

Anna SZMYT, Józef NASTAJ

e-mail: anna.szmyt@onet.eu

Instytut Inżynierii Chemicznej i Procesów Ochrony Środowiska, Wydział Technologii i Inżynierii Chemicznej, Zachodniopomorski Uniwersytet Technologiczny, Szczecin

Charakterystyka biosorbentu *Trichoderma viride* w procesie biosorpcji jonów Fe (III) z roztworu wodnego

Wstęp

Rozwój przemysłowy jest głównym źródłem zanieczyszczeń wód powierzchniowych związkami organicznymi i nieorganicznymi. Duże zagrożenie dla środowiska wodnego stanowią związki metali ciężkich, jako przedstawiciele związków nieorganicznych. Metale, stosowane są na dużą skalę między innymi w górnictwie, hutnictwie, farbiarstwie, czy lakiernictwie.

Od wielu lat obiektem wzrastającego zainteresowania, na całym świecie, są naturalne procesy usuwania zanieczyszczeń (biofiltracja, bioakumulacja, biosorpcja). W wymienionych procesach bada się zastosowanie różnych materiałów pochodzenia naturalnego (grzyby, bakterie, drożdże, algi) w postaci ożywionej lub nieożywionej, jako źródeł sorpcyjnych [1].

Wyniki badań opisanych w literaturze stanowią podstawę do poszerzenia ich zakresu przy zastosowaniu nowych metod badawczych i analitycznych. W szczególności stosuje się: SEM – *Scanning Electron Microscope*, FTIR – *Fourier Transform Infrared Spectroscopy*, XPS – *X-ray Photoelectron Spectroscopy* w celu wyjaśnienia trudnych zagadnień związanych z procesem biosorpcji. Umożliwia to wyjaśnienie mechanizmu procesu oraz właściwości sorbentów (powierzchni właściwej, porowatości, rozkładu i wielkości porów) [2].

W niniejszej pracy omówiono zagadnienie określenia grup funkcyjnych odpowiadających za wiązania jonów żelaza na powierzchni biosorbentu (grzyb pleśniowy *Trichoderma viride*) w procesie biosorpcji z roztworu wodnego.

Charakterystyka materiału i metodyka badań

Przygotowanie złoże biosorbentu

Szczep grzyba pleśniowego *Trichoderma viride*, pozyskano z Zakładu Mikrobiologii, Instytutu Biotechnologii Przemysłu w Warszawie.

Pleśń hodowano okresowo, na podłożu stałym (0,03 dm³ pożywki agarowej) przez okres 4 dni, w temperaturze ~ 25°C i pH ~ 4,8. Po upływie czasu wzrostu, plechę grzyba oddzielano od pożywki i poddawano fizycznej bądź chemicznej modyfikacji.

Modyfikacja fizyczna (forma wodorowa) – plechę przemywano wodą destylowaną i suszono w temperaturze 100°C przez 24 godziny. Modyfikacja chemiczna (forma sodowa) – plechę moczono w 1M roztworze NaOH, płukano wodą destylowaną i suszono w temperaturze 100°C przez 24 godziny. Tak przygotowane złoże przechowywano w szczelnie zamkniętych pojemnikach do dalszego zastosowania.

Przygotowanie roztworu żelaza

Roztwór jonów żelaza o stężeniu 0,45 g/dm³ otrzymano przez rozpuszczanie FeCl₃ w wodzie destylowanej w obecności kwasu solnego. Odczyn regulowano: 0,1 M NaOH i/lub 0,1 M HCl.

Procedura wykonania badań równowagi biosorpcji

Wstępne badania równowagi wykonano zarówno na sodowej jak i wodorowej formie grzyba pleśniowego. Do roztworu FeCl₃ dodawano 0,23 g biosorbentu. Próbkę wytrząsano do momentu ustalenia się stanu równowagi.

Po procesie biosorpcji stosowane złoże suszono w warunkach atmosferycznych i poddawano analizie FTIR.

Analiza FTIR

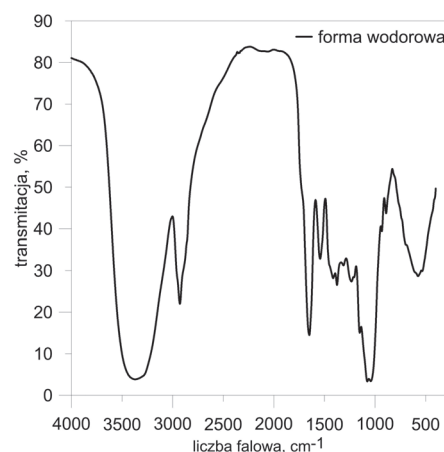
Widma FTIR wykonano dla wodorowej i sodowej formy biosorbentu. Formę sodową analizowano przed i po procesie biosorpcji.

Pomiary wykonano na próbce zawierającej 1,8·10⁻³ g biosorbentu i 0,2 g bezwodnego bromku potasu, przy rozdzielczości aparatu =4 (*Perkin-Elmer System 2000 FTIR*). Serię pasm absorpcyjnych uzyskano w wyniku zmian zakresu częstotliwości promieniowania podczerwieni przechodzącego przez badaną próbkę, wywołującego wzbudzenie – zmianę momentów dipolowych powiązanych ze sobą atomów. Położenie maksimum pasm absorpcyjnych określono podając liczbę falową z zakresu od 400 do 4000 cm⁻¹, a natężenie pasm określono za pomocą transmitancji (*T*).

Omówienie wyników

Porównano zmiany widm podczerwieni w celu określenia grup funkcyjnych biorących czynny udział w wiązaniu żelaza na powierzchni biosorbentu.

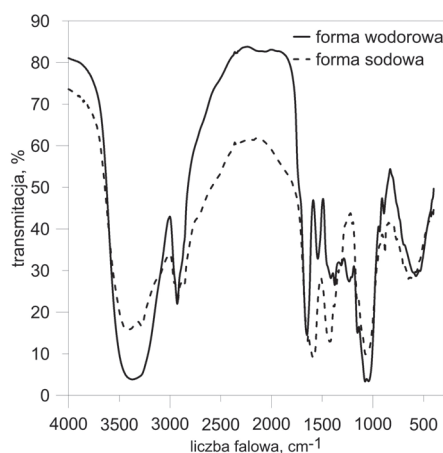
Na rys. 1 zaobserwowano szerokie intensywne pasmo 3374,68 wskazuje prawdopodobnie na występowanie grup OH i/lub NH zaangażowanych w wiązanie wodoru. Przy długości fali 2928,30 stwierdzono obecność charakterystycznych, dla grup alifatycznych (CH), drgań rozciągających. W zakresie pasm od 1649,25 do 1542,84 występują drgania rozciągające peptydowej grupy NH.



Rys. 1. Widmo podczerwieni wodorowej formy grzyba pleśniowego

W szerokim paśmie widm, w przedziale 1400–1200 mogą występować zarówno drgania grup alifatycznych CH, peptydowych CO, jak również drgania grup rozciągających CH deformowanych grupami NH. Biorąc pod uwagę bardzo złożoną strukturę materii organicznej trudno jest jednoznacznie określić, które pasma odpowiadają za drgania tych poszczególnych grup funkcyjnych. Intensywne pasmo w przedziale od 1150 do 1100 wskazuje na obecność grup CO pochodzących od eterów lub alkoholi.

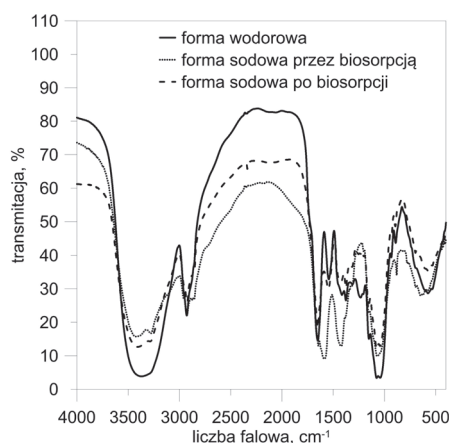
Z analizy rys. 2 wywnioskowano, że chemiczna modyfikacja plechy grzyba, przyczyniła się do rozszczępienia pasm w przedziale drgań roz-



Rys. 2. Widmo podczerwieni wodorowej i sodowej formy grzyba pleśniowego

ciągających (widma 3424–3279) oraz pojawienia się wyraźnych pasm 1645 oraz 1423 – sugerujących powstanie grup karboksylanowych.

Zaobserwowano zanik pasma 1232 charakterystycznego dla grup CO pochodzących od polisacharydów.



Rys. 3. Widmo podczerwieni wodorowej i sodowej formy grzyba pleśniowego przed i po procesie biosorpcji

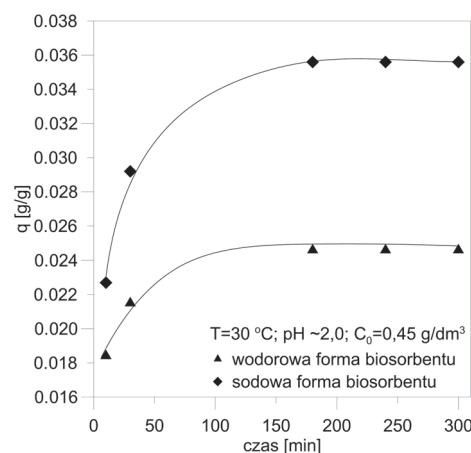
Na rys. 3 nie zaobserwowano znaczących zmian w przedziale pasm rozciągających. Pierwsze znaczące różnice widoczne są w paśmie od 1431 do 1232 – zanik grup karboksylanowych oraz powrót struktury sodowej formy grzyba pleśniowego do struktury zbliżonej do wodorowej formy biosorbentu.

Zmiany w paśmie od 1220 do 1150 wskazują, że jony żelaza prawdopodobnie łączą się koordynacyjnie z atomami azotu pochodzącymi z grup peptydowych.

Przedstawione na rys. 4 izotermy biosorpcji wykonano dla dwóch rodzajów złóż biosorpcyjnych sodowej i wodorowej, w temperaturze 30°C, przy pH ~ 2,0 oraz początkowym stężeniu jonów żelaza (III) w roztworze wodnym $C_0 = 0,45 \text{ g/dm}^3$.

Sodowa forma biosorbentu wykazuje większe powinowactwo względem usuwanych jonów żelaza (III) niż jego forma wodorowa.

W oparciu o analizę FTIR i wyznaczone równowagi biosorpcji wynioskowano, że oddziaływanie roztworu NaOH na naturalną strukturę grzyba pleśniowego (forma wodorowa) przyczynia się do zwiększenia



Rys. 4. Izoterma biosorpcji żelaza na wodorowej i sodowej formie grzyba pleśniowego

jego pojemności biosorpcyjnej względem żelaza [3–6]. Pojemność biosorpcyjna, formy sodowej *Trichoderma viride*, jest o około 50% wyższa niż dla jego formy wodorowej.

Wnioski

Główny mechanizm procesu biosorpcji jonów żelaza na powierzchni grzyba pleśniowego, *Trichoderma viride*, to koordynacyjne wiązanie jonów żelaza z atomami azotu pochodzącymi z grup peptydowych biosorbentu.

Chemiczna modyfikacja powierzchni biosorbentu 1M roztworem NaOH przyczynia się do zmiany jego struktury oraz znacznego wzrostu efektywności usuwania jonów żelaza z roztworu wodnego na wybranym złożu biosorpcyjnym.

Zastosowanie materiałów pochodzenia naturalnego w procesach biosorpcyjnych jonów metali ciężkich stanowi przyszłościowe wyzwanie umożliwiające stopniową eliminację produktów odpadowych (po procesach produkcyjnych) poprzez zastosowanie ich, jako złóż do biosorpcyjnego usuwania zanieczyszczeń organicznych i nieorganicznych. Procesy te charakteryzują się wysoką efektywnością zarówno w odniesieniu do kosztów inwestycyjnych jak i ruchomych.

LITERATURA

- [1] L. Velasquez, J. Dussan: J. Hazard. Mater. **167** (2009).
- [2] K. K. Krishnani, X. Meng, C. Christodoulatos, V. M. Boddu: J. Hazard. Mater. **153** (2008).
- [3] R. M. Silverstein, F.X. Webster, D.J. Kiemle: Spectrometric Identification of organic compounds, John Wiley & sons 2005.
- [4] S. Tunali, I. Kiran, T. Akar: Miner. Eng. **18** (2005).
- [5] T. Akar, S. Tunali, I. Kiran: Biochem. Eng. J. **25** (2005).
- [6] S. Tunali, T. Akar, A. S. Ozcan, I. Kiran, A. Ozcan: Sep. Purif. Technol. **47** (2006).

Praca naukowa współfinansowana przez Unię Europejską w ramach Europejskiego Funduszu Społecznego i Budżetu Państwa, Programu Operacyjnego Kapitał Ludzki Priorytetu VIII, Działanie 8.2 Transfer wiedzy Poddziałanie 8.2.2 „Regionalne Strategie Innowacji”, projektu systemowego realizowanego przez Wojewódzki Urząd Pracy w Szczecinie „Inwestycja w wiedzę motorem rozwoju innowacyjności w regionie”.