбентов**

#### **3.3.1. Анализ известных способов модифицирования целлюлозосодержащих материалов**

Обзор литературы в Главе 1 и проведенные исследования в Главах III – IV показали, что, несмотря на дешевизну, доступность, биологическую инертность по отношению к очищаемым средам и биоразлагаемость в окружающей среде целлюлозосодержащих биосорбентов, к которым относятся биомасса из виноградных выжимок, они, как правило, не обладают высокими кинетическими и сорбционными характеристиками. Поэтому актуальной задачей является создание новых высокоэффективных сорбентов на основе растительной биомассы путем различных способов модификации биоцеллюлозы с использованием доступных недорогих реагентов и простых технологических операций. Цель этих операций заключается с одной стороны в повышении сорбционной поверхности сорбента за счет увеличения числа микропор, а с другой – активация основных функциональных групп, ответственных за биосорбцию – карбоксильных и аминок групп.

К основным методам активации целлюлозосодержащих сорбентов относятся механические, физические, химические и физико-химические. Перспективным направлением обработки сорбентов также является применение методов nano- и биотехнологии.

Из физических методов модифицирования наиболее распространены воздействие высоких температур, обработка перегретым водяным паром, замораживание, экструзия, плазменная активация, микроволновое излучение, воздействие ультразвука и инфракрасного излучения [73,83,88, 100].

В этих работах исследована возможность использования в качестве целлюлозосодержащих сорбентов термообработанных отходов различных

производств: шелухи пшеницы и подсолнечника, а также древесных опилок. Максимальный эффект удаления ионов тяжелых металлов достигается при выдержке исходного сырья при температуре 300 °С в течение 1 часа: при этом степень извлечения ионов Zn(II), Cu(II) и Cd(II) полученными сорбентами достигает 99,80 % [100]. Воздействию высоких температур (300 – 600 °С) с целью получения сорбента также была подвергнута рисовая шелуха. Показано, что условия обжига оказывают существенное влияние на поглонительную способность исследованных образцов. Для отделения Pb(II) и Cu(II) от Fe(II) в смешанных растворах может быть рекомендован сорбент, полученный в результате обжига при 300°С, извлекающий ионы Pb(II) на 62 %, а ионы Cu(II) на 38 % [105].

Обработка измельченной скорлупы кедрового ореха (отход производства пищевого кедрового масла), предварительно обезжиренной и пропитанной водой, при низких температурах (-20 ÷ -18 °С) с последующим удалением воды при температуре 130 °С приводит к разрыву клеточных стенок растительной ткани, способствует увеличению площади сорбирующей поверхности и доли макро- и мезопор в материале. В результате сорбционная емкость материала увеличивается в 4 раза [73].

В результате модифицирования плазмой диафрагменного разряда при атмосферном давлении хлопкового волокна, помещенного в разбавленный раствор щелочи ( $C_{\text{NaOH}} < 1 \%$ ), наблюдается улучшение сорбционных свойств волокна в отношении ионов Cu(II) и катионного красителя метиленового голубого [100]. Время достижения равновесия сокращается примерно в два раза, степень извлечения ионов Cu(II) увеличивается с 60 % до 85 %. В случае сорбции метиленового голубого плазменно модифицированным хлопковым волокном остаточная концентрация красителя оказалась в 5 раз меньше, чем для активированного угля и препарата Полисорб-1. Увеличение сорбционной емкости хлопкового волокна при плазменно-растворном воздействии исследователи связывают

с процессами образования карбоксильных групп из вторичных спиртовых ОН – групп и раскрытием пиранозных циклов целлюлозы.

В процессе обработки ядер льняного семени инфракрасным излучением происходит повышение их сорбционной емкости в отношении ионов тяжелых металлов, наиболее эффективно из которых удаляются ионы Рb(II), Ва(II), Cd(II). Сорбционная емкость по органическому красителю метиленовому голубому составляет 62 мг красителя/г модифицированного сорбента. [83].

Интересной представляется возможность улучшения сорбционных характеристик целлюлозосодержащих материалов в результате их термоэкструзионной обработки. Отмечается, что механохимическое воздействие на материал при экструзии способно привести к многочисленным разрывам (деструкции) полисахаридных цепей, что можно заметить, например, по возрастанию концентрации дефектных структур свободно радикального типа, то есть парамагнитных центров (ПЦ). После проведения экструзии методом ЭПР регистрируется резкое (в 2-2,5 раза) увеличение концентрации ПЦ ( $N \cdot 10^{15}$  спин  $\cdot$  г $^{-1}$ ) в целлюлозосодержащих материалах: с 2,4 до 7,9 для шелухи гречихи, с 1,1 до 2,7 для лузги подсолнечника и с 1,1 до 3,1 для свекловичного жома. В результате термоэкструзии их статическая обменная емкость (СОЕ) по катионам  $Na^+$ , достоверно увеличивается (прирост на 0,2-0,6 мг-экв  $\cdot$  г $^{-1}$ ). Указанная обработка положительно влияет и на их связывающую способность по многозарядным катионам металлов: рост сорбционной способности материалов по  $Pb^{2+}$  и  $Sr^{2+}$  составляет 30-40 %. Так, при извлечении ионов  $Pb^{2+}$  и  $Sr^{2+}$  сорбционная способность шелухи гречихи возрастает, соответственно, с 1,4 до 1,6 мг/г и с 0,9 до 1,7 мг/г, для лузги подсолнечника – с 0,5 до 1,0 мг/г и с 0,7 до 1,6 мг/г, для свекловичного жома – с 1,8 до 2,3 мг/г и с 2,2 до 3,1 мг/г. Обнаружено изменение селективности сорбции радиоактивного стронция целлюлозосодержащими материалами после термоэкструзии. Коэффициенты распределения по

изотопу  $^{90}\text{Sr}$  свидетельствуют о том, что термоэкструзионная обработка указанных материалов практически на порядок увеличивает селективность их сорбции. По мнению исследователей, модифицированные термоэкструзией целлюлозные материалы по избирательности к радиостронцию можно соотнести с адсорбентами ионообменного типа, например окисленными углями .

Химическое модифицирование лигноцеллюлозных растительных биоматериалов применяется наиболее часто вследствие доступности, относительно невысокой стоимости химических реагентов и селективности как самого процесса, так и возможности создания сорбционных материалов, селективных по отношению к ионам металлов определенного вида. Существуют, главным образом, два основных подхода, позволяющих превращать целлюлозу в биосорбент, способный эффективно извлекать ионы тяжелых металлов из водных растворов. Первый из этих подходов основан на методах, предполагающих прямое модифицирование макромолекулы целлюлозы, приводящее к созданию в ее структуре функциональных групп, способных к хелатообразованию или к ионному обмену с ионами тяжелых металлов из раствора.

Полисахаридные материалы растительного происхождения содержат в своем составе целлюлозу, гемицеллюлозы, лигнин, пектиновые, белковые вещества и др. Обработка химическими реагентами позволяет удалять лигнин, гемицеллюлозы, снижать кристалличность целлюлозы и увеличивать пористость и площадь удельной поверхности таких материалов, в результате чего возрастает их сорбционная емкость по отношению к ионам металлов. В процессе обработки щелочными реагентами происходит удаление щелочерастворимых составляющих, что приводит к росту сорбции ионов тяжелых металлов. При использовании рисовой шелухи, обработанной раствором  $\text{NaOH}$ , адсорбция ионов  $\text{Cd(II)}$  увеличилась почти вдвое, с 4 до 7 мг/г [45]. В процессе обработки древесных опилок было обнаружено [25], что их сорбционная емкость

возросла в 2,5 раза по отношению к ионам Cu(II) и в 15 раз – к ионам Zn(II). Величины предельной сорбционной емкости, определенные по модели Ленгмюра, составили 6,92 мг/г (опилки из древесины тополя) и 12,70 мг/г (еловые опилки) для меди и 15,83 мг/г (опилки из древесины тополя) и 13,41 мг/г (еловые опилки) для цинка. По мнению авторов, такой эффект достигается за счет увеличения доступности сорбционных центров на поверхности опилок. Авторы также отмечают, что концентрация раствора гидроксида натрия не должна превышать 1 %. Температура раствора не имеет большого значения, поскольку ее рост незначительно сказывается на сорбционной емкости обрабатываемого материала. Использование для щелочной обработки опилок раствора Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> оказалось менее эффективным: их сорбционная емкость по ионам Cu(II) возросла в 2 раза и по ионам Zn(II) – в 6 раз. Это обусловлено меньшим содержанием ионов натрия в Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> по сравнению с NaOH в расчете на единицу массы щелочного агента. В целом, в качестве возможных причин роста сорбционной емкости полисахаридных сорбентов по отношению к ионам металлов в процессе их щелочной обработки авторы называют следующие:

- изменения поверхности: рост площади поверхности, среднего объема пор и диаметра пор (площадь поверхности, средний диаметр пор возрастают примерно в 1,5-2 раза);
- улучшение процесса ионного обмена, особенно, в случае ионов Na<sup>+</sup>;
- осаждение микроколичеств гидроксидов металлов (Cu(II) и Zn(II)) в порах целлюлозосодержащего материала.

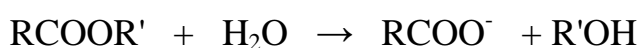
Исследователи указывают в качестве основной причины увеличения сорбционной емкости древесных опилок индийского палисандра, модифицированных NaOH, превращение метиловых эфиров, присутствующих в целлюлозе, гемицеллюлозах и лигнине, в карбоксилатные лиганды. Максимальная сорбционная емкость модифицированных опилок по ионам Ni(II) составила 120,47 мг/г.

В работе [67] проведена обработка луба коры березы 2 %- м раствором гидроксида натрия при температуре 60 °С, в течение 1 ч и определена его сорбционная емкость по отношению к ионам Pb(II). Модифицированный биосорбент способен поглощать из модельных водных растворов до 134,9 мг/г ионов Pb(II) в достаточно широком интервале значений pH.

Сравнительное изучение эффективности сорбции необработанных опилок и опилок, обработанных NaOH (древесина гималайского кедра) [37], показало, что модифицированные опилки извлекают ионы Cd(II) в 4 раза эффективнее немодифицированных. Титриметрическим методом установлено, что опилки гималайского кедра содержат 4 основные группы, ответственные за связывание металла: карбоксильную, фосфорную, фенольный гидроксил и аминогруппу. Следует учитывать в процессе сорбции ионов металлов влияние pH. Максимум адсорбции ионов Cd(II) наблюдается при  $\text{pH} > 4$ , что объясняется депротонированием карбоксильных групп и, следовательно, отрицательным зарядом поверхности материала. Максимальная сорбционная емкость составила 73,62 мг/г.

Определение оптимальной концентрации раствора NaOH для модифицирования волокон можжевельника с целью увеличения сорбции ионов Cd(II) выполнено в [38]. Обработка лигноцеллюлозных материалов гидроксидом натрия вызывает их набухание, которое приводит к росту внутренней поверхности материалов, снижению степени полимеризации, снижению кристалличности, нарушению структурных связей между лигнином и углеводами и разрушению структуры лигнина. Гидроксид натрия представляет собой хороший реагент для перевода эфирных групп в карбоксилатные и спиртовые, как показано ниже:

ОН-



При анализе ИК- спектров образцов, обработанных в растворах NaOH с концентрациями в диапазоне 0-1,0 моль/л, было обнаружено, что содержание карбоксилатных групп в образцах изменялось. Концентрация NaOH 0,5 моль/л способна вызывать процесс омыления. В результате щелочного модифицирования максимальная сорбционная емкость волокон можжевельника достигла 29,54 мг/г по сравнению с 9,18 мг/г – для исходного образца, несмотря на снижение площади удельной поверхности обработанного волокна.

В отличие от щелочной обработки, положительное влияние которой на равновесно-кинетические характеристики полисахаридных материалов не вызывает сомнений у исследователей, при модификации растворами минеральных кислот разные авторы наблюдали как рост, так и снижение сорбционной емкости таких материалов по отношению к ионам тяжелых металлов. В большинстве случаев для обработки растительных материалов на основе целлюлозы используются разбавленные растворы кислот (серной, соляной, азотной), приводящие к гидролизу целлюлозы. Активация рисовой шелухи соляной кислотой привела к снижению сорбционной емкости обработанного материала по сравнению с исходным [32]. Авторы объясняют это протонированием сорбционных центров - карбоксильных групп, имеющих в составе рисовой шелухи, и потерей их способности сорбировать ионы кадмия. Напротив, в работе [54] обработка пшеничных отрубей серной кислотой оказала существенное влияние на рост площади удельной поверхности материала, что привело к повышению эффективности сорбции ионов Cu(II), Pb(II) и Cd(II). Сорбционная емкость модифицированных отрубей убывала в ряду: Cd(II) > Pb(II) > Cu(II) и составила 101,0 , 55,56 и 51,5 мг/г. Авторы предполагают, что кислотная обработка приводит к росту площади удельной поверхности за счет превращения макропор в микропоры. При обработке кукурузных кочерыжек концентрированной серной кислотой при нагревании (150°C)

наблюдалось снижение рН в точке нулевого заряда с 5,2 до 2,7. В качестве активных групп в составе полисахаридного материала отмечаются группы -ОН, -СООН и -СОО<sup>-</sup>. Максимальная сорбционная емкость при извлечении ионов Cu(II), определенная с использованием модели Ленгмюра, составила 31,45 мг/г. Для извлечения ионов Cr(III), Cu(II) и Zn(II) была проведена обработка морковного жмыха соляной кислотой. Благодаря кислотной модификации из растительного сырья были удалены танины, смолы, восстанавливающие сахара и пигменты. При проведении сорбции степень извлечения ионов металлов составляет 70 % уже через 10 мин, а равновесие было достигнуто через 70 мин. Оптимальные значения рН: 4 – для ионов Cr(III), 5 - для Cu(II) и Zn(II). Предельная сорбционная емкость составляет 45,09; 32,74 и 29,61 мг/г для ионов Cr(III), Cu(II) и Zn(II), соответственно [39].

При использовании кожуры бананов и корок апельсинов, обработанных HNO<sub>3</sub> и NaOH, для извлечения ионов тяжелых металлов из водных растворов было обнаружено, что оба способа модифицирования способствуют росту сорбционной способности полисахаридных материалов, которая для выбранного ряда металлов изменяется следующим образом: Pb<sup>2+</sup> > Ni<sup>2+</sup> > Zn<sup>2+</sup> > Cu<sup>2+</sup> > Co<sup>2+</sup>.

Влияние вида обработки снижается в следующем ряду:

кислотная обработка > щелочная обработка > промывка водой [40].

В результате обработки еловых опилок 30 %- м раствором серной кислоты получен катионообменный сорбент, содержащий как сильнокислотные, так и слабокислотные группы. Появление сильнокислотных групп авторы связывают с реакциями сульфирования и сульфатирования. Реакции сульфирования, в которых участвуют ароматические структуры, приводят к образованию сульфоновокислых групп. В свою очередь, при протекании процессов сульфатирования происходит образование кислых сульфозэфиров (R-OSO<sub>3</sub>H). Слабокислотные группы представляют собой енольные (фенольные) и

карбоксильные группы, как присутствующие в структуре компонентов древесины, так и образующиеся в ходе процесса. Суммарная ионообменная емкость имеет максимальное значение у сорбентов, полученных при 150°C, достигая при этом 6,5 ммоль/г [72].

Для химического модифицирования растительного сырья ортофосфорную кислоту можно применять как самостоятельный реагент, но чаще ее используют в сочетании с другими соединениями [72]. При использовании в качестве реагентов растворов, содержащих ортофосфорную кислоту в смеси с мочевиной или диметилформамидом на поверхности целлюлозосодержащих материалов, наряду с остаточными альдегидными и карбоксильными группами, образуются фосфорнокислые и первичные аминогруппы, что и обуславливает рост их сорбционной емкости. При модифицировании глицидилметакрилатом продуктов фосфорилирования пшеничной соломы были получены сорбенты, для которых величина статической обменной емкости составляет 5,6 – 6,2 мг-экв/г [75].

Модифицирование целлюлозосодержащих материалов можно проводить с использованием карбоновых кислот: лимонной, салициловой, винной, щавелевой, малеиновой, янтарной и др., а также ангидридов кислот. В работе [54] было проведено модифицирование рисовой шелухи лимонной, салициловой, винной, щавелевой и малеиновой кислотами. Наибольшей сорбционной емкостью обладала рисовая шелуха, модифицированная винной кислотой. Величины максимальной сорбционной емкости модифицированной рисовой шелухи по ионам  $Pb^{2+}$  и  $Cu^{2+}$  составили 108 и 29 мг/г, соответственно. Новый модифицированный сорбент получен путем модифицирования при 120°C в течение 2 ч целлюлозных и пектиновых веществ кожуры цитрусовых лимонным соком, содержащим лимонную кислоту. При этом способность к сорбции ионов металлов убывает в следующем порядке:  $Pb(II) > Cu(II) > Ni(II) > Fe(II) > Cd(II) > Zn(II) > Co(II) > Mn(II)$ . Сорбционная емкость для ионов  $Pb(II)$

составляет 0,87 ммоль/г, а для Mn(II) данная величина равна 0,43 ммоль/г [4].

Влияние концентрации лимонной кислоты в процессе модифицирования кожуры апельсинов на их сорбционную емкость по отношению к ионам кадмия исследовано в работе [34]. При обработке более концентрированными растворами лимонной кислоты кожура апельсинов демонстрировала более низкие значения рН в точке нулевого заряда ( $pH_{ТНЗ}$ ) благодаря увеличению общего количества кислотных центров. Так, апельсиновая кожура, обработанная 0,6 М лимонной кислотой при 80°C имеет гораздо более низкое значение  $pH_{ТНЗ}$ , что свидетельствует о том, что поверхность полисахаридного материала приобретает больший отрицательный  $\zeta$  - потенциал за счет диссоциации слабых кислотных групп. В процессе химического модифицирования лимонной кислотой при высокой температуре образуется ангидрид лимонной кислоты, обладающий высокой реакционной способностью и реагирующий с гидроксильными группами целлюлозы с образованием эфирных связей и введением карбоксильных групп. С увеличением числа карбоксильных групп в модифицированном образце возрастает и число сорбированных ионов кадмия. Сообщается также, что сорбция ионов кадмия происходит по ионообменному механизму, о чем свидетельствует снижение рН раствора в процессе сорбции.

Исследователи [29] сообщают об использовании выжимок сахарного тростника, модифицированных янтарным ангидридом для извлечения ионов Cu(II), Cd(II) и Pb(II) из водных растворов. Высокое содержание в выжимках сахарного тростника таких биополимеров, как целлюлоза (50 %), полиозы (27 %), а также лигнин (23 %), обуславливает присутствие большого количества спиртовых и фенольных гидроксильных групп, которые могут быть химически модифицированы различными способами. Авторы превращали гидроксильные группы с помощью янтарного ангидрида в карбоксильные, которые затем взаимодействовали с одним из трех

реагентов:  $\text{NaHCO}_3$ , этилендиамин и триэтилентетраамин с целью получения сорбентов с высокими сорбционными свойствами по отношению к ионам металлов. Было обнаружено, что в выжимках сахарного тростника, последовательно обработанных янтарным ангидридом, а затем этилендиамином или триэтилентетраамином, заметно возрастает количество азота по сравнению с немодифицированным образцом, причем наибольший рост наблюдался в случае обработки триэтилентетраамином. В результате реакции между карбоксильными группами и аминогруппами было зафиксировано образование амидных групп.

Кинетические исследования показали, что установление равновесия сорбции ионов  $\text{Cu(II)}$ ,  $\text{Cd(II)}$  и  $\text{Pb(II)}$  на образцах, модифицированных аминами, происходит в течение большего времени, чем для образца, обработанного содой. Наилучшим биополимерным сорбентом признан образец, модифицированный триэтилентетраамином, поскольку его сорбционная емкость по ионам  $\text{Cd(II)}$  и  $\text{Pb(II)}$  превышает сорбционную емкость немодифицированного образца в два раза. Полученный результат авторы объясняют более высоким содержанием нуклеофильных центров в образце, модифицированном триэтилентетраамином.

На основе природного растительного полимера – древесной целлюлозы был проведен синтез сложных эфиров целлюлозы с алифатическими  $\alpha$ -оксикислотами ( $\alpha$ -оксиизомаасляной и молочной) в присутствии тионилхлорида и трифторуксусной кислоты. Как показали проведенные исследования, сложные эфиры целлюлозы лучше по сравнению с чистой целлюлозой сорбируют ионы  $\text{Cu(II)}$ ,  $\text{Pb(II)}$ ,  $\text{Th(IV)}$ . При этом возможно применение модифицированных образцов древесной целлюлозы в качестве носителей микроэлементов, в частности для ионов  $\text{Cu(II)}$  и  $\text{Fe(II)}$  [82].

Химическое модифицирование целлюлозосодержащего растительного сырья также можно проводить путем введения в полисахаридный материал SH- групп. Определение влияния концентрации тиогликолевой кислоты

(HSCH<sub>2</sub>COOH) в процессе модифицирования отходов маниока на удаление ионов Cd(II), Cu(II) и Zn(II) выполнено в [14]. Отходы маниока содержат такие функциональные группы, как гидроксильные, сульфогруппы, циано- и аминокгруппы, способные связывать ионы металлов. Было обнаружено, что сорбционная способность маниока существенно возрастала в области концентраций модифицирующего агента - тиогликолевой кислоты от 0,5 до 1,0 М благодаря росту содержания сульфгидрильных групп (-SH), причем наилучшие результаты были получены при концентрации кислоты 1,0 моль/л.. Несмотря на то, что модифицирование маниока не повлияло на время установления равновесия, сорбционная емкость модифицированных образцов выросла с 55,82 до 559,74 мг/г для ионов Zn(II) и с 86,68 до 647,48 мг/г для ионов Cd(II). Такой значительный эффект авторы объясняют двумя факторами - введением в целлюлозную матрицу SH- групп и одновременным формированием микропор на поверхности сорбента.

Химическое модифицирование целлюлозы для улучшения ее сорбционной емкости по отношению к ионам Cu(II), Ni(II) и Zn(II) с использованием этилендиамина было проведено в работе [47]. Поскольку целлюлоза содержит гидроксильные группы в каждом элементарном звене, они могут реагировать с карбоксильными и аминокгруппами различных органических соединений. Авторы установили на основании полученных ими изотерм сорбции, что величины максимальной сорбционной емкости составили 308,2, 104,1 и 69,3 мг/г для ионов Ni(II), Cu(II), и Zn(II), соответственно. Сорбция ионов тяжелых металлов, вероятно, проходит по механизму комплексообразования с участием аминокгрупп этилендиамина.

Наиболее распространенные методы модифицирования целлюлозы приведены в таблице 3.4. [90].

Таблица 3.4.

**Наиболее распространенные методы модифицирования целлюлозы**

Целлюлозо-содержащий материал	Метод модифицирования (химический реагент)	Ионы металлов	Сорбционная емкость,	
			мг/г	ммоль/г
Скорлупа лесного ореха	Ультразвуковое воздействие	Cu(II)	239	4,5
Жмых сахарного тростника	Микроволновое излучение	Cu(II) Hg(II)	76 481	1,2 2,4
Целлюлоза	NaOH	Cu(II) Cd(II) Pb(II)	30 86 206	0,47 0,77 0,99
Вишневые косточки	Окисление (O <sub>3</sub> , H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> , NO <sub>3</sub> )	Cu(II)	4-28	0,06-0,44
Косточки финиковой пальмы	HNO <sub>3</sub>	Pb(II) Cd(II)	100-160 110-160	0,48-0,77 0,98-1,4
Рисовая шелуха	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	Zn(II), Hg(II)	11-12 100-120	0,17-0,18 0,50-0,60
Оливковый жмых	H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> , KMnO <sub>4</sub>	Cu(II)	12-35	0,19-0,55
Сосновые шишки	Реактив Фентона (H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> + FeSO <sub>4</sub> )	Cd(II) Pb(II)	2-11 2-10	0,02-0,10 0,01-0,05
Виноградные ветки, выжимки кофе	ЭДТА	Cu(II) Ni(II) Cu(II) Ni(II)	2 1,5 2,5 3	0,03 0,03 0,04 0,05
Джут	Краситель	Cu(II) Ni(II) Zn(II)	8 5 6	0,13 0,09 0,09
Осина	Отбеливание, гидролиз	Cu(II)	0,9-2,2	0,01-0,04
Жмыхи	COOR <sub>x</sub> Карбоксиметилирование > периодатное окисление > сукцинирование	Cu(II) Ni(II) Cr(III) Fe(III)	99-381 80-470 440 84-469	1,6-6,0 1,4-8,0 8,5 1,5-8,4
Целлюлоза	Лизин Цистеин Глицин	Cd(II) Zn(II) Cu(II)		0,02 0,02 0,013
Стебли кукурузы	Акрилонитрил	Cd(II)	13	0,12
Древесная целлюлоза	Фуллерены	Cu(II)	30,7	0,48

Таким образом, изучив литературные данные по сорбции ионов тяжелых металлов различными растительными материалами, можно сделать вывод о том, что целлюлозосодержащие отходы пищевой, фармацевтической, сельскохозяйственной, текстильной и деревообрабатывающей промышленности, модифицированные различными методами, способны адсорбировать ионы металлов не хуже, чем промышленные сорбенты (иониты, активированные угли, цеолиты и другие). Широкий спектр методов модифицирования растительного сырья позволяет получать эффективные сорбенты, экологически чистые и биологически инертные по отношению к очищаемым средам.

### **3.3.2. Химические способы модифицирования**

#### **3.3.2.1. Модифицирование раствором NaOH**

Модифицирование щелочными растворами широко применяется для улучшения сорбционных характеристик целлюлозосодержащих материалов благодаря простоте, доступности, дешевизне и эффективности, и как самостоятельный метод, и в сочетании с другими методами .

Для обработки биосорбента из клеточных стенок дрожжей их заливали 1-3 % раствором NaOH при комнатной температуре в течение 30-60 минут при модуле раствор/сорбент 20 и встряхивали на горизонтальном шейкере при 150 об/мин в течение 1 часа. Биосорбент отделяли центрифугированием при 4000 об/мин, промывали дистиллированной водой до нейтрального значения pH среды и высушивали в сушильном шкафу при температуре 110°C до постоянного веса.

На рисунке 3.14. представлен ИК спектр биосорбента из биомассы виноградных выжимок, подвергнутых обработке NaOH.

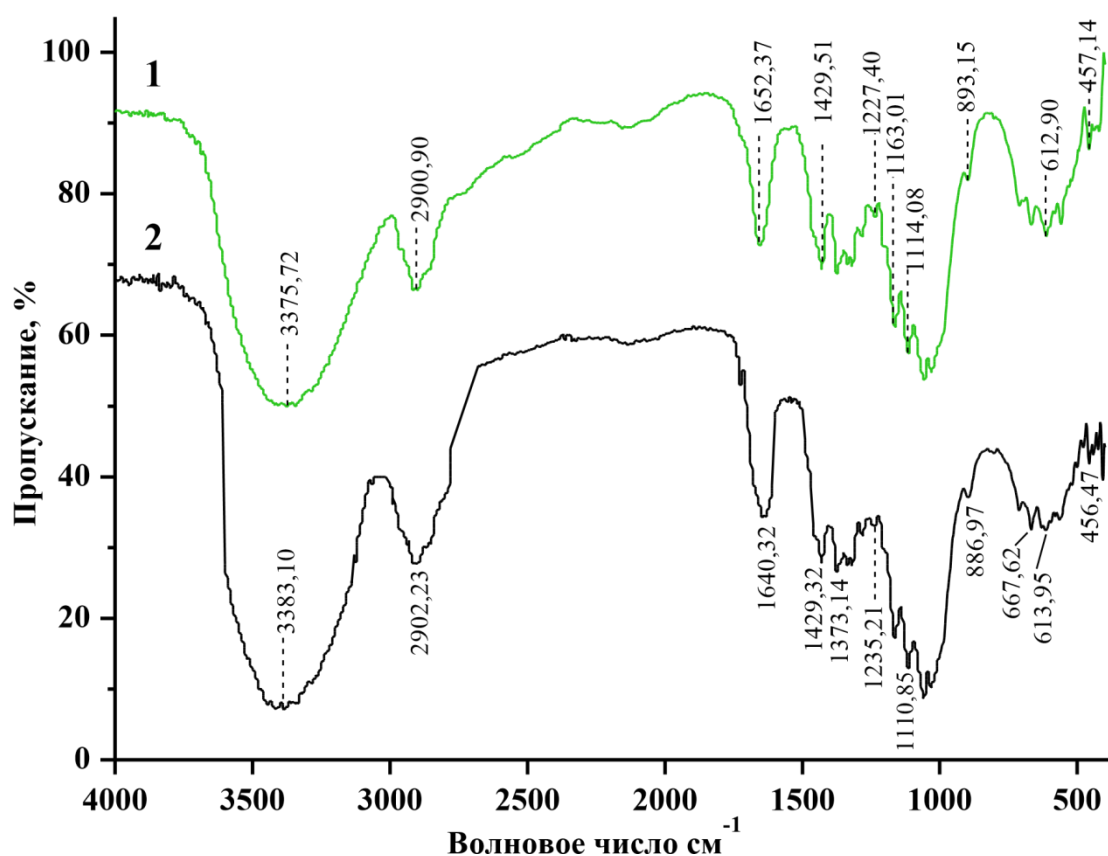


Рис.3.14. ИК – спектры биомассы из виноградных выжимок модифицированных поливинилпирролидоном (1), и обработанного раствором NaOH (2).

ИК-Фурье – спектры модифицированного сорбента по сравнению с нативным показывают уменьшение интенсивности пика при  $1615\text{ см}^{-1}$  и при  $2923\text{ см}^{-1}$  (C – H валентные колебания). Кроме того, значительно снижается интенсивность пика при  $1735\text{ см}^{-1}$ , что соответствует C = O связи карбоновой кислоты или сложного эфира гемицеллюлоз. Удаление примесей способствует увеличению пористости и внутренней удельной поверхности обрабатываемых материалов, что должно положительно сказываться на их сорбционных свойствах по отношению к ионам тяжелых металлов. Этому может также способствовать понижение  $\zeta$ -потенциала поверхности биосорбента за счет частичной перезарядки  $\text{OH}^-$  - ионами.

### 3.3.2.2. Модифицирование гидрофильными азотсодержащими полимерами

Перспективным представляется химическое модифицирование целлюлозосодержащих материалов гидрофильными азотсодержащими полимерами, которые приобретают все большее значение в науке, технике, медицине и сельском хозяйстве, находят применение в качестве флокулянтов в химической промышленности, для очистки оборотных и сточных вод, сахара, ультрафильтрации ферментов, стабилизации взвесей и пищевых систем, а также в качестве катализаторов. Представителями гидрофильными азотсодержащих полимеров являются поливинилпирролидон, каустамин, ВПК и др.

Так, поливинилпирролидон (ПВП) обладает целым рядом уникальных свойств. Высокая склонность к комплексообразованию, отсутствие токсичности, хорошая растворимость в различных растворителях, включая высокую растворимость в водных средах, обеспечивает ему широкое применение в текстильной, бумажной, пищевой, фармацевтической промышленности, в медицине, косметике и многих других областях [95]. Водные растворы ПВП обладают слабокислой реакцией  $\text{pH} \sim 5,5$ , т.е. близким для достижения максимальной сорбционной емкости биосорбента.

Целлюлозные материалы обладают способностью сорбировать катионы металлов на анионных центрах сорбции. Обнаружено, что катионообменные свойства целлюлозы, модифицированной ПВП, возрастают по сравнению с немодифицированными образцами. Однако механизм образования комплексов ПВП с катионами металлов и его кислотно-основные свойства остаются не совсем ясными. Это затрудняет интерпретацию многих наблюдаемых свойств ПВП в практике его использования. В связи с этим важной задачей является обоснование механизма кислотно-основных взаимодействий и комплексообразования при извлечении ионов металлов (II) целлюлозном сорбентом с участием ПВП из водных растворов.

Поливинилпирролидон (ПВП) относится к водорастворимым полимерам и его сорбция целлюлозным биосорбентом проходит за счет специфической сольватации. Для того чтобы свести процессы десорбции на нет, необходимо проводить его закрепление на целлюлозном сорбенте посредством высокотемпературного прогрева [90].

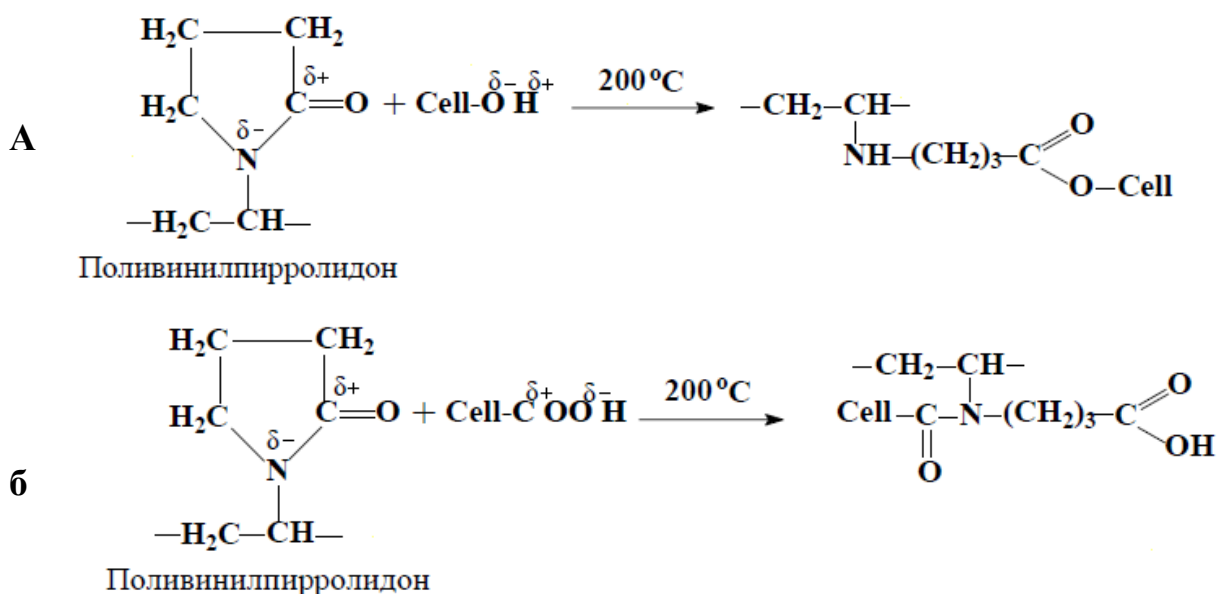


Рис.3.15. Схема высокотемпературного раскрытия лактамного цикла ПВП и образование ковалентных связей со спиртовыми (а) и карбоксильными (б) группами целлюлозосодержащего биосорбента.

В процессе модифицирования целлюлозосодержащих сорбентов происходит раскрытие лактамного цикла ПВП с участием карбоксильных групп сорбента и воды и последующая фиксация ПВП за счет образования ковалентной связи между его амидными фрагментами  $>N-CO-CH_2-$  и  $-OH$  или  $-COOH$  группами целлюлозы (Рис.3.15.):

На рисунке 3.14.(верхняя кривая) показан ИК-спектр клеточных стенок дрожжей, подвергнутых модификации поливинилпирролидоном.

Изменения в спектрах биосорбентов до и после модифицирования поливинилпирролидоном наблюдаются в следующих областях:  $1650 - 1450$   $см^{-1}$ , где проявляются деформационные колебания связи  $N-H$ ,  $1300 - 1000$   $см^{-1}$ , где проявляются валентные колебания связи  $C-N$  (амины). Поэтому

можно утверждать, что в процессе модифицирования сорбента на его поверхности происходит закрепление азотсодержащего полимера, что проявляется в ИК- спектре биосорбента, модифицированного поливинилпирролидоном .

В таблицу 3.5. сведены результаты наблюдаемых изменений в ИК-спектре при модифицировании клеточных стенок дрожжей щелочной обработкой 1% раствором NaOH и 30% раствором поливинилпирролидоном.

Таблица 3.5.

**Положение основных полос поглощения в ИК- спектрах клеточных стенок дрожжей, обработанных раствором NaOH и химически-модифицированных ПВП**

Сорбент	Положение полосы поглощения, см <sup>-1</sup>					
Обработанный раствором щелочи	3383,10	1640,32	1281,47	1235,21	1336,49	886,97
Модифицированный ПВП	3375,72	1652,37	1276,71	1227,40	1338,42	893,15

Кинетические исследования показали, что равновесие в гетерогенной системе водный раствор ионов  $Cu^{+2}$  – модифицированная поливинилпирролидоном при перемешивании устанавливается в течение 15 мин. При этом сорбционная емкость сорбента увеличивается с ростом концентрации ПВП в растворе для пропитки нативного сорбента. Наибольший эффект приращения сорбционной емкости (до 50 %), достигается в случае модифицирования сорбентов раствором с концентрацией 30% поливинилпирролидона .(Рисунок 5.3).

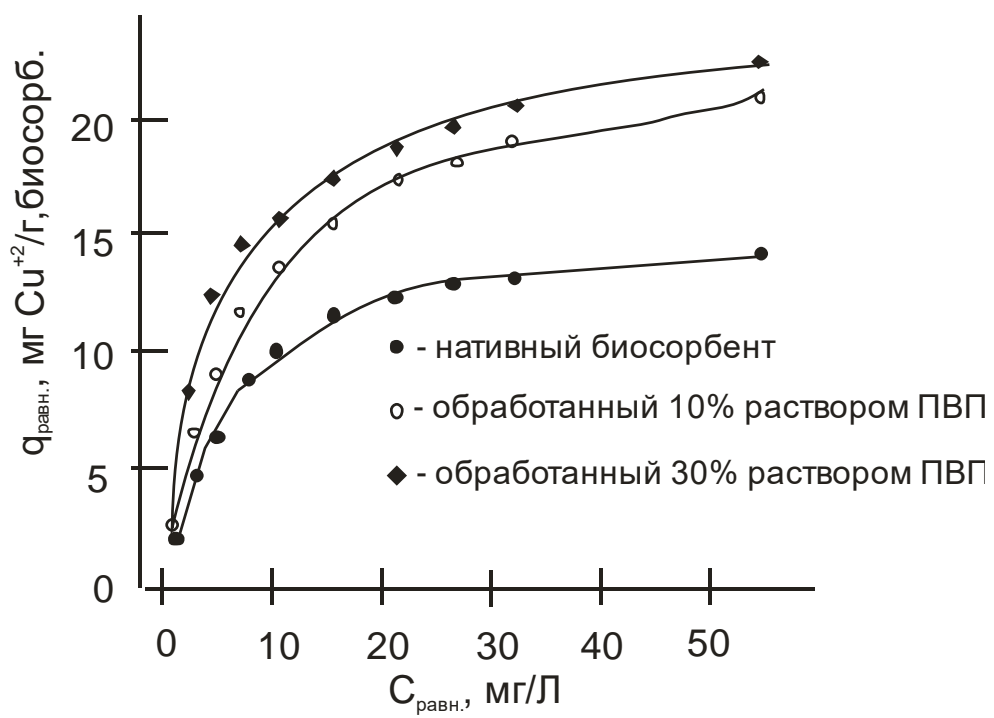


Рис. 3.16. Изотерма адсорбции ионов меди модифицированным ПВП биосорбентом из виноградных выжимок

## ГЛАВА IV

### СОЗДАНИЕ ТВЕРДОГО БИОСОРБЕНТА НА ОСНОВЕ БИОМАССЫ ИЗ ВИНОГРАДНЫХ ВЫЖИМОК

Применение суспензии биомассы в качестве биосорбента имеет ряд технических неудобств, вызванных необходимостью дальнейшего осаждения биосорбента фильтрацией или центрифугированием. Более технологичным является использование твердых биосорбентов, получаемых иммобилизацией биоматериала на твердых инертных носителях.

Получение иммобилизованных культур является в настоящее время одним из приоритетных направлений биотехнологии, так как позволяет существенно интенсифицировать производство, повысить эффективность использования природных ресурсов, решить экологические проблемы, а также восполнять дефицит белка и энергии, предотвратить опасные заболевания.

Огромная роль иммобилизованных микроорганизмов в очистке сточных и природных вод от тяжелых металлов, радионуклидов и прочих экотоксикантов также является признанным фактом, способствующим дальнейшему развитию коммерциализации биосорбционных технологий.

В связи с этим перед нами стояла задача осуществить иммобилизацию модифицированной биомассы виноградных выжимок на твердых носителях с целью получения твердых биосорбентов тяжелых металлов и других экотоксикантов из объектов природной среды, в частности сточных и поверхностных вод.

В соответствии с поставленной целью необходимо было решить следующее:

1. Ознакомиться с известными методами иммобилизации и составить аналитический обзор по этой тематике.
2. Рассмотреть носители для иммобилизации биомассы;
3. Дать характеристику способам иммобилизации ;

4. Рассмотреть возможность применения иммобилизованной биомассы из виноградных выжимок на твердых носителях в промышленных процессах и в очистке сточных вод.

#### **4.1. Основные понятия и терминология**

Словосочетание "иммобилизованные клетки" возникло в научной литературе по аналогии с термином "иммобилизованные ферменты", хотя позднее в отношении клеток понятия "иммобилизованные" и "иммобилизация" стали употребляться в более широком смысле, чем их обычно используют применительно к ферментативным системам [63].

В настоящее время иммобилизованными полагают такие клетки, для которых созданы искусственные ограничения подвижности во внешней среде, а материальный посредник, обеспечивающий эти ограничения подвижности, считается носителем. В целом система клетка-носитель называется иммобилизованным биокатализатором.

В ряде случаев в качестве носителя используются нерастворимые материалы, к которым конкретный тип клеток прикрепляется в реальных условиях (например, древесина, почва, шерсть, минералы и др.), тогда жизнедеятельность клетки в иммобилизованном состоянии является для нее естественной, отличающейся от природной только искусственно поддерживаемыми в биотехнологическом процессе внешними параметрами (температура, давление, влажность и т.д.) и набором подаваемых клетке веществ [66, 98].

Иммобилизация микроорганизмов (т.е. удерживание их носителем) может быть как необратимой, так и временной. Когда иммобилизуют растущую, интенсивно делящуюся культуру, часто наблюдается постепенный переход клеток из фазы носителя в окружающую среду, даже если исходная биомасса была фиксирована носителем необратимо. Когда же в процессе эксплуатации иммобилизованного биокатализатора со временем нарушается первоначальная целостность носителя, то вымываться из него

могут даже неживые клетки. Но иногда оказывается удобной именно обратимая фиксация, чтобы можно было удалить отработавшие свой срок клетки и вновь иммобилизовать свежую их порцию. Такой подход к регенерации биокатализаторов удастся применять, например, в случае адсорбционных вариантов иммобилизации.

Ко всем методам иммобилизации клеток и к используемым при этом носителям предъявляются определенные требования, которыми обычно руководствуются при разработке того или иного биотехнологического процесса, предусматривающего применение содержащих клетки иммобилизованных биокатализаторов .

а) Прежде всего, используемый способ иммобилизации не должен в значительной степени затрагивать ферментативные системы клетки, необходимые для реализации конкретной технологии. Поэтому при проведении иммобилизации желательно либо совсем исключить, либо свести к минимуму контакт клеток с токсичными для них веществами, а также предотвратить нежелательное воздействие на микроорганизмы температурных и осмотических стрессов.

б) Как правило, предпочтительно осуществлять иммобилизацию таким образом, чтобы в результате клетки надежно удерживались носителем.

в) Желательно, чтобы трудоемкость стадии иммобилизации была по возможности минимальной, как и число манипуляций с клетками

г) Необходима хорошая операционная стабильность получаемых иммобилизованных биокатализаторов для их длительной эксплуатации, что зависит от механической, химической и биологической устойчивости носителя в условиях конкретного технологического процесса.

д) Очень важным моментом, особенно при работе с живыми клетками, является обеспечение иммобилизованных микроорганизмов питательными веществами, газообразными субстратами (например, кислородом для дыхания аэробных клеток) и отвод продуктов жизнедеятельности, т.е.

материал носителя не должен создавать значительных диффузионных препятствий массообменным процессам.

е) Существенную, а при крупномасштабном производстве зачастую определяющую роль играет экономическая сторона вопроса, т.е. необходимы невысокая стоимость применяемого метода иммобилизации клеток и доступность исходных компонентов, так как даже очень хороший вариант, для которого использованы экзотические вещества и уникальное оборудование, имеет, к сожалению, мало шансов на промышленное воплощение.

Конечно, выполнить все эти требования каким-то единственным **универсальным** методом иммобилизации микроорганизмов, учитывая к тому же огромное разнообразие их видов и функциональных особенностей, представляется маловероятным. Поэтому любой конкретный биотехнологический процесс на основе иммобилизованных клеток это - компромисс между "идеальным" и "реально возможным". Но, чтобы как можно в большей степени приблизиться к наилучшему варианту, конечно, необходимо, хотя бы ориентировочно, представлять себе, к каким последствиям для биологических функций клетки может привести тот или иной способ ее иммобилизации. В противном случае выбор путей иммобилизации и материала носителя превратятся просто в эмпирический перебор с надеждой лишь на случайную удачу, требующий больших затрат труда, времени, веществ и клеточной биомассы.

#### **4.2. Иммобилизация биомассы из виноградных выжимок на твердых носителях.**

Полученная биомасса из виноградных выжимок, после ее отмывки, центрифугирования, высушивания и механического измельчения не содержит живых клеток. Поэтому перед нами не стояла задача сохранения жизнеобеспечения и целостности клеточной структуры, что в значительной степени облегчает задачу иммобилизации.

С целью получения твердого целлюлозосодержащего биосорбента, нами были рассмотрены в качестве носителя различные вещества и способы иммобилизации на них биомассы.

Существующие методы иммобилизации [68,96,107] традиционно принято классифицировать на : физические, механические и химические.

В качестве адсорбентов могут быть использованы различные органические и неорганические носители – различные полимеры, керамика, бентонитовые глины. Развитие полимерной химии на современном этапе позволяет обоснованно модифицировать или целенаправленно синтезировать пористые сорбенты с заданной проницаемостью, гидрофильностью и набором определенных функциональных групп на поверхности, отличающихся высокой химической стойкостью и достаточной для проведения термической стерилизации термостойкостью.

Физические методы иммобилизации основаны на способности клеток агрегировать друг с другом или адсорбироваться на подходящих поверхностях. Степень закрепления клеток на носителе зависит от химической природы адсорбента, его формы, характера клеточной поверхности и условий проведения процедуры иммобилизации. Проводя аналогии с процедурой иммобилизации ферментов, исследователи считают, что физическая сорбция клеток на носителе не может обеспечить ни высокой клеточной нагрузки, ни прочного связывания биологического материала с адсорбентом. В то же время, в ряде работ [ 77] было показано, что при определенных условиях адгезионной иммобилизацией можно практически необратимо сорбировать на 1 г носителя до 1 г влажной биомассы клеток. Причем даже при высокой скорости потока субстрата клетки удерживаются на поверхности сорбента. Этот факт делает весьма перспективным физические методы иммобилизации клеток микроорганизмов, так как эти методы отличаются простотой подготовки и эксплуатации сорбента , а также возможностью использования дешевых и доступных носителей.

Механические методы иммобилизации основаны на включении клеток микроорганизмов в различные гели и мембраны. При включении в гели клетки оказываются заключенными в ячейки полимерной сетки, проницаемой для субстрата, но не для самих клеток. Процедуру включения проводят либо в процессе полимеризации, например, для полиакриламидных гелей (ПААГ), или при гелеобразовании раствора полимера, как в случае с альгинатом или каррагинаном.

Наиболее универсальным и широко используемым методом иммобилизации клеток является включение их в ПААГ, которое при любом способе гарантирует равномерное распределение клеток по всему объему носителя. Его преимущества – относительные простота приготовления и дешевизна, прочность фиксации клеток. Недостатки – малая механическая прочность, набухаемость и возможность включения в объем не более 10-15% клеток.

К наиболее щадящим методам, так называемой, «мягкой» иммобилизации клеток относится их включение в альгинат кальция.

Альгинат — основной структурный полисахарид бурых морских водорослей — состоит из регулярных последовательностей, связанных между собой в положениях 1 и 4 остатков (3-β-манно-пиранозилуроната и α-D-гулопиранозилуроната).

Альгиновая кислота (E400) — полисахарид, вязкое резиноподобное вещество, извлекаемое из бурых водорослей (*Phaeophyceae*, ламинария японская - *Laminaria japonica* Aresch). Содержание альгиновой кислоты в ламинарии колеблется от 15 до 30%.

Альгиновая кислота нерастворима в воде и в большинстве органических растворителей. 1 часть альгиновой кислоты адсорбирует 300 массовых частей воды, что обуславливает её применение как загустителя.

Альгиновая кислота гетерополимер, образованный двумя мономерами — остатками полиуроновых кислот (D-маннуровой и L-гулуровой) в разных пропорциях, варьирующихся в зависимости от

конкретного вида водорослей. В связи с этим молекулярная масса альгиновой кислоты варьируется в диапазоне 10 – 600 кДа. Общая молекулярная формула  $(C_6H_8O_6)_n$ .

На рис.4.1. представлен фрагмент молекулярной цепи альгината

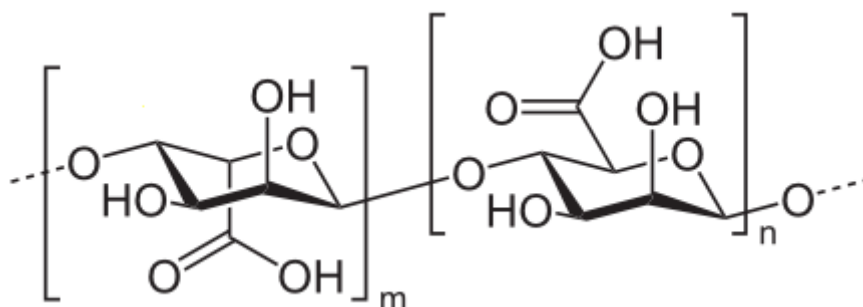


Рис.4.1. Фрагмент цепи альгиновой кислоты.

Альгинаты калия и натрия в воде образуют коллоидные растворы, в отличие от нерастворимой альгиновой кислоты.

Во всех молекулах альгината представлены обе гомополимерные последовательности, хотя и в разной степени. Обычно присутствуют также и смешанные последовательности, содержащие оба мономера. В присутствии моновалентных катионов полисахариды даже в низких концентрациях образуют вязкий раствор, тогда как в присутствии двухвалентных катионов, особенно кальция, наблюдается образование геля.

Поскольку гель образуется в мягких условиях, в нем можно иммобилизовать живые клетки [12, 96]. Действительно, именно это применение альгината, как уже отмечалось выше, получило наиболее широкое распространение.

Если увеличивать концентрацию и альгината, и до определенной степени  $CaCl_2$ , то образуется более плотно сшитый гель. Следует, однако, отметить, что с высокими концентрациями альгината трудно работать. В большинстве случаев наиболее подходящими являются концентрации, приведенные нами в экспериментальной части работы. При необходимости

ионы кальция можно заменить другими двухвалентными катионами, например ионами бария.

Когда используют систему с альгинатом кальция, желательно во все растворы включать 10 мМ хлорид кальция. Важно также, чтобы в системе отсутствовали хелатирующие агенты, такие как фосфаты и цитраты, Трилон Б и другие, которые могут разрушать структуру геля, связывая кальций.

Пожалуй, самым большим недостатком иммобилизации клеток микроорганизмов в альгинатные гели, также остается малая механическая прочность биосорбентов. Правда, следует отметить, что альгинатные биосорбенты более прочны, чем сорбенты на основе полиакриламидных гелей. Кроме того, клеточная емкость их может достигать 30-40%, что также является определяющим при выборе метода иммобилизации биомассы.

Ниже приводится методика включения биомассы из виноградных выжимок в Са-альгинатный гель, описанная в литературе [68].

а) Необходимые материалы:

Раствор альгината натрия (4%, вес/объем) 0,2 М СаС1<sub>2</sub>

Суспензия биомассы из виноградных выжимок (примерно 20—30 г сухого веса в 100 мл) Шприц емкостью 10 мл с иглой диаметром 1 мм для формирования капель смеси или пипетка на 10 мл с диаметром выходного отверстия 3 мм. Магнитная мешалка

б) Осторожно смешать равные объемы раствора альгината натрия и суспензии биомассы (для предварительных экспериментов подходят объемы по 50 мл).

в) С высоты около 20 см капать смесь из шприца емкостью 10 мл в избыток 0,2 М раствора СаС1<sub>2</sub>. Для 100 мл смеси требуется 1 л раствора СаС1<sub>2</sub>.

г) Оставить частицы альгината кальция с включенной в них биомассы в растворе СаС1<sub>2</sub> на 20 мин для затвердевания.

На рисунке 4.2. приводится фотография полученного твердого Са-альгинатного биосорбента.



Рис. 4.2. Твердый Са-альгинатный биосорбент на основе биомассы виноградных выжимок.

#### 4.3. Сорбция ионов $\text{Cu}^{+2}$ в динамическом режиме с использованием твердых биосорбентов.

За исключением некоторых специальных случаев, чаще всего гель, в который включают клетки, состоит из сферических частиц, а не волокна, мембран и блоков. Одностадийные биопреобразования с использованием биосорбентов осуществляют обычно в проточных реакторах с перемешиванием, в реакторах в псевдоожиженном слое или реакторах с полыми волокнами [63,101]. Типы реакторов приведены на рисунке 4.3.

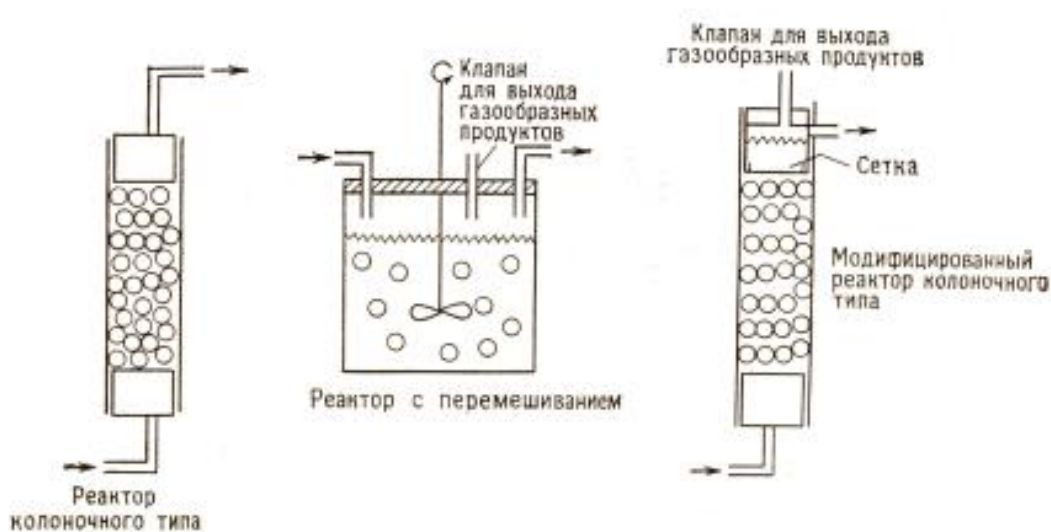


Рис. 4.3. Типы реакторов, применяемых в биосорбционных процессах.

В своих исследованиях по биосорбции ионов тяжелых металлов в динамическом режиме мы использовали колоночный вариант биореактора, представляющего собой стеклянную трубку диаметром 10 x 100 мм, сужающуюся к низу. В качестве биосорбента использовали Са-альгинатный сорбент с иммобилизованной в нем биомассой, набитый в корпус реактора. Масса Са-альгинатного геля в реакторе составляла ~ 10 г. Подачу раствора, содержащего определенные концентрации ионов  $\text{Cu}^{+2}$  осуществляли со скоростью истечения 1,5 – 2 мл/мин. Пропущенные через реактор объемы растворов анализировали на остаточное содержание в них ионов меди.

Результаты испытаний представлены в таблице 4.1.

Таблица 4.1.

**Результаты сорбции индивидуальных ионов металлов при помощи Са-альгинатного биосорбента в динамическом режиме**

<b>Ион</b>	<b>Исходная концентрация, мг/л</b>	<b>Конечная концентрация, мг/л</b>	<b>Степень извлечения, %</b>
<b>Cu(II)</b>	10,0	1,2	88,0
	20,0	2,6	87,0
	50,0	18,1	63,8
	100,0	64,0	36,0
	150,0	102,4	31,7

Проведенные испытания показали возможность использования твердого биосорбента на основе включения в Са-альгинатный гель биомассы из виноградных выжимок для извлечения ионов  $\text{Cu}^{+2}$  из водных растворов. Лучшая степень извлечения наблюдалась при исходных концентрациях указанных ионов не превышающих 20 мг/л, что, в принципе, ожидалось, так как начальная концентрация иона тяжелого металла также влияет на биосорбционные процессы. Этот факт подтверждает доводы, приводимые в пользу использования целлюлозосодержащих биосорбентов при низких

концентрациях ионов тяжелых металлов, когда применение дорогостоящих синтетических сорбентов-ионообменников экономически невыгодно.

Одной из задач, которая должна быть поставлена перед исследователями, является задача регенерации биосорбента. Способ регенерации биосорбентов, порошкообразных и особенно иммобилизованных, должен отвечать ряду требований:

- эффективное восстановление сорбционной способности отработанного биосорбента;
- относительная простота и невысокая стоимость, позволяющие проводить регенерацию непосредственно на месте применения биосорбента;
- вторичные материалы, образующиеся после проведения регенерации, должны быть нетоксичными, малыми по объему и легко утилизируемы.

В ходе исследований мы показали, что сорбция ионов тяжелых металлов уменьшается в кислых средах уже при  $pH < 4$ . В соответствии с этим одним из способов регенерации биосорбента, очевидно, должна стать обработка биосорбента разбавленными растворами хлористоводородной кислоты. При промывке порошкового отработанного биосорбента 0,1н. HCl мы наблюдали выделение адсорбированных ионов в раствор, но не могли в полной мере оценить эффективность регенерации. Что касается Са-альгинатного биосорбента, то обработка раствором соляной кислоты приводила к деструкции твердого биосорбента.

Таким образом, поиск эффективного способа регенерации отработанного биосорбента в настоящее время пока незавершен и требует дополнительных исследований и идей.

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Проведенные исследования по созданию биосорбентов на основе отходов пищевой промышленности, в частности крупнотоннажного отхода виноделия – биомассы виноградных выжимок и их применения для извлечения тяжелых металлов из водных растворов позволило прийти к следующим заключениям:

Практически неограниченные запасы этих и подобных им материалов, их дешевизна, простая технология получения, экологическая безопасность процессов переработки использованных сорбентов, делают их перспективным сорбционным материалом для получения на их основе биосорбентов экологического назначения. Потенциал биосорбционных технологий с использованием целлюлозосодержащего сырья растительного происхождения достаточно велик. И при этом удастся одновременно решить несколько экологических проблем, связанных как с утилизацией самих отходов, так и с очисткой сточных вод с целью возвращения их рецикл.

В связи с этим нами проведено комплексное исследование биоматериала - выжимок винограда, не отмеченное ранее в литературе, и разработана технология подготовки биомассы для создания на ее основе биосорбентов с использованием различных приемов очистки исходного сырья и его модификации. Методом ИК-спектроскопии была проведена визуализация спектра нативной и модифицированной биомассы выжимок винограда, которая подтвердило большое сходство с ИК-спектрами целлюлозы и D-глюкозы, что, в свою очередь, сделало возможным частичную экстраполяцию структуры целлюлозы на структуру биосорбента. Методом потенциометрического титрования протонированной биомассы нами установлена концентрация карбоксильных групп и найдена константа ее ионизации. Были изучены адсорбционные процессы для нативной и модифицированной биомассы по отношению к ионам  $\text{Cu(II)}$ . Рассчитаны основные параметры адсорбции для указанного иона в соответствии с

моделями молекулярной адсорбции Фрейндлиха и Ленгмюра. Также нами изучено влияние различных факторов на адсорбцию : рН, начальные концентрации ионов меди, концентрация адсорбента, температура, и выявлена решающая роль карбоксильных и аминогрупп в осуществлении биосорбции.

В ходе эксперимента нами обоснованы и предложены методы для активации ФАГ, в частности, с использованием слабых растворов едкого натра и поливинилпирролидона для активации карбоксильной группы целлюлозосодержащего биополимера. Осуществлена иммобилизация биомассы в Са-альгинатный гель, что сделало возможным применение биосорбента в динамическом режиме, с использованием колоночного варианта. Экспериментально было установлено, что сорбционная способность таких биосорбентов позволяет использовать последние в качестве альтернативы традиционным дорогостоящим минеральным и синтетическим ионообменникам и сорбентам, использование которых в ряде технологических процессов экономически не целесообразно.

На основании выше изложенного можно заключить о достижении поставленной в исследовании цели: разработана технология получения биосорбента на основе виноградных выжимок для извлечения ионов меди из водных растворов.

## ВЫВОДЫ

1. Проведено комплексное исследование биомассы крупнотоннажного отхода виноделия - выжимок винограда с целью оценки возможности их применения в качестве биосорбента для удаления экотоксикантов из окружающей среды, в частности ионов меди, и ремедиации сточных и поверхностных вод.
2. Разработана технология подготовки биомассы виноградных выжимок для создания на ее основе биосорбентов.
3. Методом ИК-спектроскопии проведена визуализация спектра нативной и модифицированной биомассы выжимок винограда, которая подтверждает большое сходство с ИК-спектрами целлюлозы и D-глюкозы.
4. Методом потенциметрического титрования установлены функциональные активные группы (ФАГ) биополимеров биомассы из выжимок винограда. Рассчитаны константа ионизации и количественное содержание карбоксильных групп, входящих в состав биополимеров целлюлозосодержащей биомассы.
5. Изучены адсорбционные процессы для нативной и модифицированной биомассы по отношению к ионам  $\text{Cu(II)}$ . Рассчитаны основные параметры адсорбции для указанного иона в соответствии с моделями молекулярной адсорбции Фрейндлиха и Ленгмюра. Изучено влияние различных факторов на адсорбцию : рН и начальные концентрации ионов меди. Показано, что оптимальное значение рН для биосорбции ионов меди находится в диапазоне 5,0 – 5,5. Найденное значение максимальной сорбционной емкости ионов меди, рассчитанное из модели Ленгмюра, составляет 15,8 мг на один грамм сухой биомассы. Показано, что максимальная эффективность биосорбции ионов меди осуществляется при начальной концентрации последних не превышающих 20 мг/л. При этом достигается 85-90% эффективность с установлением равновесного состояния в течение 45-60 минут.

Отмечена роль карбоксильных и аминогрупп в осуществлении биосорбции.

6. Предложен ряд химических методов для активации ФАГ, в частности, с использованием 1-3% едкого натра и поливинилпирролидона для активации карбоксильной группы целлюлозосодержащего биополимера. Показано, что при модификации биосорбента гидрофильными азотсодержащими соединениями (поливинилпирролидоном) приводит к увеличению сорбционной емкости по меди на 30%
7. Осуществлена иммобилизация биомассы в Са-альгинатный гель, с целью получения твердого биосорбента – технологического продукта, позволяющего использовать модифицированную биомассу из виноградных выжимок в динамическом режиме в колоночном варианте для ремедиации сточных и поверхностных вод. Сорбционная способность таких биосорбентов позволяет использовать последние в качестве альтернативы традиционным дорогостоящим минеральным и синтетическим ионообменникам и сорбентам, использование которых в ряде технологических процессов экономически не целесообразно.
8. По материалам диссертационного исследования опубликовано 2 статьи в зарубежных журналах и одни тезисы на Республиканской конференции.

## ЛИТЕРАТУРА

1. Ajmal M., Khan A.N., Ahmad S, Ahmad A. Role of sawdust in the removal of copper (II) from industrial wasters // *Water Res.* – 1998. – V. 32 (10). – P. 3085-3091.
2. Aksu Z. Application of biosorption for the removal of organic pollutants: a review. // *Process Biochem.* – 2005.- Vol.40. – P. 997-1026.
3. Aronbaev S.D., Ziydullaeva G.Z. Minirewew of potentially low cost biosrbents from natural products for removing of heavy metals // *European science review.* – 2014. - №11-12 (November-December) – P.88-92.
4. Arslanoglu H., Altundogan S., Tumen F. Preparation of cation exchanger from lemon and sorption of divalent heavy metal // *Bioresour. Technol.* - 2008. - V. 99. - P. 99–105.
5. Aydin H., Bulut Y., Yerlikaya C. Removal of copper (II) from aqueous solution by adsorption onto low-cost adsorbents.// *J. Environ. Management.* - 2008. - V. 87. - P. 37–45.
6. Bag H., Lale M., Turker A.R. Determination of iron and nickel by flame atomic absorption spectrophotometry after preconcentration on *Saccharomyces cerevisiae* immobilized sepiolite // <http://dx.doi.org/10>
7. Bag H., Turker A. R., Lale M. Determination of trace metals in geological samples by atomic absorption spectrophotometry after preconcentration by *Aspergillus niger* immobilized on sepiolite. // *Anal. Sci.* -1999. - Vol.15. – P. 1251-1256.
8. Bag H.,Turker A.R, Tunceli A., Lale M. Determination of Fe(II)and Fe(III) in water by flame atomic absorption spectrophotometry after their separation with *Aspergillus niger* immobilized on sepiolite. // *Anal. Sci.* - 2001.- Vol. 17. –P. 901-904.
9. Bayo J. Kinetic studies for Cd(II) biosorption from treated urban effluents by native grapefruit biomass (*Citrus paradisi* L.): The competitive effect of Pb(II), Cu(II) and Ni(II) // *Chem. Eng. J.* - 2012. - V. 191. - P. 278–287.

10. Baysal Z., Çınar E., Bulut Y., Alkan H., Dogru M. Equilibrium and thermodynamic studies on biosorption of Pb(II) onto *Candida albicans* biomass // J.Hazard. Mater.-2009.- Vol. 161. –P. 62-67.
11. Billo E.J. Excel® for Chemists: A Comprehensive Guide. - N-Y. - 2001 by John Wiley & Sons, Inc.
12. Birnbaum S. Immobilisation of macromolecules and cells. In: Immobilised macromolecules.// ed. By U.B. Sleytr, Springer-Verlag. - London, 1994. - P.23-35.
13. Bishnoi, N. R.. Garima A. Fungus-an alternative for bioremediation of heavy metal containing wastewater: a review.// J. Sci. Ind. Res.-2005.- Vol. 64. –P. 93-100.
14. Chubar N., Calvalho J.R., Correia M.J.N. Heavy metals biosorption on cork biomass: effect of the pre-treatment // Colloids. Surf. A. – 2004. – V. 238. – P.51-58.
15. Conrad K., Hansen H.C. B. Sorption of zinc and lead on coir // Bioresource Technol. – 2007. – V. 98. – P. 89-97.]
16. Crini G. Recent developments in polysaccharide- based materials used as adsorbents in wastewater treatment.// Prog. Polym. Sci.-2005.-Vol. 30.-P.
17. Crini G., Badot P.-M. Application of chitosan, a natural aminopolysaccharide, for dye removal by aqueous solutions by adsorption processes using batch studies: a review of recent literature. //Prog. Polym. Sci. -2008.-Vol.33.- P.399-447.
18. Demirbas A. Heavy metal adsorption onto agro-based waste materials: A review /// J. Hazard. Mater. - 2008. - V. 157. - P. 220 – 229.
19. Farooq U., Kozinski J.A., Khan M.A., Athar M. Biosorption of heavy metal ions using wheat based biosorbents – A review of recent literature // Bioresource Technology – 2010. - 101. – P. 5043-5053.
20. Foo K.Y. , Hameed B.H. Insights into the modeling of adsorption isotherm systems. Review // Chemical Engineering Journal.- 2010. – V.

156 . – P. 2–10.].

21. Garcia-Rosales, G., Colin-Cruz, A. Biosorption of lead by maize (*Zea mays*) stalk sponge // *Journal of Environmental Management* – 2010. - V. 91. – P. 2079-2086.
22. Gerente C., Lee V.K.C., Le Cloirec P., MaKay G. Application of chitosan for the removal of metals from wastewaters by adsorption - mechanisms and models review. // *Crit. Rev. Environ. Sci. Technol.* -2007.- Vol.37. –P. 41-127.
23. Godlewska-Zylkiewicz B. Microorganisms in inorganic chemical analysis // *Anal. and Bioanal. Chem.* – 2006.- Vol 384, №1 .-P. 144-123.
24. Guo X., Zhang S., Shan X.Q. Adsorption of metal ions on lignin // *J. Hazard. Matter.* – 2008. – V. – 151. - 134-142.
25. Hamissa A.M.B., Lodi A., Seffen M., Finocchio E., Botter R., Converti A. Sorption of Cd(II) and Pb(II) from aqueous solutions onto agave americana fibers // *Chem. Eng. J.* – 2010. – V. 159. – P. 67–74.
26. Ho Y.-S. Review of second-order models for adsorption systems.// *J. Hazard. Mater.* -2006.- Vol.136. –P. 681-689.
27. Ho Y.S., Wang C.C. Sorption equilibrium of mercury onto ground-up tree fern // *J. Hazard. Mater.* – 2008. – V. 156. – P. 398–404.
28. Ilhan S., Noubakhsh M. N., Kilicarslan S., Ozdag H. Removal of chromium, lead and copper ions from industrial waste water by *Staphylococcus sapropliyticus* // *Turk. Electronic J. biotechnol.* -2004.- Vol.2. –P. 50-57.
29. Junior O.K., Gurgel L.V.A., de Melo J.C.P. , Botaro V.R. , Melo T.M.S. de Fernas Gil R.P. , Gil L.F. Adsorption of heavy metal ion from aqueous single metal solution by chemically modified sugarcane bagasse // *Bioresour. Technol.* – 2006. – V. 98. – P. 1291-1297.
30. Kratchovil D. , Volesky B. Advances in the biosorption of heavy metals. // *Trends Biotechnol.*-1998. – Vol.16. – P. 291-300.
31. Kumar U. Agricultural products and by-products as a low cost adsorbent

- for heavy metal removal from water and wastewater: A review // *Sci. Res. Essays.* - 2006. - V. 1 (2). - P. 033-037.
32. Kumar U., Bandyopadhyay M. Sorption of cadmium from aqueous solution using pretreated rice husk // *Bioresour. Technol.* – 2006. – V. 97. – P.104-109.
  33. Kwiatkowski S., Thielen U. , Glenney P., Moran C. A Study of *Saccharomyces cerevisiae* Cell Wall Glucans // *J. Inst. Brew.* -2009. – Vol.115. №2. -P. 151–158.
  34. Li X., Tang Y., Xuan Z. , Liu Y., Luo F. Study on the preparation of orange peel cellulose adsorbents and biosorption of  $Cd^{2+}$  from aqueous solution // *Sep. Purif. Technol.* – 2006. – V. 55. P. 69-75.
  35. Liu Y. , Liu Y.-J. Biosorption isotherms, kinetics, and thermodynamics.// *Sep. Purif. Technol.* -2008.- Vol. 61.-P. 229-242.
  36. Maqulelra A., Elmahadl H.A.M., Puchades R. Use of *Saccharomyces cerevisiae* in flow injection atomic absorption spectrometry for trace metal preconcentration // *Anal. Chem.* - 1994.- Vol.66. -P.1462-1467
  37. Memon S.Q., Memon N., Shah S.W., Khuhawar M.Y., Bhangar M.I. Sawdust – a green and economical adsorbent for the removal of cadmium (II) ions // *J. Hazard. Mater.* – 2007. – V. 139. – P. 116-121.
  38. Min S.H., Han J.S., Shin E.W. , Park J.K. Improvement of cadmium ion removal by base treatment of juniper fiber // *Water Res.* – 2004. – V.38. – P. 1289-1295.
  39. Nasernejad B., Zadeh T.E. , Pour B.B., Bygi M.E., Zamani A. Comparison for biosorption modeling of heavy metals (Cr(III), Cu(II), Zn(II)) adsorption from wastewater by carrot residues // *Process Biochem.* - 2005. - V. 40. - P. 1319-1322.
  40. Ngah W.S.W., Hanafiah M.A.K.M. Removal of heavy metal ions from wastewater by chemically modified plant wastes as adsorbents: A review // *Bioresour. Technol.* – 2008. – V. 99. - P. 3935-3948.
  41. Ogiwara Y., Kubota H. Combination of cellulosic materials and metallic

- ions // J. Polym. Sci. 1969. Part A1. - V. 7. - №8. - P. 2087-2095.
42. Ozer A., Ozer D., Ozer A. The adsorption of copper (II) ions onto dehydrated wheat bran (DWB): determination of equilibrium and thermodynamic parameters // Process Biochem. - 2004. – V. 39. – P. 2183-2191.
  43. Pagnanelli F., Esposito A., Veglio F. Multi-metallic modeling for biosorption of binary systems. //Water Res. – 2002.- Vol.36. –P. 4095–4105.
  44. Sud D., Mahajan G., Kaur M.P. Agricultural waste material as potential adsorbent for sequestering heavy metal ions from aqueous solutions – A review. // Bioresource Technology. – 2008. – V. 99. – P. 6017–6027
  45. Tarley C.R.T., Ferreira S.L.C., Arruda M.A.Z. Use of modified rice husks as a natural solid adsorbent of trace metals: characterization and development of an on-line preconcentration system for cadmium and lead determination by FAAS // Microchem. J. – 2004. – V. 77. - P. 163-175.
  46. Terada S., Ueda N., Kondo K., Takemoto K. Адсорбция металлов на целлюлозных производных // Kobunshi Kagaku. - 1972. - V. 29. - № 327. - P. 500-504.
  47. Torres J.D., Faria E.A. , Prado A.G.S. Thermodynamic studies of the interaction at solid / liquid interface between metal ions and cellulose modified with ethylenediamine // J. Hazard. Mater. B. – 2006. – V. 129. – P. 239-243.
  48. Tsezos M. Biosorption of metals: the experience accumulated and the outlook for technology development.// Hydrometallurgy -2001.-Vol. 59.- P. 241-243.
  49. Vieira R. H. S. F. , Volesky B. Biosorption: a solution to pollution? // Int. Microbiol. – 2000. Vol.3 .- P.17-24.
  50. Vijayaraghavan K., Yun Y.S. Bacterial biosorbents and biosorption. // Biotechnol. Adv. -2008.- Vol. 26. –P. 266–291.
  51. Volesky B. Biosorption process simulation tools.// Hydrometallurgy. -

- 2003.- Vol.71. –P.179–190.
52. Volesky B. Biosorption by fungal biomass. In: Volesky B, editor. //Biosorption of heavy metals. Florida: CRC press. -1990.- P. 139-71.
  53. Wang J.L. Biosorption of copper (II) by chemically modified biomass of *Saccharomyces cerevisiae*. //Process Biochem .- 2002.- Vol.37. –P.847–850.
  54. Wong K.K., Lee C.K., Low K.S., Haron M.J. Removal of Cu and Pb by tartaric acid modified rice husk from aqueous solutions // Chemosphere. – 2003. – V. 50. – P. 23-28.
  55. Yu J.W., Neretnieks I. Single-component and multicomponent adsorption equilibrium on activated carbon of methylcyclohexane, toluene, and isobutyl methyl ketone // Ind. Eng. Chem.Res. -1990.-Vol. 29. –P.220–231.
  56. Zhao G., Wu X., Tan X., Wang X. Sorption of Heavy Metal Ions from Aqueous Solutions: A Review // The Open Colloid Science Journal - 2011.- Vol. 4. –P. 19-31.
  57. Zou A.-M., Chen M.-L., Shu Y., Wang J.-H. Biological cell-sorption for separation / preconcentration of ultra-trace cadmium in a sequential injection system with detection by electrothermal atomic absorption spectrometry //J. Anal. At.Spectrom. -2007.-Vol.22. -P. 292-298.
  58. Альберт А., Сергент Е. Константы ионизации кислот и оснований. - М.: Химия, 1964. 179 с.
  59. Аронбаев Д.М., Насимов А.М., Аронбаев С.Д., Куватов А.К. Исследование биосорбции ионов свинца клеточными стенками дрожжей *Saccharomyces cerevisiae* методами ИК-спектроскопии // Сб. материалов II-ой Межд. Казахстанско-Российской конф. Караганда , КарГУ. - 2012 .- С.308-312.
  60. Аронбаев С.Д. Комплексная переработка отходов пивоваренного производства как основа высокорентабельного малого бизнеса // Сб. науч. тр. мол. ученых , специалистов и аспирантов.III молодежный

- экологический конгресс «Северная Пальмира». - С-Пб., 2011. - С 278-281.
61. Аронбаев С.Д., Насимов А.М., Аронбаев Д.М., Исмаилов З.Ф. Экологические проблемы утилизации отходов пивоваренного производства в комбикормовой промышленности // Тез.докл. V научно-практ. Респ.конф. «Ноанъвий кимевий технологиялар ва экологик муаммолар». – Фергана.: ФарПИ, 2009. - С.179-180
62. Барбье М. Введение в химическую экологию. - М.: Мир, 1978. - 457 с.  
Бахирева О.И., Пан Л.С. , Вольхин В.В., Белякова О.В., Федорова М.С. Синтез и использование сорбционных материалов на основе вермикулита и микроорганизмов для извлечения стронция //Вестник Пермского Университета. - 2010.- № 12. –С.150-157.
63. Березин И.П., Клячко Н.Л., Левашов А.В. Имобилизованные ферменты - М.: Высш. школа, 1987.
64. Блинов В. А., Иванов А. Б., Использование эффективных микроорганизмов для очистки сточных вод от ионов тяжелых металлов // ФГОУ ВПО Саратовский ГАУ им. Н.И. Вавилова, 2005.
65. Большанов Г.Б. Вина виноградные. - Челябинск: Изд-во ЮУрГУ, 2003. - 51с.
66. Введение в прикладную энзимологию. Имобилизованные ферменты /Под ред. И.В Березина и К.Мартиника. М.:, Изд-во МГУ. – 1982. – 383 с.
67. Веприкова, Е.В. Свойства и применение сорбционных материалов из луба коры березы // Журнал Сибирского федерального университета. Химия. - 2008. - № 1. - С. 286-292.
68. Вудворд Дж. Имобилизованные клетки и ферменты. Методы. Пер.с англ. - М.: Мир, 1988. - 216с.
69. Галущенко, В.Т. Виноград. - М.: АСТ; Донецк: Сталкер, 2008. - 108 с.)
70. Глоба Л.И. Очистка природной воды гидробионтами, закрепленными

- на волокнистых насадках // Химия и технология воды. – 1992, - т.14, № 1,- С.63-67.
71. Грунин Л. Ю., Грунин Ю.Б., Таланцев В.И., Масас Д.С., Осман А. Исследование взаимодействий в системе «целлюлоза – водный раствор электролита // Бутлеровские сообщения. - 2012. - Т.30. - №5. - С. 103-107.
72. Дейнеко И.П., Хакало А.С., Пранович А.В. Получение катионообменных сорбентов обработкой еловых опилок серной кислотой // Химия растительного сырья. - 2011. - №4. - С. 33–38.
73. Егорова Е.Ю., Митрофанов Р.Ю., Лебедева А.А. Получение сорбента из скорлупы кедрового ореха методом низкотемпературной обработки // Ползуновский вестник. - 2007. - № 3. С. – 35-39.
74. Елизарова Л.Г. Экспертиза качества виноградных вин. Методическое руководство. --М.: Московская высшая школа экспертизы, 2001. - 51 с.
75. Ергожин Е.Е., Калиева Б.К., Никитина А.И. Новые фосфорсодержащие сорбенты на основе пшеничной соломы и глицидилметакрилата для извлечения ионов Hg(II) // ЖПХ. - 2010. - №6. - С. 913–916.
76. Еременко И.Л., Кулов Н.Н., Новотворцев В.М., Садчикова Т.П., Фомичева С.В., Эллерт О.Г. Взаимодействие 3d- элементов с лиофильной поверхностью полимерных мембран // Теорет. основы хим. технологии. – 1990. - Т. – 24, №4. - С. 462-465.
77. Жубанова А.А., Дигель И.Г. Некоторые подходы к увеличению эффективности прикрепительной иммобилизации клеток дрожжей
78. Заплата В.М., Виноградова Л.Г., Юрьев В.И. Изменение сорбционных свойств целлюлоз в процессе размола // Химия и технол. целлюлозы и бумаги. - 1973. - Вып. I. - С. 214-230.
79. Исидоров В. А. Введение в химическую экотоксикологию. – С-Пб.: Химиздат, 1999. - 144 с.

80. Каравайко Г.И., Авакян З.А. Биотехнология очистки промышленных сточных вод от токсичных металлов и твердых взвесей // Биотехнология очистки сточных вод. 2004, с.102 – 113..
81. Кишковский З.Н., Скурихин И.М. Химия вина. - М.: Агропромиздат, 1988. - 254 с.
82. Коренева, Н.В. Исследование адсорбционных свойств сложных эфиров целлюлозы с алифатическими  $\alpha$  - оксикислотами // Ползуновский вестник. - 2011. - № 4. - С.30–32.
83. Кулешева Н.И., Кошелев Ю.А. Новый функциональный продукт на основе семени льна: получение, оценка качества // Ползуновский вестник. - 2011. - №3. - С.145-149.
84. Курс физической химии.Т.1./ Я.И. Герасимов, В.П.Древинг, Е.Н.Еремин, А.В.Киселев, В.П.Лебедев, Г.М.Панченков, А.И. Шлыгин/Под.ред. Я.И.Герасимова. -М.:Химия, 1970, - 592 с.
85. Лурье Ю.Ю. Справочник по аналитической химии. Изд.4-е. / М. Химия. -1971. - 456 с.
86. Методы исследования целлюлозы. Под ред. Проф. В.П. Карливана. – Рига: Зинатне. – 1981.- 256 с
87. Наканиси К. Инфракрасные спектры и строение органических соединений. - М.: Мир.- 1965.-209 с.
88. Неманова Ю.В., Стокозенко В.Г., Титова Ю.В. Оценка возможности использования растительного сырья в качестве сорбентов компонентов сточных вод // Химия растительного сырья. - 2012. - №2. С. – 47-50.
89. Никитин Н.И. Химия древесины и целлюлозы. - М.-Л.: Изд-во АН СССР. 1962. 712 с.
90. Никифорова Т.Е. Физико – химические основы хемосорбции ионов d-металлов модифицированными целлюлозосодержащими материалами // Автореф. дисс...доктора хим.наук. –Иваново, 2014
91. Никовская Г.Н., Гордиенко А.С., Глоба Л.Н. Сорбция микро-

- организмов волокнистыми материалами. // Микробиология. -1986.- Т. 55, №4. - С. 691-694.
92. Практикум по высокомолекулярным соединениям. / Под ред. В.А.Кабанова. - М.: Химия, 1985. - С. 117.
93. Преч Э., Бюльманн Ф., Афвольтер К. Определение строения органических соединений. Таблицы спектральных данных. -Пер. с англ.- М.:Мир; Бином.Лаборатория знаний , 2006.- 438 с.
94. Роговин З.А., Шорыгина Н.Н. Химия целлюлозы и ее спутников - М.-Л.: Изд-во Госхимиздат, 1953. 679 с.
95. Сидельковская, Ф.П. Химия N- винилпирролидона и его полимеров. - М.: Наука, 1970. - 150 с.
96. Сеницын А.П., Райнина Е.И., Лозинский В.И. и др. Иммуобилизованные клетки микроорганизмов. – М: Изд. МГУ, 1994.- 288 с.
97. Сироткина Е.Е., Иванов В.Г., Глазков О.В. и др. Применение новых адсорбентов для комплексной очистки воды // Химия в интересах устойчивого развития. – 1997. Т. 5, № 4. - С. 429—437.
98. Скрябин Г.К., Кощеенко К.А. Иммуобилизованные клетки микроорганизмов // Биотехнология. - М.: Наука, 1984.
99. Скурихина Г.М., Юрьев В.И. Изучение обменно-адсорбционных свойств монокарбоксилцеллюлозы // Журн. прикл. химии. - 1958. - Т.31. - №5. - С.931-937.
100. Собгайда Н.А., Макарова Ю.А. Влияние природы связующего материала на сорбционные свойства сорбентов, изготовленных из отходов агропромышленного комплекса // Вестник Саратовского государственного технического университета. - 2011. - №1. - С. 41-45.
101. Соколов В.Н., Яблокова М.А. Аппаратура микробиологической промышленности. – Л.: Машиностроение. – 1988. – 287с.
102. Стрижко Л.С. Биосорбенты для извлечения благородных металлов из промышленных растворов // Цветные металлы. – 2003. - №2. - С. 40-

- 44.
103. Чарыков А.К. Математическая обработка результатов химического анализа. -Л.: Химия, 1984, 168 с.
104. Шадерман Ф.И. Природные цеолиты в технологиях водоподготовки и очистки сточных вод. - М.: Наука, 1998. - 54 с.
105. Шевелева И.В., Холомейдик А.Н., Войт А.В., Земнухова Л.А. Сорбенты на основе рисовой шелухи для удаления ионов Fe(III), Cu(II), Cd(II), Pb(II) из растворов // Химия растительного сырья. – 2009. - №4. – С. 171-176.
106. Шевчук И. А., Клименко Н. А. Изменение электрокинетического потенциала клеток *Bacillus pumilus* ИМВ 8910 при взаимодействии с ионами U (VI) и стронция // Химия и технология воды. - 2010. - Т. 32, № 1. - С. 97-106.
107. Яскович Г.А., Витовская Г.А., Глоба Л.И. Сорбционная иммобилизация клеток – продуцентов полисахаридов // Хим-фарм. Журнал. - 1990. - №4. - С. 45-49.

# ПРИЛОЖЕНИЕ

## СПИСОК НАУЧНЫХ ПУБЛИКАЦИЙ Г.З. ЗИЯДУЛЛАЕВОЙ

1. Аронбаев С.Д., Насимов А.М., Аронбаев Д.М., Зиядуллаева Г.З. Активация автолизата пивоваренных дрожжей наночастицами серебра // Материалы республ конф. «Зеленая химия - в интересах устойчивого развития». 26-28 марта 2012 г., Самарканд - С.579.
2. Аронбаев С.Д., Зиядуллаева Г.З. , Аронбаев Д.М., Исмаилов З.Ф. Обзор инструментально-технического и математического обеспечения исследований биосорбционных процессов // Всероссийский журнал научных публикаций. - 2014. - №4 (24). - С.8-12.
3. Aronbaev S.D., Ziydullaeva G.Z. Minirewew of potentially low cost biosrbents from natural products for removing of heavy metals // European science review – 2014. - №11-12 (November-December) – P.88-92.
4. Аронбаев С.Д., Зиядуллаева Г.З.. Модификация клеточных стенок дрожжей гидрофильными азотсодержащими полимерами // Материалы конф. молод. ученых «Актуальные проблемы химии природных соединений» посв.памяти акад. С.Ю. Юнусова. - Ташкент, ИХРВ, 12 марта, 2015. - С.40.