



MINISTERO DELLO SVILUPPO ECONOMICO
DIREZIONE GENERALE PER LA TUTELA DELLA PROPRIETÀ INDUSTRIALE
UFFICIO ITALIANO BREVETTI E MARCHI

UIBM

DOMANDA NUMERO	101996900495142
Data Deposito	02/02/1996
Data Pubblicazione	02/08/1997

Priorità	95-36304
Nazione Priorità	KR
Data Deposito Priorità	

Sezione	Classe	Sottoclasse	Gruppo	Sottogruppo
B	01	D		

Sezione	Classe	Sottoclasse	Gruppo	Sottogruppo
C	12	S		

Sezione	Classe	Sottoclasse	Gruppo	Sottogruppo
C	02	F		

Titolo

BIOSORBENTE PER METALLI PESANTI PREPARATO DA BIOMASSA.

TO 96A000070

DESCRIZIONE dell'invenzione industriale dal titolo:

"Biosorbente per metalli pesanti preparato da biomassa",

di: DONG KOOK PHARMACEUTICAL CO. LTD., nazionalità coreana, 997-8, Daechi-Dong, Kangnam-ku, Seoul (COREA).

Inventori designati: Leonid Semionovich, Kogtev; Jin Kyu, Park; Jin Kyuk, Pyo; Young Keun, Mo.

Depositata il: 2 FEB. 1996

* * * * *

DESCRIZIONE

(Sfondo dell'invenzione)

Campo dell'invenzione

La presente invenzione si riferisce ad un biosorbente per metalli pesanti preparato da biomassa microbica di scarto proveniente da fermentazioni industriali ed impianti di trattamento biologico, e ad un procedimento per recuperare metalli pesanti usando questo biosorbente.

Descrizione della tecnica precedente

L'accumulo di metalli da parte di microorganismi è noto da alcuni decenni, ma ha ricevuto una maggiore attenzione negli ultimi anni, per la sua potenziale applicazione nella protezione ambientale o nel recupero di metalli preziosi o strategici. Il termine ge-

FC/tc

mulo nell'ambiente di scarti a rischio, deve essere trovata una maggiore efficienza nella detossificazione degli effluenti e nel recupero dei metalli.

Alcuni tipi di microorganismi, come Saccharomyces cerevisiae, Actinomyces levoris, Pseudomonas aeruginosa, Streptomyces viridochromogenes e Rhizopus arrhizus, sono stati indicati come dotati di proprietà biosorbenti per l'accumulo di ioni di metalli pesanti. I seguenti sono i biosorbenti convenzionali per metalli pesanti e radionuclidi, riscontrati nella bibliografia.

Gerald Strandberg e altri ha riportato che l'uranio si accumula extracellularmente sulle superfici di cellule di Saccharomyces cerevisiae, e che la velocità e l'entità dell'accumulo sono legati a parametri ambientali, come pH, temperatura ed interferenza con certi anioni e cationi (Applied and Environmental Microbiology, vol. 41, 1981, pag. 237-245).

Mario Tsezos e altri ha riportato che la biomassa di Rhizopus arrhizus, a pH 4, presenta la maggiore capacità di assunzione per bioassorbimento di uranio e torio (Biotechnology and Bioengineering, vol. XXIII, 1981, pag. 583-604).

Akira Nakajima e altri, hanno riportato che Streptomyces viridochromogenes immobilizzati in gel

di poliacrilammide hanno le caratteristiche più opportune per il recupero dell'uranio dal mare e dall'acqua (Eur. J. Applied microbiology and Biotechnology, vol. 16, 1982, pag. 88-91).

(Sommario dell'invenzione)

Lo scopo della presente invenzione consiste nel provvedere un biosorbente per metalli pesanti avente, come ingrediente principale, sodiofosfato di poliamminosaccaride, preparato da biomassa microbica impiegando Aspergillus, Penicillium, Trichoderma o Micrococcus, originati da fermentazioni industriali e impianti di trattamento biologico.

Un ulteriore scopo della presente invenzione consiste nel provvedere un procedimento per la preparazione del biosorbente suddetto con le fasi seguenti. Un procedimento per la preparazione del biosorbente suddetto comprende i) idrolisi di biomassa con soluzione di acido fosforico, ii) rimozione dei prodotti lipidici solubili con butanolo o n-esano, iii) reazione e alcalinizzazione con idrossido di sodio o bicarbonato di sodio in soluzione e, iv) separazione dei prodotti solubili con alcoli inferiori, e v) filtrazione ed essiccamento del residuo rimanente per ottenere il biosorbente per metalli pesanti avente, come componente principale, sodiofosfato di poliammi-

nosaccaride.

(Breve descrizione del disegno)

La Figura 1 mostra lo spettro IR del biosorbente preparato secondo la presente invenzione.

(Descrizione dettagliata dell'invenzione)

Il meccanismo di come il sodiofosfato di poliamminosaccaride possa essere impiegato come biosorbente per metalli pesanti, è spiegato in quanto segue.

Il meccanismo di bioassorbimento è stato attribuito ad adsorbimento, scambio ionico, legame di coordinazione e covalente. Come risultato di vari esperimenti, si richiede nel bioassorbimento siano interessati gli ingredienti specifici della parete cellulare del microorganismo. Inoltre, è noto che la chitina ed il complesso glucanico nella biomassa microbica giocano un ruolo fondamentale nel bioassorbimento. Tuttavia, la chitina ed il chitosano nel guscio dei granchi mostrano proprietà di bioassorbimento minori di quelle della biomassa microbica. Inoltre, la mureina della parte cellulare dei microorganismi è nota per contribuire alla formazione di complessi con gli ioni metallo. Considerando tutti gli ingredienti della parete cellulare dei funghi e batteri, i poliamminosaccaridi sono il biosorbente ottimale avente la migliore proprietà di bioassorbimento.

Per questo, la presente invenzione si riferisce ad un procedimento per estrarre facilmente i poliamminosaccaridi dalla biomassa microbica. Come materia prima per la presente invenzione si impiega la biomassa microbica costituita da Aspergillus, Penicillium, Trichoderma o Micrococcus proveniente da fermentazioni industriali o impianti di trattamento biologico.

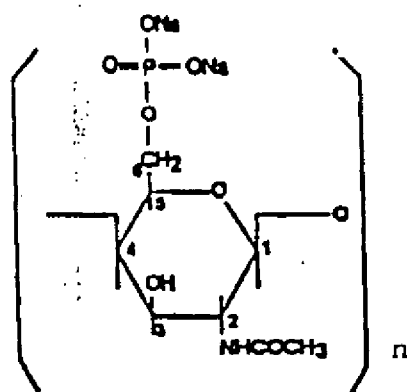
In quanto segue verrà spiegato un procedimento per la preparazione del biosorbente secondo la presente invenzione.

La biomassa microbica costituita da Aspergillus niger, Penicillium chrysogenum, Trichoderma reesei o Micrococcus luteus proveniente da fermentazioni industriali o di impianti di trattamento biologico viene introdotta nel reattore. La biomassa viene idrolizzata con una soluzione acquosa di acido fosforico a 0,5-5,0%, tra 20 e 60°C per un tempo tra 2 e 5 ore. Il residuo, dopo l'idrolisi, viene lavato con acqua distillata ed i composti solubili vengono separati. Si aggiunge quindi un solvente organico di soluzione dei lipidi, come butanolo o n-esano, e si separano i composti lipidici solubili. Dopo separazione del solvente organico si aggiunge una soluzione acquosa di idrossido di sodio o bicarbonato di sodio all'1-40%,

e si fa reagire per alcalinizzare il residuo, tra 20 e 100°C per un tempo tra 1 e 10 ore. Quando il pH ha raggiunto 9-12, si aggiunge un alcole inferiore come metanolo, etanolo, isopropanolo, oppure una loro miscela, per eliminare i prodotti solubili in alcoli inferiori. Infine il residuo rimanente viene filtrato ed essiccato ottenendo il biosorbente avente come ingrediente principale sodiofosfato di poliamminosaccaride.

La fase di preparazione più importante per il biosorbente della presente invenzione è quella di far reagire il residuo con soluzione di idrossido di sodio o di bicarbonato di sodio. In questa fase, gli ioni fosfato (PO_4^{-3}) del poliamminosaccaride nella biomassa microbica vengono trasformati in sodiofosfato. Questi sodiofosfati trasformati contribuiscono al bioassorbimento dei metalli pesanti insieme ai radicali amminici del polimero per formare i siti di legame per i metalli pesanti.

Perciò, il bioassorbimento della presente invenzione è il polimero del sodiofosfato di amminosaccaride seguente, ed il peso molecolare numerico medio di questo biosorbente è di 50.000-200.000.



I seguenti sono dati analitici del biosorbente della presente invenzione.

La Figura 1 riporta lo spettro IR del biosorbente preparato con la presente invenzione. le lunghezze d'onda di assorbimento (cm⁻¹) sono 3000-3500, 2300, 1650, 1550, 1470, 1380, 1320-1340, 1160, 1050, 900, 780, 600. I contenuti di sodiofosfato di poliamminosaccaride nel biosorbente sono tra il 50 e l'80% (p/p) rispetto al totale della composizione di biosorbente.

1 grammo di biosorbente secco contiene da 200 a 400 mg di glucosammina, da 60 a 200 mg di glucosio, da 70 a 200 mg di amminoacido, da 30 a 50 mg di composti organici fosforati ed altri residui.

Il biosorbente preparato con il procedimento suddetto avente sodiofosfato di poliamminosaccaride come ingrediente principale, può essere impiegato per

il recupero di metalli pesanti da acque di scarico. Questo biosorbente può quindi venire usato nelle colonne o nei reattori per la purificazione delle acque di scarico.

La presente invenzione può venire spiegata dettagliatamente dagli esempi seguenti. Tuttavia, questi esempi non intendono limitare lo scopo dell'invenzione.

La proprietà di bioassorbimento per i metalli pesanti è stata misurata con il procedimento seguente. 200 mg di biosorbente secco sono stati aggiunti a 20 ml di soluzione standard di nitrato metallico contenente 5 mg di ioni metallo per 1 ml di acqua. A temperatura ambiente la miscela viene agitata per 1 ora, e la soluzione viene filtrata e separata. Dopo una diluizione a 100 volte della soluzione filtrata, la quantità di metalli viene misurata mediante analizzatore ad assorbimento atomico.

(Esempio 1) Preparazione di biosorbente da biomassa microbica contenente Aspergillus niger

1 litro di soluzione di acido fosforico all'1% viene aggiunto a 200 g di biomassa microbica ben essiccata contenente Aspergillus niger ATCC-9642 e la biomassa viene idrolizzata per 3 ore a temperatura ambiente. Dopo lavaggio con acqua distillata, si ag-

giungono al residuo 500 ml di butanolo. Si separano così i prodotti lipidici solubili. Dopo separazione del butanolo, si aggiunge idrossido di sodio in soluzione al 10% e si fa reagire a 50°C per 3-5 ore. A pH 10-12, si aggiungono 600 ml di etanolo per separare i prodotti solubili in etanolo. Infine il residuo rimanente viene filtrato ed essiccato tra 100 e 130°C. Finalmente il biosorbente essiccato viene frantumato ottenendo particelle con dimensioni tra 0,5 e 2,0 mm. La Tabella 1 presenta i dati analitici del biosorbente. La resa è del 48% ed il biosorbente ottenuto ha le seguenti proprietà di bioassorbimento.

Metallo	Bioassorbimento del metallo (mg/g)
Cu	250
Pb	100
Cd	126
Zn	80
Hg	150
Ni	145
Co	100
Cs	30
Sr	40
U	210
Pu	210

Er	250
Am	320
Ag	55
Au	35

(Esempio 2) Preparazione di biosorbente da biomassa microbica contenente Penicillium chrysogenum

800 ml di soluzione di acido fosforico all'1,5% vengono aggiunti a 200 g di biomassa microbica umida contenente Penicillium chrysogenum ATCC-10003 e la biomassa viene idrolizzata per 2 ore a temperatura ambiente. Dopo lavaggio con acqua distillata, si aggiungono al residuo 600 ml di esano. Si separano i prodotti lipidici solubili. Dopo separazione dell'esano si aggiunge una soluzione al 20% di bicarbonato di sodio e si fa reagire a 90°C per 2 ore. A pH 10-12, si aggiungono 500 ml di etanolo per rimuovere i prodotti solubili in etanolo. Infine, il residuo rimanente viene filtrato ed essiccato tra 100 e 130°C. Finalmente, il biosorbente essiccato viene frantumato ottenendo particelle con dimensione tra 0,5 e 2,0 mm. La Tabella 1 riporta i dati analitici del biosorbente. La resa è del 40%, ed il biosorbente ottenuto ha le proprietà di bioassorbimento seguenti.

Metallo	Bioassorbimento del metallo (mg/g)
Cu	280
Pb	100
Cd	120
Zn	80
Hg	180
Ni	150
Co	120
Cs	20
Sr	60
U	250
Pu	300
Er	280
Am	300
Ag	50
Au	40

(Esempio 3) Preparazione di biosorbente da biomassa
microbica contenente Trichoderma reesei

500 ml di soluzione di acido fosforico all'1,5% vengono aggiunti a 100 g di biomassa microbica umida contenente Trichoderma reesei ATCC-26921, e la biomassa viene idrolizzata per 3 ore a temperatura ambiente. Dopo lavaggio con acqua distillata; si aggiungono al residuo 300 ml di butanolo. Si separano i composti lipidici solubili. Dopo separazione del bu-

etanolo, si aggiunge soluzione al 10% di idrossido di sodio e si fa reagire a 100°C per 1 ora. A pH 10-12, si aggiungono 300 ml di etanolo per separare i prodotti solubili in etanolo. Infine, il residuo rimanente viene filtrato ed essiccato a 100-130°C. Finalmente, il biosorbente essiccato viene frantumato ottenendo particelle con dimensione tra 0,5 e 2,0 mm. La Tabella 1 riporta i dati analitici del biosorbente. La resa è del 38% ed il biosorbente ottenuto ha le seguenti proprietà di bioassorbimento.

Metallo	Bioassorbimento del metallo (mg/g)
Cu	90
Pb	120
Cd	65
Zn	80
Hg	100
Ni	120
Co	95
Cs	20
Sr	35
U	235
Pu	150
Er	180
Am	245
Ag	35
Au	20

(Esempio 4) Preparazione di biosorbente da biomassa
microbica contenente Micrococcus luteus

800 ml di soluzione di acido ortofosforico al 2,0% vengono aggiunti a 200 g di biomassa microbica ben essiccata contenente Micrococcus luteus ATCC-4698 e la biomassa viene idrolizzata per 3 ore a temperatura ambiente. Dopo lavaggio con acqua distillata, si aggiungono al residuo 500 ml di butanolo. I composti lipidici solubili vengono separati. Dopo separazione del butanolo, si aggiunge soluzione al 10% di idrossido di sodio e si fa reagire a 40°C per 3-5 ore. A pH 10-12, si aggiungono 400 ml di metanolo per separare i composti solubili in metanolo. Infine, il residuo rimanente viene filtrato ed essiccato a 100-130°C. Finalmente, il biosorbente essiccato viene frantumato ottenendo particelle con dimensioni tra 0,5 e 2,0 mm. La Tabella 1 riporta i dati analitici del biosorbente. La resa è del 45% ed il biosorbente ottenuto ha le proprietà di bioassorbimento seguenti.

Metallo	Bioassorbimento del metallo (mg/g)
Cu	240
Pb	90
Cd	106
Zn	90
Hg	140

Ni	130
Co	90
Cs	30
Sr	40
U	200
Pu	220
Er	240
Am	300
Ag	50
Au	35

Tabella 1. Dati analitici del biosorbente

Esempio n°	% di PAS*	Peso molecolare	Glucosammina mg/g**	Glucosio mg/g**	Ammينو acidi mg/g**	Composti fosforati mg/g**	Lipidi residui mg/g**
1	66	120.000~ 180.000	320	112	120	42,4	8
2	74	100.000~ 150.000	380	68	80	37,5	12
3	57	80.000~ 120.000	310	230	70	36,8	15
4	61	50.000~ 80.000	195	45	210	48,3	5

* PAS: sodiofosfato di poliamminosaccaride

** 1 g di biosorbente essiccato

(Esempio 5) Bioassorbimento per metalli pesanti da
fanghi di scarico

Impiegando il biosorbente preparato nell'Esempio 1, i metalli pesanti vengono recuperati da un flusso di fanghi di scarico. La quantità di biosorbente introdotto nel flusso di fanghi è dell'1% in peso rispetto ai fanghi. La Tabella 2 mostra la quantità di metalli pesanti prima e dopo il trattamento con biosorbente.

(Esempio 6) Bioassorbimento per metalli pesanti da
fanghi di scarico

Impiegando il biosorbente preparato nell'Esempio 2, i metalli pesanti vengono recuperati da un flusso di fanghi di scarico. La quantità di biosorbente impiegato nel flusso di fanghi è dell'1% in peso rispetto ai fanghi. La Tabella 2 mostra la quantità di metalli pesanti prima e dopo il trattamento con il biosorbente.

(Esempio 7) Bioassorbimento per metalli pesanti da
fanghi di scarico

Impiegando il biosorbente preparato nell'Esempio 3, si recuperano i metalli pesanti da un flusso di fanghi di scarico. La quantità di biosorbente introdotta nel flusso di fanghi è dell'1% in peso rispetto dei fanghi. La Tabella 2 mostra una quantità di me-

talli pesanti prima e dopo il trattamento con il biosorbente.

Tabella 2. Quantità di ioni di metallo pesante prima e dopo trattamento con il biosorbente

Esempio n°	Metallo	Quantità di metalli pesanti		
		Prima (mg/l)	Dopo (mg/l)	Bioassorbimento (%)
5	Fe	0,5	0,02	96
	Cu	2,2	0,4	82
	Ni	3,7	1,3	65
	Cd	0,1	0,04	60
	Pb	1,5	0,4	74
	Ag	0,05	0,01	80
6	Fe	9,2	2,3	75
	Cu	2,4	0,7	71
	Ni	7,2	1,8	75
	Zn	0,7	0,1	86
	Cd	0,6	0,2	67
	Pb	5,7	2,1	63
	Ag	0,07	0,01	86
7	Fe	17,3	4,2	76
	Cu	10,4	6,3	40
	Ni	7,7	3,3	64
	Zn	0,7	0,2	72
	Cd	0,9	0,4	56
	Pb	3,4	1,9	45
	Ag	0,05	0,01	80

RIVENDICAZIONI

1. Procedimento per la preparazione di biosorbente per metalli pesanti contenente come ingrediente principale sodiofosfato di poliamminosaccaride, preparato da biomassa microbica contenete Aspergillus, Penicillium, Trichoderma o Micrococcus, comprendente le fasi di:

i) idrolizzare la biomassa con soluzione di acido fosforico allo 0,5-5,0%;

ii) separazione dei composti lipidici solubili con butanolo o n-esano;

iii) reazione ed alcalinizzazione con soluzione all'1-40% di idrossido di sodio o bicarbonato di sodio;

iv) rimozione di materiali solubili in alcoli inferiori, come metanolo, etanolo, isopropanolo o loro miscele; e

v) filtrazione ed essiccamento del residuo rimanente per ottenere il biosorbente.

2. Procedimento per la preparazione di biosorbente per metalli pesanti contenente sodiofosfato di poliamminosaccaride come ingrediente principale, preparato da biomassa microbica secondo la rivendicazione 1, in cui il microorganismo usato per la biomassa è Aspergillus niger, Penicillium chrysogenum, Tricho-

derma reesei o Micrococcus luteus.

3. Biosorbente per metalli pesanti avente come ingrediente principale sodiofosfati di poliamminosaccaride, preparato secondo il procedimento seguito nella rivendicazione 1, in cui il peso molecolare numerico medio è di 50.000-200.000 ed 1 grammo di biosorbente secco contiene da 200 a 400 mg di glucosamina, da 60 a 200 mg di glucosio, da 70 a 200 mg di amminoacido, da 30 a 50 mg di composti organici fosforati ed altri composti residui.

4. Biosorbente per metalli pesanti aventi, come ingredienti principale, sodiofosfato di poliamminosaccaride, secondo la rivendicazione 3, in cui lo spettro IR del biosorbente mostra le lunghezze d'onda di assorbimento (cm^{-1}) tra 3000 e 3500, 2300, 1650, 1550, 1470, 1380, 1320-1340, 1160, 1050, 900, 780, 600.

PER INCARICO

Ing. Mauro MARCHITELLI

N. 15612 ALBO 507

(In proprio e per gli altri)

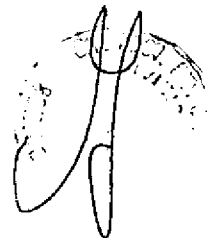
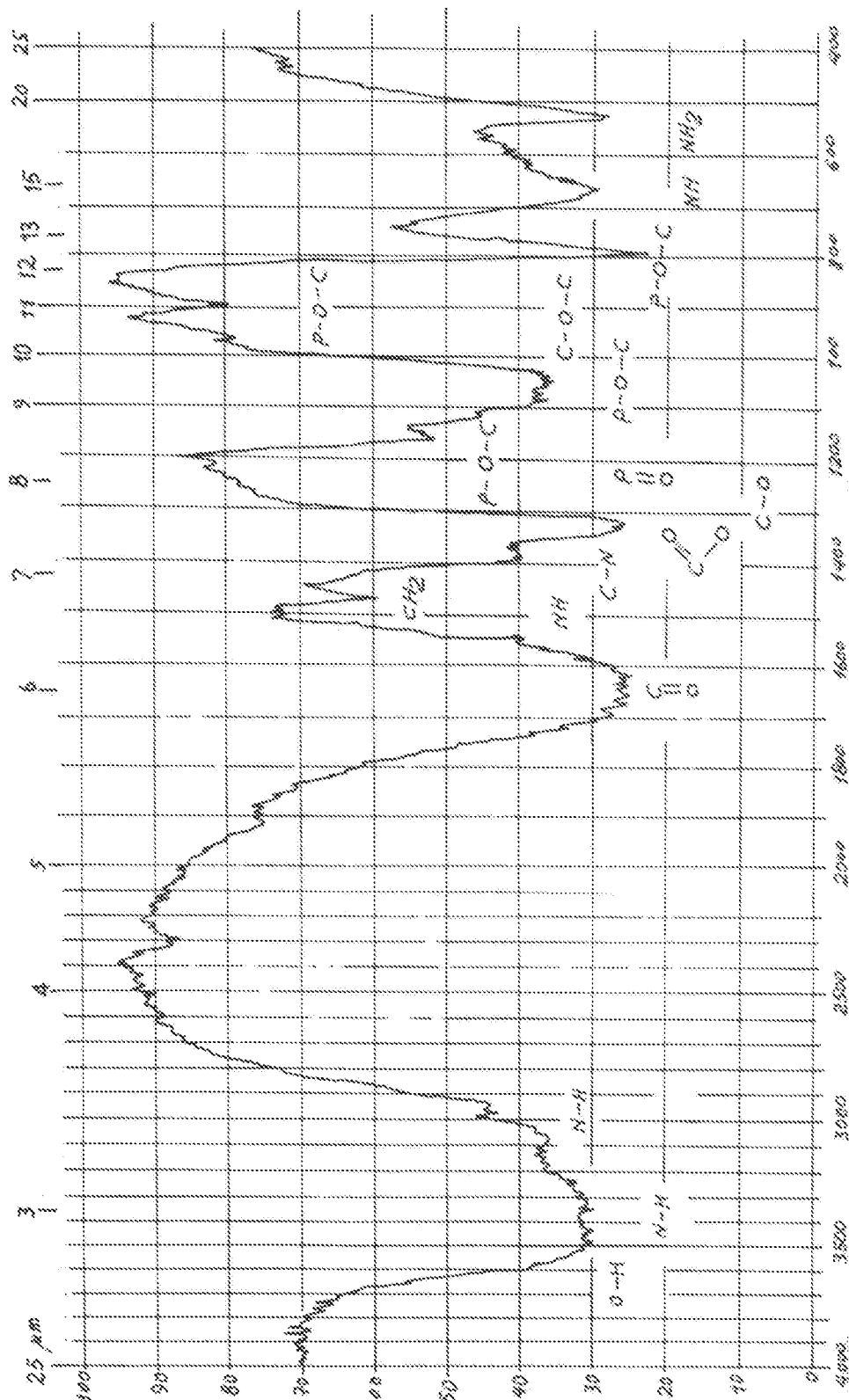


FIG. 1



Per incarico di : DONG KOOK PHARMACEUTICAL CO., LTD.

Angelo GERRINO
FARMACIA A. GERRINO
(in proprio e per gli altri)

DONG KOOK