

## Механизм биосорбции металлов из электронных отходов микроскопическими водорослями

© 2023. А. А. Чугайнова, к. т. н., ст. преподаватель,

Л. В. Рудакова, д. т. н., профессор,

Пермский национальный исследовательский политехнический университет,

614990, Россия, г. Пермь, Комсомольский проспект, д. 29,

e-mail: Chugainova\_a@mail.ru, larisa.rudakova.007@gmail.com

Проведены исследования механизма биосорбции металлов из электронных отходов, а именно – из экранов мобильных телефонов/смартфонов и компьютерных мониторов микроскопическими водорослями. Эффективность процесса биосорбции металлов зависит от химических свойств извлекаемых металлов и от наличия функциональных групп, которые способны сорбировать металлы, в микроскопических водорослях. Для оценки эффективности сорбционной способности микроскопических водорослей и выявления функциональных групп, присутствующих в клеточной стенке водорослей, которые способны связывать металлы по механизму хемосорбции, были проведены аналитические исследования с применением методики анализа порошков на ИК-Фурье спектрометре. Результаты исследований показали, что сорбция металлов микроскопическими водорослями осуществляется по механизмам хемосорбции и физической сорбции. Хемосорбция осуществляется за счёт того, что в состав микроскопических водорослей входят амино- и гидроксильные группы, способные образовывать комплексы с ионами металлов. Физическая сорбция была доказана тем, что происходит частичное вымывание (не более 20%), сорбированных биомассой водорослей, металлов.

**Ключевые слова:** электронные отходы, микроскопические водоросли, биосорбция, извлечение металлов.

## Mechanism of biosorption of metals from e-waste by microscopic algae

© 2023. А. А. Chugainova ORCID: 0000-0003-1686-501X,

L. V. Rudakova ORCID: 0000-0003-3292-8359,

Perm National Research Polytechnic University,

29, Komsomolsky Prospect, Perm, Russia, 614990

e-mail: Chugainova\_a@mail.ru, larisa.rudakova.007@gmail.com

The development of technologies for extracting metals from waste is an urgent task. In this study, a poorly studied technology for the extraction of metals from electronic waste by microscopic algae, based on the biosorption method, was considered. The efficiency of the technology is determined both by the parameters of the biosorption process (properties and dose of biomass, temperature, pH, contact time of the adsorbate with the biosorbent), and the chemical composition of the solution obtained during the leaching of prepared electronic waste and containing metals. In the course of the study, the presence of functional groups in the biosorbent that could enter into chemical interaction with the recovered metals, the chemical properties of metals in the test solution were identified, and the leaching of the sorbed metals from the biosorbent was assessed. Microscopic algae of the species *Chlorella sorokiniana*, *Chlorella vulgaris*, *Chlorella spirulina*, and the genus *Scenedesmus* sp. were used as a biosorbent. The metal was sourced from mobile phone/smartphone screens and computer monitors. Analysis of the component composition of screens and monitors showed that it is represented by more than 10 different metals belonging to the group of basic metals and 7 metals belonging to the group of rare earth, rare and precious metals. Using the method of IR spectroscopy, the presence of the following functional groups in the cell walls and organoids of microscopic algae was proved: amino groups, hydroxyl and carboxyl groups. The results of experimental studies have established a mixed mechanism of biosorption, including physical sorption and chemisorption. As evidence, we used data on the partial leaching of sorbed metals from microscopic algae after the completion of the process.

**Keywords:** electronic waste, microscopic algae, biosorption, metal extraction.

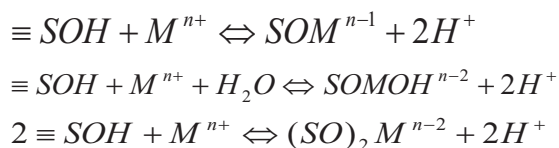
Металлы являются востребованным и исчерпаемым ресурсом, который необходимо сохранять и осуществлять поиск эффективных методов извлечения металлов из вторичных

источников. На сегодняшний день известны технологии извлечения драгоценных металлов, чёрных и цветных металлов из различных отходов производства и потребления [1–3].

К вторичным источникам металлов можно отнести электронные отходы, компонентный состав которых представлен более чем на 50% металлами [4]. Малоизученным остаётся извлечение редкоземельных и редких металлов из такого компонента электронных отходов как экраны смартфонов/мобильных телефонов и мониторы компьютеров. В связи с этим был исследован механизм извлечения редких металлов из электронных отходов с использованием микроскопических водорослей, способных к биосорбции.

Эффективность сорбции металлов основана на структурных особенностях биосорбента. Активное поглощение металлов микроскопическими водорослями осуществляется за счёт функциональных групп, к которым относятся гидроксильная и карбоксильная группы, амины, сложные эфиры, карбонильная группа, фосфаты и сульфгидрилы [5, 6]. Доказано, что **O-, N-, S- или P-содержащие группы непосредственно участвуют в сорбции определённых металлов** [7, 8].

Наиболее важными функциональными группами являются карбоксильные группы (-COOH), так как они имеют более сильное сродство к тяжёлым металлам. При этом решающую роль при сорбции металлов также играют функциональные группы, которые обладают высокой нуклеофильностью, например амины (-NH<sub>2</sub>), гидроксил и тиол (R-SH) [9, 10]. Закономерности связывания растворённых веществ и протонов активными поверхностными OH-группами гидроксидов объясняются теорией образования поверхностных комплексов или теорией поверхностного комплексообразования [10, 11]. В соответствии с данной теорией сорбция металлов гидроксидными осуществляется по следующей схеме [12]:



где  $\equiv$  – поверхность твёрдой фазы, *SOH*, *SOM*, *SOMOH*, *SO* – равновесные концентрации нейтральных, депротонированных и протонированных форм поверхности, моль/дм<sup>3</sup>.

Необходимые функциональные группы могут содержаться в микроскопических водорослях родов *Chlorella* (*C. sorokiniana*, *C. vulgaris*, *C. spirulina*) и *Scenedesmus* sp.

В литературных источниках приведены данные, свидетельствующие о том, что процесс

сорбции металлов зависит не только от параметров биосорбции, но также и от химических свойств металлов в растворе. Так, например, установлено, что эффективность сорбции зависит от притяжения положительно заряженных ионов и отрицательно заряженных участков биомассы [13].

Целью исследования являлось изучение механизма биосорбции металлов из экранов мобильных телефонов/смартфонов и компьютерных мониторов микроскопическими водорослями.

### Объекты и методы исследования

Объектами исследования являлись экраны смартфонов/мобильных телефонов, мониторы компьютеров. В качестве биосорбента использовали высушенную биомассу микроскопических водорослей рода *Chlorella*.

Подготовка экранов к исследованию проводилась по следующему плану:

1. Измельчение исследуемых образцов в шаровой мельнице РМ 100 фирмы Retsch (скорость измельчения 450 об./мин, степень измельчения менее 1 мм, время измельчения 2 мин). Размер частиц полученных образцов не превышал 1 мм.

2. Выщелачивание металлов из полученного порошка с применением 1М серной кислоты в соотношении 1 : 50 (сухое вещество : объём раствора), при температуре 90±2 °С и времени контакта 60 мин, после чего раствор фильтровали.

3. Анализ качественного и количественного состава рабочих растворов с использованием оптико-эмиссионного спектрометра с индуктивно-связанной плазмой [14–16].

4. Определение функциональных групп микроскопических водорослей методом инфракрасной спектроскопии (ИК-спектроскопия) с преобразованием Фурье [17–21].

Для подтверждения гипотезы о смешанном механизме биосорбции (хемосорбция и физическая сорбция) после завершения процесса извлечения металлов микроскопическими водорослями проводили эксперимент по вымыванию сорбированных металлов. Вымывание металлов из микроскопических водорослей осуществляли путём промывки биомассы дистиллированной водой и 1М раствором серной кислоты. Полученный раствор анализировали на оптико-эмиссионном спектрометре для определения компонентного состава (табл. 1). Математическую и статистическую обработку полученных результатов

проводили с применением компьютерной программы Statgraphics 19 и метода дифференциального анализа ANOVA [22–24].

### Результаты и обсуждение

Результаты исследования компонентного состава образцов экранов мобильных телефонов/смартфонов и компьютерных мониторов, полученных путём измельчения, выщелачивания и затем проанализированных при помощи оптико-эмиссионного спектрометра представлены в таблице 1.

В составе мониторов, экранов смартфонов и мобильных телефонов было выявлено более 10 различных металлов, относящихся к основным металлам и 7 металлов, которые входят в группу редкоземельных, редких и драгоценных металлов.

Качественный состав во всех исследуемых образцах являлся одинаковым, отличались только количественные показатели. Это свидетельствует о том, что экраны мобильных телефонов/смартфонов и компьютерные мониторы целесообразно объединить в один поток отходов, что позволит увеличить объёмы обезвреживания отходов и сократить экономические расходы на утилизацию биотехнологическим методом.

Процесс биосорбции металлов микроскопическими водорослями зависит от химических свойств металлов, которые находились в исследуемом растворе. В связи с этим был проведён анализ свойств металлов: заряды ионов и значения pH, при которых происходит осаждение гидроксидов металлов (табл. 2).

Химические свойства металлов в растворе меняются в зависимости от значения pH, кроме того, pH раствора является важным параметром, который контролирует процесс биосорбции. По литературным данным [13, 26] при значениях pH раствора выше 4,5 происходит уменьшение концентрации ионов  $H^+$ , за счёт этого увеличивается притяжение между отрицательно заряженными участками биомассы растений и положительно заряженными ионами металлов, данные условия приводят к увеличению эффективности биосорбции металлов. При значениях pH ниже 4,5 существует наибольшая конкуренция за активные центры между ионами металлов и ионами водорода. Данная характеристика позволит в дальнейших исследованиях довести процесс биосорбции до селективного извлечения необходимого металла.

Вторым важным фактором эффективности процесса биосорбции является наличие функциональных групп в биосорбенте, в связи

Таблица 1 / Table 1

Результаты анализа качественного и количественного состава исследуемых проб  
Results of the analysis of the qualitative and quantitative composition of the test samples

Элемент Element	Экраны мобильных телефонов, мг/кг Mobile phone screens, mg/kg	Мониторы, мг/кг Monitors, mg/kg	Экраны смартфонов, мг/кг Smartphone screens, mg/kg
Ti	2840±210	3280±190	8156±35
Co	719±14	617±8	474±36
Ni	1968±19	4610±210	18180±390
Cu	5470±120	14800±190	15600±400
Zn	4300±500	1860±90	6870±150
As	9110±120	31940±180	276±27
Zr	1050±50	3870±190	5460±190
Mo	1590±130	2600±240	2900±190
Sb	10900±400	247±3	830±60
Ba	8840±290	12900±340	37630±320
W	11900±400	389±18	530±70
Pb	26±4	277±19	3270±180
Y	17±3	264±12	609±8
Ag	97±9	453±30	5670±210
In	660±33	716±8	771±17
Ce	21,8±2,2	230±17	79±4
Nd	44,2±1,4	298±12	23±6
Er	0,63±0,06	124±13	350±13
Ga	43±6	231±17	280±27

Таблица 2 / Table 2

Химические свойства металлов / Chemical properties of metals [25]

Элемент Element	Заряд иона Ion charge	pH выделения гидроксидов pH for hydroxide recovery
Ti	3+	2–3
Co	2+	7
Ni	2+	9–10
Cu	2+	6–7
Zn	2+	8–9
Zr	4+	8
Mo	6+	4
Sb	5+	11
Ba	2+	12
W	6+	9
Pb	2+	6
Y	3+	9
Ag	1+	12
In	3+	4
Ce	4+	11
Nd	3+	13
Er	3+	9–11
Ga	3+	3

с этим был проведён анализ микроскопических водорослей до и после биосорбции при использовании методики анализа порошков на ИК-Фурье спектрометре (рис.).

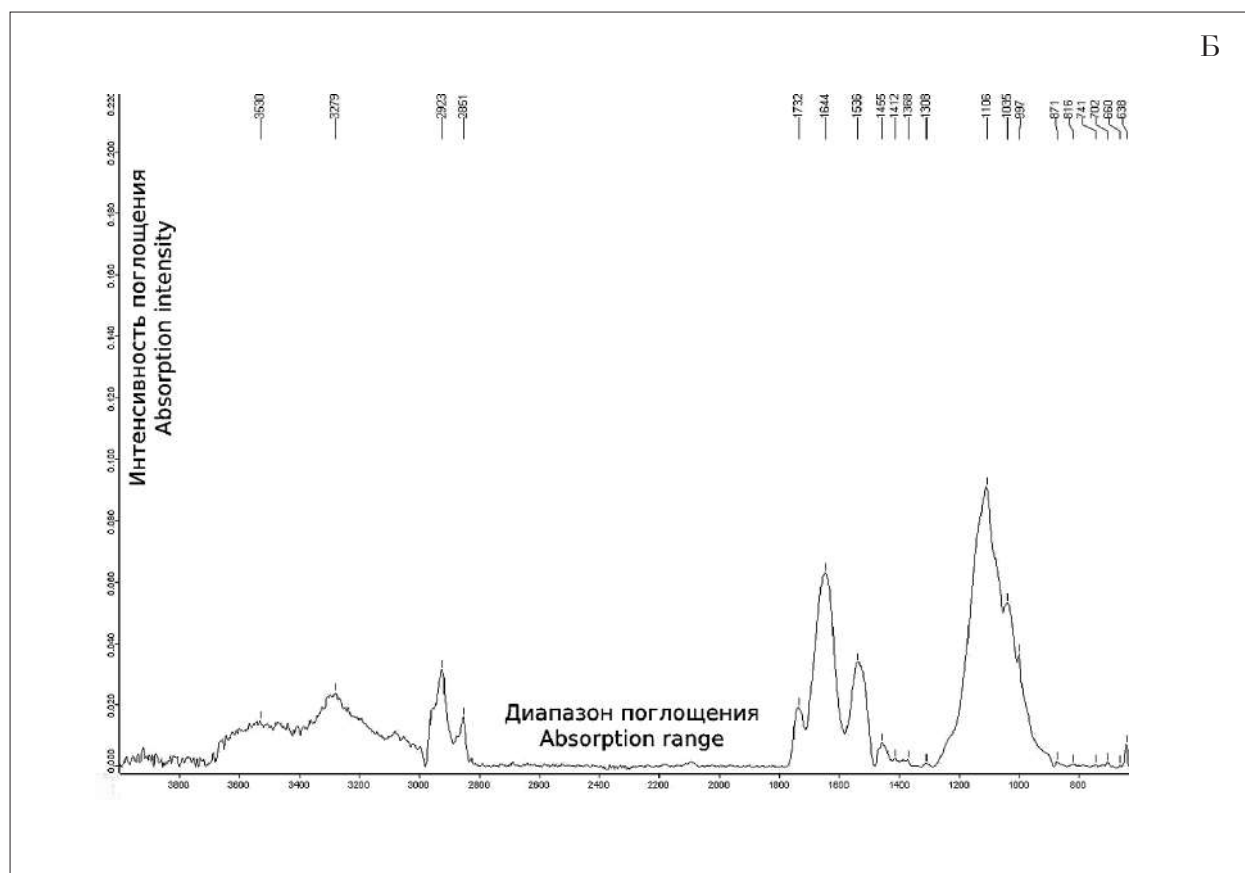
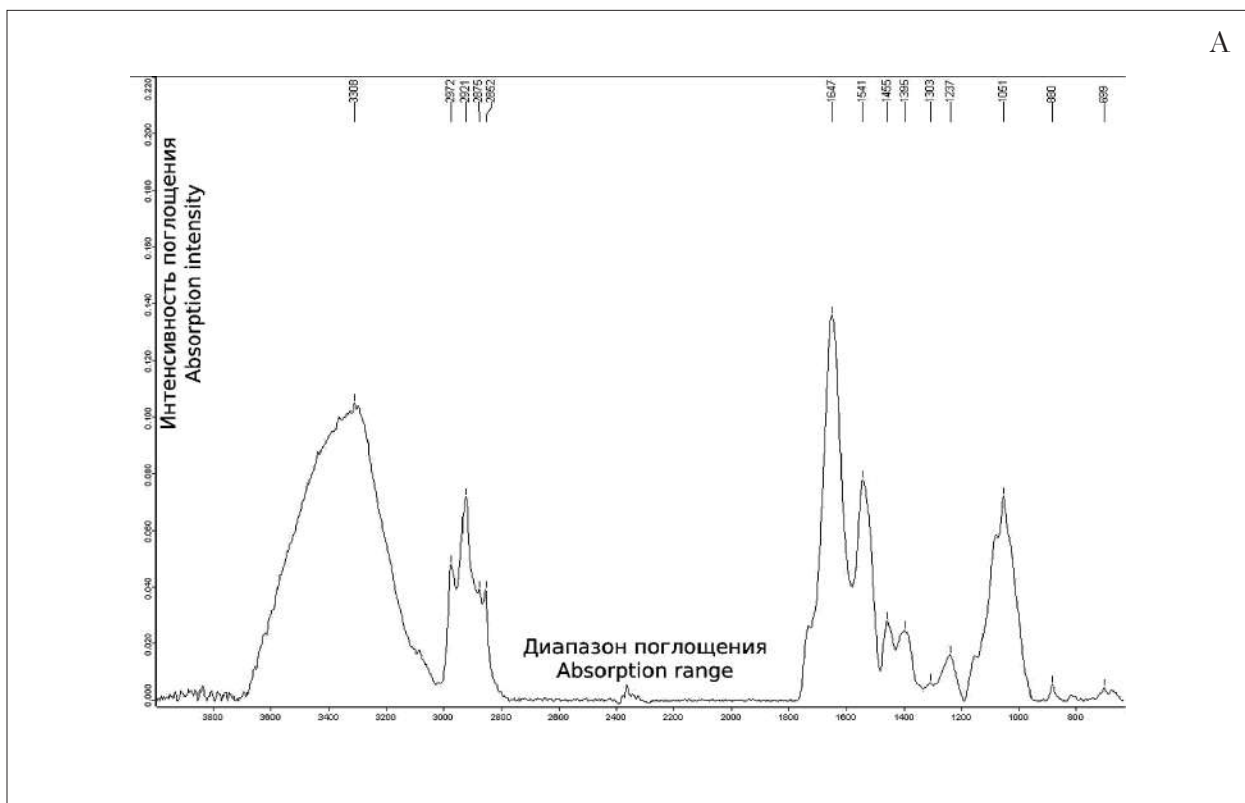
Широкий пик наблюдался в диапазоне 3600–3100 см<sup>-1</sup>, который относится к гидроксильным группам, связанным водородными связями (O-H). Пики при 3000–2500 см<sup>-1</sup> можно отнести к карбоновым кислотам (COOH). Относительно острый пик находится в диапазоне 1650–1500 см<sup>-1</sup> и может быть отнесён к группе аминов (NH деформационное колебание). Пики в диапазоне 1455–1237 см<sup>-1</sup> относятся к группе карбоксилат-анион. Пик при 1100–1000 см<sup>-1</sup> описывает валентное колебание C-O различных кислородсодержащих соединений, к которым относятся спирты и сложные эфиры. На основании полученных данных можно сделать вывод, что микроскопические водоросли содержат следующие функциональные группы: гидроксильные и карбоксильные группы, амины и сложные эфиры. Амино-, гидроксильные и карбоксильные группы относятся к функциональным группам, которые потенциально могут образовывать комплексы с ионами металлов в процессе биосорбции. Анализ микроскопических водорослей после процесса биосорбции показал уменьшение значений пиков, что свидетельствует о взаимодействии ионов металлов с ионами функциональных групп.

Для определения механизма биосорбции металлов микроскопическими водорослями были проведены дополнительные исследования, которые включали анализ полученного раствора после промывания микроскопических водорослей, содержащих сорбированные металлы.

Результаты вымывания металлов из микроскопических водорослей показали, что вымывание металлов составляет от 5 до 20% от количества сорбированных металлов микроскопическими водорослями. Частичное вымывание металлов указывает на то, что происходит физическая сорбция.

### Заклучение

В составе исследованных образцов выявлено 15 металлов, из которых 7 относятся к группам редкоземельных, редких и драгоценных металлов. Анализ компонентного состава экранов смартфонов/мобильных телефонов и мониторов компьютеров на оптико-эмиссионном спектрометре показал, что качественный состав всех образцов одинаковый, отличаются только количественные характеристики. Это свидетельствует о том, что все исследуемые образцы можно объединить в один поток обезвреживаемых отходов. Благодаря этому будет возможно уменьшение экономических расходов и увеличение количества извлекаемых металлов.



**Рис.** Результаты ИК-спектрометрии, диапазон поглощения  $\text{cm}^{-1}$ :  
 А – микроводоросли до биосорбции, Б – микроводоросли после биосорбции  
**Fig.** Results of IR spectrometry, uptake range  $\text{cm}^{-1}$ :  
 А – microalgae before biosorption, Б – microalgae after biosorption

Химические свойства металлов влияют на эффективность их извлечения. При более низких значениях pH уменьшается конкуренция между ионами за активные центры связывания биомассы, тем самым повышается эффективность извлечения.

Микроскопические водоросли содержат такие функциональные группы, как амино- и гидроксильные группы, которые потенциально могут образовывать комплексы с ионами металлов в процессе биосорбции.

Наличие указанных функциональных групп и результаты исследований по вымыванию сорбированных металлов из биомассы микроскопических водорослей подтвердили гипотезу о смешанном механизме процесса биосорбции, включающем хемосорбцию, на что указывают данные ИК-спектроскопии, и физическую сорбцию, доказательством которой является частичное вымывание ионов металлов (не более 20%), сорбированных биомассой водорослей.

*Исследования выполнены при финансовой поддержке Министерства науки и высшего образования Российской Федерации в рамках проекта № FSNM-2020-0024.*

## References

- Vokhidov B.R. Development of technology for obtaining platinum metals from industrial waste // Eurasian Union of Scientists (EUS). 2020. No (75). P. 38–46 (in Russian). doi: 10.31618/ESU.2413-9335.2020.1.75.822
- Vodolazov L.I., Komarov A.V., Shatalov V.V., Solodyannikov A.A., Ushkova T.N., Serebryakov I.S., Galkina Z.I. A method for extracting gold and silver from electronic and electrical industry waste // Patent RU 2066698 C1. Application: 93031214/02, 22.06.1993. Date of publication: 20.09.1996. (in Russian).
- Das N., Das D. Recovery of rare earth metals through biosorption: An overview // Journal of Rare Earths. 2013. V. 31. No. 10. P. 933–943. doi: 10.1016/S1002-0721(13)60009-5
- Chugainova A., Rudakova L. Effectiveness assessment of different methods of indium leaching from mobile phone screens // E3S Web of Conferences. 2020. V. 161. Article No. 01077. doi: 10.1051/e3sconf/202016101077
- Volesky B. Biosorption and me // Water Research. 2007. V. 41. No. 18. P. 4017–4029. doi: 10.1016/j.watres.2007.05.062
- Fokina A.I., Ashikhmina T.Ya., Domracheva L.I., Gornostaeva E.A., Ogorodnikova S.Yu. Heavy metals as factors of metabolic change in microorganisms (review) // Theoretical and Applied Ecology. 2015. No 2. P. 5–18 (in Russian). doi: 10.25750/1995-4301-2015-2-005-018
- Wang W., Chen C. Biosorbents for heavy metals removal and their future // Biotechnology Advances. 2009. V. 27. No. 2. P. 195–226. doi: 10.1016/j.biotechadv.2008.11.002
- Domracheva L.I., Kovina A.L., Kondakova L.V., Ashikhmina T.Ya. Cyanobacterial symbioses and their practical use (review) // Theoretical and Applied Ecology. 2021. No. 3. P. 21–30 (in Russian). doi: 10.25750/1995-4301-2021-3-021-030
- Işıldar A., van Hullebusch E.D., Lenz M., Laing G.D., Marra A., Cesaro A., Panda S., Akcil A., Kucuker M.A., Kuchta K. Biotechnological strategies for the recovery of valuable and critical raw materials from waste electrical and electronic equipment (WEEE) – A review // Journal of Hazardous Materials. 2019. V. 362. P. 467–481. doi: 10.1016/j.jhazmat.2018.08.050
- Sugasini A., Rajagopal K., Banu N. A Study on biosorption potential of *Aspergillus* sp. of tannery effluent // Advances in Bioscience and Biotechnology. 2014. V. 5. P. 853–860. doi: 10.4236/abb.2014.510100
- Sokolova T.A., Trofimov S.Ya. Sorption properties of soils. Adsorption. Cation exchange. Tula: Grif i K, 2009. 172 p. (in Russian).
- Zenobi M.C., Rueda E.H. Ternary surface complex: coadsorption of Cu(II), Zn(II), Cd(II) and nitritotris(methylenephosphonic)acid onto boehmite // Quim. Nova. 2012. V. 35. No. 3. P. 505–509. doi: 10.1590/S0100-40422012000300012
- Kucuker M.A., Wiczorek N., Kuchta K., Copty N.K. Biosorption of neodymium on *Chlorella vulgaris* in aqueous solution obtained from hard disk drive magnets // PLoS ONE. 2017. V. 12. No. 4. Article No. e0175255. doi: 10.1371/journal.pone.0175255
- Zhong W.S., Ren T., Zhao L.J. Determination of Pb (Lead), Cd (Cadmium), Cr (Chromium), Cu (Copper), and Ni (Nickel) in Chinese tea with high-resolution continuum source graphite furnace atomic absorption spectrometry // Journal of Food and Drug Analysis. 2016. V. 24. P. 46–55. doi: 10.1016/j.jfda.2015.04.010
- Assubaie F.N. Assessment of the levels of some heavy metals in water in Alahsa Oasis farms, Saudi Arabia, with analysis by atomic absorption spectrophotometry // Arabian Journal of Chemistry. 2015. V. 8. P. 240–245. doi: 10.1016/j.arabjc.2011.08.018
- Bressy F.C., Brito G.B., Barbosa I.S., Teixeira L.S.G., Korn M.G.A. Determination of trace element concentrations in tomato samples at different stages of maturation by ICP OES and ICP-MS following microwave-assisted digestion // Microchemical Journal. 2013. V. 109. P. 145–149. doi: 10.1016/j.microc.2012.03.010
- Shutova V.V., Tyutyaev E.V., Churin A.A., Ponomarev V.Yu., Belyakova G.A., Maksimov G.V. IR and raman spectroscopy in the study of carotenoids of *Cladophora rivularis* algae // Biophysics. 2016. V. 61. No. 4. P. 711–716. doi: 10.1134/S0006350916040217

18. Koptev G.S., Pentin Yu.A. Calculation of molecular vibrations. Moskva: Izdatelstvo MGU, 1977. 208 p. (in Russian).
19. Politaeva N.A., Smyatskaya Yu.A., Tatarintseva E.A. Using adsorption material based on the residual biomass of *Chlorella sorokiniana* microalgae for wastewater purification to remove heavy metal ions // Chemical and Petroleum Engineering. 2020. V. 55. No. 11–12. P. 907–912. doi: 10.1007/s10556-020-00712-z
20. Vijayaraghavan K., Sathishkumar M., Balasubramanian R. Interaction of rare earth elements with a brown marine alga in multi-component solutions // Desalination. 2011. V. 265. P. 54–59. doi: 10.1016/J.DESAL.2010.07.030
21. Wan Ngah W.S., Hanafiah M.A.K.M. Biosorption of copper ions from dilute aqueous solutions on base treated rubber (*Hevea brasiliensis*) leaves powder: kinetics, isotherm, and biosorption mechanisms // Journal of Environmental Sciences. 2008. V. 20. P. 1168–1176. doi: 10.1016/s1001-0742(08)62205-6
22. Volkova P.A., Shipunov A.B. Statistical data processing in educational and research works. Moskva: FORUM: INFRA-M, 2022. 96 p. (in Russian).
23. Svetozarov V.V. Basics of statistical processing of measurement results. Moskva: Izdatelstvo MIFI, 2005. 40 p. (in Russian).
24. Statistical processing of the results of an active experiment / Ed. T.N. Gartman. Moskva: RKhTU, 2006. 52 p. (in Russian).
25. Kalyukova E.N. Properties of metals and their compounds. Ulyanovsk: UIGTU, 2009. 156 p. (in Russian).
26. Robalds A., Naya G.M., KLavins M. Highlighting inconsistencies regarding metal biosorption // Journal of Hazardous Materials. 2016. V. 304. P. 553–556. doi: 10.1016/j.jhazmat.2015.10.042