

Małgorzata Urbańska*, Grzegorz Kłosowski*

**ALGI JAKO MATERIAŁ BIOSORPCYJNY – USUWANIE I ODZYSK
METALI CIĘŻKICH ZE ŚCIEKÓW PRZEMYSŁOWYCH**

**ALGAE AS BIOSORPTION MATERIAL – REMOVING AND RECYCLING
OF HEAVY METALS FROM INDUSTRIAL WASTEWATER**

Słowa kluczowe: biosorpcja, mikroalgi, makroalgi, oczyszczanie ścieków.

Key words: biosorption, microalgae, macroalgae, wastewater treatment.

Streszczenie

Publikacja stanowi syntetyczne zestawienie aktualnych trendów w badaniach naukowych nad wykorzystaniem biomasy alg w oczyszczaniu ścieków. Omówiono naturalne właściwości biosorpcyjne mikro- i makroalg, wskazując jednocześnie źródła ich pozyskiwania. Przedstawiono podstawowe mechanizmy biosorpcji oraz modele matematyczne, opisujące kinetykę procesu. Podkreślono, że naturalne właściwości biosorpcyjne alg można wykorzystać nie tylko do usuwania jonów metali toksycznych ze ścieków, ale także do odzysku metali ważnych ekonomicznie, bądź jako nośnik przyswajalnych mikroelementów o znaczeniu paszowym.

Summary

The publication is synthetic review of current trends in the study of use of algae biomass in wastewater treatment. Natural biosorption properties of micro- and macroalgae were discussed. Sources of recruitment of the algae for the biosorption process were also shown. Basic mechanisms of the biosorption and mathematical models describing the kinetics of the process were presented. Except use the algae for removing toxic metal ions from wastewater, research showing also the possibilities of the algae use to recycling of economically important metals or as enriched with microelements for production of fodders.

* **Mgr inż. Małgorzata Urbańska, dr inż. Grzegorz Kłosowski – Zakład Biotechnologii, Instytut Biologii Eksperymentalnej, Wydział Nauk Przyrodniczych, Uniwersytet Kazimierza Wielkiego w Bydgoszczy, ul. Chodkiewicza 30, 85-064 Bydgoszcz; tel.: 52 341 32 86; e-mail: urbanska@ukw.edu.pl**

1. WPROWADZENIE

Powstawanie znacznych ilości ścieków przemysłowych, zawierających szkodliwe dla środowiska metale ciężkie, jest związane z realizacją licznych procesów technologicznych w zakładach przemysłowych. Ścieki te pochodzą przede wszystkim z przemysłu chemicznego, motoryzacyjnego, papierniczego, rafinerii ropy naftowej, zakładów hutniczych i kopalń oraz galwanizerni, firm farbiarskich i garbarstwa. W celu realizacji polityki zrównoważonego rozwoju, należy dążyć do uzyskania podstawowych parametrów fizykochemicznych oczyszczonych ścieków, lepszych niż parametry wody w ich naturalnym odbiorniku. Spełnienie tego postulatu nie jest łatwe, dlatego najczęściej są stosowane procesy oczyszczania wieloetapowego, łączące zalety metod konwencjonalnych: mechanicznych, chemicznych i biologicznych [Dylewski i in. 1998]. Dopuszczalne poziomy stężenia poszczególnych jonów metali toksycznych w ściekach są regulowane przepisami prawnymi. W Polsce zgodnie z rozporządzeniem Ministra Środowiska [Rozporządzenie... 2009], największe dopuszczalne stężenie jonów metali w ściekach jest następujące: Hg – 0,06–0,2 mg·l⁻¹, Cd – 0,05–0,4 mg·l⁻¹, Zn – 2,0 mg·l⁻¹, Sn – 1,0–2,0 mg·l⁻¹, Cr(VI) – 0,05–0,5 mg·l⁻¹, Cr ogólny – 0,5–1,0 mg·l⁻¹, Co – 0,1–1,0 mg·l⁻¹, Cu, Ni i Pb – 0,1–0,5 mg·l⁻¹, Ag – 0,1 mg·l⁻¹.

Konieczność ochrony środowiska oraz względy ekonomiczne spowodowały, że bardzo istotnym zagadnieniem praktycznym stało się usuwanie ze ścieków przemysłowych metali ciężkich, a także odzyskiwanie metali szlachetnych. Wiele uwagi na całym świecie poświęca się metodom biologicznego usuwania zanieczyszczeń nieorganicznych, przede wszystkim biosorpcji i bioakumulacji, polegającym na wiązaniu metali z roztworów wodnych odpowiednio przez martwy lub żywy materiał biologiczny [Mattuschka i Straube 1993; Volesky i Holant 1995]. Koncepcja zastosowania mikroorganizmów, zwłaszcza alg, jako biosorbentów metali ciężkich, zasługuje na szczególną uwagę, ze względu na ich biologiczne pochodzenie oraz na znacznie mniejsze koszty ich pozyskiwania niż jonitów czy membran filtracyjnych. Ponadto, w przeciwieństwie do metod konwencjonalnych, biosorpcji nie dotyczą ograniczenia ekonomiczne, wynikające z małego stężenia metali ciężkich w roztworze. Usuwanie metali ze ścieków z udziałem mikroorganizmów jest procesem bardzo szybkim. Badania wykazały, że sorpcja 85–90% całej ilości usuniętego metalu następuje w czasie 10–15 minut, z czego znaczna ilość jest wiązana w czasie kilku sekund [Klimiuk i Łebkowska 2005].

Z licznych badań doświadczalnych wynika, że istnieje grupa mikroorganizmów, charakteryzujących się zdolnością wiązania metali ciężkich. Zalicza się do nich: grzyby pleśniowe [Dursun 2006, Wang i Chen 2009, Kapoor i in. 1999, Ianis i in. 2006], drożdże [Wang i Chen 2009, 2006; Vasudevan i in. 2003], bakterie [Wang i Chen 2009, Beolchini i in. 2003, Esposito i in. 2001] oraz algi [Wang i Chen 2009, Mehta i Gaur 2005, Romera i in. 2007, Hamdy 2000]. Biosorpcję można stosować nie tylko do usuwania jonów toksycznych metali ze strumieni ciekłych, ale także do odzysku metali cennych, takich jak srebro lub złoto [Veglio i Be-

olchini 1997]. Mikroorganizmy mogą również adsorbować ze swojego otoczenia jony pierwiastków radioaktywnych, takich jak uran [Veglio' i Beolchini 1997, Yang i Volesky 1999].

W celu zwiększenia sprawności usuwania metali z roztworu oraz polepszenia warunków sedymentacji, mikroorganizmy mogą być unieruchomione (immobilizowane) na nierozpuszczalnym w wodzie nośniku. Immobilizacja biosorbentów ułatwia ich wielokrotne wykorzystanie, w odróżnieniu od biomasy swobodnie zawieszanej w roztworze. Wydaje się, że biomasa martwa, użyta w charakterze biosorbentu metali ciężkich, jest atrakcyjniejsza niż biomasa żywa, ponieważ podczas jej wykorzystania nie odgrywają żadnej roli efekty toksyczne wywierane przez metale na organizmy żywe. Nie są obserwowane niepożądane interakcje metabolitów ze składnikami pożywki (strącanie, kompleksowanie, chelatowanie), jak również nie występuje konieczność utrzymania sterylnych warunków oraz zaspokojenia wymagań pokarmowych mikroorganizmów. Zastosowanie skutecznych metod desorpcji umożliwia regenerację biosorbentu, co z kolei stwarza możliwość użycia tego samego biosorbentu wielokrotnie, w cyklach powtarzających się nawet do ok. 33 razy [Klimiuk i Łebkowska 2005].

Usuwanie toksycznych i cennych metali ze ścieków przemysłowych jest bardzo ważne zarówno z punktu widzenia ochrony środowiska, jak i odzysku surowców. Zastosowanie procesu biosorpcji na skalę przemysłową musi być poprzedzone badaniami, mającymi na celu dobór odpowiedniego biosorbentu, charakteryzującego się nie tylko dużą pojemnością sorpcyjną, ale również możliwością jego skutecznej regeneracji, a także – niekiedy – selektywnością w stosunku do jonów metali.

Alternatywą dla procesu biosorpcji z wykorzystaniem martwej materii organicznej może być naturalna biomasa mikroorganizmów, szczególnie glonów, których stosowanie jest obecnie przedmiotem licznych prac badawczych. Stwierdzono, że jest to tani, szybko zwiększający biomasę surowiec odnawialny, występujący w dużych ilościach w morzach i oceanach, charakteryzujący się dużą pojemnością biosorpcyjną względem metali ciężkich. Zastosowanie tych organizmów w technologiach oczyszczania ścieków przemysłowych nabiera szczególnego znaczenia wobec konieczności poszukiwania nowych, korzystnych dla środowiska i uzasadnionych ekonomicznie rozwiązań. Obserwowana ciągła tendencja zaostrzania norm, określających dopuszczalne wartości stężeń metali ciężkich obecnych w ściekach sprawia ponadto, że – pomimo zaawansowanych technologii – konwencjonalne metody oczyszczania okazują się niewystarczające i zbyt kosztowne. Dotyczy to zwłaszcza ścieków, w których stężenie metalu nie przekracza $100 \text{ mg} \cdot \text{l}^{-1}$ [Aksu i in. 1998, Schiewer, Volesky 1995].

2. ALGI

Głony, algi (łac. *Algae*, gr. *Phykos*) są grupą organizmów fotoautotroficznych, należących do kilku odrębnych królestw (roślin, protistów i bakterii). Mają one beztkankową bu-

dowę ciała i podobnie jak rośliny wyższe przeprowadzają proces fotosyntezy. W obrębie tej grupy organizmów jest obserwowane znaczne zróżnicowanie morfologiczne. Algi mogą być mikroskopijne (mikroalgi) lub dochodzić nawet do kilkudziesięciu metrów długości (makroalgi, wodorosty). Geneza polskiej nazwy alg jest kojarzona z gwarą góralską, w której funkcjonowało określenie „glony”, użyte następnie i spopularyzowane przez Rostafińskiego. W podręcznikach botaniki jego autorstwa zastąpiono tym określeniem dawniej używaną nazwę „wodorosty”, odnoszącą się do wszystkich roślin (zarówno niższych, jak i wyższych) obecnych w środowisku wodnym [Starmach 1963]. Występowanie glonów stwierdzono wszędzie tam, gdzie może być woda: gleba, skały, kora drzew, lodowce, gorące źródła, zagłębienia tkanek i jamy ciała innych organizmów [Kawecka i Eloranta 1994].

Aktualnie na świecie wiele ośrodków naukowych realizuje projekty badawcze, mające na celu poszukiwanie nowych zastosowań dla tych organizmów. Ranga tych działań nabiera szczególnego znaczenia wobec konieczności zredukowania emisji CO₂. Od wielu lat systematycznie są rozwijane technologie produkcji biomasy alg w ramach tzw. „farm glonów” w zbiornikach otwartych. Buduje się fotobioreaktory na terenach o dużym nasłonecznieniu (pustynie) lub w sąsiedztwie zakładów emitujących znaczne ilości CO₂ (elektrociepłownie). Wykorzystanie ditlenku węgla jako czynnika istotnie zwiększającego wydajność fotosyntezy służy jednocześnie redukcji emisji tego gazu do atmosfery [Brennan i Owende 2010]. Duża wydajność biomasy alg o zróżnicowanym składzie substancji organicznych (węglowodany, oleje, białko), hodowanych w bioreaktorach, stwarza również realne perspektywy wykorzystania ich w technologiach produkcji paliw alternatywnych. Dlatego też dużym zainteresowaniem cieszy się idea wykorzystania alg w biorafineriach do wytwarzania paliw odnawialnych: biodiesla (transestryfikacja tłuszczu), bioetanolu lub biogazu (biokonwersja polisacharydów). Biomase alg wykorzystuje się również do produkcji biowodoru lub bezpośrednio spala w kogeneratorach w celu uzyskania energii cieplnej i elektrycznej [Frąc i in. 2009, Kłosowski i in. 2010].

Aktualnie szacuje się, że z ponad 25 000 znanych gatunków alg, około 70 wykorzystuje się do produkcji żywności, paszy, kosmetyków i biochemikaliów [Henrikson 1997]. Istniejąca w wielu regionach świata możliwość efektywnej uprawy glonów sprawia, że zagadnienie ich zastosowania pozostaje nadal wyzwaniem dla naukowców.

3. WŁAŚCIWOŚCI BIOSORPCYJNE ALG

Biosorpcja jest procesem szybkiego, odwracalnego wiązania jonów metali z roztworów wodnych przez biomasę. Mechanizm procesu ma charakter bierny i nie podlega kontroli metabolizmu komórkowego [Davis i in. 2003]. Wiązanie jonów metali może zachodzić zgodnie z mechanizmem adsorpcji fizycznej lub chemicznej (wymiana jonowa, kompleksowanie, mikrostrącanie, chelatowanie, chemisorpcja) [Veglio i Beolchini 1997]. Podstawowym czynnikiem, mającym wpływ na występowanie i wydajność zjawiska biosorpcji jest specyficzna

budowa chemiczna ściany komórkowej organizmów wchodzących w skład biomasy. W zależności od gatunku alg, budowa ściany komórkowej wykazuje pewne zróżnicowanie, wynikające z obecności różnych makrocząsteczek, głównie polisacharydów, związków z grupy lipidów oraz białek, charakteryzujących się występowaniem licznych miejsc potencjalnie wykazujących zdolność do wiązania jonów metali. Jony te są adsorbowane przez biomasę alg najczęściej w wyniku wymienionych wcześniej fizykochemicznych oddziaływań z grupami funkcyjnymi (np. karboksylową, hydroksylową, aminową, siarczanową, fosforanową), znajdującymi się na powierzchni ściany komórkowej biosorbentu [Davis i in. 2003, Fourest i Volesky 1997].

Charakter mechanizmu i wydajność procesu biosorpcji metali ciężkich z użyciem alg jest również, w pewnym stopniu, cechą wynikającą z budowy alg i związaną z tym przynależnością taksonomiczną do danej gromady, a nawet gatunku, uzależnioną ponadto od warunków wzrostu [Romera i in. 2007, Hashim i Chu 2004]. Barwniki fotosyntetyczne alg wykazują różną barwę, zależnie od przynależności systematycznej (gromady): niebieską (sinice – *Cyanophyceae*), czerwoną (krasnorosty – *Rhodophyta*), zieloną (zielenice – *Chlorophyta*) oraz brązową (brunatnice – *Phaeophyta*). Ze względu na zawartość wielocukrów, najwydajniejszym biosorbentem są algi brązowe, szczególnie grupa *Sargassum*. W strukturze ściany komórkowej brunatnic morskich występują włókniste obszary, złożone głównie z luźno ułożonych mikrofibryli celulozowych, wkomponowanych w bezpostaciowe matrix kwasu polisacharydowego, tworzącego ponadto połączenia z białkami [Vijayaraghavan i Prabu 2006, Andrade i in. 2004]. Kwasy alginowe wyizolowane z brunatnych makroalg są liniowymi karboksylowanymi kopolimerami, składającymi się głównie z kwasów β -D-mannuronowego (M-blok) i α -L-guluronowego (G-blok), połączonych w różnych proporcjach wiązaniem 1,4-glikozydowym. Sekwencje bloków M i G wykazują istotne zróżnicowanie strukturalne, a ich proporcje w alginianach determinują właściwości fizyczne i reaktywność tej grupy polisacharydów. W strukturach kwasów alginowych występuje również siarczan fukozy. Kwaśne polisacharydy, występujące w ścianach komórkowych brunatnic, są wskazywane jako czynnik decydujący o pojemności biosorpcyjnej względem metali [Davis i in. 2003, Vijayaraghavan i Prabu 2006].

Alginiany, czyli sole kwasu alginowego, są postrzegane jako relatywnie tanie biopolimery, z których przez odpowiednią obróbkę można pozyskiwać granulki sorbentu, możliwe do zastosowania w rozwiązaniach procesowych i aparaturowych identycznych jak w przypadku wymienniczy jonowych. Ze względu na możliwość regeneracji w wyniku desorpcji, sorbent można używać wielokrotnie do usuwania metali ciężkich [Kwiatkowska i Wójcik 2000]. Nastaj i Roik [2011] dokonali przeglądu prac z zakresu teoretyczno-doświadczalnych badań procesu biosorpcji jonów Cu(II) z roztworów wodnych z użyciem różnych biosorbentów. W pracy porównano maksymalne biosorpcyjne pojemności bakterii, drożdży i grzybów z pojemnością biopolimerów, takich jak alginiany oraz chitozan, w usuwaniu jonów miedzi z zanieczyszczonych roztworów wodnych. Autorzy wskazują, że wymienione biopolimery,

ze względu na nietoksyczność, łatwą dostępność oraz niską cenę, a także możliwość łatwej regeneracji, są konkurencyjnymi materiałami w sorpcji jonów miedzi w porównaniu z mikroorganizmami, jak i również konwencjonalnymi adsorbentami (węgiel aktywny, adsorbenty polimerowe i zeolity).

Wydajność procesu biosorpcji z zastosowaniem alg tworzących plechy (makroalg) wykazuje istotne zróżnicowanie, związane z przynależnością taksonomiczną do danej gromady lub gatunku. Hashim i Chu [2004] poddali ocenie możliwości biosorpcji Cd(II) przez siedem gatunków makroalg zaliczanych do gromady brunatnic (*Sargassum siliquosum*, *S. baccularia*, *Padina tetrastomatica*), zielenic (*Chaetomorpha linum*) oraz krasnorostów (*Gracilaria changii*, *G. edulis*, *G. salicornia*). Najlepsze rezultaty stwierdzono w przypadku gatunku *Sargassum baccularia* ($q_{\max} = 83,00 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$) zaliczanego do brunatnic, następnie *Chaetomorpha linum* ($q_{\max} = 53,8 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$) należącego do gromady zielenic, najgorsze natomiast – w odniesieniu do gatunku *Gracilaria salicornia* ($q_{\max} = 17,9 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$) zaliczanego do gromady krasnorostów. W Polsce dominującą grupę glonów stanowią zielenice i brunatnice, dlatego zasadne może być kontynuowanie badań, mających na celu charakterystykę biosorpcyjną rodzimych gatunków [Zielińska i in. 2007].

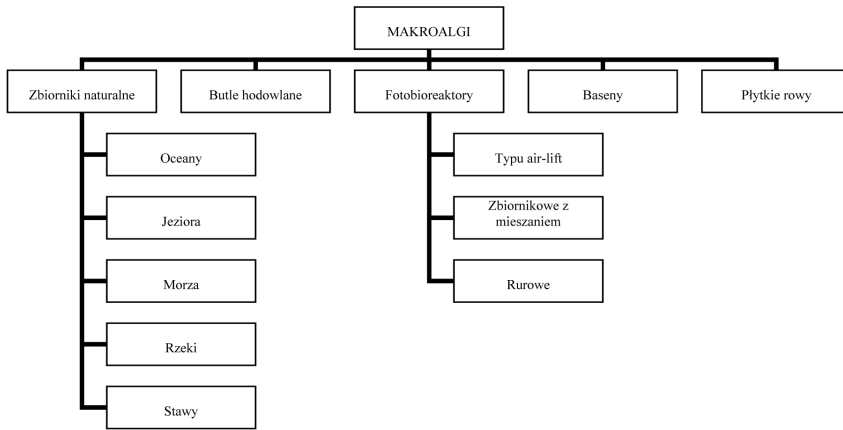
Wpływ parametrów hodowli (natężenie światła i początkowe stężenie glukozy) na pojemność biosorpcyjną komórek mikroalgi *Spirulina* sp. badali Chojnacka i in. [2004]. Zauważyli oni, że biomasa wyhodowana z wykorzystaniem metabolizmu auto- lub heterotroficznego charakteryzuje się większą zdolnością wiązania kationów niż biomasa wyhodowana z wykorzystaniem metabolizmu mieszanego (miksotroficznego). Zwiększenie natężenia światła sprzyja syntezie komórek o większej pojemności biosorpcyjnej, a w warunkach zwiększonego stężenia substratu organicznego (glukozy) powstają komórki o mniejszej pojemności biosorpcyjnej.

W literaturze można znaleźć liczne zestawienia, w których są porównywane pojemności biosorpcyjne różnych gatunków mikro- i makroalg [Wang i Chen 2009, Veglio' i Beolchini 1997, Davis i in. 2003]. Zastosowanie biomasy alg jako biosorbentu wymaga jednak dalszych badań doświadczalnych, mających na celu otrzymanie pełnej jego charakterystyki oraz dobór jak najlepszych warunków prowadzenia procesu biosorpcji i regeneracji biomasy.

4. ŹRÓDŁA POZYSKIWANIA BIOMASY ALG DO BIOSORPCJI

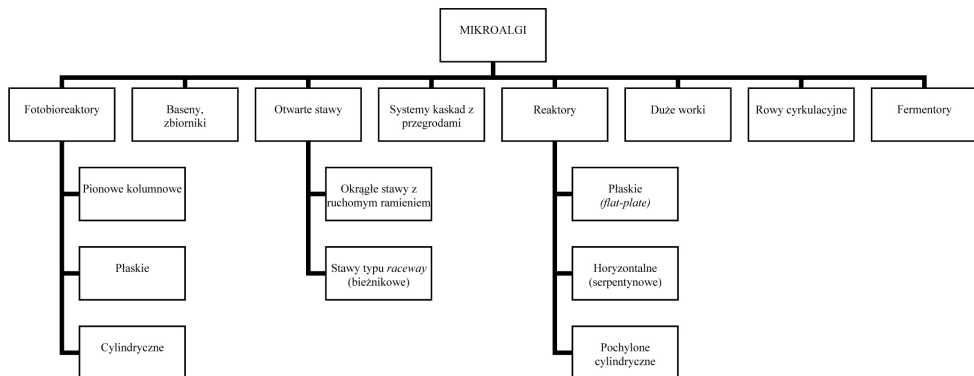
Najczęściej stosowaną metodą pozyskiwania makroalg (ze względu na trudności w hodowli sztucznej) jest bezpośrednie odławianie ze zbiorników naturalnych (oceany, morza, jeziora, stawy, rzeki), za pomocą specjalnych kombajnów bądź tradycyjną metodą – ręcznie (rys. 1) [Chojnacka 2009]. Z kolei mikroalgi można hodować na skalę przemysłową w otwartych rowach cyrkulacyjnych bądź stawach lub zamkniętych fotobioreaktorach z użyciem odpowiednio dobranej pożywki mineralnej, intensyfikując proces foto-

syntezy przez wzbogacanie podłoża w źródło węgla w postaci CO₂ i doświetlanie hodowli kombinacją światła słonecznego i sztucznego (rys. 2) [Xu i in. 2009, Ugwu i in. 2008]. Hodowle w systemach otwartych nie pozwalają na wzrost we w pełni kontrolowanych warunkach oświetlenia, temperatury i stężenia składników odżywczych. Istotny może się okazać również problem utrzymania czystości szczepu ze względu na większe prawdopodobieństwo (w porównaniu z systemem zamkniętym) zakażenia hodowli [Chojnacka i in. 2009].



Rys. 1. Potencjalne źródła pozyskiwania biomasy makroalg do celów technologicznych [wg Chojnacka i in. 2009]

Fig. 1. Potential sources of acquiring the biomass of macroalgae for technological destinations [by Chojnacka et al. 2009]



Rys. 2. Stosowane systemy do prowadzenia hodowli mikroalg [wg Chojnacka i in.2009]

Fig. 2. Applying systems for the cultivation of microalgae [by Chojnacka et al. 2009]

Z danych literaturowych wynika, że w Polsce podstawowym źródłem makroalg jest Morze Bałtyckie. Z uwagi na małe zasolenie i specyficzne warunki tego zamkniętego akwenu, Bałtyk jest zasobny zarówno w glony typowo słodkowodne, jak i gatunki charakterystyczne dla wód morskich. Obserwowana w ostatnich latach przyspieszona eutrofizacja sprzyja zwiększeniu ilości wodorostów w Morzu Bałtyckim. Usuwanie nadmiaru alg z morza, zwłaszcza w okresie zakwitów, może stanowić potencjalne źródło biomasy wykorzystywanej do oczyszczania ścieków metodą biosorpcji [Zielińska i in. 2007]. Jak podaje Michalak i Chojnacka [2010] mokra masa glonów zebranych ze strefy przybrzeżnej Zatoki Gdańskiej w zależności od warunków pogodowych może wynosić od 350–1000 Mg.

Materiał biologiczny wiążący jony metali może być również produktem odpadowym z wielu gałęzi przemysłu: farmaceutycznego (biomasa po produkcji antybiotyków), biotechnologicznego lub spożywczego (procesy fermentacyjne). Przykładem mogą być badania Vilar i in. [2008], w których do usuwania Cu(II) użyto odpadów z alg po ekstrakcji agaru w formie granulatu. W porównaniu z surowcem wyjściowym, tj. brunatnicą *Gelidium sesquipedale*, granulaty miały podobną pojemność biosorpcyjną względem niewielkich stężeń metalu w roztworze, przy czym zastosowanie granulatu było bardziej ekonomiczne.

5. WYZNACZANIE RÓWNOWAGI PROCESU BIOSORPCJI

5.1. Uwagi ogólne

Materiał biologiczny, który może być potencjalnie użyty w charakterze biosorbentu jonów metali z roztworów, musi być poddany ocenie, mającej na celu wyznaczenie jego pojemności biosorpcyjnej. Autorzy badań nad kinetyką procesu biosorpcji jonów metali zawartych w roztworze wodnym zazwyczaj opierają się na eksperymentach, w których biosorbent jest poddawany kontaktowi z roztworem jonów metalu o zdefiniowanym stężeniu początkowym. W przypadku użycia glonów jako biosorbentu często proces kontaktowania jest realizowany w wytrząsarkach, w warunkach izotermicznych i stałej intensywności wytrząsania, w celu zapewnienia maksymalnego kontaktu biosorbentu z roztworem. Kinetykę procesu śledzi się aż do chwili uzyskania równowagi w układzie sorpcyjnym, przejawiającej się brakiem zmian stężenia jonów metalu w roztworze [Nastaj i Roik 2011]. W przypadku wykorzystania żywej biomasy mikroorganizmów (możliwe występowanie mechanizmów bioakumulacji i biotransformacji), po związaniu maksymalnej ilości jonów metalu z roztworem, niekiedy jest obserwowane zjawisko naturalnej, częściowej desorpcji [Klimiuk i Łebkowska 2005]. Z tego względu na etapie opracowywania nowych technologii, celowe jest scharakteryzowanie kinetyki procesu, tzn. prędkości sorpcji i desorpcji metalu z użyciem konkretnego biosorbentu. W przypadku biosorbentów stan równowagi jest osiąganym zazwyczaj w ciągu kilku minut, co istotnie odbiega od procesów sorpcyjnych z użyciem węgli aktywnych lub wymie-

niaczy jonowych, w których czas niezbędny do osiągnięcia równowagi jest mierzony w godzinach [Filipiuk i in. 2006].

Badania nad kinetyką procesu biosorpcji jonów metali z roztworów wodnych są niezbędne do ustalenia czasu, w którym dochodzi do osiągnięcia stanu równowagi, jak również do zdefiniowania optymalnych warunków realizacji procesu. W tym celu niezbędna jest ocena podstawowych parametrów procesu, czyli wpływu początkowych stężeń jonów metali i biosorbentu, pH, czasu kontaktu biomasy z roztworem i temperatury.

5.2. Wpływ wybranych parametrów procesu na kinetykę biosorpcji

Istotny wpływ na wydajność biosorpcji wymienionych parametrów procesu potwierdzają badania publikowane między innymi przez Deng i in. [2009]. Ocenili oni efektywność biosorpcji jonów chromu(VI) z wykorzystaniem suszonej i rozdrobnionej biomasy zielonej algi *Cladophora albida* w systemie okresowym. Przeanalizowali wpływ: pH (0,5–12), stężenia początkowego jonów Cr(VI) (20–154 mg·l⁻¹), stężenia biomasy (0,2–10 g·l⁻¹), temperatury (25°C, 35°C, 45°C) oraz obecności anionów azotanowych, chlorkowych i siarczanowych (1–10 mmol·l⁻¹) na kinetykę procesu biosorpcji. Największą wydajność usuwania jonów Cr(VI) uzyskano gdy pH roztworu wynosiło 0,5, stężenie biomasy – 2 g·l⁻¹, a temperatura – 25°C. Badając wpływ początkowego stężenia sorbatu na kinetykę procesu stwierdzono zwiększenie efektywności usuwania jonów z roztworu, skorelowane ze zwiększeniem początkowego stężenia (C_0) jonów chromu (VI), w stałej temperaturze realizacji procesu (tab. 1). Wykazano ponadto, że efektywność usuwania jonów Cr(VI) z roztworu zwiększa się wraz ze wzrostem temperatury od 25 do 45°C, przy tym samym stężeniu początkowym ($C_0 = \text{const}$), stałym pH = 2 i stężeniu biomasy 2 g·l⁻¹. Wpływ obecności anionów azotanowych, chlorkowych i siarczanowych w roztworze był znikomy i powodował zmniejszenie efektywności usuwania jonów Cr(VI) odpowiednio o 1,96, 6,63 i 4,25% (stężenie każdego anionu – 10 mmol·l⁻¹, pH = 2,0, T = 25°C, stężenie biomasy – 2 g·l⁻¹). Szybkość wiązania jonów Cr(VI) była największa w pierwszych 60 minutach prowadzenia procesu, po czym obserwowano jej stopniowe zmniejszenie.

Tabela 1. Wpływ początkowego stężenia jonów Cr(VI) i pH na skuteczność ich usuwania w temperaturze 25°C [wg Deng i in. 2009]

Table 1. Effect of initial Cr(VI) concentration and pH on Cr(VI) removal at temperatures 25°C [by Deng et al. 2009]

Stężenie początkowe (C_0) jonów Cr(VI), (mg·l ⁻¹)	Zdolność usuwania jonów Cr(VI)* (mg·g ⁻¹)			
	pH=0,5	pH=1,0	pH=2,0	pH=8,0
20	10,2	10,2	8,3	1,4
154	47,1	38,2	25,4	11,8

* (q_{eq}) – pojemność biosorpcyjna w stanie równowagi

Karthikeyan i in. [2007] scharakteryzowali proces wiązania jonów Cu(II) z użyciem suszonej (60°C) i rozdrobnionej ($\varphi = 0,5$ mm) biomasy algi zielonej *Ulva fasciata* i brązowej algi *Sargassum* sp. W badaniach przeanalizowano wpływ pH (2–8), stężenia biomasy (0,1–5 g·l⁻¹) oraz początkowego stężenia jonów Cu(II) (20–500 mg·l⁻¹) w temperaturze 22 ± 1°C na kinetykę procesu biosorpcji. Odwrotnie niż we wcześniej opisanych badaniach zauważono, że w przypadku alg *Sargassum* sp. i *Ulva fasciata* wraz ze zwiększeniem pH odpowiednio od 1,0 do 4,0 i od 1,0 do 5,0 zwiększa się ilość jonów Cu(II) związanych z roztworu, co sugeruje istnienie specyficznych, gatunkowych cech, wpływających na wydajność biosorpcji. Gdy wartości pH były większe (pH > 5) nie zaobserwowano dalszego znaczącego zwiększenia się ani zmniejszenia ilości jonów miedzi usuwanych z roztworu. Ilość związanych jonów miedzi(II) zwiększa się również wraz ze wzrostem stężenia biomasy. Maksymalną pojemność sorpcyjną uzyskano, gdy dawka biosorbentu wynosiła 1 g·l⁻¹. Prowadzenie procesu biosorpcji w takich warunkach (pH 5,5 ± 0,5) umożliwia uzyskanie pojemności biosorpcyjnej na poziomie 73,5 mg·g⁻¹ w przypadku *Ulva fasciata* i 72,5 mg·g⁻¹ w przypadku *Sargassum* sp. Znacząca ilość jonów Cu(II) została związana z biomasa już w ciągu 30 minut.

Zielińska i Chojnacka [2009] do biosorpcji jonów Cr(III) użyły niebieskozielonej mikroalgi *Spirulina maxima*. W badaniach sprawdzano stałą szybkości, a także wpływ pH (3–5), temperatury (20–60°C), początkowego stężenia jonów Cr(III) (100–300 mg·l⁻¹) i stężenia biomasy (0,1–5 g·l⁻¹) na pojemność biosorpcyjną w stanie równowagi. Zaobserwowano zwiększenie się pojemności biosorpcyjnej o 27% ze wzrostem temperatury z 20 do 30°C, i tylko o 5% przy dalszym wzroście temperatury od 30 do 40°C. Stwierdzono, że utrzymywanie temperatury wyższej niż temperatura otoczenia może okazać się ekonomicznie nieuzasadnione, ze względu na dodatkowe koszty instalacji grzewczej i energii, dalsze badania prowadzono w temperaturze 20°C. Z badań wynika, że ze zwiększeniem pH i początkowego stężenia jonów Cr(III) zwiększa się pojemność biosorpcyjna, a wzrost stężenia biosorbentu powoduje jej zmniejszenie. Największą pojemność biosorpcyjną (165 mg·g⁻¹) uzyskano gdy początkowe stężenie jonów Cr(III) wynosiło 300 mg·l⁻¹, stężenie biomasy – 0,1 g·l⁻¹, pH = 5, a temperatura 20°C [Zielińska i Chojnacka 2009].

Z analizy przedstawionych prac wynika, że parametrem procesu, mającym największy wpływ na wydajność biosorpcji z użyciem danego biosorbentu jest wartość pH roztworu. Należy podkreślić, że ma ono wpływ nie tylko na protonację grup funkcyjnych na powierzchni biosorbentu, ale również na procesy zachodzące w roztworze wodnym (hydroliza, reakcje redox, precypitacja, kompleksowanie przez organiczne/nieorganiczne ligandy) [Esposito i in. 2002]. Najbardziej uzasadniony ze względów ekonomicznych jest taki dobór parametrów procesu, aby prowadzenie biosorpcji było maksymalnie efektywne w temperaturze otoczenia, ponieważ sztuczne utrzymywanie wyższych temperatur skutkuje relatywnie niewielkim zwiększeniem pojemności biosorpcyjnej, wiąże się natomiast ze wzrostem kosztów eksploatacyjnych [Wang i Chen 2006].

5.3. Matematyczny opis procesu biosorpcji – modele równowagi

Parametrem charakteryzującym przydatność biosorbentu jest jego pojemność biosorpcyjna, wyrażana jako masa jonów metalu zaadsorbowanych w suchej masie biosorbentu w relacji do aktualnego stężenia w roztworze wodnym [Nastaj i Roik 2011]:

$$q = \frac{(C_0 - C) \cdot V}{m_{ads}} \quad (1)$$

gdzie:

- V – objętość roztworu zawierającego jony metalu (ml),
- C_0 – początkowe stężenie metalu w roztworze ($\text{mg} \cdot \text{l}^{-1}$),
- C – stężenie równowagowe metalu w roztworze ($\text{mg} \cdot \text{l}^{-1}$),
- m_{ads} – masa suchego biosorbentu w mieszaninie reakcyjnej (g).

Do opisu szybkości procesu biosorpcji oraz określania parametrów determinujących jego szybkość, zwykle stosuje się dwa modele kinetyczne, bazujące na pojemności sorpcyjnej biosorbentu:

- pierwszorzędowy, określony równaniem Lagergrena [Aksu 2001]:

$$\frac{dq}{dt} = k_{1,ad} \cdot (q_{eq} - q) \quad (2)$$

gdzie:

- q_{eq} i q – masa jonów metalu zaadsorbowanych na biosorbencie, odpowiednio w stanie równowagi i czasie t ($\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$),
- $k_{1,ad}$ – stała szybkości modelu pseudo-pierwszorzędowego (min^{-1});
- drugorzędowy, wyrażony równaniem [Aksu 2001]:

$$\frac{dq}{dt} = k_{2,ad} \cdot (q_{eq} - q)^2 \quad (3)$$

gdzie:

- $k_{2,ad}$ – stała szybkości modelu pseudo-drugorzędowego ($\text{g} \cdot \text{mg}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$).

Powyższe modele znajdują również zastosowanie w analizie wpływu parametrów procesowych (pH, początkowego stężenia sorbatu C_0 ($\text{mg} \cdot \text{l}^{-1}$), stężenia sorbenta C_s ($\text{g} \cdot \text{l}^{-1}$) i temperatury) na parametry modeli kinetycznych (pojemność biosorpcyjną q ($\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$) i stałą szybkości k). W celu odróżnienia kinetyki reakcji chemicznych, określającej zmiany stężenia reagentów w czasie, od kinetyki procesu biosorpcji, związanej ze zmianą pojemności biosorpcyjnej przyjęto, że modele opisujące sorpcję sorbatu z roztworu wodnego będą nazywane pseudo-pierwszo- i pseudo-drugorzędowymi [Michalak i in. 2006].

Do opisu równowagi procesu biosorpcji często są stosowane modele Langmuira i Freundlicha. Model Langmuira, za pomocą którego często uzyskuje się najlepsze dopasowanie do danych eksperymentalnych, opisuje równanie [Aksu 2001]:

$$q_{eq} = \frac{q_{maks} \cdot b \cdot C_{eq}}{1 + b \cdot C_{eq}} \quad (4)$$

gdzie:

q_{maks} – maksymalne stężenie jonów metalu zaadsorbowanych w fazie stałej biosorbentu przy jednowarstwowym pokryciu jego powierzchni ($\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$),

C_{eq} – stężenie adsorbowanego metalu w roztworze w stanie równowagi ($\text{mg} \cdot \text{l}^{-1}$),

b – stała adsorpcji z równania Langmuira ($\text{l} \cdot \text{mg}^{-1}$).

Parametr b jest miarą powinowactwa i wydajności biosorpcji różnych biomas. Duża wartość współczynnika b świadczy o dużym powinowactwie biosorbentu do sorbatu. Z tego względu biosorbenty o największym współczynniku b wydają się najbardziej pożądane, zwłaszcza jeżeli umożliwiają uzyskanie najwyższej możliwej q_{maks} [Zielińska i in. 2007, Davis i in. 2003].

Model Freundlicha opisuje równanie [Aksu 2001]:

$$q_{eq} = K_F \cdot C_{eq}^{1/n} \quad (5)$$

gdzie:

K_F i n – stałe równania izotermy Freundlicha.

6. PODSUMOWANIE I WNIOSKI

W rezultacie procesu biosorpcji jonów metali ciężkich powstaje znaczna ilość biomasy, którą można zagospodarować na wiele sposobów. W przypadku zastosowania alg jako taniego i ogólnodostępnego biosorbentu, nie zawsze proces regeneracji w wyniku desorpcji jest konieczny i ekonomicznie uzasadniony. Alternatywą jest spalanie wykorzystanej biomasy, połączone z odzyskiem metalu z popiołu [Zielińska i in. 2007]. Umożliwia to utylizację zużytego biosorbentu organicznego i jednoczesne wytworzenie dodatkowej energii w procesie spalania [Chojnacka i in. 2005a].

Niewątpliwie interesującym i nowatorskim rozwiązaniem jest wykorzystanie biosorpcji do wytwarzania biologicznych dodatków paszowych z użyciem makroalg i mikroalg w celu zwiększenia przyswajalności mikroelementów przez nie zaadsorbowanych [Zielińska i in. 2007, Chojnacka i Górecki 2009, Michalak i Chojnacka 2010, Chojnacka 2007]. Propozycja takiego wykorzystania alg została po raz pierwszy zaprezentowana przez laboratorium Instytutu Technologii Nieorganicznej i Nawozów Mineralnych Politechniki Wrocław-

skiej i zastrzeżona w zgłoszeniu patentowym [Chojnacka i in. 2005b]. Bogactwo składników odżywczych (białka, węglowodany, witaminy, kwasy tłuszczowe) glonów stwarza możliwość wykorzystania ich jako efektywnego naturalnego suplementu w żywieniu zwierząt. Autorzy badań w tym zakresie zakładają, że nośnik biologiczny będzie pokrywał 100% zapotrzebowania zwierząt na mikroelementy (Co, Cr, Cu, Mn, Zn) istotne dla ich prawidłowego funkcjonowania. Wskazuje się jednocześnie, że idea zastosowania tak wzbogaczonej biomasy glonów w żywieniu zwierząt jest zgodna z obecnie panującym trendem poszukiwania mineralnych suplementów diety, alternatywnych dla soli nieorganicznych [Michalak i Chojnacka 2010].

Biotechnologiczne metody oczyszczania wodnych ścieków przemysłowych z metali ciężkich z zastosowaniem biomasy alg są obecnie przedmiotem intensywnych badań na całym świecie i niewątpliwie stanowią wyzwanie dla biotechnologów związanych z ochroną lub odnową środowiska. Przegląd opublikowanych prac z zakresu badań teoretyczno-dosлідzawczych wskazuje, że zarówno mikro-, jak i makroalgi mogą być z powodzeniem stosowane jako biosorbenty w procesie biosorpcji jonów metali. Niewątpliwym atutem alg są ich naturalne właściwości biosorpcyjne, co w połączeniu ze stosunkowo prostymi i tanimi metodami ich pozyskiwania, stymuluje do kontynuacji badań, zmierzających do optymalizacji i upowszechnienia procesu biosorpcji jako metody oczyszczania ścieków, a być może również do znalezienia nowych zastosowań dla alg.

PIŚMIENNICTWO I AKTY PRAWNE:

- AKSU Z. 2001. Equilibrium and kinetic modelling of cadmium(II) biosorption by *C. vulgaris* in a batch system: effect of temperature. *Sep. Purif. Technol.* 21: 285–294.
- AKSU Z., EGRETLI G., KURSAL T. 1998. A comparative study of copper(II) biosorption on Ca-alginate, agarose and immobilized *C. vulgaris* in a packed-bed column. *Proc. Biochem.* 4(33): 393–400.
- ANDRADE L.R., SALGADO L.T., FARINA M., PEREIRA M.S., MOURÃO P.A.S., FILHO G.M.A. 2004. Ultrastructure of acidic polysaccharides from the cell walls of brown algae. *J. Struct. Biol.* 145: 216–225.
- BEOLCHINI F., PAGNANELLI F., TORO L., VEGLIÒ F. 2003. Biosorption of copper by *Sphaerotilus natans* immobilised in polysulfone matrix: equilibrium and kinetic analysis. *Hydrometallurgy* 70: 101–112.
- BRENNAN L., OWENDE P. 2010. Biofuels from microalgae – A review of technologies for production, processing, and extractions of biofuels and co-products. *Renew. Sust. Energ. Rev.* 14: 557–577.
- CHOJNACKA K. 2007. Using biosorption to enrich the biomass of *Chlorella vulgaris* with microelements to be used as mineral feed supplement. *World J. Microbiol. Biotechnol.* 23: 1139–1147.

- CHOJNACKA K. 2009. Technologiczne zastosowanie alg w przemyśle spożywczym i chemicznym. *Przem. Chem.* 88: 414–418.
- CHOJNACKA K., CHOJNACKI A., GÓRECKA H. 2004. Wpływ parametrów hodowli mikroalg *Spirulina sp.* na pojemność biosorpcyjną komórek. *Inż. Chem. Procesowa* 25: 789–794.
- CHOJNACKA K., GÓRECKI H., GÓRECKA H., HOFFMANN J., DOBRZAŃSKI Z. 2005a. Sposób utylizacji odpadów z biologicznego oczyszczania ścieków przemysłowych. Zgłoszenie patentowe, P 375 292.
- CHOJNACKA K., GÓRECKI H., GÓRECKA H., HOFFMANN J., DOBRZAŃSKI Z., BARTKOWIAK A., BARAŃSKA M. 2005b. Sposób wytwarzania mineralnych dodatków paszowych na bazie mikroalg. Zgłoszenie patentowe, PL-374 454, BUP 30-10-2006 22./2006.
- CHOJNACKA K., GÓRECKI H., ZIELIŃSKA A., MICHALAK I. 2009. Technologia wytwarzania biologicznych dodatków paszowych z mikroelementami na bazie alg. *Przem. Chem.* 88: 634–639.
- DAVIS T.A., VOLESKY B., MUCCI A. 2003. A review of the biochemistry of heavy metal biosorption by brown algae. *Water Res.* 37: 4311–4330.
- DENG L., ZHANG Y., QIN J., WANG X., ZHU X. 2009. Biosorption of Cr(VI) from aqueous solutions by nonliving green algae *Cladophora albida*. *Miner. Eng.* 22: 372–377.
- DURSUN A.Y. 2006. A comparative study on determination of the equilibrium, kinetic and thermodynamic parameters of biosorption of copper(II) and lead(II) ions onto pretreated *Aspergillus niger*. *Biochem. Eng. J.* 28: 187–195.
- DYLEWSKI R., GNÓT W., KOPYTO D. 1998. Przegląd metod odzyskiwania metali ciężkich ze ścieków. *Chemik* 3(51): 67–71.
- ESPOSITO A., PAGNANELLI F., LODI A., SOLISIO C., VEGLIÒ F. 2001. Biosorption of heavy metals by *Sphaerotilus natans*: an equilibrium study at different pH and biomass concentrations. *Hydrometallurgy* 60: 129–141.
- ESPOSITO A., PAGNANELLI F., VEGLIO F. 2002. pH-related equilibria models for biosorption in single metal systems. *Chem. Eng. Sci.* 57: 307–313.
- FILIPIUK D., FUKS L., MAJDAN M. 2006. Biosorpcja jako metoda odzysku i usuwania metali ciężkich z wodnych ścieków przemysłowych. *Przem. Chem.* (85)6: 417–422.
- FOUREST E., VOLESKY B. 1997. Alginate properties and heavy metal biosorption by marine algae. *Appl. Biochem. Biotach.* 67: 215–226.
- FRĄC M., JEZIERSKA-TYS S., TYS J. 2009. Algi – energia jutra (biomasa, biodiesel). *Acta Agrophys* 13(3): 627–638.
- HAMDY A.A. 2000. Biosorption of heavy metals by marine algae. *Curr. Microbiol.* 41: 232–238.
- HASHIM M.A., CHU K.H. 2004. Biosorption of cadmium by brown, green, and red seaweeds. *Chem. Eng. J.* 97: 249–255.

- HENRIKSON R. 1997. Earth Food Spirulina. Ronore Enterprise, Kenwood, CA.
- IANIS M., TSEKOVA K., VASILEVA S. 2006. Copper biosorption by *Penicillium cyclopium*: equilibrium and modelling study. *Biotechnol. & Biotechnol. Eq.* (20)1: 195–201.
- KAPOOR A., VIRARAGHAVAN T., CULLIMORE D.R. 1999. Removal of heavy metals using the fungus *Aspergillus niger*. *Bioresource Technol.* 70: 95–104.
- KARTHIKEYAN S., BALASUBRAMANIAN R., IYER C.S.P. 2007. Evaluation of the marine algae *Ulva fasciata* and *Sargassum sp.* for the biosorption of Cu(II) from aqueous solutions. *Bioresource Technol.* 98: 452–455.
- KAWECKA B., ELORANTA V.P. 1994. Zarys ekologii glonów wód słodkich i środowisk lądowych. PWN, Warszawa.
- KLIMIUK E., ŁEBKOWSKA M. 2005. Biotechnologia w ochronie środowiska. PWN, Warszawa.
- KŁOSOWSKI G., MACKO D., MIKULSKI D. 2010. Rozwój metod biotechnologicznych produkcji biopaliw ze źródeł odnawialnych. *Ochrona Środowiska i Zasobów Naturalnych.* 45: 118–135.
- KWIATKOWSKA S., WÓJCIK M. 2000. Usuwanie miedzi z roztworów wodnych za pomocą sorpcji na alginianie wapnia. *Ekologia i Technika* 3: 69–72.
- MATTUSCHKA B., STRAUBE G. 1993. Biosorption of metals by a waste biomass. *J. Chem. Tech. Biot.* 58: 57–63.
- MEHTA S.K., GAUR J.P. 2005. Use of algae for removing heavy metal ions from wastewater: progress and prospects. *Crit. Rev. Biotechnol.* (25)3: 113–152.
- MICHALAK I., CHOJNACKA K. 2010. Koncepcja technologii wytwarzania biologicznych dodatków paszowych z mikroelementami na bazie glonów morskich. *Przem. Chem.* 89: 486–489.
- MICHALAK I., CHOJNACKA K., RICHTER D., PIETRYKA M., MATUŁA J. 2006. Wpływ parametrów procesowych na kinetykę biosorpcji jonów chromu(III) przez *Pithophora varia Wille*. *Na Pograniczu Chemii i Biologii* 8:107–116.
- NASTAJ J., ROIK M. 2011. Biosorpcja jonów Cu(II) na wybranych złożach biosorbentów. *Przegląd literatury. Przem. Chem.* 90: 412–416.
- NOURBAKHSH M.N., KILIÇARSLAN S., ILHAN S.H., OZDAG H. 2002. Biosorption of Cr⁶⁺, Pb²⁺ and Cu²⁺ ions in industrial wastewater on *Bacillus sp.* *Chem. Eng. J.* 85: 351–355.
- ROMERA E., GONZÁLEZ F., BALLESTER A., BLÁZQUEZ M.L., MUÑOZ J.A. 2007. Comparative study of biosorption of heavy metals using different types of algae. *Bioresource Technol.* 98: 3344–3353.
- Rozporządzenie Ministra Środowiska z dnia 28 stycznia 2009 roku w sprawie warunków, jakie należy spełnić przy wprowadzaniu ścieków do wód lub ziemi, oraz w sprawie substancji szczególnie szkodliwych dla środowiska wodnego (Dz. U. Nr 27, poz. 169).**
- SCHIEWER S., VOLESKY B. 1995. Modeling of the proton-metal ion exchange in biosorption. *Environ. Sci. Technol.* 29: 3049–3058.

- STARMACH K. 1963. Rośliny słodkowodne. Wstęp ogólny i zarys metod badania. W: Flora Słodkowodna Polski. Tom I. K. Starmach (red.). PWN, Warszawa.
- UGWU C.U., AOYAGI H., UCHIYAMA H. 2008. Photobioreactors for mass cultivation of algae. *Bioresource Technol.* 99: 4021–4028.
- VASUDEVAN P., PADMAVATHY V., DHINGRA S.C. 2003. Kinetics of biosorption of cadmium on Baker's yeast. *Bioresource Technol.* 89: 281–287.
- VEGLIO' F., BEOLCHINI F. 1997. Removal of metals by biosorption: a review. *Hydrometallurgy* 44: 301–316.
- VIJAYARAGHAVAN K., PRABU D. 2006. Potential of *Sargassum wightii* biomass for copper(II) removal from aqueous solutions: Application of different mathematical models to batch and continuous biosorption data. *J. Hazard. Mater.* B137: 558–564.
- VILAR V.J.P., BOTELHO C.M.S., BOAVENTURA R.A.R. 2008. Copper removal by algae *Gelidium*, agar extraction algal waste and granulated algal waste: Kinetics and equilibrium. *Bioresource Technol.* 99: 750–762.
- VOLESKY B., HOLANT Z.R. 1995. Biosorption of Heavy Metals. *Biotechnol. Prog.* 11: 235–250.
- WANG J., CHEN C. 2006. Biosorption of heavy metals by *Saccharomyces cerevisiae*: A review. *Biotechnol. Adv.* 24: 427–451.
- WANG J., CHEN C. 2009. Biosorbents for heavy metals removal and their future. *Biotechnol. Adv.* 27: 195–226.
- XU L., WEATHERS P.J., XIONG X.-R., LIU CH.-Z. 2009. Microalgal bioreactors: Challenges and opportunities. *Eng. Life Sci.* 9: 178–189.
- YANG J., VOLESKY B. 1999. Biosorption of uranium on *Sargassum* biomass. *Water. Res.* (33)15: 3357–3363.
- YANG J., VOLESKY B. 1999. Biosorption of uranium on *Sargassum* biomass. *Water. Res.* (33)15: 3357–3363.
- ZIELIŃSKA A., CHOJNACKA K. 2009. Kinetyka biosorpcji jonów Cr(III) przez niebieskozieloną algę *Spirulina maxima*. *Przem. Chem.* 88: 594–596.
- ZIELIŃSKA A., MICHALAK I., CHOJNACKA K. 2007. Zastosowanie alg w oczyszczaniu ścieków i żywieniu zwierząt. *Chemik* 11: 534–543.