

SORPCIA Cr⁶⁺ ŽABURINKOU MENŠOU

ALICA BARTOŠOVÁ – MAROŠ SIROTIK – LENKA BLINOVÁ

SORPTION OF Cr⁶⁺ BY DUCKWEED LEMNA MINOR

ABSTRAKT

Chróm je dôležitý technický prvok, hojne využívaný najmä v hutníckom a chemickom priemysle. Z týchto zdrojov sa dostáva do životného prostredia, kde pre svoju toxicitu spôsobuje množstvo environmentálnych problémov. Je preto potrebné venovať zvýšenú pozornosť jeho odstraňovaniu z odpadových vôd tradičnými aj netradičnými metódami. Cieľom tohto príspevku je posúdiť možnosti využitia žaburinky menšej (*Lemna minor*) v procese remediácie Cr⁶⁺ z vodného prostredia. Sledovala sa sorpcia pri dvoch vstupných koncentráciách $c_1 = 5,1 \text{ mg l}^{-1}$ a $c_2 = 6,9 \text{ mg l}^{-1}$, rôznych časových intervaloch pri konštantnom pH (= 5) s návažkou žaburinky (0,4 g). Ako najefektívnejší čas dosiahnutia nasýtenia sa javí doba 40 sekúnd, kedy sa dosiahol rovnovážny stav nasýtenia chrómom...

Kľúčové slová: sorpcie, šesťmocný chróm, žaburinka menšia, *Lemna minor*

ABSTRACT

Chromium has an important role in the steel as well as in the chemical industry. On the other hand, it can pollute rivers and lakes, which could result in a range of environmental problems. Due to the toxic effects of chromium it is necessary for contaminated waste water removed. The aim of this paper was to evaluate the use of *Lemna minor* in the process of remediation of Cr⁶⁺ from aqueous environment. Were followed two concentrations $c_1 = 5.1 \text{ mg l}^{-1}$ $c_2 = 6.9 \text{ mg l}^{-1}$ at various times at pH = 5 with 0.4 g weighed portion of duckweed. As the most effective time to reach saturation appears time 40 seconds, when the reach the equilibrium saturation chromium.

Keywords: sorption, hexavalent chromium, duckweed, *Lemna minor*

ÚVOD

Biosorpcia je definovaná ako proces koncentrácie sorbátu a predpona "bio" znamená, že sorbent je biologického pôvodu, napríklad baktérie, droždie, drevo, kôra a piliny rôznych typov stromov, machy, huby, riasy, orechové a kokosové škrupiny, škrob, slama, odpadový kal alebo cukrová trstina [1]. V rámci danej skupiny organizmov sú podmienky biosorpcie podobné, pretože chemické zloženie bunkových stien je podobné. Všeobecne platí, že proces biosorpcie kovov môže byť opísaný ako zachytávanie iónu kovu s väzbovými skupinami (karboxylová, sulfonátová, amido-, amino-) prítomnými na povrchu bunkovej steny. Selektivitu biomasy pre rôzne sorbáty popisuje afinitná konštanta medzi väzbovou skupinou a daným sorbátom [2,3]. Biosorpčný proces je rýchly. Rovnováha sa zvyčajne dosiahne v priebehu niekoľkých minút. Vzhľadom k tomu, že je rýchlosť procesu vysoká, v niektorých prípadoch je dokonca ťažké vybrať a prispôsobiť správne rovnice kinetiky. Tento proces sa zvyčajne popisuje kinetickou rovnicou prvého alebo druhého rádu [2]. Medzi ďalšie významné faktory biosorpcie patria typ a množstvo biomasy a spôsob akým sa biosorpcia vykonáva – kontinuálne kontaktom fáz alebo stupňovým kontaktom fáz. pH určuje protonizáciu alebo deprotonizáciu kovových iónov a tým ovplyvňuje afinitnú schopnosť sorbentu [2].

Medzi výhody využitia týchto procesov patria predovšetkým nízke prevádzkové náklady (ak sú použité nízkonákladové sorbenty), nie sú potrebné náročné technické riešenia konštrukcie bioreaktorov, prevádzka je nenáročná - väčšinou ide o jednoduchý postup využívaný pri čistení zriadených odpadových vôd. Biosorbenty sú selektívne a obvykle regenerovateľné. Obmedzením je predovšetkým kratšia životnosť biosorbentu v porovnaní s komerčnými typmi sorbentov [2]. Perspektívou môže byť živý materiál, ktorého kultivácia je jednoduchá a efektívna. Jedny z najviac využívaných vodných rastlín vo fyto-remedičných výskumoch sú žaburinky z čeľade *Lemnaceae*. Využívajú sa pri sekundárnom alebo terciárnom čistení odpadových vôd. Čistenie odpadových vôd s týmito rastlinami poskytuje efektívne, spoľahlivé a cenovo dostupné riešenie pre systémy komunálnych a priemyselných čistiarní odpadových vôd [4].



Obrázok 1 Žaburinka menšia [5]

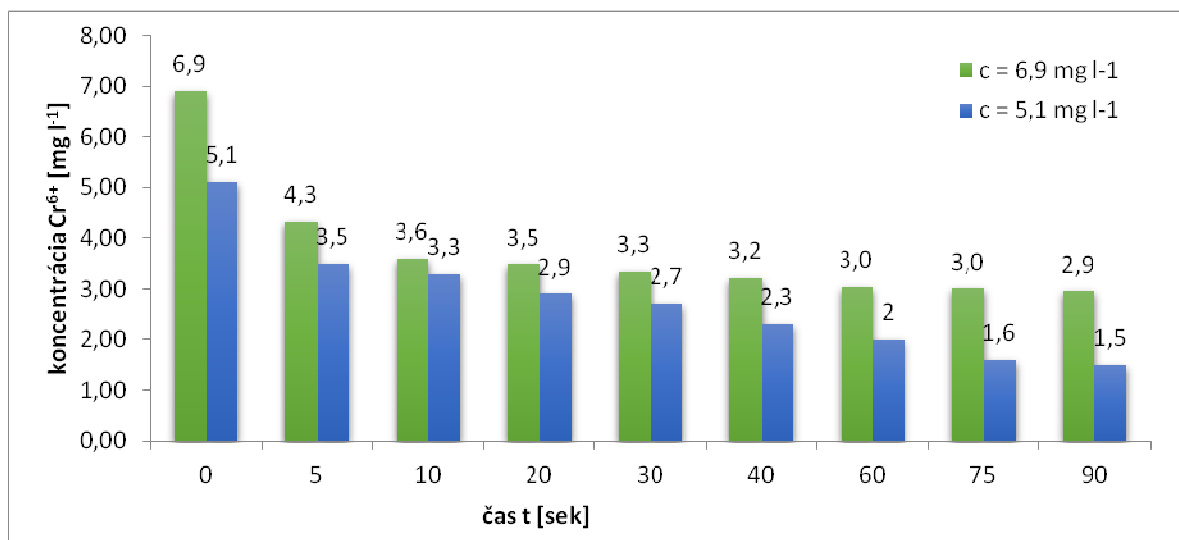
Okrem efektívneho odstraňovania nutrientov bola opísaná vysoká schopnosť akumulácie kovov. Mnohé štúdie, napr. [6,7,8], preukázali závislosť schopnosti sorpcie žaburinky od teploty a počiatočnej koncentrácie chrómu v odpadových vodách, avšak nepreukázali jednoznačnú kinetiku reakcie [6]. V práci autorov Rakhshae et al. [7] bola pozorovaná zvýšená schopnosť bioakumulácie kovových iónov v kyslom prostredí od pH 2,0 až 6,0. V týchto štúdiách aplikovali pravidlo, že vplyv pH úzko súvisí s iónovou stavbou funkčných skupín (karboxylových skupín) bunkovej steny biomasy. Adsorpcia Cr^{6+} pri pH nižšom ako 3,0 (maximum pri pH 2,0) naznačuje, že ióny chrómu s negatívnym nábojom (chróman/dichróman v roztoku vzorky) sa viažu prostredníctvom elektrostatickej príťažlivosti na kladne nabitú funkčnú skupinu na povrchu bunkovej steny žaburinky. Znižovanie pH môže byť otázne vzhľadom na bezpečnosť, ale aj ekonomiku úpravy a ďalšieho spracovania biomasy (napríklad jej fermentácie). Chróm sa v prostredí vyskytuje predovšetkým v dvoch valenčných stavov, trojmocný chróm (Cr^{3+}) a šesťmocný chróm (Cr^{6+}). Šesťmocný chróm je toxický, u ľudí spôsobuje ťažké hnačky, vredy, podráždenie očí a pokožky, dysfunkciu obličiek a pravdepodobne karcinóm pľúc. Chróm sa vyskytuje vo všetkých častiach životného prostredia, vrátane ovzdušia, vody a pôdy. Expozícia môže nastať z prírodných alebo priemyselných zdrojov chrómu. Zlúčeniny Cr^{6+} sa používajú v priemysle na mnohé účely ako napríklad na pokovovanie, na činenie koží alebo pri ochrane dreva. Tieto zlúčeniny sú veľmi reaktívne, mobilné a ľahko rozpustné vo vode [8].

MATERIÁL A METÓDY

Metodika biosorpcie šesťmocného chrómu sa zvolila na základe predchádzajúcich výsledkov prác na UBEK, ktoré preukázali, že čas sorpcie je veľmi rýchly, približne do 60 sekúnd v závislosti do koncentrácie Cr^{6+} [9].

Absorpčná schopnosť sa určila na základe úbytku Cr^{6+} (K_2CrO_4) z modelového roztoku, ktorý sa stanovil spektrofotometricky pri vlnovej dĺžke 540 nm po reakcii s 1,5- difenylkarbazidom za vzniku ružového sfarbenia. Kalibračná krivka bola zostrojená v rozsahu koncentrácií 0 – 10 $mg\ l^{-1}$ Cr^{6+} s rovnicou v tvare $A = 0.505 \times c$ a koeficientom regresie $R^2 = 0,9964$.

VÝSLEDKY A DISKUSIA



Obrázok 2 Porovnanie sorpcie pri $c(Cr^{6+}) = 6,9\ mg\ l^{-1}$ a $c(Cr^{6+}) = 5,1\ mg\ l^{-1}$

Sorpcia Cr^{6+} (roztok K_2CrO_4) sa uskutočnila pri dynamických podmienkach na horizontálnej trepačke Heidolph PROMAX 1020 so stupňom trepania 6.

Sledovali sa dve koncentrácie Cr^{6+} $c_1 = 5,1 \text{ mg l}^{-1}$ a $c_2 = 6,9 \text{ mg l}^{-1}$ v rôznych časoch pri $\text{pH} = 5$ s návažkom žaburinky 0,4 g. Ako je zrejmé z obrázka 2 významný pokles koncentrácie pôvodných roztokov s Cr^{6+} nastal už po 5 sekundách, a to z pôvodnej koncentrácie $6,9 \text{ mg l}^{-1}$ na $4,3 \text{ mg l}^{-1}$ čo predstavuje pokles o 37,4 % a efektívnym časom na dosiahnutie rovnovážneho stavu nasýtenia je 30 sek kedy sa dosiahol úbytok 51,8 % z pôvodnej koncentrácie a to $3,3 \text{ mg l}^{-1}$.

V prípade sorpcie z pôvodnej koncentrácie $5,1 \text{ mg l}^{-1}$ nastal tiež najvyšší úbytok a to na $3,5 \text{ mg l}^{-1}$, čo predstavovalo 31,3 % z pôvodnej koncentrácie. Efektívnym časom v tomto prípade sa javí doma 40 sekúnd, kedy sa dosiahol rovnovážny stav nasýtenia chrómom.

Pre potvrdenie dosiahnutia nasýtenia odporúčame zdvojnásobiť čas kontaktu na 60 sekúnd, čo garantuje nasýtenie žaburinky šesťmocným chrómom.

ZÁVER

Výsledky štúdie potvrdzujú vhodnosť využitia žaburinky menšej ako alternatívneho sorbentu pre odstraňovanie šesťmocného chrómu z vodného prostredia, kedy už po 30 sek bol možné dosiahnuť úbytok Cr^{6+} o 51,8 %.

Využitie biosorpcných procesov prináša mnoho výhod spojených s prevádzkovými nákladmi, so znovu využitím kovov a regenerovaných sorbentov a následne s minimalizáciou množstva odpadu.

Pod'akovanie:

Tento príspevok vznikol vďaka podpore v rámci operačného programu Výskum a vývoj pre projekt: „Hybridný elektrický zdroj pre technicko-poradenské laboratórium využitia a propagácie obnoviteľných zdrojov energie“ (ITMS 26220220056), spolufinancovaný zo zdrojov Európskeho fondu regionálneho rozvoja.

ZOZNAM BIBLIOGRAFICKÝCH ODKAZOV

- [1] HOJNÁLKA, H., GYONGYI, K., KOCSIS, T., 2007, Hungary's Biofuel Market, In Studies in Agricultural Economics No. 106. p. 105-124. (2007), [cit.29.10.2013]. Dostupné na internete: http://www.dcm.nt.gov.au/_data/assets/file/0015/43143/14e.pdf
- [2] CHOJNACKA, K., 2010, Biosorption and bioaccumulation – the prospects for practical applications, In Environment International, Volume 36, Issue 3, s. 299–307
- [3] FARGAŠOVÁ, A., 2009, Ekotoxigologické biotesty, Perfekt, Bratislava, ISBN 978-80-8046-422-6
- [4] UYSAL, Y., 2013, Removal of chromium ions from wastewater by duckweed, Lemna minor L. by using a pilot system with continuous flow, In Journal of Hazardous Materials Volume 63, Part 2, 15 Pages 486–492, ISSN: 0304-3894
- [5] ZEMKO, M., Žaburinka menšia / okřehek menší, Lemna minor L. [cit.11.10.2014]. Dostupné na internete: http://www.nahuby.sk/obrazok_detail.php?obrazok_id=395113
- [6] OPORTO, C., ARCE, O., VAN den BROECK, E., VANDECASTEELE, C., 2006, Experimental study and modelling of Cr (VI) removal from wastewater using Lemna minor, In Water Research Volume 40, Issue 7, Pages 1458–1464, ISSN 0043-1354
- [7] RAKHSHAEI R., GIAHI, M., POURAHMAD, A., 2009, Studying effect of cell wall's carboxyl–carboxylate ratio change of Lemna minor to remove heavy metals from aqueous solution, In Journal of Hazardous Materials, Volume 163, Issue 1, s. 165–173, ISSN: 0304-3894
- [8] SAŽP, Chróm a zlúčeniny, [cit.25.11.2014]. Dostupné na internete: http://www.sazp.sk/slovak/struktura/COH/pchb/projekt_2004_01/informacne_listy/19.pdf
- [9] SUČANOVÁ, L., 2009, Využitie rôznych druhov biosorbentov pre odstraňovanie vybraných kovov z vody, Diplomová práca, Trnava: MfF STU

ADRESY AUTOROV

Alica BARTOŠOVÁ, Ing., PhD., Slovenská technická univerzita v Bratislave, Materiálovotechnologická fakulta Trnava, Ústav bezpečnosti, environmentu a kvality, Botanická 49, 917 01 Trnava, Slovenská republika,
e-mail: >alica.bartosova@stuba.sk<

Maroš SIROTIAK, RNDr. PhD., Slovenská technická univerzita v Bratislave, Materiálovotechnologická fakulta Trnava, Ústav bezpečnosti, environmentu a kvality, Botanická 49, 917 01 Trnava, Slovenská republika
e-mail: >maros.sirotiak@stuba.sk<

Lenka BLINOVÁ, Ing., PhD., Slovenská technická univerzita v Bratislave, Materiálovotechnologická fakulta Trnava, Ústav bezpečnosti, environmentu a kvality, Botanická 49, 917 01 Trnava, Slovenská republika
e-mail: >lenka.blinova@stuba.sk<

RECENZIA TEXTOV V ZBORNÍKU

Recenzované dvomi recenzentmi, členmi vedeckej rady konferencie. Za textovú a jazykovú úpravu príspevku zodpovedajú autori.

REVIEW TEXT IN THE CONFERENCE PROCEEDINGS

Contributions published in proceedings were reviewed by two members of scientific committee of the conference. For text editing and linguistic contribution corresponding authors.