

Biosorption of Acid Orange II from Aqueous Solution by *Saccharomyces Cerevisiae*

Yunhai WU, Qi DAI, Xiaokun YU, Liang ZHU*

College of Environmental Science & Engineering, Hohai University, Nanjing 210098, China

Email: zhuliang414@hhu.edu.cn

Abstract: Biosorption of Acid Orange II (AO II) from aqueous solution by *Saccharomyces cerevisiae* (*S.cerevisiate*) under different conditions was investigated and the adsorption mechanism was also explored. The experimental results showed that: The pH of the solution can affect the biosorption of AO II significantly. The optimum value of initial pH was 2.0. The process of AO II adsorbed by *S.cerevisiate* is quick. As the initial dye concentration increased, the biosorption capacity increased. The higher the initial concentration was, the longer the time required to attain biosorption equilibrium was. The kinetic investigation indicated that the pseudo-second-order rate kinetics model showed the better correlation. The maximum adsorption capacity decreased with the temperature increased. The experimental data were based on the Langmuir and Freundlich biosorption isotherm models, the Freundlich biosorption isotherm model is much better.

Keywords: biosorption; Acid orange II; kinetics model; *S.cerevisiate*

啤酒酵母吸附水中酸性橙 II 的实验研究

吴云海, 戴琦, 余小坤, 朱亮*

河海大学环境科学与工程学院, 江苏南京 210098

Email: zhuliang414@hhu.edu.cn

摘要: 以啤酒酵母菌作为吸附剂, 研究了不同条件下其对水中酸性橙 II 的吸附行为, 并对吸附机理进行了探讨。实验结果表明: 染料溶液 pH 值对酸性橙 II 的吸附有显著影响, 溶液 pH 为 2.0 时, 吸附剂对染料的去除效果最明显; 啤酒酵母吸附酸性橙 II 是一个快速的过程, 随着染料浓度的增加, 吸附量增加, 初始浓度越高, 达到吸附平衡所需的时间越长; 吸附动力学实验数据很好地符合拟二级动力学方程; 温度越高, 啤酒酵母菌对染料的最大吸附量越小; 吸附等温的数据用 Langmuir 和 Freundlich 两种模型拟合, 结果表明, 酵母菌吸附染料的过程更好地符合 Freundlich 模型。

关键字: 生物吸附; 酸性橙 II; 动力学模型; 啤酒酵母

染料工业是传统的精细化学工业, 产品主要用于纺织印染行业。随着国民经济的持续高速发展, 染料工业也取得了长足的进步, 同时产生了大量的染料废水。染料废水具有色度大的特点, 这不仅影响水体的美观, 而且减少水体透光量, 进而影响水生植物的光和作用。此外, 染料生产基本原料是苯类、萘类、蒽醌系及苯胺、硝基苯、酚类等, 使得染料废水具有毒性、强难生物降解等特点^[1], 还导致水体 COD 浓度值过高, 可生化性差。

目前, 印染废水处理方法有: 混凝法、氧化法、膜分离法、电化学法、离子交换法、生物絮凝法等^[2]。这些方法虽然能将一部分染料去除, 然而, 这些方法

存在着许多的缺陷使得它们不能被经济有效地广泛应用。例如: 处理过程中需要消耗大量的化学药剂, 产生二次污染, 废水处理厂的运行费用较高、染料废水的脱色效果较差等^[3]。近年来, 吸附法由于其具有较高的吸附量, 脱色效果好, 成本较低, 具有可再生性等优点, 越来越引起人们的重视。人们研究了不同类型微生物吸附剂包括细菌、真菌和藻类。研究了不同类型的微生物吸附剂的吸附条件、效果和机理。部分研究认为, 灭活微生物吸附剂具有更好的吸附效果^[4-6]。

本文选择啤酒厂的废弃酵母菌作为吸附剂, 较其他吸附剂有处理成本低, 且无二次污染的特点。考察

了溶液的 pH 值、酸性橙 II 初始浓度等因素对其吸附量的影响, 并且对啤酒酵母吸附不同初始浓度的酸性橙 II 的动力学过程和不同温度下的等温吸附进行了研究, 探讨了啤酒酵母吸附酸性橙 II 的吸附机理, 为生物吸附剂处理染料废水提供一定的理论支持。

1 实验

1.1 试剂与仪器

酸性橙 II, 盐酸, 氢氧化钠均为分析纯。

AW320 电子分析天平; HG202-1A 电热恒温干燥箱; SHA-BA 水浴恒温振荡器; TGL-16G 型高速离心机; UV-1201 型紫外-可见光扫描分光光度计; JENCO model 6010 pH 计。

1.2 染料溶液的制备

酸性橙 II 精确称量后, 用蒸馏水溶解, 配置成 500mg/L 的贮备液, 使用时按比例稀释成所需的相应浓度。

1.3 吸附剂的制备

实验室用的酵母菌取自南京金陵啤酒厂, 用十倍体积的水洗涤菌种后离心三次, 从而去除废弃啤酒酵母表面上所携带的物质, 洗涤后的啤酒酵母后置于 80℃ 恒温干燥箱中烘干, 研磨过 120 目筛, 置于干燥箱中, 作为实验所用吸附剂。

1.4 染料标准曲线

采用 UV-1201 紫外-可见光分光光度计测定出酸性橙 II 的最大吸收波长 $\lambda_{\max}=484\text{nm}$ 。取不同浓度的酸性橙 II 染料溶液, 在染料的最大吸收波长下测定其吸光值, 绘制标准曲线。

1.5 吸附实验

取部分事先配置好的浓度为 500mg/L 的酸性橙 II 贮备液, 用蒸馏水稀释成浓度为 10mg/L 的溶液, 然后各取浓度为 10mg/L 的溶液 50mL 分别置于 10 只 250ml 的容量瓶中, 加入酵母菌吸附剂, 调节 pH 值, 在 30℃ 条件下进行恒温振荡 (120r/min)。

1.6 样品分离与测定

吸附实验后样品在高速离心机上以 10000r/min 速度离心分离 3min, 上清液用 UV-1201 型紫外-可见光分光光度计在酸性橙 II 的最大吸收波长下测定吸光

值, 采用标准曲线计算溶液中染料浓度, 并根据吸附前后溶液中离子的浓度计算啤酒酵母的单位吸附量 q (mg/g) 和酸性橙 II 的去除率^[7]:

$$q = \frac{(C_0 - C_e)V}{W}$$

$$\text{酸性橙 II 的去除率} = \frac{C_i - C_0}{C_i} \times 100\%$$

式中 V —吸附液的体积, L;

C_0 —初始酸性橙 II 的浓度, mg/L;

C_i —吸附 i 时刻酸性橙 II 的浓度, mg/L;

C_e —吸附平衡时酸性橙 II 的浓度, mg/L;

W —吸附剂用量, g。

2 结果与讨论

2.1 pH 值的影响

溶液的 pH 值是影响啤酒酵母生物吸附量吸附的一个重要因数。本实验在酸性橙 II 浓度为 10mg/L, 啤酒酵母的投加量为 0.1g, 温度为 30℃, 吸附时间为 6h 的条件下, 考察 pH 值对染料吸附的影响, 结果见图 1。

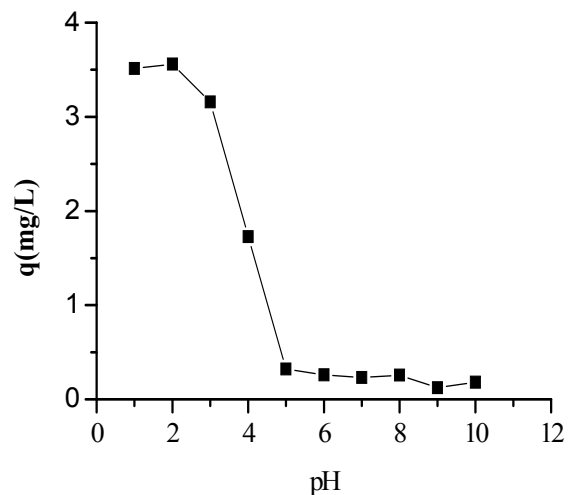


Fig1.Effect of initial pH on biosorption of AO II by *S.cerevisiae*
图1 pH值对啤酒酵母吸附酸性橙 II 的影响

从图 1 可知, 在 pH 1~10 范围内, 染料在 pH 为 2.0 的时候去除率最高(酸性橙 II 去除率可达到

71.22%); 在 pH 2~5 范围内, 随 pH 的增加染料吸附率明显降低, pH 为 5 以后, 染料去除率不再有明显的改变, 因此选择 pH=2 进行其他影响因素的实验。染料的吸附量随 pH 的增加而降低的原因是酸性橙 II 染料在水中以阴离子形式存在, 在强酸条件下, 由于大量 H⁺ 的存在, 啤酒酵母表面上的一些基团如氨基、酰胺基等被质子化, 使得啤酒酵母表面上带正电荷, 由于正负电荷相吸使的酵母菌在酸性溶液中对染料的吸附效果较好, 随着 pH 值的升高, 质子化作用越来越弱, 酵母菌表面逐渐显负电性, 而染料分子在溶液中一直以阴离子形式存在, 因此随着 pH 的升高, 由于同性电荷之间的排斥作用, 使得酵母菌吸附染料的效率降低。

2.2 染料浓度的影响

在温度为 30℃, 啤酒酵母的投加量为 0.1g, pH 值为 2.0, 吸附时间为 6h 的条件下, 考察酸性橙 II 浓度对吸附的影响, 结果见图 2。

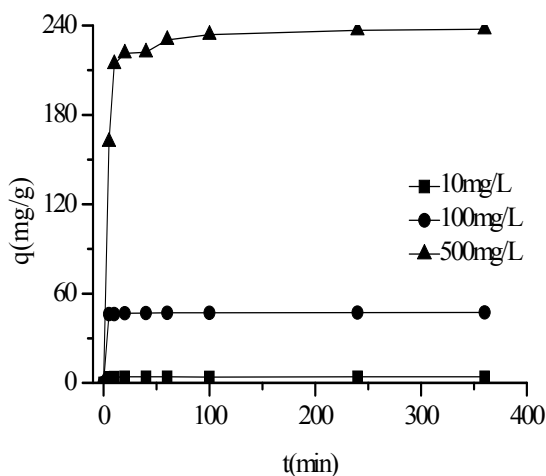


Fig2.Effect of initial dye concentration of AO II on its biosorption by *S.cerevisiate*

图 2 初始浓度对吸附酸性橙 II 的影响

由图 2 可以看出: 啤酒酵母对酸性橙 II 的吸附进行的非常迅速, 10min 左右就将近平衡; 达到平衡的时间以及啤酒酵母的吸附量随着染料浓度的增加而增加。当初始浓度较低时(10mg/L), 所需的平衡时间较短 (5min), 当初始浓度较大时 (500 mg/L), 所需的平衡时间较长 (20min)。当吸附达到 60min 时, 吸附

趋于完成。染料浓度增加时, 溶液与吸附剂表面的浓度梯度也相应增加, 这导致染料离子向啤酒酵母表面迁移的动力增大, 更容易克服固液之间的传质阻力, 因此有较多的染料离子结合到吸附剂表面, 引起吸附剂吸附量的增加, 平衡时间延长。不同染料浓度的吸附过程在 60min 左右趋于平衡, 吸附速度与解吸速度大致相等。

2.3 吸附动力学

吸附动力学是评价一个吸附过程的很重要的物理化学因素, 为了更好地了解吸附动力学过程的机理, 对吸附动力学的实验数据用拟二级动力学方程进行非线性拟合(Origin Lab 8.0)。拟二级吸附动力学方程表达式如下所示^[8]:

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{(K_2 q_e)^2} + \frac{t}{q_e}$$

当t=0时, 初始吸附速率h₀ (mg/g · min) 可表示为:

$$h_0 = K_2 q_e^2$$

式中 q_t—t 时刻的单位吸附量, mg/g;

q_e—吸附平衡时的单位吸附量, mg/g;

K₂—准二级吸附动力学常数, g/mg · min。

酸性橙 II 的拟二级动力学线性拟合曲线如图 3 所示

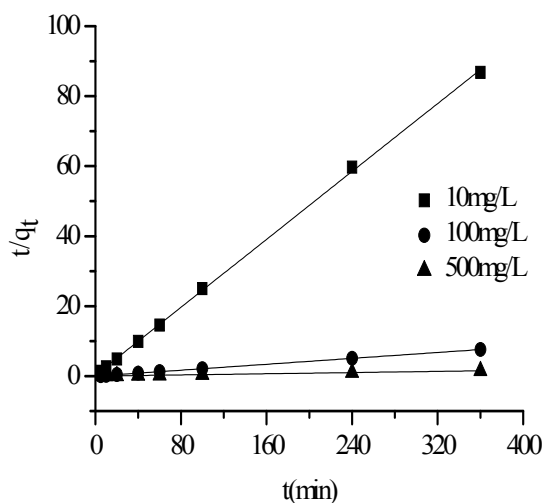


Fig3. Pseudo-second-order kinetics model
图 3 准二级动力学模型

Table 1 Pseudo-second-order kinetic parameters for the biosorption of AO II

染料名称	初始浓度 C_0 (mg/L)	Q_e (mg/g)	K_2	R^2	h_0 (mg/g·min)
酸性橙 II	10	4.13	0.254	0.999	117.56
	100	47.62	0.074	1	166.67
	500	250.00	0.0023	1	142.86

由图 3 可以看出：准二级动力学方程对染料的实验结果拟合良好，相关系数均接近或者等于 1。

从表1可以看出，酵母菌对酸性橙 II 的准二级动力学^[9]吸附速率常数 K_2 随着初始浓度的增加而减小，吸附量 q_e 随着初始浓度的增加而增加，这表明随着初始浓度的增加，啤酒酵母吸附酸性橙 II 到达平衡所需时间越长，且吸附量随着初始浓度的升高而增加。当初始浓度增加时，溶液中染料离子有更大的驱动力来克服固液之间的传质阻力，从而能够更快地与酵母菌表面的活性位点相结合，其中不仅包含着容易结合的位点，还包含着啤酒酵母粒子内的潜在的位点，从而导致啤酒酵母还可以吸附更多的酸性橙 II，达到平衡所需时间延长，吸附量随之升高。初始速率常数 h_0 ^[10]随着初始浓度的增加先增加后减小。这是因为当增大溶液初始浓度^[11]，溶液中存在较多的染料离子克服传质阻力与啤酒酵母结合，从而使得初始速率常数 h_0 随着初始浓度的增加而增加，然而，当初始浓度继续增加时，初始速率常数却有所下降，这可能是由于当溶液中的染料离子非常多时，这些离子对吸附造成空间阻隔造成的。

2.4 吸附等温线和等温吸附方程

吸附过程达到平衡时，溶液中的平衡浓度 C_e 和吸附剂表面上的吸附量 q_e 的关系在恒定温度下可用吸附等温线来表示。根据吸附等温线的类型可以得知吸附剂表面的性质和吸附剂与吸附质之间的相互作用。

在本研究中我们采用Langmuir, Freundlich模型来对不同温度下的平衡吸附数据进行线性拟合：

Langmuir方程为如下线性形式：

$$\frac{C_e}{q_e} = \frac{1}{aQ_m} + \frac{C_e}{Q_m}$$

Freundlich 方程为如下形式：

$$\ln q_e = \ln K + \frac{1}{n} \ln C_e$$

式中 q_e —平衡吸附量，mg/g
 Q_m —最大饱和吸附量，mg/g
 C_e —染料溶液平衡时的浓度，mg/L
 a, K, n —吸附速率常数。

酸性橙 II 的 Langmuir 和 Freundlich 吸附等温线见图 4，方程的拟合结果列于表 2。

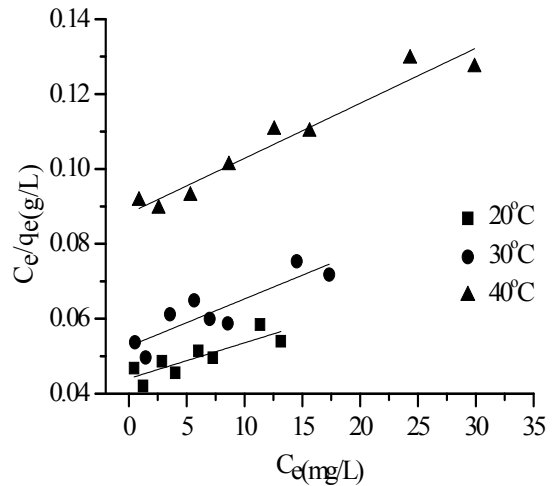


Fig4a. Langmuir biosorption isotherm of AO II on S.cerevisiate
图 4a 酸性橙 II 的 Langmuir 吸附等温线

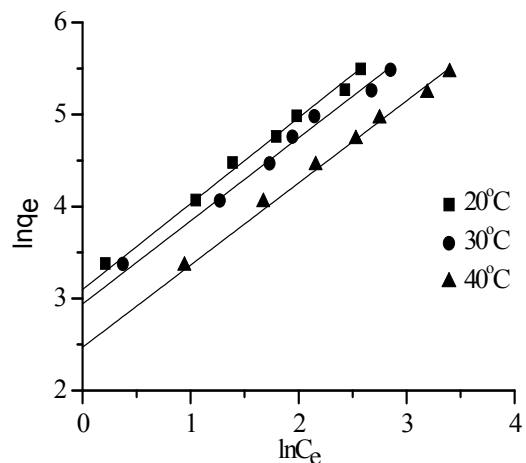


Fig4b. Freundlich biosorption isotherm of AO II on S.cerevisiate
图 4b 酸性橙 II 的 Freundlich 吸附等温线

Table 2 Isotherm parameters for the biosorption of AO II

温度 ℃	Langmuir 吸附等温线			Freundlich 吸附等温线		
	Q_m ($\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$)	a ($\text{L} \cdot \text{mg}^{-1}$)	R^2	K	n	R^2
20	1013	0.02465	0.6930	22.15	1.071	0.9938
30	789.4	0.02108	0.7374	18.93	1.108	0.9955
40	680.4	0.01667	0.9377	11.83	1.121	0.9953

由图4和表2可以看出, Langmuir等温吸附方程中 Q_m 随着温度的升高而减小, 最大吸附量的最大值出现在20℃左右, 随着温度的升高, 啤酒酵母部分点位又失去了原来的活性, 啤酒酵母生物吸附剂的解吸过程加速, 导致最大吸附量的减少。Freundlich模型适合于表面不均匀的吸附体系, 但该模型不同于Langmuir模型其不能得到吸附剂的最大吸附量。从表2可以看出, 温度升高时, 酸性橙 II 的 K 值在减小, 吸附越难进行, 但是 $1/n$ 值都在0.1-1之间, 说明啤酒酵母菌对染料离子的吸附能力相对较强。

3 结论

(1) 溶液的 pH 是影响啤酒酵母吸附酸性橙 II 的一个重要参数, 啤酒酵母吸附酸性橙 II 的最佳 pH 值为 2.0;

(2) 随着染料浓度的增加, 染料吸附量增大, 但是吸附率降低, 达到平衡的时间增长;

(3) 啤酒酵母吸附酸性橙 II 的动力学研究表明, 6h 可达到染料吸附平衡状态, 所有的吸附过程可以较好地用拟二级动力学方程来描述;

(4) 不同温度下的等温吸附研究表明, 啤酒酵母对酸性橙 II 的平衡吸附可以用 Langmuir 和 Freundlich

方程来描述, 但是 Freundlich 方程的描述更为准确。

References (参考文献)

- [1] Robinson T, McMullan G, Marchant R, et al. Remediation of dyes in textile effluent: a critical review on current treatment technologies with a proposed alternative. *Bioresour. Technol.*, 2001, 77(3):247-55.
- [2] Fang Minghui, Zhan Shulin, Lin Junxiong, et al. Study on the coagulation treatment of activated dye wastewater. *Industrial Water Treatment*, 2007, 27(2):6-29.
方明晖, 詹树林, 林俊雄, 等. 活性染料废水的混凝处理研究. *工业水处理*, 2007, 27 (2): 6-29.
- [3] Wang Peng, Zhang Guoyu, Hong Guang, et al. Study on Microwave Induced Oxidation Process for Dye Wastewater Treatment. *CHINA WATER & WASTEWATER*, 2004, 20(4):13-15
王鹏, 张国宇, 洪光, 等. 微波诱导氧化法处理BF-BR染料废水. *中国给水排水*, 2004, 20(4): 13-15.
- [4] Huang Yongru, Li Zhongjin, Wang Haifeng, et al. Study on adsorption and kinetics of anion starch microspheres for Cr³⁺ [J]. *Applied Chemical Industry*. 2009, 38(8):1093-1097.
黄永如, 李仲谨, 王海峰, 等. 阴离子淀粉微球对 Cr³⁺ 的吸附及动力学研究[J]. *应用化工*, 2009, 38 (8) :1093-1097.
- [5] Selatnia A, Boukazoula A, Kechid N, et al. Biosorption of lead (II) from aqueous solution by a bacterial dead streptomyces rimosus biomass [J]. *Biochem Eng J*, 2004, 19(2):127-135.
- [6] Luo F, Liu Y H, Li X M, et al. Biosorption of lead ion by chemically-modified biomass of marine brown algae *Laminaria japonica* [J]. *Chemosphere*, 2006, 64(7):1122-1127.
- [7] Dai Youzhi, Xu Caixia. Biosorption of Cr(VI) from Aqueous Solutions by *S. Cerevisiae* [J]. *Natural Science Journal of Xiangtan University*, 2007, 29(3):79-83.
戴友芝, 许彩霞. 啤酒酵母对水中 Cr(VI) 的吸附研究[J]. *湘潭大学学报:自然科学版*, 2007, 29 (3) : 79-83.
- [8] Chiou M S, Li H Y. Equilibrium and kinetic modeling of biosorption of reactive dyes on cross-linked chitosan beads [J]. *J Hazard Mater*, 2002, 93:233-248.
- [9] Fan Yuxin, Zhou Zengyan. Current Situation and Development Prospect of Textile Dye Wastewater Treatment Methods [J]. *Environmental Protection*, 2002, (9):22-26
樊毓新, 周增炎. 染料废水的处理方法现状与发展前景[J]. *环境保护*, 2002, (9):22-26.
- [10] Imamura S. Study on Decolorizing Wastewater [J]. *Japanese Patent*, 1985, 6.
- [11] Ramkrishna Konduru R, Viraraghavan T. Dye removal using low cost adsorbents [J]. *Water Science and Technology*, 1997, 35 (7) :21-27.