

## Sorpcia zinku a olova na ílové minerály

Katarína Jablonovská<sup>1</sup> a Iveta Štyriaková

### Adsorption of zinc and lead on clay minerals

Clays (especially bentonite, zeolite and quartz sand) are widely used as landfill barriers to prevent contamination of subsoil and groundwater by leachates containing heavy metals. The sorption of zinc and lead on these clays was studied as a function of time and it was found that the initial 1 h hour was sufficient to exchange most of the metal ions. The retention efficiency of clay samples of  $Zn^{2+}$  and  $Pb^{2+}$  follows the order of bentonite > zeolite > quartz sand. Whatever the clay sample, lead is retained more than zinc. The concentration of elements in the solution was followed by atomic adsorption spectrophotometry. *Bacillus cereus* and *Bacillus pumilus*, previously isolated from the kaoline deposit Horna Prievrana was added into the clay samples to compare the accumulation of  $Zn^{2+}$  and  $Pb^{2+}$  from the model solution. The study of heavy metal adsorption capacity of bacteria-enriched clay adsorbent showed a high retention efficiency for lead ions as compared with zinc ions. Biosorption is considered a potential instrument for the removal of metals from waste solutions and for the precious metals recovery as an alternative to the conventional processes.

**Key words:** Zinc, lead, sorption, *Bacillus cereus*, *Bacillus pumilus*, bentonite, zeolite, quartz sand

### Úvod

V poslednom desaťročí zaujíma problematika intenzívnej kontaminácie pôdneho a vodného prostredia priemyselnými odpadovými vodami s obsahmi ťažkých kovov mnohé vedecké a technologické tímy. Hoci sú v biologickom cykle rôznych druhov organizmov mnohé ťažké kovy v malých množstvách esenciálne, ich vysoká koncentrácia v prostredí má toxický účinok na prítomné organizmy a človeka. Mnohé malé a stredné priemyselné zariadenia s nedostatočnou ekonomickou a technickou kapacitou využívajú v procese spracovávaní odpadových vôd najmä nenáročnejšie precipitačné technológie. Výsledkom tohto spôsobu čistenia sú v mnohých prípadoch nevyhovujúce limitné koncentrácie ťažkých kovov v odpadových vodách. Preto sa pozornosť sústredila na štúdium prírodných organických a anorganických materiálov, ktoré sú svojou vysokou sorbčnou kapacitou, ľahkou dostupnosťou a finančnou nenáročnosťou efektívne pri odstraňovaní ťažkých kovov z rôznych typov odpadových vôd. Ílové minerály sú vzhľadom na svoju vysokú iónovo výmennú kapacitu, vysoký špecifický povrch spojený s malým rozmerom častíc účinné pri odstraňovaní polutantov z vodného roztoku (Garcia-Sánchez a Álvarez-Ayuso, 2002).

Bentonit je vďaka svojej dostupnosti jedným z testovaných ílových materiálov. Pórovitá štruktúra bentonitu a možnosť iónovej výmeny dáva predpoklad k sorpcii mnohých toxínov (Zhu a kol., 1998). Sheta a kol. zistili, že rozdiel v množstve sorbovaného zinku na bentonity závisí na mineralogickom zložení bentonitu a na prítomných asociovaných katiónoch na iónovo výmenných pozíciách (Langella a kol., 2000; Sheta a kol., 2003). Pri sorpcii zinku, železa a iných ťažkých kovov je sorbčná kapacita prírodného bentonitu a zeolitu spojená s mineralogickým zložením materiálu a druhom ťažkého kovu použitého v danom teste. Príkladom je nižšia sorbčná kapacita  $Zn^{2+}$  na voľný klinoptilolit v porovnaní s klinoptilolitom prítomným v bentonite (Sheta a kol., 2003).

Zeolity sú vodnaté alumosilikáty obsahujúce vo svojej štruktúre alkalické kovy alebo kovy alkalických zemín (Kaya a Durukan, 2004). Ich špecifická trojrozmerná sústava zložená z tetraédrov  $SiO_4$  a  $AlO_4$ , s negatívnym povrchovým nábojom umožňuje využitie zeolitov na adsorbciu rôznych kovov napr. zinku a iných polutantov (Kayabali, 1997, Birsoy, 2002). Využitie vlastností bentonitu a zeolitu a ich zmesi ako ílovej bariéry na imobilizáciu polutantov je predmetom výskumu posledných rokov.

Kremenný piesok je súčasťou komplexu silikátových fáz, ktoré sú v prírodných podmienkach výsledkom zvetrávacieho procesu. Ióny železa, hliníka alebo kremíka uvoľnené pri tomto procese sú precipitované vo forme hematitu, kaolinitu a alofanu na povrchu zrn kremenných pieskov. Sorpcia ťažkých kovov v tomto systéme je výsledkom povrchových reakcií s Fe a Al oxihydroxidmi a organickými zlúčeninami (Davis a Kent, 1990).

Kleppe a Olson (1985) navrhli použiť zmes bentonitu a piesku ako alternatívny materiál ílových vrstiev pri tvorbe bariérnych systémov pri sorpcii ťažkých kovov v kontaminovanom prostredí. Katióny kovov prítomné vo vodnom roztoku preukazujú vysokú afinitu k povrchu bakteriálnych buniek (Beveridge a Murray, 1976; Goncalves et al., 1987; Konhauser a kol., 1993), a preto je pravdepodobné, že mobilita niektorých kontaminantov kovov prítomných vo vodnom roztoku je úzko spätá s prítomnosťou baktérií.

<sup>1</sup> Mgr. Katarína Jablonovská, Ing. Iveta Štyriaková PhD., Oddelenie minerálnych biotechnológií, Ústav geotechniky SAV, Watsonova 45, 043 53 Košice, Slovakia, [jablonov@saske.sk](mailto:jablonov@saske.sk)  
(Recenzovaná a revidovaná verzia dodaná 13. 12. 2006)

Proces adsorbcie kovov na bakteriálne bunky v spojení s transportom iónov kovov doposiaľ nie je úplne objasnený. Mobilita baktérií v pôde a v jej zvodnenom horizonte je ovplyvňovaná rôznymi chemickými a fyzikálnymi faktormi. Súčasné štúdie dokazujú že chemické vlastnosti minerálnych povrchov kontrolujú bakteriálny transport cez pórovité médium. Zatiaľ čo prichytenie bakteriálnej bunky na minerálny povrch je daný mineralógiou sorbentu, hodnotou pH roztoku a iónovou silou (van Loosdrecht a kol., 1989; Scholl a kol., 1990; Yee a kol., 2000). Rovnako afinita kovov k bakteriálnemu povrchu závisí na špeciácii povrchu a chemizme roztoku (Daughney a Fein, 1998; Fowle a Fein, 1999).

### Materiál a metodiky

Pre prípravu sorbentov boli zvolené vzorky bentonitu z ložiska Lastovce, zeolitu z lokality Nižný Hrabovec a kremenného piesku z ložiska Vyšný Petrovec s veľkosťou zrn pod 0,5 mm.

Mineralogické zloženie vzoriek:

**Bentonit** - kremeň 21 %, živec 6 %, vápenec 2 %, kaolinit 11 %, smektit 63 %.

**Zeolit** - klinoptilolit 51 – 68 %, kremeň + kristobalit 9 – 20 %, živec 4 – 13 %, sľuda 13 – 22 %.

**Kremenný piesok** - kremeň 80 – 90 %, sľuda 5 - 10 %, kaolinit 3 - 8 %, rulit 2 - 5 %, siderit 4 – 6 %

Chemické zloženie sorbentov je uvedené v Tab.1.

Tab. 1. Chemické zloženie vzoriek sorbentov.

Tab. 1. Chemical composition of sorbent samples.

Bentonit		Zeolit		Kremenný piesok	
Zložka	w.t. [%]	Zložka	w.t. [%]	Zložka	w.t. [%]
SiO <sub>2</sub>	57 – 61	SiO <sub>2</sub>	67,02	SiO <sub>2</sub>	96,1
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	18 - 21	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	12,25	TiO <sub>2</sub>	0,45
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	2 – 3	K <sub>2</sub> O	3,12	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1,71
FeO	0,1 – 0,5	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1,19	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,15
TiO <sub>2</sub>	0,2 – 0,3	FeO	0,16	FeO	0,19
CaO	1,9 – 2,6	MnO	0,022	MnO	0,01
MgO	3,0 – 5,0	TiO <sub>2</sub>	0,17	MgO	0,05
K <sub>2</sub> O	0,4 – 1,0	CaO	3,23	CaO	0,03
Na <sub>2</sub> O	0,2 – 0,7	MgO	0,65	Na <sub>2</sub> O	0,03
		Na <sub>2</sub> O	0,65	K <sub>2</sub> O	0,34
		Li <sub>2</sub> O	0,004	P <sub>2</sub> O	0,02

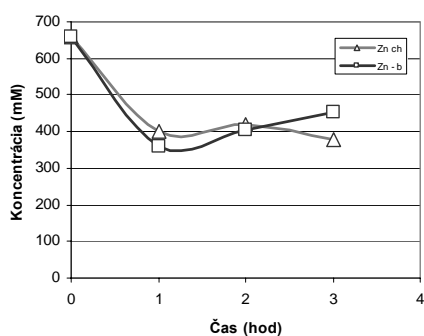
Bakteriálne druhy *Bacillus cereus* a *Bacillus pumilus* využité v biosorbčnom procese boli izolované z kaolínového ložiska Horná Prievrana a identifikované BBL identifikačným systémom (Becton – Dickinson, USA). Bakteriálne bunky boli pomnožené v Živnom bujone č. 2 (Imuna, Šarišské Michaľany) pri 28 °C počas 18 hodín a centrifugované pri 4000 otáčkach 15 minút. Následne boli dvakrát premyté yziologickým roztokom a pridané s koncentráciou 10<sup>10</sup> do Ashbyho roztoku (glukóza, (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, K<sub>2</sub>HPO<sub>4</sub>, MgSO<sub>4</sub>·7H<sub>2</sub>O, NaCl).

Proces sorbcie prebiehal v 300 ml Erlenmayerových bankách pri teplote 25 °C počas 24 hodín. Obsah Erlenmayerových baniek pozostával z 10 g sorbentu, 50 ml Ashbyho roztoku a 50 ml modelového roztoku kovu určenej koncentrácie. Modelové roztoky boli do Erlenmayerových fliaš pridané vo fáze exponenciálneho rastu baktérií na jednotlivých minerálnych fázach v aseptických podmienkach. Fľaše boli inkubované v dynamických podmienkach na závesnej trepačke s amplitúdou 10 mm a frekvenciou otáčok 4 s<sup>-1</sup>. Zmeny koncentrácie sledovaných iónov kovov v modelových roztokoch boli merané pomocou atómovej adsorpčnej spektroskopie na prístroji VARIAN AA-30 (Varian, Austrália). Zmeny hodnôt pH modelových roztokov boli sledované potenciomericky.

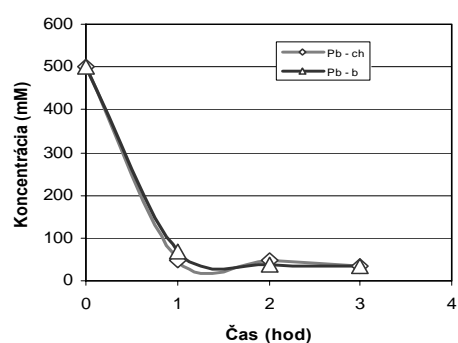
### Výsledky a diskusiu

Prezentované experimentálne výsledky vyjadrujú funkčnú závislosť množstva sorbovaného iónu kovu v modelovom roztoku v časovom horizonte 24 hodín na jednotlivých horninotvorných typoch minerálov. Grafy 1 až 6 porovnávajú priebeh sorbcie s využitím zmesného inokula bakteriálnych druhov *Bacillus cereus* a *Bacillus pumilus* a fyzikálno-chemickej sorbcie bez inokulácie mikroorganizmami v priebehu prvých 3 hodín sorbcie. Po 24 hodinách sorbcie došlo v biosorbčných systémoch k zmene hodnoty pH zo 7 na hodnotu nižšiu ako 4, čo poukazuje na uplatnenie kompetitívnej biosorbcie s iónovo výmennými reakciami, pričom ióny kovu vytvárajú väzbu s karboxylovými skupinami v bunkovej stene podľa nasledovnej reakcie (Y. Konishi, a kol., 1992):

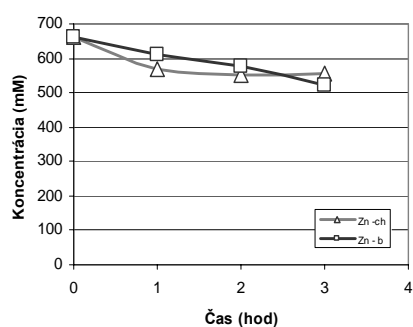




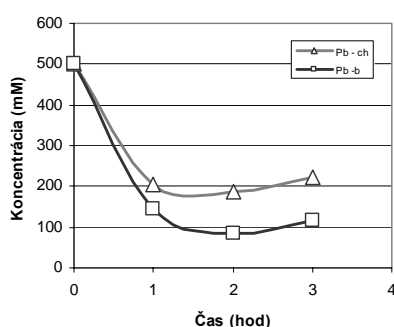
Obr. 1. Porovnanie kinetiky fyzikálno - chemickej a biologicko - chemickej sorpcie  $Zn^{2+}$  na bentonit.  
Fig. 1. Comparison of the kinetics of physico - chemical and biologic - chemical sorption of  $Zn^{2+}$  on the bentonite sample



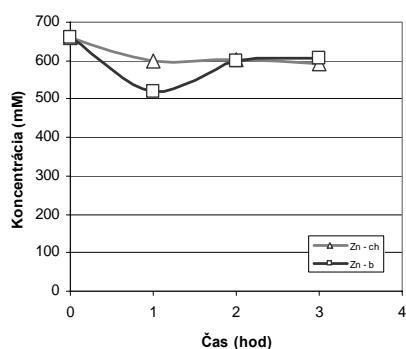
Obr. 2. Porovnanie kinetiky fyzikálno - chemickej a biologicko - chemickej sorpcie  $Pb^{2+}$  na bentonit .  
Fig. 2. Comparison of the kinetics of physico - chemical and biologic - chemical sorption of  $Pb^{2+}$  on bentonite samples



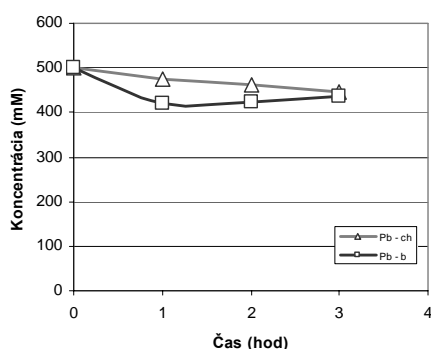
Obr. 3. Porovnanie kinetiky fyzikálno - chemickej a biologicko - chemickej sorpcie  $Zn^{2+}$  na zeolit.  
Fig. 3. Comparison of the kinetics of physico - chemical and biologic - chemical sorption of  $Zn^{2+}$  on zeolite samples.



Obr. 4. Porovnanie kinetiky fyzikálno - chemickej a biologicko - chemickej sorpcie  $Pb^{2+}$  na zeolit.  
Fig. 4. Comparison of the kinetics of physico - chemical and biologic - chemical sorption of  $Pb^{2+}$  on zeolite samples.



Obr. 5. Porovnanie kinetiky fyzikálno - chemickej a biologicko - chemickej sorpcie  $Zn^{2+}$  na kremenný piesok.  
Fig. 5. Comparison of the kinetics of physico - chemical and biologic - chemical sorption of  $Zn^{2+}$  on quartz sand samples.



Obr. 6. Porovnanie kinetiky fyzikálno - chemickej a biologicko - chemickej sorpcie  $Pb^{2+}$  na kremenný piesok.  
Fig. 6. Comparison of the kinetics of physico - chemical and biologic - chemical sorption of  $Pb^{2+}$  on quartz sand samples.

V prvej etape biosorbpcie je pozorovateľný vplyv adaptačnej fázy v dôsledku fermentácie organickej prímesi a formácií organických kyselín v spojitosti so zmenou pH. Celková účinnosť sorbentov pri sorpcii iónov olova a zinku klesá v poradí bentonit > zeolit > kremenný piesok, pričom väčšiu afinitu k povrchu bakteriálnej bunky vykazujú ióny  $Zn^{2+}$ . Počiatočná koncentrácia iónov kovov v modelových roztokoch predstavovala pre  $Zn^{2+}$  660 mM a pre  $Pb^{2+}$  500 mM. Hodnoty ich obsahu v roztoku po 24 hodinách

sorbčného procesu sú uvedené v tab. 2 a opäť naznačujú vyššiu selektívnu biologicko – chemickú sorbciu pre  $Zn^{2+}$ . Pri sorbčnom procese  $Pb^{2+}$  iónov je možné pozorovať vyššiu účinnosť fyzikálno – chemickej sorbcie v porovnaní s biosorbciou.

Tab. 2. Koncentrácia  $Zn^{2+}$  a  $Pb^{2+}$  v modelových roztokoch po 24 hod. Sorbcie.  
Tab. 2. Concentration of  $Zn^{2+}$  and  $Pb^{2+}$  in the model solutions after 24 hours of sorption.

Vzorka	$Zn^{2+}$ - bio [mM]	$Zn^{2+}$ - chem [mM]	$Pb^{2+}$ - bio [mM]	$Pb^{2+}$ - chem [mM]
Bentonit	356	384	37	22
Zeolit	525	557	146	112
Kremenný piesok	518	561	420	366

### Záver

Na základe získaných hodnôt je možné predpokladať široké využitie bentonitu, zeolitu a kremenného piesku pri rôznych technológiách odstraňovania ťažkých kovov z roztokov. Zaujímavou sa javí perspektíva využitia zmesných sorbentov s rôznym pomerom zeolitu, bentonitu a kremenného piesku v závislosti od stupňa a charakteru kontaminácie. Modifikácia sorbčného média vybranými druhmi baktérií, v testovanom prípade *Bacillus cereus* a *Bacillus pumilus* viedla k zintenzívneniu sorbčného procesu najmä pre  $Zn^{2+}$ . Tento poznatok je využiteľný pri konštrukcii filtračných zariadení v priemyselných zariadeniach zaoberajúcich sa povrchovou úpravou kovov.

Podakovanie: Práca bola podporovaná Agentúrou na podporu vedy a techniky na základe Zmluvy č. APVT-51-006304 a VEGA č. 2/5033/5

### Literatúra – References

- García-Sánchez, A., Álvarez-Ayuso, E.: Sorption of Zn, Cd and Cr on calcite Application to purification of industrial wastewaters, *Mineral Engineering*, 15, 2002, 539.
- Kaya, A, Durukan, S.: Utilization of bentonite-embedded zeolite as clay liner. *Appl. Clay Sci.*, 25, 2004, 83-91.
- Kayabali, K.: Engineering aspect of a novel landfill liner material: bentonite – amended natural zeolite, *Eng. Geol.*, 46, 1997, 105-114.
- Birsoy, R.: Activity diagrams of zeolites: implications for the occurrences of zeolites in Turkey and erionite worldwide, *Clays Clay Miner.*, 50, 2002, 136-144.
- Zhu, L. Z., Ren, X. G., Yu, S. B.: *Environ. Sci. Technol.* 32, 1998, 3374-3378.
- Davis, J. A., Kent, D. B.: Surface complexation modelling an aqueous geochemistry, *Mineral – Water, Interface Geochemistry*, 1990, 177 – 260.
- Kleppe, T. C., Olson, R. E.: Desiccation cracking of soil barriers, *Hydraulic Barriers in Soil and rock, ASTM STM 874*, 1985, 263-275.
- Langella, A., Pansini, M., Cappelletti, B., de'Gennero, B., de'Gennero, M., Collela, C.:  $NH_4^+$ ,  $Cu^{2+}$ ,  $Zn^{2+}$ ,  $Cd^{2+}$  and  $Pb^{2+}$  Exchange for  $Na^+$  in a sedimentary clinoptilolite, North Sardinia, Italy, *Micropor. Mesopor. Mater.* 37, 2000, 337-343.
- Sheta, A. S., Falatah, A. M., Al-Sewailem, M. S., Khaled, E. M., Salam, A. S. H.: Sorption characteristics of zinc and iron by natural zeolite and bentonite, *Micropor. Mesopor. Mater.*, 61, 2003, 127-136.
- Beveridge, T. J., Murray, R. G. E.: Uptake and retention of metals by walls of *Bacillus subtilis*, *J. Bacteriol.*, 127, 1976, 1502-1518.
- Daughney, C. J., Fein, J. B., Yee, N.: Comparison of the thermodynamics of metal adsorption onto two common bacteria, *Chem. Geol.*, 144, 1998, 161-176.
- Fowle, D.A.: Fein, J. B.: Competitive adsorption of metal cations onto gram positive bacteria: testing the chemical equilibrium model, *Geochim. Cosmochim. Acta.* 63, 1999, 3059-3067.
- Goncalves, M. L. S., Sigg, L., Reulingen, M., Stumm, W.: Metal ion binding by biological surfaces: voltametric assessment in the presence of bacteria, *Sci. Total Environ.*, 60, 1987, 105-119.
- Konhauser, C. O., Fyle, W. S., Ferris, F. G., Beveridge, T. J.: Metal sorption and mineral precipitation by bacteria in two Amazonian river systems: Rio Solimoes and Rio Negro, *Brazil Geology*, 21, 1993, 1103- 1106

- Scholl, M. A, Mills, A, L., Herman, J. S., Hornberger, G. M.: The influence of mineralogy and solution chemistry in the attachment of bacteria to representative aquifer materials, *J. Contam. Hydrol.* 6, 1990, 321–336.
- van Loosdrecht, M. C. C., Lyklema, J., Norde, W., Zehnder, A. J. B.: Bacteria adhesion: a physicochemical approach, *Microb. Ecol.* 17, 1989, 1-15.
- Yee, N., Fein, J. B., Daughney, C. J.: Experimental study of the pH, ionic strength and reversibility behaviour of bacteria adsorption onto mineral surfaces, *Geochim. Cosmochim.* 64, 2000, 609-617.
- Konishi, Y. et al.: Recovery of neodymium and ytterbium by biopolymer gel particles of alginic acid, *Eng. Chem. Res.*, 31, 1992, 2303-2311.