

## Aplikácia biologicky aktivovaného hnedého uhlia pri sorpcii $\text{Cu}^{2+}$ z vôd.

Mária Praščáková<sup>1</sup>, Mária Kušnierová<sup>1</sup> a Andrea Beňová<sup>1</sup>

### *Application of Biologically Activated Brown Coal in Cu(II) Sorption*

*The removal of heavy metal ions from wastewaters using different adsorbents is currently of great interest. Adsorption of copper ions from aqueous solutions on biologically activated brown coal was investigated. Four families of adsorbents were prepared from brown coal by microorganisms activity. There were used soi microfungi such as Aspergillus niger, Aspergillus clavatus, Penicillium glabrum and Trichoderma viride. The equilibrium of the adsorption process was well described by the Langmuir isotherm and the maximum capacity of the sorbents was determined.*

**Key words:** heavy metals, coal, microfungi, wastewater, sorption

### Úvod

Priemyselné i komunálne vody sú kontaminované ťažkými kovmi Ich výskyt vo vodách je nežiaduci z dôvodu ich vysokej mobility v kvapalnom prostredí, mnohé z ťažkých kovov sa považujú za toxické a niektoré sú známe aj ako karcinogénne. Takéto vody sú neželateľným komponentom životného prostredia a značne zhoršujú jeho kvalitu.

V súvislosti s platnou legislatívou musia byť dodržiavané hodnoty maximálnych prípustných koncentrácií (maximum concentration levels – MCL) kovov vo vodách. Na minimalizáciu environmentálneho vplyvu vôd znečistených ťažkými kovmi je využívaných mnoho procesov, medzi inými aj precipitácia, iónová výmena, adsorpcia či elektrochemická alebo membránová filtrácia (Lakatos, et al. 2002). Hľadajúc čo najefektívnejšie metódy v tejto oblasti, smeruje výskum k aplikácii prírodných sorbentov, priemyselných a poľnohospodárskych odpadov alebo vedľajších produktov (Dursun, et al. 2003). Uhlie s vysokým obsahom humínových kyselín má široké spektrum využitia. Jednou z možností je aplikácia pri výrobe sorbentov. Uhoľné sorbenty možno pripraviť z rôznych druhov uhlí (lignit, hnedé uhlie, bitumenózne uhlie, antracit). Výhoda použitia lignitu a hnedého uhlia spočíva vo vysokej sorpčnej kapacite sorbentov pripravených z týchto druhov uhlí (Sýkorová a Straka, 1994).

V súčasnej dobe rastie záujem o rozvoj biotechnológií. Podľa Európskej federácie biotechnológií (EFB) je *biotechnológia* v užšom slova zmysle definovaná ako „integrované použitie biochémie, mikrobiológie a inžinierskych disciplín na dosiahnutie technologických (priemyselných) aplikácií využitia schopností mikroorganizmov, buniek tkanivových kultúr a ich častí“ (Vodrážka, 1992). Spomedzi pôdných mikroorganizmov sú práve mikromycéty tie, ktoré sa podieľajú na dekompozičných pôdných procesoch (Šimonovičová a Franková, 2001). V prezentovanom príspevku sú zhrnuté výsledky sledovania vplyvu mikromycét, ako sú *Aspergillus niger*, *Aspergillus clavatus*, *Penicillium glabrum* a *Trichoderma viride* na sorpčnú kapacitu hnedého uhlia pri odstraňovaní Cu(II) z vôd.

### Materiál a metódy

Pre prípravu sorbentov bola zvolená vzorka slovenského hnedého uhlia z bane Nováky (Hornonitrianske bane, a.s., Prievidza) s priemerom zrna pod 1 mm. Chemická analýza vzorky je  $\text{Ash}^d=20,88\%$ ,  $\text{W}^a=24,56\%$ ,  $\text{Fe}^d_{\text{dat}}=1,44\%$ ,  $\text{S}^d=3,00\%$ ,  $\text{As}^d=380\text{ ppm}$ ,  $\text{HA}^{\text{dat}}_{\text{total}}=12,94\%$ .

Kultúry mikromycét boli vypestované na šikmej agarovej Sabouraudovej živnej pôde (SAB – mykologický peptón, maltóza, agar, destilovaná voda) pri laboratórnej teplote. Vzorka hnedého uhlia (10 g) bola naočkovaná spórmi 14-dňovej kultúry *Aspergillus niger* v 5 ml tekutej SAB živnej pôdy za prídavku 10 ml tekutej SAB živnej pôdy. Po lúhovaní, ktoré trvalo 7 týždňov, bola vzorka sfiltrovaná, premytá destilovanou vodou, vysušená a pripravená na adsorpčné experimenty.

Adsorbát bol pripravený rozpúšťaním  $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  p.a. v destilovanej vode, pričom koncentrácia Cu(II) v roztoku sa pohybovala v rozmedzí 30-300  $\text{mg} \cdot \text{l}^{-1}$ . Všetky adsorpčné experimenty boli uskutočnené pri laboratórnej teplote na laboratórnej trepačke. V Erlenmeyerovej banke bolo po dobu jednej hodiny miešané 25 ml vodného roztoku kovu o určitej koncentrácii s 10  $\text{g} \cdot \text{l}^{-1}$  adsorbentu. Potom bol adsorbent odfiltrovaný.

<sup>1</sup> Ing. Mária Praščáková, doc. Ing. Mária Kušnierová, PhD., Ústav geotechniky SAV, Watsonova 45, 043 53 Košice, [prascak@saske.sk](mailto:prascak@saske.sk), [kusnier@saske.sk](mailto:kusnier@saske.sk)

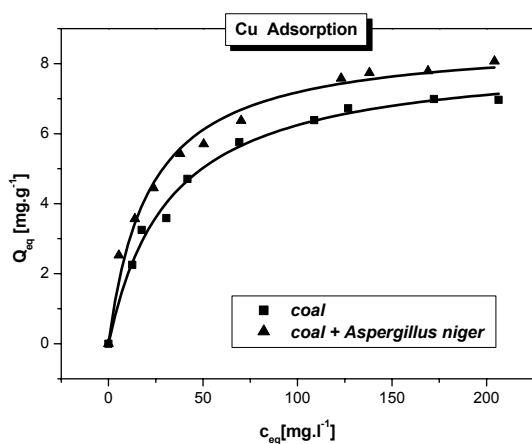
<sup>1</sup> Mgr. Andrea Beňová, Prírodovedecká fakulta UK v Bratislave, Mlynská dolina, 842 15 Bratislava (Recenzovaná a revidovaná verzia dodaná 8. 12. 2004)

Rovnovážne koncentrácie Cu(II) boli stanovené atómovou adsorpčnou spektroskopiou (Varian Spectr AA-30). Tým istým spôsobom bola uskutočnená aj analytická kontrola základných vzoriek. Boli zostrojené Langmuirove adsorpčné izotermie a stanovená maximálna adsorpčná kapacita jednotlivých sorbentov. Nakoľko pri vyšších hodnotách pH roztoku Cu(II) podlieha hydrolytickým reakciám a dochádza k vzniku vo vode nerozpustných komplexov, bolo počas sorpčných experimentov pH roztokov Cu(II) udržiavané pod hodnotu pH 5 pomocou laboratórneho pH metra GPRT 1400 A-GL.

### Výsledky a diskusia

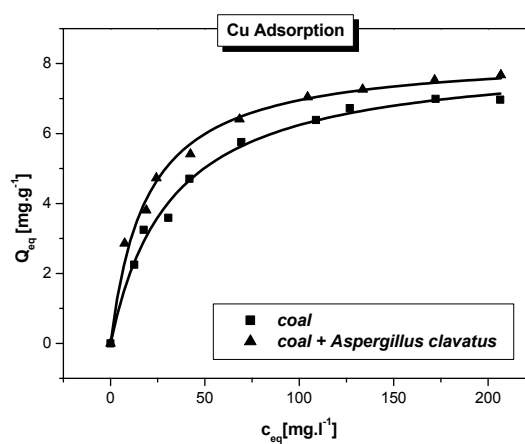
Adsorpčné experimenty boli vyhodnotené Langmuirovými rovnovážnymi izotermami.  $Q_{eq}$  [ $\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$ ] je množstvo naadsorbovaného kovu,  $c_{eq}$  rovnovážna koncentrácia adsorbátu (naadsorbovaného kovu),  $Q_{max}$  [ $\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$ ] maximálna adsorpčná kapacita,  $R^2$  koeficient determinácie a  $k$  [ $\text{l}\cdot\text{mg}^{-1}$ ] je Langmuirova konštanta.

Skonstruované adsorpčné izotermie vyjadrujú funkčnú závislosť množstva naadsorbovaného kovu Cu(II) a rovnovážnej koncentrácie a určujú maximálnu adsorpčnú kapacitu sorbentov, v našom prípade uhlia a uhlia lúhovaného mikromycétami *Aspergillus niger* (Obr. 1), *Aspergillus clavatus* (Obr. 2), *Penicillium glabrum* (Obr. 3) a *Trichoderma viride* (Obr. 4). Zo vzájomného porovnania vyplýva, že upravené. Lúhované uhlie vykazuje o niečo vyššiu sorpčnú kapacitu ako pôvodné neupravené uhlie.



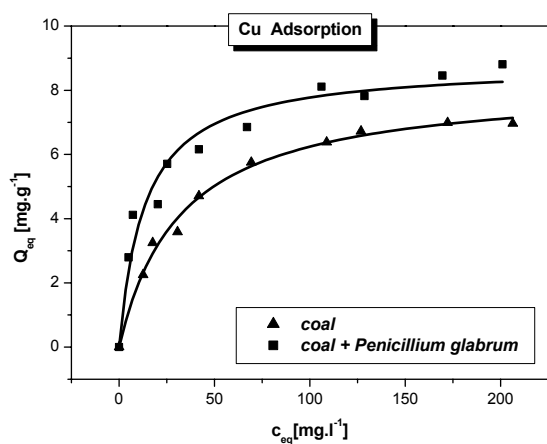
Obr. 1. Langmuirova adsorpčná izoterma sorpcie Cu na uhlie a uhlie lúhované mikromycétami *Aspergillus niger*.

Fig. 1. Langmuir adsorption isotherm of Cu sorption on coal and coal treated by *Aspergillus niger*.



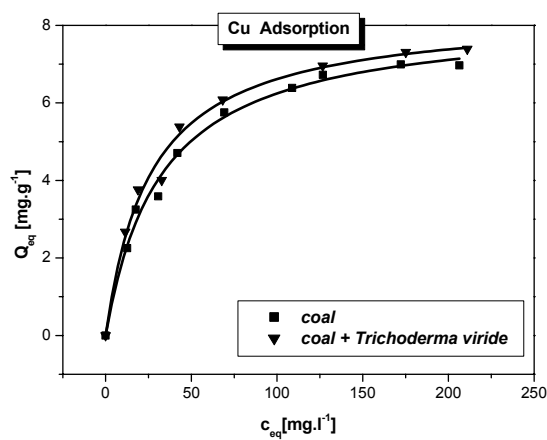
Obr. 2. Langmuirova adsorpčná izoterma sorpcie Cu na uhlie a uhlie lúhované mikromycétami *Aspergillus clavatus*.

Fig. 2. Langmuir adsorption isotherm of Cu sorption on coal and coal treated by *Aspergillus niger*.



Obr. 3. Langmuirova adsorpčná izoterma sorpcie Cu na uhlie a uhlie lúhované mikromycétami *Penicillium glabrum*.

Fig. 3. Langmuir adsorption isotherm of Cu sorption on coal and coal treated by *Penicillium glabrum*.



Obr. 4. Langmuirova adsorpčná izoterma sorpcie Cu na uhlie a uhlie lúhované mikromycétami *Trichoderma viride*.

Fig. 4. Langmuir adsorption isotherm of Cu sorption on coal and coal treated by *Trichoderma viride*.

Maximálna vypočítaná adsorpčná kapacita sorbentu, 8,82 mg Cu.g<sup>-1</sup> bola pri vzorke uhlia lúhovanej mikromycétami *Penicillium glabrum*. Pre jednotlivé sorbenty boli z Langmuirovho modelu vypočítané adsorpčné parametre (Tab. 1).

Tab. 1. Langmuirove adsorpčné parametre pre sorpciu Cu<sup>(II)</sup>

Tab. 1. The Langmuir adsorption parameters for Cu<sup>(II)</sup> sorption

Sorbent	uhlie	uhlie + <i>A. niger</i>	uhlie + <i>A. clavatus</i>	uhlie + <i>P.glabrum</i>	uhlie + <i>T. viride</i>
Q <sub>max</sub> [mg.g <sup>-1</sup> ]	8,25	8,72	8,28	8,82	8,35
k [l.mg <sup>-1</sup> ]	0,0311	0,0468	0,0523	0,0746	0,0382
R <sup>2</sup>	0,99	0,99	0,99	0,96	0,099

Na základe hodnôt získaných koeficientov determinácie (0,98 - 0,99) možno konštatovať, že zvolený Langmuirov model je vhodný pre vyhodnotenie sorpčných experimentov. Pripravené hnedouhoľné sorbenty boli efektívne pri eliminácii medi z vodných roztokov. Najvyššia experimentálne dosiahnutá adsorpčná kapacita bola vo vzorke lúhovanej mikromycétami druhu *Penicillium glabrum*.

*Pod'akovanie:*

*Príspevok vznikol s podporou slovenskej grantovej agentúry, v rámci projektu č. G 210622, štátnej objednávky č. 51/03R 06 042 a Slovensko-Talianskeho projektu "Štúdium vzťahov mineralizácie, acidity a výskytu autochtónnych mikrobiálnych kultúr v kyslých banských vodách".*

#### Literatúra - References

- Dursun A.Y., Uslu G., Tepe O., Cuci Y., Ekiz H.I.: A comparative investigation on the bioaccumulation of heavy metal ions by growing *Rhizopus arrhizus* and *Aspergillus niger*, *Biochemical Engineering Journal*, 15, pp.87 - 92, 2003.
- Lakatos J., Brown S.D., Snape C.E.: Coals as sorbents for the removal and reduction of hexavalent chromium from aqueous waste streams, *Fuel*, 81, pp. 691-698, 2002.
- Sýkorová I., Straka P.: Czech brown coals and lignites as basis for the preparation of sorbents. *Acta Montana IRSM AS CR*, 4, pp. 5-19, 1994.
- Šimonovičová a., Franková E.: Soil microfungi in toxic and heavy metal environment, *Ekológia*, Vol. 20, No. 2, Bratislava, pp. 242-249, 2001.
- Vodrážka, Z.: *Biotechnologie. ČSAV, Praha, 1992.*