

# Biosorbenty stosowane w usuwaniu jonów metali ciężkich z zanieczyszczonego środowiska

Magdalena ZABOCHNICKA-ŚWIĄTEK – Instytut Inżynierii Środowiska, Politechnika Częstochowska, Częstochowa

Prosimy cytować jako: CHEMIK 2013, 67, 10, 971–978

## Wprowadzenie

Powstawanie odpadów, które zawierają znaczne ilości metali ciężkich jest związane z prowadzeniem procesów technologicznych w wielu gałęziach przemysłu, takich jak: górnictwo, metalurgia, elektronika czy galwanotechnika. Jony metali ciężkich są najczęściej usuwane metodami strącaniowymi, wymiany jonowej czy w procesach membranowych. Procesy te mogą generować powstawanie dużych ilości odpadów.

Tańszą i ekologiczną alternatywą dla metod chemicznych stanowią metody biologiczne, w których wykorzystuje się materiały pochodzenia biologicznego – biosorbenty [1]. Najistotniejsze cechy biosorbentów, to ich biodegradowalność, biodegradowalność oraz niskie koszty eksploatacyjne [2].

Procesy adsorpcji i wymiany jonowej łączą metody usuwania jonów metali ciężkich, zarówno metodami konwencjonalnymi jak i metodami biosorpcji. Biosorpcja może zachodzić jako proces pasywny, w którym używa się biomasy martwej oraz jako proces aktywny – bioakumulacja przy działaniu żywych mikroorganizmów.

Celem pracy było przedyskutowanie możliwości wykorzystania wybranych biosorbentów do usuwania jonów metali ciężkich z zanieczyszczonego środowiska. Omówiono wybrane materiały stosowane w procesach biosorpcji i bioakumulacji oraz dokonano analizy metod modyfikacji wybranych biosorbentów.

## Materiały stosowane w procesach biosorpcji

Każda biomasa posiada właściwość wiązania jonów metali, jednak w zależności od jej rodzaju, zdolność wiązania metali oraz mechanizmy wiązania mogą się różnić.

Biosorbenty może stanowić biomasa, np. roślin (mech, liście, drzewa), glonów, bakterii, grzybów czy drożdży. Każda z tych grup wiąże metale ciężkie w różnym stopniu [3]. Budowa i skład chemiczny ściany komórkowej jest czynnikiem, który w bardzo istotny sposób wpływa na ilość związanych metali ciężkich.

Materiał biologiczny może wiązać metale na drodze procesów biosorpcji oraz bioakumulacji. Biosorpcja, to fizykochemiczny proces, w czasie którego jony metali zostają zaadsorbowane na powierzchni sorbentu. Biosorpcja stanowi pierwszy etap procesu bioakumulacji, która z kolei może się odbywać wyłącznie przy udziale żywych mikroorganizmów i polega na transporcie zanieczyszczeń do wnętrza komórki.

Efektywność usuwania metali z roztworów przez biosorbenty jest porównywalna do osiąganą metodami fizycznymi. W wyniku tego biosorpcja staje się interesującym zamiennikiem metod konwencjonalnych. Wykorzystanie biosorbentów do usuwania metali ciężkich ze ścieków zasługuje na szczególną uwagę z powodu relatywnie małych kosztów ich wytwarzania, wynikających z ich biologicznego pochodzenia. Źródłem biosorbentów może być np. przemysł fermentacyjny, w którym biomasa jest produktem ubocznym, a więc koszty jej pozyskiwania są niskie. Dodatkową zaletą jest możliwość odzysku metali ciężkich i ich ponowne wykorzystanie.

Bakterie i grzyby, które są wykorzystywane w różnego rodzaju przemysłach (np. żywnościowy, farmaceutyczny), po procesie produkcji stają się odpadem, który może stanowić cenny, pozyskany

bezkosztowo biosorbent. Innymi ważnymi biosorbentami, są glony – źródło do produkcji agaru, alginianu i karagenu [4]. Chitozan stanowi kolejny rodzaj taniego biosorbentu.

Zdolność do efektywnego wiązania metali przez biomasę, zdolność do regeneracji i dostępność, to najważniejsze cechy przy doborze biosorbentu [5]. Oprócz właściwości sorpcyjnych, bardzo ważne są aspekty ekonomiczne. Biosorbenty drogie powinny cechować wysoka wydajność usuwania jonów metali oraz możliwość łatwej regeneracji [3].

## Praktyczne zastosowanie wybranych biosorbentów

### Bakterie

Obecnie wykorzystuje się wiele gatunków bakterii do usuwania metali ciężkich z zanieczyszczonego środowiska (ścieki czy wody). Jedną z częściej wykorzystywanych bakterii na te cele jest *Spirulina*. *Spirulina* należy do gromady o nazwie cyjanobakterie (sinice), ale nie produkuje żadnych toksyn, tak jak inne bakterie z tej grupy. Cyjanobakterie charakteryzują się zarówno cechami bakterii jak i roślin. Obecnie sinice są zaliczane do organizmów prokariotycznych [6].

*Spirulina* charakteryzuje się znaczną odpornością na duże stężenia metali w środowisku; ich hodowla jest prosta i tania, co jest istotne z punktu widzenia wykorzystania biomasy *Spiruliny* do usuwania jonów metali ciężkich. Podczas procesu usuwania metali ciężkich przy użyciu *Spiruliny*, wiązanie jonów metali odbywa się przy wykorzystaniu grup funkcyjnych znajdujących się na powierzchni komórki (aminowe, karboksylowe oraz tiolowe). Procesy życiowe *Spiruliny*, prowadzą do wytworzenia się wokół komórki (w warstwie przyściennej) warunków alkalicznych, które sprzyjają wytrącaniu się wodorotlenków metali ciężkich. W usuwaniu metali ciężkich przez *Spirulinę* są wykorzystywane procesy jednostkowe (wymiana jonowa, adsorpcja, bioakumulacja [6]).

Chojnacka K. (2001) wykonała technologiczne próby wykorzystania *Spiruliny* do usuwania jonów metali z dwóch rodzajów ścieków: z przemysłu garbarskiego oraz z zakładów chemicznych przetwarzających rudę chromitową [6].

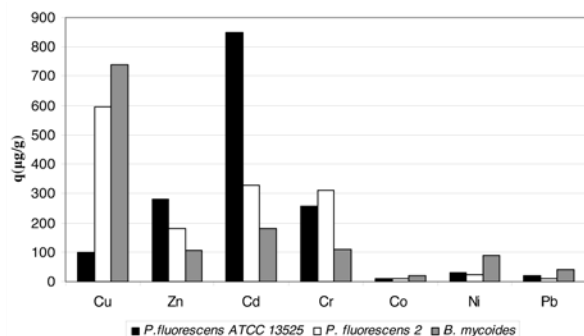
W przypadku pierwszego rodzaju ścieków (z przemysłu garbarskiego), w trakcie ich utylizacji powstaje toksyczny hydrolyz, zawierający metale ciężkie, wśród których przeważa chrom (III). W przypadku wszystkich metali, stopień oczyszczenia ścieków wyniósł od 74,1 do 100%; oprócz usunięcia metali uzyskano degradację związków organicznych [6].

W przypadku drugiego rodzaju ścieków (z zakładów chemicznych przetwarzających rudę chromitową), stężenie chromu (VI) wahało się w granicach 1,38–76,0 mg/l. Po przeprowadzeniu wstępnej redukcji jonów chromianowych siarczynem sodu Cr(IV) do Cr(III) uzyskano stopień oczyszczenia w zakresie 89,1–99,6% [6].

Kolejnym przykładem efektywnego usuwania metali ciężkich przez bakterie są rezultaty badań uzyskane przez Jankiewicz i in. (2009). Badacze oceniali wrażliwość na wysokie stężenia metali ciężkich bakterii glebowych z gatunku *Pseudomonas fluorescens* oraz *Bacillus mycoides* [7]. Stwierdzili, iż najbardziej wrażliwe na zawartość kadmu okazały się bakterie z rodzaju *Bacillus*, których rozwój hamowany był już przy

40 mg/ml. Rozwój *Pseudomonas fluorescens* hamowany był dopiero przy stężeniach powyżej 700 mg/ml, w przypadku chromu oraz 500 mg/ml w przypadku niklu [7].

W dalszej kolejności badacze ocenili zdolność bioakumulacji metali ciężkich (Cu, Zn, Cd, Cr, Co, Ni, Pb) przez biomasę bakterii. Stężenia metali dobrano, tak aby nie spowodowały całkowitego zahamowania wzrostu bakterii. Wyniki doświadczenia przedstawiono na Rysunku 1.

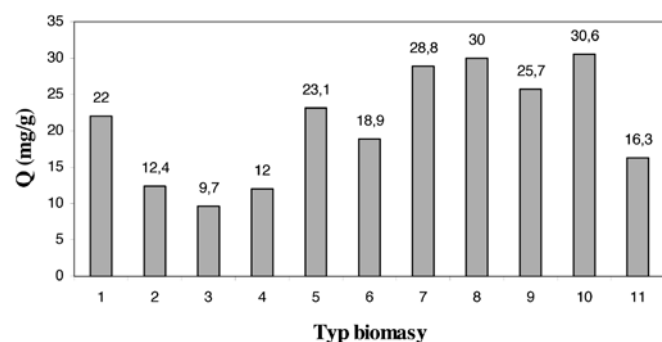


Rys. 1. Akumulacja jonów metali przez badane bakterie (µg metalu/gram suchej biomasy bakterii) [7]

Otrzymane rezultaty badań obrazują duże zróżnicowanie w stopniu akumulacji metali. I tak, bakterie z rodzaju *Pseudomonas fluorescens* ATCC 13525 w największym stopniu akumulowały kadm, cynk oraz chrom, a z rodzaju *Pseudomonas fluorescens* 2 miedź, kadm oraz chrom. Te trzy pierwiastki były również najlepiej akumulowane przez bakterie *B. mycoides*. Pierwiastki, takie jak Cu, Zn, Cd i Cr, były akumulowane przez wszystkie bakterie w ilościach nie mniejszych niż 100 µg/g. Pozostałe trzy pierwiastki, czyli: Co, Ni oraz Pb, zostały usunięte tylko w niewielkich ilościach, poniżej 100 µg/g [7].

### Grzyby i drożdże

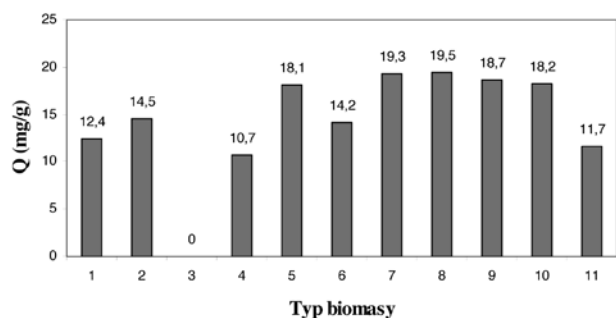
Grzyby i drożdże należą do kolejnych grup biosorbentów metali ciężkich. Często, w celu zwiększenia ilości zaabsorbowanych metali, prowadzone są fizyczno-chemiczne modyfikacje biomasy. Badania Cabuka et al. (2009) prowadzono w celu oceny wpływu obróbki wstępnej na zdolność biosorpcji ołowiu ( $Pb^{2+}$ ) przez biomasę trzech grzybów: *Aspergillus versicolor*, *Metarrhizium anisopliae*, oraz *Penicillium verrucosum*. Grzyby, które wykorzystywano w procesie, wyizolowano z gleby. Następnie grzyby wzrastały przez 1 tydzień. Po tym czasie biomasa była zbierana i przemywana. W ten sposób otrzymywano żywą biomasę grzybów. Następnie 30 g mokrej biomasy (typ 1) przetwarzano w procesach: suszenia (typ 2), autoklawowania (typ 3), gotowania przez 15 min w roztworach zawierających: 0,5 N wodorotlenek sodu (typ 4), 15% formaldehyd (typ 5), 10% kwas octowy (typ 6), 2% aldehyd glutarowy (typ 7), 10% nadtlenek wodoru (typ 8), 2,5 g rozpuszczonego, komercyjnego proszku do prania (typ 9), 50% sulfotlenku dimetylu (typ 10), 10% kwasu ortofosforowego (typ 11). Badania przeprowadzono używając roztworu zawierającego ok. 100 mg/l  $Pb^{2+}$ . Na Rysunku 2 przedstawiono stopień adsorpcji  $Pb^{2+}$  przez biomasę *Aspergillus versicolor*, w postaci żywej (typ 1) oraz po modyfikacjach (typ 2–11) [8].



Rys. 2. Ilość mg zaadsorbowanych jonów  $Pb^{2+}$  (Q) przez gram biomasy *A. versicolor* żywej oraz przetworzonej [8]

Usuwanie jonów ołowiu za pomocą żywych grzybów (typ 1), *A. versicolor* okazało się najskuteczniejsze i wyniosło 22 mg/g. Różne metody modyfikacji biomasy *A. versicolor* wpłynęły w różnorodnym stopniu na ilość usuniętych jonów  $Pb^{2+}$ . Część wpłynęła pozytywnie i zwiększyła stopień adsorpcji, część natomiast spowodowała spadek zaadsorbowanych jonów, w stosunku do biomasy nieprzetworzonej. Najwyższe wartości Q uzyskano modyfikując biomasę sulfotlenkiem dimetylu (DMSO) oraz nadtlenkiem wodoru (typ 10 i 8). Największy spadek ilości zaadsorbowanych jonów nastąpił po poddaniu biomasy działaniu podwyższonej temperatury, autoklawowaniu oraz działaniu wodorotlenkiem sodu (typ 2,3 i 4). Ilość usuniętych jonów  $Pb^{2+}$ , w porównaniu do zastosowania biomasy żywej, zmalała w tych trzech przypadkach o około połowę [8].

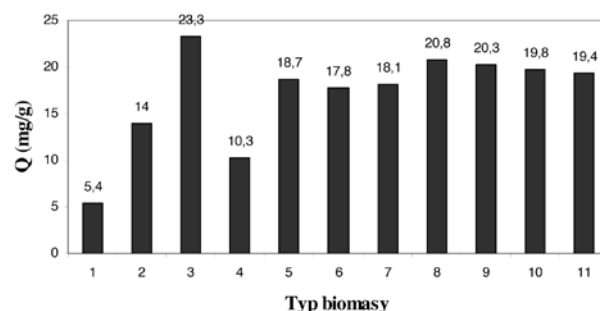
Na Rysunku 3 przedstawiono wyniki badania biosorpcji jonów  $Pb^{2+}$  przez żywą (typ 1) oraz zmodyfikowaną (typ 2–11) biomasę *Metarrhizium anisopliae*.



Rys. 3. Ilość mg zaadsorbowanych jonów  $Pb^{2+}$  (Q) przez gram biomasy *M. anisopliae* żywej oraz przetworzonej [8]

Mniejsza ilość zaadsorbowanych jonów  $Pb^{2+}$ , w stosunku do biomasy żywej, uzyskano tylko w trzech przypadkach (typ 3, 4 i 11). W pozostałych ilość usuwanych jonów ołowiu wzrastała. Najlepsze wyniki osiągnięto przy użyciu biomasy przetworzonej aldehydem glutarowym oraz nadtlenkiem wodoru (typ 7 i 8). Po zastosowaniu tych dwóch środków chemicznych, ilość usuniętych jonów  $Pb^{2+}$  wyniosła powyżej 19 mg/g. Biomasa *M. anisopliae* poddana działaniu podwyższonego ciśnienia i temperatury (typ 3) całkowicie straciła zdolności biosorpcyjne [8].

Na Rysunku 4 przedstawiono wyniki badań biosorpcji jonów  $Pb^{2+}$  przez żywą (typ 1) oraz zmodyfikowaną (typ 2–11) biomasę *Penicillium verrucosum*.



Rys. 4. Ilość mg zaadsorbowanych jonów  $Pb^{2+}$  (Q) przez gram biomasy *P. verrucosum* żywej oraz przetworzonej [8]

W przypadku grzybów *P. verrucosum*, wszystkie metody modyfikacji biomasy, przyczyniały się do wzrostu ilości zaadsorbowanych jonów  $Pb^{2+}$  w stosunku do biomasy żywej. Najwyższe wartości uzyskano po poddaniu biomasy autoklawowaniu (typ 3). Ilość zaadsorbowanych jonów wzrosła wtedy blisko 4-krotnie, z 5,4 do 23,3 mg/g. Dużą ilość usuniętego ołowiu (powyżej 20 mg/g) uzyskano również stosując nadtlenek wodoru oraz proszek do prania (typ 8 i 9). Najmniejszy wzrost ilości zaadsorbowanych jonów  $Pb^{2+}$  w stosunku do biomasy żywej osiągnięto za pomocą wodorotlenku sodu (typ 4) [8].

Na podstawie takich rezultatów badań zaobserwowano, iż w większości przypadków modyfikacje biomasy wpływały korzystnie na jej zdolności biosorpcyjne. Warto jednak zauważyć, że ten sam sposób przetwarzania biomasy może w różny sposób wpływać na różne gatunki mikroorganizmów. Różnice te mogą być spowodowane odmiennością w budowie ścian komórkowych u różnych mikroorganizmów.

Jednym z gatunków grzybów, który wykorzystuje się w procesie biosorpcji jest kropidlak czarny (*Aspergillus Niger*). Kapoor oraz Viraraghavan (1997) badali zastosowanie biomasy *Aspergillus N.* do biosorpcji ołowiu, kadmu oraz miedzi [9]. Celem badań było sprawdzenie, jaką rolę w procesie usuwania tych metali odgrywają grupy funkcyjne (karboksylowe, aminowe, fosforanowe) oraz tłuszcze, obecne w biomacie *Aspergillus N.* Biomase poddano działaniu silnej zasady w celu zwiększenia zdolności usuwania jonów metali. W dalszej kolejności biomase sproszkowaną (typ 1) poddano modyfikacjom chemicznym, jak [9]:

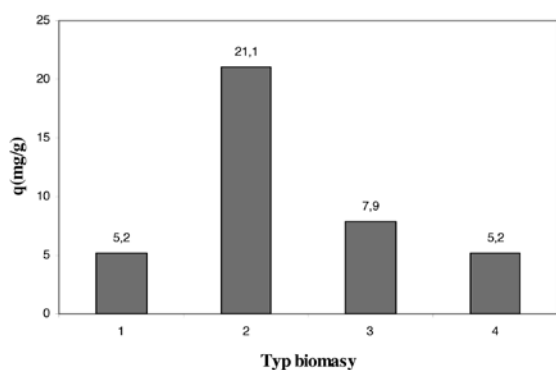
- estryfikacja kwasów karboksylowych; w wyniku tego zabiegu zdolność grup karboksylowych do wiązania metali powinna znacząco zmaleć (typ 2)
- modyfikacja biomasy za pomocą formaldehydu i kwasu mrówkowego (HCHO) w celu spowodowania metylacji amin; prowadzi to do przyłączenia się grup metylowych do amin; co powinno prowadzić do zmniejszenia udziału grup aminowych (typ 3)
- estryfikacja grup fosforanowych; dzięki tej reakcji powinno nastąpić zmniejszenie udziału grup fosforanowych (typ 4)
- modyfikacja biomasy poprzez ogrzewanie jej oddzielnie w: benzynie (typ 5) i acetonie (typ 6), w celu ekstrakcji tłuszczów.

Biomase surową lub chemicznie modyfikowaną zawieszono w roztworze (pH=5) zawierającym 10 mg/l kadmu, ołowiu i miedzi.

Otrzymane wyniki pozwoliły ocenić, w jakim stopniu zaangażowane są w proces biosorpcji metali ciężkich zawarte w biomacie poszczególne grupy funkcyjne. Stwierdzono duży spadek ilości zaadsorbowanych jonów przez biomase 2 oraz 3. Oznacza to, że w momencie zmniejszenia udziału grup karboksylowych oraz aminowych w wiązaniu metali, zmniejsza się również zdolność biomasy do adsorpcji jonów metali; te dwie grupy funkcyjne mają największe znaczenie w biosorpcji metali przez *Aspergillus Niger*. Pozbycie się grup fosforanowych tylko w niewielkim stopniu pogorszyło adsorpcję jonów badanych metali o ok. 1 mg/g. Podobnie zmniejszenie udziału tłuszczów w biomacie, tylko nieznacznie obniżyło ilość zaadsorbowanych jonów.

Goksungur i in. (2002) badali drożdże *S. cerevisiae* pod względem ich właściwości biosorpcyjnych wobec  $\text{Cu}^{2+}$ . W badaniach wykorzystano biomase nieprzetworzoną (typ 1) oraz biomase którą poddano modyfikacjom poprzez działanie: 1-molowego roztworu NaOH i poddano 15-minutowej sterylizacji w 121°C (typ 2), etanolu o stężeniu 700 g/l (typ 3), wody destylowanej i poddano 15-minutowej sterylizacji w 121°C (typ 4). Proces biosorpcji jonów miedzi prowadzono w roztworze o stężeniu 25 mg/l  $\text{Cu}^{2+}$  przy pH=4,0. Stężenie biomasy wynosiło 0,1 g na 100 ml [10] (Rys. 5).

Na Rysunku 5 przedstawiono ilość zaadsorbowanych jonów miedzi przez drożdże *S. cerevisiae* surowe (1) i przetworzone (2–4).



Rys. 5. Wpływ różnych metod modyfikacji biomasy *S. cerevisiae* na proces biosorpcji  $\text{Cu}^{2+}$  [10]

Na podstawie uzyskanych wyników badań stwierdzono, że ilość zaadsorbowanych jonów  $\text{Cu}^{2+}$  przez biomase nieprzetworzoną wynosiła 5,2 mg/g. Obróbka komórek wodorotlenkiem sodu sprawiła, że zdolność drożdży do adsorpcji jonów wzrosła prawie czterokrotnie, do wartości 21,1 mg/g. Ilość zaadsorbowanych jonów  $\text{Cu}^{2+}$  przez *S. cerevisiae* wzrosła również po obróbce etanolem. Po podgrzewaniu biomasy jej właściwości biosorpcyjne pozostały takie same.

## Głony

Wiele rodzajów mikro- i makroglonów może być stosowana jako biosorbenty [11 ÷ 15].

Antunes i in. (2003) badali biomase glonów *Sargassum sp.* należących do gromady brunatnic, w celu ustalenia optymalnych warunków dla procesu biosorpcji miedzi przez te glony [13]. Do badań wykorzystano cząsteczki biomasy o wymiarach 0,3–0,7 mm. Ocenie poddano wpływ temperatury, odczynu, wytrząsania oraz czasu [16].

W Tabelicy 1 przedstawiono ilość usuniętych jonów miedzi przez badane brunatnice, w zależności od różnych stężeń początkowych roztworów i różnych temperatur. Eksperyment przeprowadzono przy pH=5,0 i prędkości wytrząsania 150 obr/min. Badania prowadzono w czasie 120 minut [16].

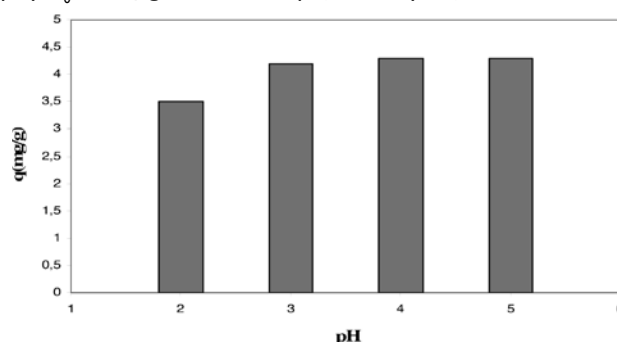
Tabelica 1

Ilość zaadsorbowanych jonów w stanie równowagi  $q$  (mg/g) oraz procentowe usunięcie jonów miedzi  $X_s$  (%) przez *Sargassum sp.* przy różnych temperaturach i różnych stężeniach początkowych roztworu miedzi,  $C_0$  ( $\mu\text{g/ml}$ ) [16]

$C_0, \mu\text{g/ml}$	25°C		40°C		55°C	
	$q, \text{mg/g}$	$X_s, \%$	$q, \text{mg/g}$	$X_s, \%$	$q, \text{mg/g}$	$X_s, \%$
18,4	4,3	89,1	4,3	89,3	4,1	87,6
36,9	8,3	90,1	8,3	90,2	8,3	86,8
92,2	21,3	92,4	21,3	92,3	21,4	91,6
184	40,0	87,0	38,0	82,6	42,5	92,4
277	53,3	77,0	53,1	76,6	57,0	82,2
369	57,9	62,8	57,6	62,4	60,8	65,9
585	70,1	47,9	75,6	51,7	80,1	54,8
780	76,2	39,1	86,0	44,1	86,6	44,4
878	77,7	35,3	86,2	36,6	87,1	39,7

Wyniki badań pokazują, że początkowe stężenie jonów miedzi w roztworze wpływało na ilość adsorbowanych jonów miedzi. Im więcej było jonów metalu w roztworze, tym większa była ilość jonów zaadsorbowanych przez gram biomasy ( $q$ ). Jednak warto zauważyć, że spadło wtedy procentowe usunięcie jonów miedzi ( $X_s$ ). Stwierdzono, że wpływ temperatury na ilość usuwanych jonów był niewielki. Kiedy jednak stężenie początkowe metalu w roztworze wynosiło ponad 500  $\mu\text{g/ml}$ , wraz ze wzrostem temperatury zwiększała się również ilość adsorbowanych jonów.

Na Rysunku 6 przedstawiono wpływ odczynu na ilość adsorbowanych jonów miedzi przez *Sargassum sp.* Eksperyment przeprowadzono przy  $C_0 = 18,4 \mu\text{g/ml}$ ,  $T = 25^\circ\text{C}$  i prędkości wytrząsania 150 obr/min.



Rys. 6. Wpływ odczynu na ilość zaadsorbowanych jonów miedzi w stanie równowagi przez glony *Sargassum sp.* [16]

Na podstawie rezultatów badań można zaobserwować, że przy pH poniżej 3,0 nastąpiło nieznaczne zahamowanie procesu biosorpcji jonów miedzi. Przyczyną tego jest prawdopodobnie zwiększenie ilości jonów wodorowych w roztworze, a to prowadzi do zwiększonej ry-

walizacji pomiędzy kationami wodorowymi i kationami miedzi o mniejsza aktywne. Przy wyższych wartościach pH, ligandy, takie jak grupy karboksylowe w *Sargassum sp.* zostają odsłonięte dla jonów miedzi.

Przeprowadzono również badania Prowadzące do określenia, w jakim stopniu czas oraz intensywność wytrząsania wpływają na procesy biosorpcji. Badano proces biosorpcji w zakresie czasu od 3 do 120 min. Ilość adsorbowanych jonów gwałtownie wzrastała w pierwszych kilku minutach, a stan równowagi został osiągnięty już po 20 min. Próbkę poddano również wytrząsaniu w zakresie różnych prędkości od 0 do 250 obr/min. Zauważono, że intensywność wytrząsania wpływała na ilość adsorbowanych jonów. Gdy próbki nie były wytrząsane ilość zaadsorbowanych jonów wyniosła 2,7 mg/g, natomiast przy prędkości wytrząsania 100 obr/min, wartość ta wzrosła do 4,3 mg/g. Powyżej 100 obr/min ilość adsorbowanych jonów nie wzrastała [16].

### Chitozan

Tomczak i in. (2007) badali skuteczność adsorpcji jonów metali przy użyciu chitozanu. Chitozan był używany w postaci laboratoryjnie wytworzonych kulek o średnicy ok. 3 mm wytworzonych z chitozanowych płatków. Proces usuwania metali prowadzony był w kolumnie wypełnionej chitozanowymi kulkami. Chitozan dodatkowo poddany został modyfikacji alkoholem poliwinylowym (PVA) w celu zwiększenia jego zdolności sorpcyjnych [17].

Oczyszczeniu poddawano roztwory miedzi (II), niklu(II) oraz cynku (II). Badania prowadzono dla roztworów o stężeniach w zakresie 0,003–0,01 mol/dm<sup>3</sup> dla zmiennych objętościowych natężeń przepływu i temperatur w różnym zakresie. W Tabelicy 2 przedstawiono ilości zaadsorbowanych metali przez chitozan [17].

Tabelica 2

Ilość zaadsorbowanych jonów metali metalu (mg/g s.m. chitozanu) przy  $C_0=0,003 \text{ mol/dm}^3$ ,  $V=62,5 \text{ cm}^3/\text{min}$ ,  $T=25^\circ\text{C}$  [17]

Jony metali ciężkich	Ilość zaadsorbowanych jonów metalu, mg/g s.m. chitozanu
Cu <sup>2+</sup>	2,5
Ni <sup>2+</sup>	1,6
Zn <sup>2+</sup>	1,4

Najsukuteczniej usuwane były jony miedzi, później niklu, a następnie jony cynku. Adsorpcja jonów miedzi (2,5 mg/g) była prawie 2-krotnie większa od adsorpcji jonów cynku (1,4 mg/g). Większość jonów była usuwana w pierwszej godzinie.

Wraz ze wzrostem stężenia roztworu, wzrastał stopień usunięcia jonów metali. Wzrost temperatury przyczyniał się do spadku efektywności sorpcji, natomiast objętościowe natężenie przepływu tylko w niewielkim stopniu przyczyniało się do zwiększenia ilości zaadsorbowanych jonów miedzi na kulkach chitozanowych.

### Podsumowanie

Obecnie istnieje wiele metod, które wykorzystuje się do usuwania metali ciężkich ze środowiska, jednak stosowanie ich często wiąże się z różnymi problemami. Najczęściej stosowanymi metodami usuwania jonów metali ciężkich są metody strącaniowe, wymiany jonowej i membranowe, które z kolei powodują generowanie dużych ilości odpadów poprocesowych. Interesującą alternatywą mogą okazać się procesy biologiczne, w których wykorzystuje się zdolności mikroorganizmów do adsorpcji oraz akumulacji metali ciężkich.

Procesy biosorpcji i bioakumulacji mogą znaleźć praktyczne zastosowanie w oczyszczaniu środowiska z toksycznych jonów metali, np. przy oczyszczaniu ścieków lub wód. W procesach oczyszczania metodami biologicznymi można wykorzystywać mikroorganizmy, takie jak różnego rodzaju bakterie, grzyby czy glony, materiał roślinny, a także materiały pochodzenia biologicznego, np. chitozan.

Prowadzone przez różnych autorów badania pokazują, że proces biosorpcji może być z powodzeniem stosowany przy usuwaniu jonów metali.

Przeprowadzając proces oczyszczania metodami biologicznymi należy uwzględnić wiele fizyczno-chemicznych czynników, takich jak:

temperatura, pH, czas kontaktu biomasy z roztworem metali, stężenie i wiek biomasy. W przypadku stosowania żywych mikroorganizmów należy także zwrócić uwagę, by usuwane metale nie działały toksycznie na żywe komórki.

Przez cały czas prowadzone są również badania nad zwiększeniem efektywności procesów biosorpcji i bioakumulacji. Różne techniki przetwarzania biomasy, mogą przyczynić się do zwiększenia stopnia usunięcia jonów metali. Przedstawione przykłady pokazują, że różnego rodzaju modyfikacje biomasy znacznie poprawiały zdolności biomasy do adsorbowania jonów metali ciężkich.

Źródło finansowania BS/PB -401–301/11.

### Literatura

1. Witek-Krowiak A.: *Biosorpcja barwników z użyciem materiałów pochodzenia roślinnego*. Przem. Chem. 2012, **91**, 613–623.
2. Ersoz M., Barrott L. (ed.): *Best Practice Guide on Metals Removal from Drinking Water by Treatment*. International Water Association (IWA) Publishing, London-New York, 2012.
3. Chojnacka K.: *Biosorption and bioaccumulation in practice*. Nova Science Publishers, Hauppauge, NY, 2009.
4. Vijayaraghavan K., Yun Y.: *Bacterial biosorbents and biosorption*. Biotechnology Advances 2008, **26**, 266–291.
5. Wang L.W., Hung Y.-T., Shammam N.K. (ed.): *Advanced Physicochemical Treatment Technologies*. Handbook of environmental Engineering 2007, **5**, Human Press, New Jersey, 2007.
6. Chojnacka K., Noworyta A.: *Spirulina – fotosyntezująca bakteria, zdolna do usuwania metali ciężkich*. Chemik 2001, **4**, 87–93.
7. Jankiewicz U., Wojtowicz A., Korc M.: *Zdolność do akumulacji i tolerancji metali ciężkich przez bakterie Pseudomonas i Bacillus*. Ochrona Środowiska i Zasobów Naturalnych 2009, **41**, 157–162.
8. Cabuk A., İlhan S., Filik C., Caliskan F.: *Pb<sup>2+</sup> Biosorption by Pretreated Fungal Biomass*. Turkish Journal of Biology 2005, **29**, 23–28.
9. Kapoor A., Viraraghavan T.: *Heavy metal biosorption sites in Aspergillus niger*. Bioresource Technology 1997, **61**, 221–227.
10. Goksungur Y., Uren S., Guvenc U.: *Biosorption of copper ions by caustic treated waste baker's yeast biomass*. Turkish Journal of Biology 2003, **27**, 23–29.
11. Zabochnicka-Świątek M.: *Algae – feedstock of the future*. Archivum Combustionis 2010, **30**, 3, 225–236.
12. Zabochnicka-Świątek M., Bień J.: *Możliwości wykorzystania glonów do biologicznej sekwestracji CO<sub>2</sub>*. Polska Akademia Nauk, Komitet Inżynierii Środowiska Monografia Nr 99 Polska Inżynieria Środowiska 2012, Dudzińska M.R., Pawłowski A (red.), **tom I**, 367–390.
13. Zabochnicka-Świątek M.: *Utilization of Chlorella vulgaris and sediments after N-NH<sub>3</sub> removal containing clinoptilolite for sorption of heavy metals from wastewater*. Annual Set the Environment Protection 2013, **15**, Part 1, 324–347.
14. Zabochnicka-Świątek M., Malińska K.: *Removal of nitrogen and phosphorous compounds by zeolites and algae*. Environmental Engineering **IV**, CRC Press Taylor & Francis Group, 123–128.
15. Malińska K., Zabochnicka-Świątek M.: *Biosystems for Air Protection*. Air Pollution, Vanda Villanyi (ed.), Scio, Croatia, 2010.
16. Antunes M., Luna S., Henriques A., da Costa C.: *An evaluation of copper biosorption by a brown seaweed under optimized conditions*. Electronic Journal of Biotechnology 2003, **6**, 3, 174–184.
17. Tomczak E., Szczerkowska D., Manios M.: *Zastosowanie wypełnienia chitozanowego w kolumnie do sorpcji jonów Cu(II), Ni(II) i Zn(II)*. Proceedings of ECOpole 2007, 265–270.

Magdalena ZABOCHNICKA-ŚWIĄTEK posiada multidyscyplinarne wykształcenie: doktorat w dziedzinie inżynierii środowiska, mgr diagnostyki laboratoryjnej, licencjat filologii angielskiej (Business English) i specjalizację IO z mikrobiologii. Otrzymała staże naukowe w przemyśle oraz zagranicznych ośrodkach naukowych. Od 2002 r. zatrudniona na Politechnice Częstochowskiej. Brała udział w opracowaniu studiów umożliwiających kształcenie studentów w języku angielskim w ramach European Faculty of Engineering (EFE) i pełni rolę koordynatora specjalności Biotechnology for Environmental Protection, realizowanej na kierunku Inżynieria Środowiska Wydziału Inżynierii Środowiska i Biotechnologii. Ponadto, brała czynny udział we wdrażaniu w PCz nauczania w formie on-line (e-learning). Od 2006 roku jest ekspertem przy Komisji Europejskiej w dziedzinie inżynierii środowiska. W zakresie działalności naukowo-badawczej przyczyniła się do podjęcia w ramach Wydziału innowacyjnego kierunku badawczego dotyczącego badań nad wykorzystaniem glonów (alg) w zakresie bioenergetycznym i bioinżynierii środowiska, realizowanego obecnie w ramach Strategicznego Programu Badań Naukowych i Prac Rozwojowych: „Zaawansowane Technologie Pozyskiwania Energii”, Etap 4.4.: Wychwytywanie CO<sub>2</sub> metodą biotechnologiczną. Za interesowania naukowe, to ocena możliwości wykorzystania procesów biosorpcji i bioakumulacji do usuwania zanieczyszczeń nieorganicznych ze środowiska (ścieki, odcieki) w procesie biologicznej sekwestracji (biowychwyty) CO<sub>2</sub> przez mikroglony. Jest autorką i współautorką ponad 60. prac naukowych w renomowanych czasopiśmie naukowych krajowych i zagranicznych.  
e-mail: mzabochnicka@is.pcz.czyst.pl