

GRZYBY I ODPADY GRZYBOWE JAKO NOWE PREKURSORY DO OTRZYMYWANIA ADSORBENTÓW WĘGLOWYCH

MUSHROOM AND MUSHROOM RESIDUES AS NEW
PRECURSORS FOR CARBON ADSORBENTS

**Natalia Koźłarek, Aleksandra Bazan-Woźniak,
Robert Pietrzak***

*Uniwersytet im. Adama Mickiewicza w Poznaniu, Wydział Chemii, Zakład
Chemii Stosowanej, ul. Uniwersytetu Poznańskiego 8, 61-614 Poznań
e-mail: pietrob@amu.edu.pl

Abstract

Wprowadzenie

1. Węgłe aktywne

2. Charakterystyka właściwości fizykochemicznych i sorpcyjnych węgla
aktywnych otrzymanych z grzybów i odpadu grzybowego


Uwagi końcowe

Piśmiennictwo cytowane

Mgr Natalia Koźlarek w 2019 roku ukończyła studia licencjackie na Wydziale Chemii Uniwersytetu im. Adama Mickiewicza w Poznaniu. W latach 2019-2021 kontynuowała studia magisterskie w Zakładzie Chemii Stosowanej Wydziału Chemii Uniwersytetu im. Adama Mickiewicza w Poznaniu. Tematem jej pracy magisterskiej było poszukiwanie nowych adsorbentów biowęglowych z odpadów grzybowych, które w przyszłości będzie można wykorzystać w procesach usuwania gazowych i ciekłych zanieczyszczeń.


Dr Aleksandra Bazan-Woźniak w 2014 roku ukończyła studia magisterskie na Wydziale Chemii Uniwersytetu im. Adama Mickiewicza w Poznaniu. W 2018 roku uzyskała stopień doktora nauk chemicznych. Od 2021 roku jest zatrudniona na stanowisku adiunkta naukowo-badawczego w Zakładzie Chemii Stosowanej Wydziału Chemii Uniwersytetu im. Adama Mickiewicza w Poznaniu. Jej tematyka badawcza koncentruje się na otrzymywaniu i charakterystyce właściwości fizyko-chemicznych i sorpcyjnych adsorbentów biowęglowych otrzymanych z materiałów odpadowych.



 <https://orcid.org/0000-0002-2365-8919>

Prof. dr hab. Robert Pietrzak ukończył studia chemiczne w 1998 r. na Wydziale Chemii Uniwersytetu im. Adama Mickiewicza w Poznaniu i z tą uczelnią związał swoją karierę zawodową. W 2002 r. uzyskał stopień doktora nauk chemicznych, w 2010 r. stopień doktora habilitowanego nauk chemicznych, a w roku 2017 tytuł naukowy profesora. Wraz ze swoją grupą badawczą pracuje w Zakładzie Chemii Stosowanej Wydziału Chemii UAM. Zainteresowania naukowe – technologia chemiczna, chemia i technologia węgla i materiałów węglowych, adsorpcja, ochrona środowiska. Obecnie, w kadencji 2020-2024, pełni funkcję prodziekana ds. naukowych oraz I-wiceprezesa PTChem w kadencji 2022-2024.



 <https://orcid.org/0000-0003-1394-3078>

ABSTRACT

Undesirable changes in the bacteriological, physical and chemical properties of water are a consequence of introduction of excessive amounts of inorganic and organic materials to it. These pollutants limit or prevent the use of water for drinking, food production and household purposes. The greatest amounts of pollutants enter the water system with sewage. Also the pesticides, surfactants, organic dyes, artificial fertilizers along with municipal and industrial waste can easily enter water system and threaten the organisms living there. Another, equally important problem is the pollution of atmospheric air. Emission of solid liquid or gas pollutants to the atmosphere has been proved to have significant impact on human health, climate and nature. That is why the search for new and more effective technologies for the environment purification is a continuous challenge. Recently, increasingly often carbon materials are used as effective adsorbents of pollutants from liquid and gas phases.

Keywords: biocarbons, physicochemical properties, physical and chemical activation, adsorption

Słowa kluczowe: biowęgle, właściwości fizykochemiczne, fizyczna i chemiczna aktywacja, adsorpcja

WPROWADZENIE

Ostatnie dziesięciolecia przyniosły gwałtowny wzrost liczby ludności i rozwój metropolii. Konsumpcyjny styl życia, wykorzystywanie zasobów oraz ciągły i prężny rozwój technologiczny, spowodowały szybkie wytwarzanie odpadów przemysłowych i komunalnych. Wraz z rozwojem technologicznym zmieniły się typy i ilość wprowadzanych do środowiska zanieczyszczeń i chemikaliów. Coraz poważniejszym problemem jest postępujące skażenie powietrza, wód oraz gleb. Za zanieczyszczenie atmosfery odpowiedzialne są w największym stopniu związki zawierające azot i siarkę oraz tlenki węgla [1,2]. W wodach i glebach można znaleźć m.in. metale ciężkie (rtęć, kadm, chrom, ołów), środki ochrony roślin, nawozy, barwniki organiczne, czy surfaktanty [3,4]. Skala tego zjawiska nie pozwala na bierność i wymusza konieczność opracowania lepszych, skuteczniejszych i korzystnych dla środowiska technologii, pozwalających na zniwelowanie skutków działań człowieka. W tym celu poszukuje się m.in. adsorbentów, które skutecznie będą usuwać zanieczyszczenia z fazy ciekłej i gazowej. Jednym z takich materiałów jest węgiel aktywny [5,6].

Węgiel aktywny jest popularnym, tanim i skutecznym adsorbentem używanym w wielu gałęziach gospodarki: przemyśle chemicznym, farmaceutycznym, motoryzacyjnym, ale też w sektorze spożywczym i naftowym. Ich zdolności adsorpcyjne wynikają z budowy: posiadają one duże pole powierzchni właściwej, która charakteryzuje się wysokim stopniem reaktywności oraz strukturą mikroporową o danym rozkładzie i rozmiarze porów [7].

Niska cena i szerokie spektrum zastosowań adsorbentów węglowych wynika z mnogości materiałów używanych do ich otrzymania. Oczywiście są: węgiel kamienny i brunatny, koks, torf i drewno [8]. Wykorzystywane do produkcji tego typu adsorbentów są również surowce, które są odpadami w innych procesach np.: odpady pochodzenia roślinnego, takie jak słoma [9] i łupiny kokosów [10], pestki owoców (moreli, wiśni), twarde łupiny (migdały i orzechy pekan), wytloki oraz odpady oliwne [11]. Węgiel aktywny produkowany jest także z pozostałości po zbiorze grzybów jadalnych, które są wydajnym i niedrogim prekursorem [12], a uniwersalność i niska cena adsorbentu stwarza nowe możliwości dla technologii ich otrzymania i potencjalnego zastosowania.

1. WĘGLE AKTYWNE

Terminem *węgle aktywne* określa się grupę porowatych materiałów węglowych o silnie rozwiniętej powierzchni właściwej i rozbudowanej strukturze porowatej [2]. Strukturę porowatą węgli aktywnych stanowią pory o różnym kształcie i wielkości. Głównym składnikiem budulcowym tego typu adsorbentów jest węgiel pierwiastkowy, którego udział mieści się w przedziale od 80 do 95 % wagowych. Pozostałość stanowią takie pierwiastki jak: wodór, tlen, azot, fosfor, siarka oraz

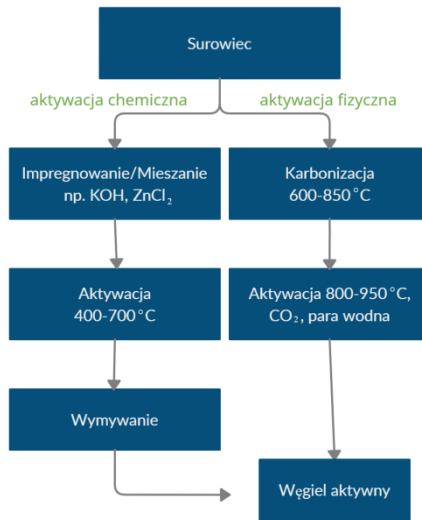
substancja mineralna, którą tworzą tlenki i węglany różnych metali [2].

Dobranie odpowiedniego surowca do produkcji węgla aktywnego jest pierwszym i ogromnie ważnym etapem w procesie. Wybór prekursora wpływa na cały przebieg produkcji. Jego cechy są ściśle związane z właściwościami otrzymywanego adsorbentu oraz mają wpływ na proces technologiczny, w którym selekcjonowane są takie parametry, aby z danego prekursora otrzymać najbardziej efektywny węgiel aktywny z dużą wydajnością. Relatywnie powiązane są również cena oraz ukierunkowane zastosowanie adsorbentu [4]. Biorąc pod uwagę te zależności, należy położyć szczególny nacisk na wybór odpowiedniego prekursora. Uważa się, że odpowiedni materiał wyjściowy powinien cechować się: wysoką zawartością węgla pierwiastkowego; małą zawartością substancji mineralnych i części lotnych; dużą odpornością mechaniczną i termiczną; łatwością w pozyskaniu i możliwie niską ceną [13]. Najpopularniejszymi i stosowanymi na szeroką skalę prekursorami są przede wszystkim: węgle kopalne (węgiel brunatny, kamienny, torf oraz antracyt) oraz drewno. Ich duży udział w tym przemyśle, wynika z łatwości otrzymania dobrze rozwiniętej struktury porowatej podczas procesów karbonizacji i aktywacji [14]. Niestety, mimo że są dobrymi prekursorami, węgle kopalne nie są materiałem odnawialnym, dlatego też poszukuje się innych surowców - odnawialnych oraz odpadowych. W ostatnich latach coraz bardziej popularnym surowcem stała się biomasa rolnicza, która jest zarówno materiałem odnawialnym oraz odpadowym, przez co jej wykorzystywanie można uznać, jako korzystne dla środowiska. Ze względu na niską cenę, szeroką dostępność i ogromną ilość różnego rodzaju biomasy, stała się ona przedmiotem wielu badań [15,16]. I tak węgiel aktywny można pozyskać z: łusek ryżowych, łupin palmowych, czy skórek i pestek owoców [17].

Węgłe aktywne najczęściej spotyka się w postaci granulatu, pyłu węglowego lub włókien węglowych. Otrzymywanie tego typu adsorbentów opiera się na dwóch metodach tj. aktywacji fizycznej i chemicznej [2].

Aktywacja fizyczna jest procesem dwuetapowym. W pierwszej kolejności przeprowadza się karbonizację. W czasie tego procesu dochodzi do termicznej degradacji materiału pierwotnego, którego części lotne zostają uwolnione, a niestabilne wiązania chemiczne zerwane [18]. Karbonizację przeprowadza się zwykle w temperaturach od 600°C do 850°C, bez dostępu powietrza w atmosferze gazu obojętnego (azotu, argonu). W trakcie tego procesu materiał węglowy zostaje wzbogacony w węgiel pierwiastkowy. Z kolei większość heteroatomów (O,H,N,S) jest usuwana w postaci gazowej. W rezultacie powstaje tzw. pierwotna struktura porowata [19]. Niestety produkt karbonizacji charakteryzuje się słabo rozwiniętą powierzchnią właściwą, czego konsekwencją jest niska zdolność sorpcyjna. Dlatego też przeprowadza się proces aktywacji, polegający na zgazowaniu otrzymanego

w trakcie karbonizacji materiału węglowego w temperaturze 800-950°C, w obecności czynnika utleniającego, którym mogą być tlenek węgla(IV), para wodna lub tlen [20,21]. Właściwości fizykochemiczne i zdolności sorpcyjne węgla aktywnych otrzymanych na drodze aktywacji fizycznej zależą w dużej mierze od rodzaju użytego do badań prekursora oraz warunków prowadzenia procesu [22]. Znaczny wpływ na stopień rozwinięcia powierzchni właściwej i struktury porowatej węgla aktywnych mają takie parametry jak: temperatura aktywacji, długość trwania procesu oraz aktywność czynnika utleniającego [23]. Główną zaletą aktywacji fizycznej jest jej niski koszt [24].



Rysunek 1. Schemat otrzymywania węgla aktywnych
Figure 1. Scheme of obtaining activated carbons

Drugim sposobem otrzymywania węgla aktywnych jest aktywacja chemiczna [25]. W przeciwieństwie do aktywacji fizycznej jest to proces jednoetapowy, polegający na zaimpregnowaniu lub wymieszaniu prekursora z czynnikiem aktywującym, który poddawany jest następnie obróbce termicznej w atmosferze gazu obojętnego [26]. Aktywacja chemiczna przebiega zwykle w temperaturze od 400°C do 700°C. W skali przemysłowej, aktywatorami są przede wszystkim: H_3PO_4 i $ZnCl_2$ [27] oraz KOH [28]. Innymi czynnikami aktywującymi stosowanymi na mniejszą skalę, przeważnie laboratoryjną, są: kwas azotowy(V) [29], węglan sodu [30], wodorotlenek sodu [31] oraz węglan potasu [32]. Proces aktywacji chemicznej pozwala na otrzymanie węgla aktywnych o dobrze rozwiniętej powierzchni właściwej, ściśle określonej strukturze porowatej oraz niskiej zawartości popiołu

[33]. Ponadto wysoka reaktywność czynników aktywujących umożliwia pominięcie etapu karbonizacji, uzyskanie węgla aktywnego z dużą wydajnością, stosowanie niższych temperatur oraz skrócenie czasu aktywacji [34]. Parametry/właściwości fizykochemiczne węgla aktywnych otrzymanych na drodze aktywacji chemicznej determinują takie czynniki jak: rodzaj prekursora i czynnika aktywującego, stosunek wagowy prekursor/aktywator, temperatura i czas aktywacji, a także szybkość ogrzewania prekursora oraz rodzaj i natężenie przepływu gazu przez reaktor [35]. Aktywacja chemiczna jest jednak procesem drogim. Koszty związane są ze stosowanymi odczynnikami chemicznymi, które są również niebezpieczne i korozyjne. Ponadto, po uzyskaniu adsorbentu, wszystkie produkty rozkładu i nadmiar aktywatora należy oddzielić i usunąć oraz zregenerować lub poddać utylizacji. Te procedury powodują wzrost kosztów procesu, przez co jest on wdrażany rzadziej od aktywacji fizycznej [36].

2. CHARAKTERYSTYKA WŁAŚCIWOŚCI FIZYKOCHEMICZNYCH I SORPCYJNYCH WĘGLI AKTYWNYCH OTRZYMANYCH Z GRZYBÓW I ODPADU GRZYBOWEGO

Grzyby shiitake to najczęściej uprawiana odmiana grzybów jadalnych w Chinach [37]. Zarówno szeroka dostępność samych grzybów, jak i odpadów powstających po ich zbiorze pozwala na wykorzystanie ich, jako materiałów wyjściowych przy produkcji węgla aktywnego.

Z. Sun i współpracownicy [37] otrzymali węgle aktywne z grzybów shiitake. Materiał wyjściowy poddali impregnacji z K_2CO_3 oraz aktywowali w odpowiedniej temperaturze w atmosferze azotu (Tabela 1). Zbadali wpływ warunków aktywacji chemicznej na parametry teksturalne produktu końcowego. Na podstawie niskotemperaturowych izoterm adsorpcji N_2 określili powierzchnię właściwą (S_{BET}) badanych węgla aktywnych metodą Brunauera-Emmetta-Tellera. Powierzchnia właściwa węgla otrzymanych z grzybów shiitake wynosiła od 550 do 2330 m^2/g (Tabela 2). Porównując dane zawarte w obu Tabelach (1 i 2) można zauważyć wpływ zmiany parametrów procesu na strukturę porowatą i wydajność otrzymywania węgla aktywnych. Wzrost temperatury aktywacji powodował zmniejszenie wydajności procesu oraz tworzenie się porów o większym rozmiarze. Na podstawie omawianych danych (Tabele 1 i 2) można również stwierdzić, że najkorzystniejsze parametry teksturalne odnotowano dla próbek, dla których stosunek aktywatora do prekursora wynosił 1.5. Wydłużenie czasu aktywacji pomimo, iż spowodowało spadek wydajności otrzymywania węgla aktywnych, to jednak przyczyniło się do wzrostu całkowitej objętości porów. Ostatnim analizowanym parametrem była technika mieszania aktywatora z prekursorem.

Mieszaniem „na sucho” uzyskano wyższą wydajność, jednak lepiej rozwiniętą strukturą porowatą charakteryzowały się węgle poddane impregnacji na mokro.

Tabela 1. Warunki otrzymywania węgla aktywnych
Table 1. The preparation conditions of activated carbons

Numer próbki	Temperatura aktywacji [°C]	Szybkość ogrzewania [°C/min]	Czas aktywacji [min]	Stosunek masowy	Technika mieszania
1	600	5	90	1,5	impregnacja
2	700	5	90	1,5	impregnacja
3	800	5	90	1,5	impregnacja
4	900	5	90	1,5	impregnacja
5	800	5	90	0.5	impregnacja
6	800	5	90	1	impregnacja
7	800	5	90	2	impregnacja
8	800	5	90	1,5	impregnacja
9	800	5	90	1,5	impregnacja
10	800	5	120	1,5	impregnacja
11	800	5	150	1,5	impregnacja
12	800	5	180	1,5	impregnacja
13	800	2	90	1,5	impregnacja
14	800	8	90	1,5	impregnacja
15	800	5	90	1,5	„na sucho”

W dalszej części pracy Z. Sun i współpracownicy dla jednego z otrzymanych węgli (próbka numer 3) badali zdolności sorpcyjne wobec jodu i błękitu metylenowego, które wyniosły odpowiednio 1432 mg/g oraz 872 mg/g. Wysoka liczba jodowa i doskonała zdolność adsorpcji błękitu metylenowego potwierdzają ogromny potencjał węgli aktywnych otrzymywanych z grzybów shiitake do różnych potencjalnych zastosowań przemysłowych, np. oczyszczania wody.

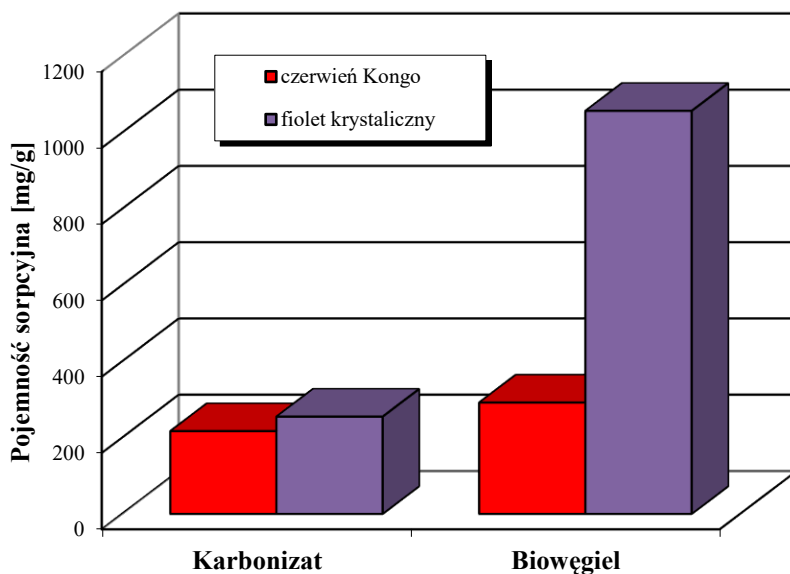
Tabela 2. Parametry teksturalne węgla aktywnych i wydajność procesu
 Table 2. Textural parameters and yield of activated carbons

Numer próbki	Wydajność [%]	Powierzchnia właściwa [m ² /g]	Powierzchnia mikroporów [m ² /g]	Średnia średnica porów [nm]	Całkowita objętość porów [cm ³ /g]	Objętość mikroporów (cm ³ /g)
1	34,3	550	296	2,97	0,408	0,128
2	23,7	1433	1233	1,95	0,700	0,488
3	19,6	2014	1651	2,11	1,062	0,691
4	13,6	1343	486	3,06	1,027	0,224
5	18,3	1248	1030	2,04	0,636	0,432
6	21,9	1849	1484	2,09	0,965	0,620
7	19,1	1953	1587	2,09	1,021	0,668
8	22,8	1802	1543	1,99	0,896	0,618
9	22,0	1781	1543	1,99	0,887	0,625
10	19,3	2049	1637	2,13	1,094	0,696
11	18,0	2274	1701	2,18	1,242	0,743
12	18,5	2330	1797	2,13	1,241	0,782
13	22,8	2144	1678	2,21	1,182	0,710
14	18,7	2002	1682	2,02	1,032	0,681
15	23,9	1691	1364	2,14	0,907	0,565

Szacuje się, że na każdy kilogram uprawianych grzybów powstaje około 5 kg zużytego substratu grzybowego (Spent Mushroom Substrate - SMS), który jest traktowany jako produkt uboczny. Skala produkcji powoduje, że ilości SMS są bardzo duże i mogą powodować problemy dla środowiska, takie jak wzmożone wydzielanie CO₂, czy zanieczyszczenie wód gruntowych [38].

D.D. Sewu i współpracownicy [38] do produkcji biowęgla wykorzystali zużyty substrat grzybowy (SMS). Materiał wyjściowy poddano pirolizie w temperaturze 450°C przez 4 godziny. Następnie karbonizat aktywowano przy użyciu pary wodnej

w 800°C w czasie 2 godzin. Karbonizat i biowęgiel zostały przebadane pod kątem ich zdolności do usuwania kationowych i anionowych barwników organicznych na przykładzie czerwieni Kongo i fioletu krystalicznego (Rysunek 1).



Rysunek 1. Adsorpcja czerwieni Kongo i fioletu krystalicznego na biomateriałach

Figure 1. Adsorption of Congo red and crystal violet onto biomaterials

Na podstawie analizy danych przedstawionych na Rysunku 1 można stwierdzić, że karbonizat był w stanie zaadsorbować 217 mg czerwieni Kongo i 292 mg fioletu krystalicznego natomiast biowęgiel 255 mg czerwieni Kongo i aż 1057 mg fioletu krystalicznego. Tak wysoka pojemność sorpcyjna wobec fioletu krystalicznego dowodzi, iż zużyty substrat grzybowy może z powodzeniem być wykorzystywany do produkcji efektywnych adsorbentów biowęglowych, które będą wykazywały wysoką skuteczność w usuwaniu organicznych zanieczyszczeń z fazy ciekłej.

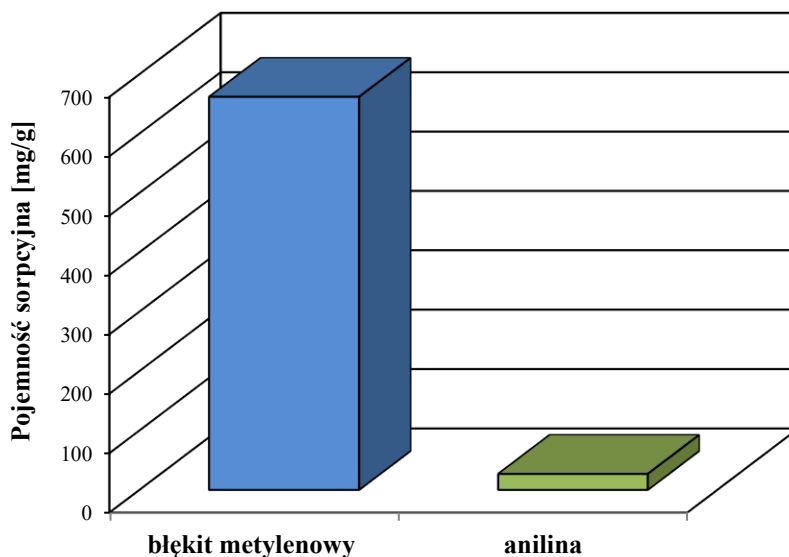
Zużyty substrat grzybowy został również wykorzystany do produkcji biowęgla, który zastosowano w procesie oczyszczania ścieków z azotu amoniakalnego. Jak podkreślają autorzy pracy [39] wybór takich badań wynika z narastającego problemu, jakim jest nadmierne używanie nawozów, co w konsekwencji prowadzi do wysokiego poziomu amoniaku w ściekach powodując tym samym eutrofizację wód [40]. Prekursor poddano pirolizie w obecności azotu w 550°C przez 2 godziny. Dla tak otrzymanego biowęgla S.F. Halim i współpracownicy oznaczyli zawartość popiołu i skład pierwiastkowy (Tabela 3), a także powierzchniowych tlenowych grup funkcyjnych za pomocą miareczkowania Boehma [39].

Tabela 3. Skład pierwiastkowy oraz ilość popiołu (%w/w suchej masy) dla prekursora i biowęgla [39]
 Table 3. Elemental composition and ash content (% w/w dry basis) for precursor and biocarbon [39]

Pierwiastek	Prekursor	Biowęgiel
C	44,0	72,8
O	21,4	18,6
H	5,8	2,0
N	1,0	0,1
S	0,1	0,0
Zn	0,1	0,1
Pb	0,2	0,2
Mg	0,8	0,8
K	0,5	0,1
Cr	0,1	0,1
Ca	12,8	2,8
Popiół	27,8	6,5

Obróbka termochemiczna prekursora sprawiła, iż produkt pirolizy charakteryzował się znacznie większym udziałem węgla pierwiastkowego oraz niższą zawartością pozostałych pierwiastków, aniżeli materiał wyjściowy. Ponadto proces pirolizy przyczynił się do spadku zawartości substancji mineralnej w wytworzonym materiale biowęglowym. Z kolei na podstawie miareczkowania Boehma określono, iż na powierzchni biowęgla znajduje się 0,8 mmol/g grup kwasowych i 0,2 mmol/g ugrupowań o charakterze zasadowym. W dalszej części pracy autorzy dowiedli, iż adsorpcja azotu amoniakalnego na otrzymanym biowęglu zachodzi zgodnie z modelem pseudo drugiego rzędu, a izotermę sorpcji najlepiej opisuje model Dubinina i Raduszkiewicza. Maksymalna pojemność adsorpcyjna dla tego modelu wynosiła 12,6 mg/g. W pracy wykazano, iż otrzymana pojemność jest wyższa w porównaniu z dostępnym na rynku handlowym węglem aktywnym. Badania S.F. Halim dowodzą, iż zużyty substrat grzybowy może być z powodzeniem stosowany do usuwania azotu amoniakalnego ze ścieków powstałych po nawożeniu gleb rolniczych [39].

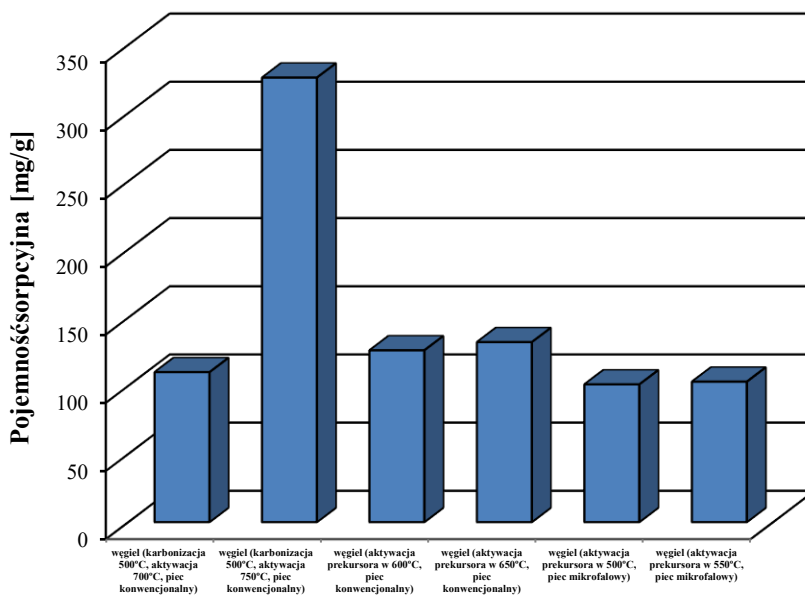
W pracy F. Zhanga i współpracowników [41] pozostałości grzybów jadalnych zostały wykorzystane do otrzymania węgla aktywnego na drodze aktywacji chemicznej chlorkiem cynku. Materiał węglowy został następnie przebadany pod kątem zdolności do usuwania ciekłych zanieczyszczeń z wody na przykładzie błękitu metylenowego i aniliny. Izoterma adsorpcji/desorpcji N_2 wykazała, że otrzymany węgiel charakteryzował się dużą powierzchnią właściwą wynoszącą $1070 \text{ m}^2/\text{g}$, z kolei całkowita objętość porów wynosiła $0,68 \text{ cm}^3/\text{g}$. Badania adsorpcyjne wykazały, iż węgiel aktywny otrzymany na drodze aktywacji chemicznej chlorkiem cynku jest w stanie maksymalnie zaadsorbować 662 mg błękitu metylenowego i 27 mg aniliny (Rysunek 2).



Rysunek 2. Adsorpcja błękitu metylenowego i aniliny na węglu aktywnym
Figure 2. Adsorption of methylene blue and aniline onto activated carbon

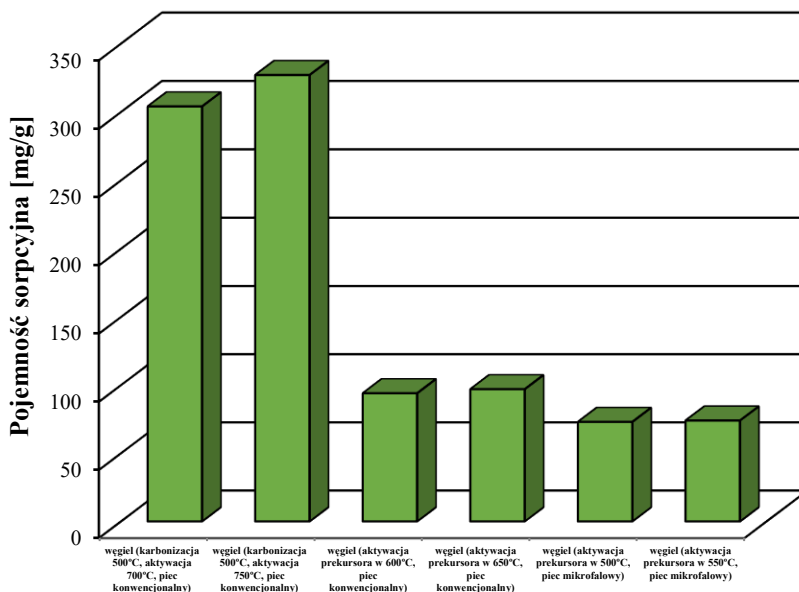
W obu przypadkach adsorpcja zachodziła zgodnie z modelem Langmuira i modelem kinetycznym pseudo drugiego rzędu. Badania termodynamiczne wykazały, że adsorpcja badanych zanieczyszczeń jest procesem endotermicznym i zachodzi w sposób spontaniczny. Skuteczność usuwania błękitu metylenowego wynosiła ponad 99%, a aniliny 86% z roztworów wodnych. Ponadto węgiel aktywny przedstawiony w pracy [41] wykazywał dobre właściwości regeneracyjne przy użyciu 90% roztworu etanolu. Po trzech cyklach regeneracji stopień usunięcia 100 mg/l błękitu metylenowego i 10 mg/l aniliny wynosił, ponad 75%. Dlatego też otrzymany węgiel aktywny może być stosowany jako wydajny, ekonomiczny i nadający się do recyklingu adsorbent do oczyszczania ścieków zawierających badane zanieczyszczenia.

W ciągu ostatnich lat obserwuje się znaczący wzrost liczby badań dotyczących właściwości grzybów leczniczych [42]. Jednym z nich jest gatunek *Inonotus obliquus*. Grzyb ten znany jest w Polsce pod takimi nazwami jak: błyskoperek podkorowy, huba ukośna, czy huba brzoźowa [43]. *Inonotus obliquus* poddaje się ekstrakcji nadkrytycznej w celu pozyskania terpenoidów, polisacharydów, czy cytokinin [44,45]. Odpad stanowiący pozostałość po ekstrakcji nadkrytycznej grzybów, może stanowić prekursor do produkcji adsorbentów węglowych. R Pietrzak i współpracownicy [46] otrzymywali węgle aktywne na drodze aktywacji fizycznej i bezpośredniej pozostałości po ekstrakcji nadkrytycznej *Inonotus obliquus*. Węgłe aktywne zostały otrzymane z wykorzystaniem ogrzewania konwencjonalnego i mikrofalowego. Wytworzone sorbenty węglowe poddano badaniom adsorpcyjnym wobec błękitu metylenowego i zieleni malachitowej z ich roztworów wodnych. Największą pojemnością sorpcyjną wobec błękitu metylenowego (300 mg/g, Rysunek 3) i zieleni malachitowej (323 mg/g, Rysunek 4) charakteryzowały się węgłe aktywne otrzymane w wyniku aktywacji fizycznej w piecu konwencjonalnym.



Rysunek 3. Adsorpcja błękitu metylenowego na węglach aktywnych

Figure 3. Adsorption of methylene blue onto activated carbons



Rysunek 4. Adsorpcja zieleni malachitowej na węglach aktywnych
Figure 4. Adsorption of malachite green onto activated carbons

Badania dowiodły, że sorbenty węglowe otrzymane za pomocą ogrzewania konwencjonalnego, charakteryzowały się wyższą efektywnością w usuwaniu barwników organicznych z ich wodnych roztworów w porównaniu z materiałami pozyskanymi w piecu mikrofalowym. Ponadto w przypadku wszystkich węgli aktywnych zaobserwowano, iż wraz ze wzrostem temperatury aktywacji wzrastała efektywność usuwania błękitu metylenowego i zieleni malachitowej. Z kolei na podstawie przebiegu izoterm przedstawionych w pracy [46] autorzy stwierdzili, iż, ilość zaadsorbowanych barwników organicznych zwiększa się wraz ze wzrostem stężenia początkowego barwnika. Wynikało to najprawdopodobniej z faktu, że przy niskich stężeniach proces adsorpcji związków organicznych na powierzchni materiałów porowatych przebiegał w sposób losowy [5].

UWAGI KOŃCOWE

Niniejszy artykuł jest publikacją przeglądową, który przedstawia obecny stan wiedzy na temat pozyskiwania sorbentów węglowych z odpadów grzybowych, które następnie wykorzystywane są w procesach usuwania ciekłych zanieczyszczeń. Wykorzystanie tego typu prekursorów może nieść pozytywne skutki dla środowiska, ponieważ zagospodarowuje się niepotrzebny, odpadowy materiał, którego utylizacja wymaga nakładów energii. Adsorbenty węglowe pozyskane z odpadów grzybowych

mogą z powodzeniem konkurować z komercyjnymi węglami aktywnymi. Koncepcja uzyskiwania węgla aktywnych z tego typu materiałów wyjściowych wymaga dalszej pracy i dogłębnych badań, które pozwolą na udoskonalenie procesu otrzymywania sorbentów węglowych charakteryzujących się wysoką skutecznością adsorpcyjną wobec badanych zanieczyszczeń.

PIŚMIENNICTWO CYTOWANE

- [1] K.Y. Foo, B.H. Hameed, *J. Hazard. Mater.*, 2009, **171**, 54.
- [2] R.Ch. Bansal, M. Goyal, *Adsorpcja na węglu aktywnym*, Wydawnictwo Naukowo-Techniczne, Warszawa, 2009.
- [3] Y.H. Chen, P.J Huang, *J. Environ. Chem. Eng.*, 2021, **9**, 106766.
- [4] R. Sharma, P.K. Klar, S. Dash, *Colloids Surf. A Physicochem. Eng. Asp.*, 2021, **624**, 126847.
- [5] A. Bazan-Woźniak, R. Pietrzak, *J. Chem. Eng.*, 2020, **393**, 124785.
- [6] A. Bazan-Woźniak, P. Nowicki, R. Wolski, R. Pietrzak, *Materials*, 2021, **14**, 3192.
- [7] P.S. Pauletto, T.J. Bandosz, *J. Hazard. Mater.*, 2022, **425**, 127810.
- [8] Y. Jiang, Q. Xie, Y. Zhang, C. Geng, B. Yu, J. Chi, *Int. J. Min. Sci. Technol.*, 2019, **29**, 513.
- [9] K. Januszewicz, P. Kazimierski, M. Klein, D. Kardaś, J. Łuczak, *Materials*, 2020, **13**, 2047.
- [10] T.J. Bandosz, *Activated Carbon Surfaces in Environmental Remediation*, Elsevier, 2006.
- [11] M.M. Yeganeh, T. Kaghazchi, M. Soleimani, *Chem. Eng. Technol.*, 2006, **29**, 1247.
- [12] H. Li, L. Liu, J. Cui, J. Cui, F. Wang, F. Zhang, *RSC Adv.*, 2020, **10**, 14262.
- [13] P. Nowicki, R. Pietrzak, *Adsorbenty i katalizatory. Wybrane technologie a środowisko*, Wydawnictwo Uniwersytet Rzeszowski, 2012.
- [14] R. Pietrzak, H. Wachowska, P. Nowicki, *Energy Fuels*, 2006, **20**, 1275.
- [15] A. Bazan-Woźniak, P. Nowicki, R. Pietrzak, *Environ. Res.*, 2018, **161**, 456.
- [16] P. Nowicki, H. Wachowska, R. Pietrzak, *J. Hazard. Mater.*, 2010, **181**, 1088.
- [17] S. Karadirek, H. Okkay, *J. Ing. Eng. Chem.*, 2018, **63**, 340.
- [18] N. Sazali, W.N.W. Salleh, A.F., *Mater. Res. Found.*, 2021, **113**, 203.
- [19] W.M.A.W. Daud, W.S.W. Ali, M.Z. Sulaiman, *Carbon*, 2000, **38**, 1932.
- [20] J. Y. Chen, *Activated Carbon Fiber and Textiles*, Woodhead Publishing, 2016.
- [21] P. Nowicki, H. Wachowska, *Wiad. Chem.*, 2008, **62**, 827.
- [22] S.A. Mirzaee, B.Bati, M.R. Valizadeh, H.T.Gomes, Z. Noorimotlagh, *Chem. Eng. Res. Des.*, 2022, **167**, 116.
- [23] M. Yu, Y. Han, J. Li, L. Wang, *Chem. Eng. J.*, 2017, **317**, 493.
- [24] T. Zhang, W.P. Walawender, L.T. Fan, M. Fan, D. Daugaard, R.C. Brown, *Fuel*, 2004, **105**, 53.
- [25] Z. Heidarinejad, M.H. Dehghani, M. Heidari, G. Javedan, I. Ali, M. Sillanpää, *Environ. Chem. Lett.*, 2020, **18**, 393.
- [26] J.W. Kim, M.H. Sohn, D.S. Kim, S.M. Sohn, Y.S. Kwon, *J. Hazard. Mater.*, 2001, **85**, 301.
- [27] H. K. Yağmur, İ. Kaya, *J. Mol. Struct.*, 2021, **1232**, 130071.
- [28] J. Romanos, M. Beckner, T. Rash, L. Firlej, B. Kuchta, P. Yu, G. Suppes, C. Wexler, P. Pfeifer, *Nanotechnology*, 2012, **233**, 7.
- [29] L. Zeng, X. Lou, J. Zhang, C. Wu, J. Liu, C. Jia, *Surf. Coat. Technol.*, 2019, **357**, 580.
- [30] J. Zhang, W. Zhang, H. Zhang, J. Pang, G. Cao, M. Han, Y. Yang, *Mater. Lett.*, 2017, **206**, 67.
- [31] S. Norouzi, M. Heidari, V. Alipour, O. Rahmanian, M. Fazlzadeh, F. Mohammadi-moghadam, H. Nourmoradi, B. Goudarzi, K. Dinadarloo, *Bioresource Technol.*, 2018, **258**, 48.
- [32] I.I.G. Inal, S.M. Holmes, A. Banford, Z. Aktas, *Appl. Surf. Sci.*, 2015, **357**, 696.

- [33] M. Kılıç, E. Apaydın-Varol, A.E. Pütün, *Appl. Surf. Sci.*, 2012, **261**, 247.
- [34] Y. Zhang, X. Song, Y. Xu, H. Shen, X. Kong, H. Xu, *J. Clean. Prod.*, 2019, **210**, 366
- [35] Ö. Akçakal, M. Şahin, M. Erdem, *Chem. Eng. Commun.*, 2019, **206**, 888.
- [36] P.K. Ingle, K. Attarkar, V.K. Rathod, *Green Process. Synth.*, 2019, **8**, 46.
- [37] Z. Sun, C. Srinivasakannan, J. Liang, X. Duan, *Arab. J. Sci. Eng.*, 2019, **44**, 5443 .
- [38] D.D. Sewu, H. Jung, S.S. Kim, D.S. Lee, S.H. Woo, *Bioresource Technol.*, 2019, **277**, 77.
- [39] S.F. Halim, S.K. Young, C.C. Tay, *Pertanika J. Sci. Technol.*, 2017, **25**, 9.
- [40] H.A. Aziz, M.N. Adlan, M.S.M. Zahari, S. Alias, *Waste. Manag. Res.*, 2004, **22**, 371.
- [41] H. Li, L. Liu, J. Cui, Jiali Cui, F. Wang, F. Zhang, *RSC Adv.*, 2020, **10**, 14262.
- [42] F.Q. Song, Y. Liu, X.S. Kong, W. Chang, G. Song, *Asian Pacific J. Cancer. Prev.*, 2013, **14** 1571.
- [43] J. Burczyk, A. Gawron, M. Slotwinska, B. Śmietana, K. Terminska, *Boll Chim Farm.*, 1996, **135**, 306.
- [44] L. Fan, S. Ding, L. Ai, K. Deng, *Carbohydr. Polym.*, 2012, **90**, 870.
- [45] N. Handa, T. Yamad, R. Tanaka, *Phytochemistry*, 2010, **71**, 1774.
- [46] A. Bazan-Woźniak, K. Machelak, R. Pietrzak, *Nauka i przemysł metody spektroskopowe w praktyce nowe wyzwania i możliwości*, Wydawnictwo Uniwersytetu Marii Curie-Skłodowskiej, Lublin, 2019.

Praca wpłynęła do Redakcji 22 lutego 2022 r.