

LÚHOVANIE HLINÍKA, ŽELEZA, CÍNU, KOBALTU A ZLATA Z ELEKTRONICKÝCH ODPADOV PÔSOBNÍM ORGANICKÝCH KYSELÍN A MIKROSKOPICKEJ VLÁKNITEJ HUBY *Aspergillus niger*

MAREK KOLENČÍK^a, MARTIN URÍK^b,
MAREK BUJDOŠ^b, KATARÍNA GARDOŠOVÁ^b,
PAVOL LITTERA^b, ĽUBICA PUŠKELOVÁ^c,
MILOŠ GREGOR^b a PETER MATÚŠ^b

^a Katedra pedológie a geológie, Fakulta agrobiológie a potravinových zdrojov, Slovenská poľnohospodárska univerzita v Nitre, Trieda A. Hlinku 2, 949 76 Nitra,

^b Geologický ústav, Prírodovedecká fakulta, Univerzita Komenského v Bratislave, Mlynská dolina, 842 15 Bratislava, ^c Slovenská akadémia vied, Geologický ústav, Dúbravská cesta 9, P.O. Box 106, 840 05 Bratislava
marekkolencik@gmail.com

Došlo 26.8.11, prepracované 24.1.12, prijaté 1.3.12.

Kľúčové slová: chemické a mikrobiálne lúhovanie, e-odpady, toxické kovy, biokryštalizácia

Úvod

Jedným z alternatívnych zdrojov (polo)kovov sú druhotné suroviny, ktoré majú relatívne krátku životnosť, ako napr. elektronické odpady¹. Medzi elektronické odpady možno zaradiť vyradený odpad z elektrických alebo elektronických zariadení, v anglosaskej literatúre sú označované ako e-wastes (e-odpady)².

E-odpady sú charakteristické mnohoprvkovým zložením s obsahom rôznych kovových a nekovových zložiek, v ktorých sa nachádzajú okrem drahých a ušľachtilých kovov (Au, Ag, Pt), toxických (polo)kovov (As, Sb, ťažké kovy) aj organické polutanty (PBDF, PCB)². Spätne získavanie niektorých kovov z takýchto odpadov lúhovaním sa zdá byť ekonomicky veľmi výhodné, pretože obsahy prvkov ako Cu, Ni, Pb, Sn, Zn, Au, Ag viacnásobne (5 až 800 krát) prevyšujú ich prirodzený výskyt v horninách². Avšak, neregulované mikrobiálne a chemické lúhovanie polutantov z e-odpadov môže prebiehať pri ich spracovávaní a uskladnení do viacerých sfér životného prostredia². Podstatou lúhovania sú komplexotvorné, protolytické a redoxné reakcie³. V procesoch biolúhovania je v súčasnosti z proenvironmentálneho aj ekonomického hľadiska trendom využívanie mikroorganizmov, prípadne ich metabolitov⁴. Biolúhovacím činidlom sú mikrobiálne metabolity, najmä organické kyseliny (kyselina šťaveľová, citrónová a i.)^{3,4}.

Cieľom predkladanej práce bolo vyhodnotiť uvofňovanie potenciálne toxických prvkov Al, Fe, Sn, Co a Au z e-odpadov účinkom kyseliny šťaveľovej alebo citrónovej, buď priamo ako individuálne aktívnych lúhovacích činidiel alebo nepriamo vo forme pôsobiacich metabolitov mikroskopickej vláknitej huby *Aspergillus niger* (*A. niger*).

Experimentálna časť

Pôvod a spracovanie e-odpadov

Materiál pre mikrobiálne a chemické lúhovanie bol získaný z častí osobného počítača Pentium II a III (integrované matičné a plošné dosky, CD-ROM, disketová mechanika, chladiace teleso, keramické súčasti, cievky a i.) a z častí mobilného telefónu (SIM karty, transformátor, polovodiče, Co-Ni a Li batérie) s dátumom výroby v rokoch 1999–2002. V prvom stupni spracovania e-odpadu boli mechanicky demontované časti, následne rozdrvené na frakciu pod 0,2 mm a rozložené podľa metodiky opísanej v cit.⁵.

Pôvod a kultivácia mikroskopickej vláknitej huby *A. niger*

Použitý kmeň mikroskopickej vláknitej huby *A. niger* bol izolovaný z bytového interiéru a je uložený v zbierke mykologického laboratória Ústavu mikrobiológie Slovenskej zdravotníckej univerzity v Bratislave. Kmeň bol kultivovaný a uchovaný na šikmom agare Sabouraudovho (SAB) tuhého média a na experimenty boli použité 14dňové kultúry.

Mikrobiálne a chemické lúhovanie e-odpadu

Do 80 ml (SAB) kvapalného živného média v 250 ml Erlenmeyerovej banke sa pridalo 300 mg rozdrveného e-odpadu, sterilizovaného pri 60 °C po dobu 24 h (cit.⁶). Následne bolo kultivačné médium naočkované 5 ml spór 14dňovej kultúry *A. niger*. Účinok mikrobiálneho lúhovania bol porovnaný s chemickým lúhovaním buď v 80 ml 0,05 M kyseliny šťaveľovej alebo 80 ml 0,05 M kyseliny citrónovej. Pre každý experiment bol použitý rovnaký hmotnostný podiel substrátu (300 mg v 80 ml roztoku). Všetky uvedené experimenty boli realizované v troch opakovaníach v aeróbných podmienkach pri laboratórnej teplote po dobu 42 dní. Z dôvodu rovnakých iniciálnych podmienok bola hodnota pH vo vode a živnom médiu upravená 0,1 M HCl alebo NaOH na 5,6 ± 0,1. Hodnota pH bola meraná v šesťdňových intervaloch.

Chemikálie a materiál

Všetky použité chemikálie mali čistotu p.a.: C₂O₄H₂, H₂O, C₆H₈O₇, H₂O, NaOH, koncentrovaná HCl, HNO₃, HF, HClO₄ a H₂O₂ (Centralchem, SR) a štandardné roztoky 1000 mg l⁻¹ Al, Fe, Sn, Co a Au (Merck, Nemeck).

ko). Na kultiváciu *A. niger* bolo použité tuhé a kvapalné Sabouraudovo živné médium (HiMedia, India).

Použité prístroje a zariadenia

Na stanovenie Fe a Co bol použitý F-AAS spektrometer 4100 (Perkin Elmer, USA) s plameňom acetylén/vzduch, Fe a Co výbojkami s dutou katódou a deutériovou výbojkou na korekciu pozadia. Na stanovenie Al a Sn bol použitý sekvenčný ICP OES spektrometer 70 Plus (Jobin Yvon, Francúzsko) s výkonom Ar plazmy 1000 W pri vlnových dĺžkach 396,152 nm (Al) a 189,989 nm (Sn). Na stanovenie Au bol použitý ICP MS spektrometer Sciex Elan 6000 (Perkin Elmer, USA) s výkonom Ar plazmy 1200 W, sledovaným izotopom ^{197}Au a interným štandardom ^{103}Rh .

Na charakterizáciu veľkostnej distribúcie substrátu a jeho kvalitatívnu analýzu pred (bio)lúhovaním bol použitý SEM mikroskop JXA 840 A (JEOL, Japonsko) kombinovaný s EDXS spektrometrom s optimalizovanými parametrami merania pri urýchľovacom napätí 15 keV a vzorkovacím prúde 5–10 nA (cit.⁷). Na určenie kryštálovej štruktúry substrátu po biolúhovaní bol použitý RTG difraktometer PW1710 (Philips, Holandsko) s $\text{CuK}\alpha$ žiarením a Ni filtrom pri urýchľovacom napätí 40 kV a prúde 20 mA. Krok zaznamenávania intenzít bol $0,02^\circ 2\theta$ za 1 s.

Výsledky a diskusia

Na obr. 1 je znázornený SEM záznam jednotlivých častí e-odpadov. Na experimenty lúhovania bola využitá veľkostná distribúcia zrn od niekoľkých μm do 150 až

200 μm s prevládajúcou frakciou od 10 až do 15 μm podobne ako uvádzajú v cit.⁸.

Kvalitatívnu EDXS analýzu substrátu bola zistená prítomnosť Si, Al, Cu, Ca, Pb, Sn, Fe, Co, Ni (obr. 1). Celkové namerané hodnoty vybraných prvkov v e-odpade korešpondujú s údajmi iných autorov^{1,2,6,8,9}. Koncentrácie prvkov Al, Sn, Fe, Co a Au pred a po (bio)lúhovaní sú uvedené v tab. I.

Najväčšia výťažnosť lúhovania uvedených prvkov bola zaznamenaná v prípade použitia kyseliny citrónovej, výnimkou bol len Al. Kyselina citrónová uvoľnila zo substrátu do roztoku viac ako 90 % Sn, 25 % Fe, 24 % Co a približne 8 % Al. Podobné výťažnosti z e-odpadov, mangánových konkrécií a polymetalických rúd zaznamenali v cit.^{1,6,10,11}. Účinnosť lúhovania Co pôsobením kyseliny citrónovej možno zvýšiť až na 90 % použitím koncentrovanejších roztokov lúhovacieho činidla v dynamických podmienkach⁶.

Chemické lúhovanie Al a Sn z e-odpadov pôsobením kyseliny šťaveľovej dosiahlo účinnosť do 30 %, podobne ako sa uvádza v cit.^{1,11–13}. Relatívne nízka výťažnosť Fe a Co (< 1 %) v porovnaní s účinnosťou kyseliny citrónovej môže poukazovať na vznik nerozpustných šťaveľanov³.

Výťažnosti (bio)lúhovania Au z e-odpadov boli 6,8 % pre kyselinu citrónovú, 1,97 % pre kyselinu šťaveľovú a 1,82 % pre *A. niger*. Rovnako ako v prípade mikrobiálneho lúhovania¹⁴ aj chemické lúhovanie organickými kyselinami uvoľňuje Au zo substrátov predovšetkým vďaka vzniku jeho stabilných a rozpustných komplexov^{1,3,4}.

Pomerne nízka výťažnosť lúhovania sledovaných kovov pôsobením *A. niger* môže súvisieť okrem nízkej produkcie mikrobiálnych metabolitov s vlastnosťami che-

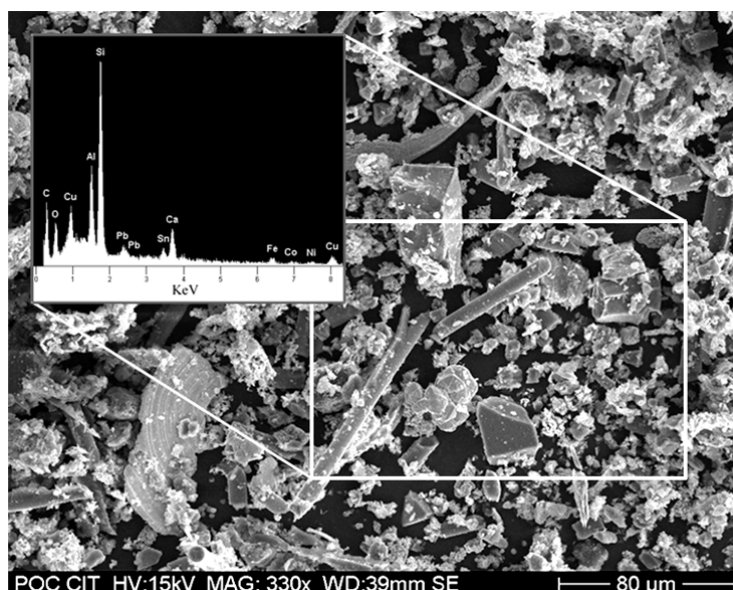
Tabuľka I

Koncentrácie Al, Sn, Fe, Co a Au pred a po lúhovaní^a, resp. biolúhovaní zo substrátu

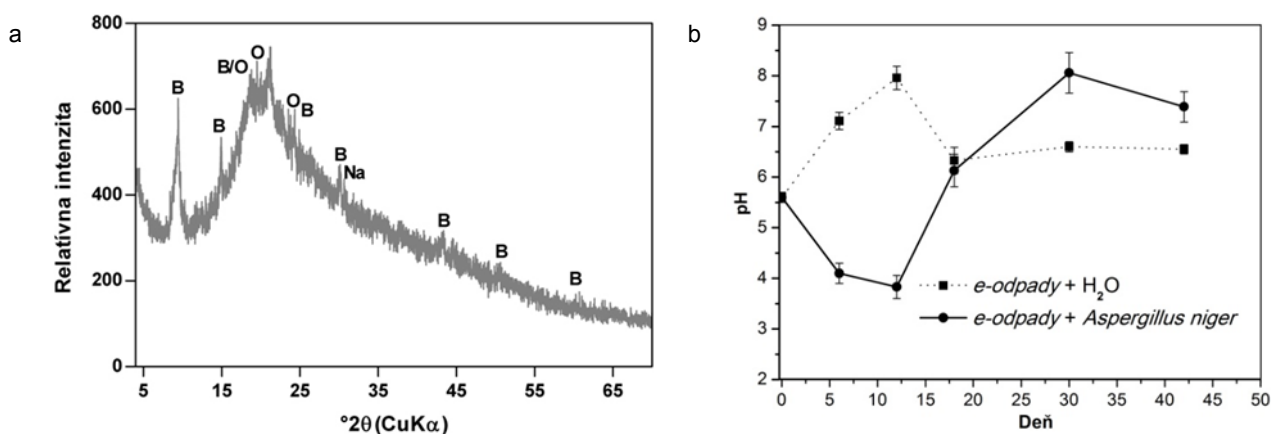
Činidlo	Al		Fe		Sn		Co		Au	
	<i>c</i> [mg kg ⁻¹] ± SD	<i>R</i> (%)	<i>c</i> [mg kg ⁻¹] ± SD	<i>R</i> [%]	<i>c</i> [mg kg ⁻¹] ± SD	<i>R</i> [%]	<i>c</i> [mg kg ⁻¹] ± SD	<i>R</i> [%]	<i>c</i> [mg kg ⁻¹] ± SD	<i>R</i> [%]
E-odpady ^b	42466 ± 3102	100	390332 ± 28451	100	118083 ± 9518	100	122299 ± 7845	100	50,66 ± 1,15	100
Redestilovaná voda ^c	33,9 ± 2,1	0,08	24 ± 3	0,006	16 ± 0,3	0,01	16 ± 0,3	0,01	0,92 ± 0,13	1,8
Kyselina šťaveľová ^c	11333 ± 166	26,7	3266 ± 433	0,8	35133 ± 4799	29,8	396 ± 26	0,3	0,99 ± 0,66	2,0
Kyselina citrónová ^c	3313 ± 6	7,8	97899 ± 3866	25,1	110799 ± 2999	93,8	29033 ± 1166	23,8	3,30 ± 0,66	6,5
<i>Aspergillus niger</i> ^d	1803 ± 93	4,2	4933 ± 186	1,3	6236 ± 286	5,3	1809 ± 69	1,5	0,081 ± 0,007	0,16

^a SD, štandardná odchýlka, *c* – koncentrácia prvku pred a po biolúhovaní, resp. lúhovaní vyjadrená v (mg kg⁻¹) ± SD, *R* – výťažnosť biolúhovania, resp. lúhovania vyjadrená v %; ^b celkové koncentrácie prvkov v e-odpadoch pred lúhovaním;

^c koncentrácie prvkov po chemickom lúhovaní daným činidlom; ^d koncentrácie prvkov po biolúhovaní



Obr. 1. SEM a EDXS záznam kvalitatívnej analýzy časti substrátu pred lúhovaním, resp. biolúhovaním

Obr. 2. a) RTG difraktogram substrátu (O – šťaveľan cínatý, Na – monohydrát šťaveľanu sodného, B – basaluminit) po biolúhovaní mikroskopickou vlákniťou hubou *A. niger*; b) Zmeny hodnôt pH počas biolúhovania, resp. lúhovania redistilovanou vodou, t.j. v prítomnosti a bez prítomnosti huby *A. niger*

látov aj s imobilizáciou Al, Fe, Sn, Co a Au v biomase (bioakumulácia, biosorpcia), prípadne s biotransformačnými procesmi (biovolatilizácia)^{1,3}. Avšak, efektívnosť mikrobiálneho lúhovania môže byť podporená zmenou chemických, fyzikálnych a biologických faktorov v systéme (napr. pH, O₂, živinami a teplotou)¹.

Pomocou XRD bola v našich experimentoch potvrdená výrazná biotransformačná schopnosť *A. niger* v podobe biokryštalizácie organických a anorganických solí šťaveľanu cínateho (SnC₂O₄), monohydrátu šťaveľanu sodného (NaHC₂O₄ · H₂O) a basaluminitu (Al₄SO₄(OH)₁₀ · 5 H₂O), vid' obr. 2a.

Jedným z faktorov, ktoré veľmi výrazne ovplyvňujú efektívnosť (bio)lúhovania sú zmeny hodnôt pH kultivačných médií³. Počas prvých rastových štádií *A. niger* bola pozorovaná výrazná acidifikácia roztoku až na hodnotu 3,83 (obr. 2b). Produkcia kyslých metabolitov v exponenciálnej fáze mikrobiálneho rastu je významným faktorom ovplyvňujúcim mobilizáciu kovov z tuhej fázy⁸. Postupné zvyšovanie pH umožňuje disociáciu mikrobiálne syntetizovaných organických kyselín a vznik stabilných komplexov³. Hodnota pH redistilovanej vody sa počas lúhovania výrazne mení len v rámci prvých 18 dní s počiatočným nárastom a neskorším poklesom, čo pravde-

podobne súvisí s uvoľňovaním stopových množstiev prvkov z e-odpadov do roztoku.

Záver

Mikrobiálne a chemické lúhovanie je možné aplikovať v začiatkových alebo konečných štádiách pri viacstupňovej chemickej úprave e-odpadov. V našich experimentoch bolo zistené, že aplikované organické kyseliny uvoľňujú Al, Fe, Sn, Co a Au do vodnej fázy. Pri porovnaní ich extrakčných schopností sme zistili, že kyselina citrónová bola účinnejšia pri lúhovaní Sn, Fe, Co a Au a kyselina šťaveľová efektívnejšie lúhovala Al. Získané výsledky ukazujú nízku účinnosť biolúhovania Al, Fe, Sn, Co a Au z e-odpadu použitým kmeňom *A. niger*. Efektivita biolúhovania bola zrejme ovplyvnená schopnosťou mikroskopických vláknitých húb bioakumulovať, biosorbovať a biotransformovať sledované kovy, čo bolo potvrdené vznikom kryštalických fáz solí šťaveľanu cínateho a basaluminitu. Napriek tomu bola lúhovaním s *A. niger* dosiahnutá 12 až 530 krát vyššia výťažnosť sledovaných kovov v porovnaní s kontrolným experimentom v destilovanej vode. Jedna z príčin uvoľňovania prvkov mohla byť aj výraznejšia zmena pH hodnôt pri kultivácii druhu *A. niger* ako v prípade kontrolného experimentu.

LITERATÚRA

1. Cui J., Zhang L.: *J. Hazard. Mater.* 158, 228 (2008).
2. Robinson H. B.: *Sci. Total Environ.* 408, 183 (2009).
3. Gadd G. M.: *Mycol. Res.* 3, 3 (2007).
4. Johnson D. B.: *Hydrometallurgy* 83, 153 (2006).
5. Medved' J., Streško V., Kubová J., Polakovičová J.: *Fresenius' J. Anal. Chem.* 360, 219 (1998).
6. Li L., Gea J., Wua F., Chena R., Chena S., Wua B.: *J. Hazard. Mater.* 176, 288 (2010).
7. Guláš M., Čaplovičová M., Michalka M., Normand F. L., Rayar M., Macko P., Veis P.: *Vacuum* 82, 825 (2008).
8. Ilyas S., Ruan C., Bhatti H. N., Ghauri M. A., Anwar M. A.: *Hydrometallurgy* 101, 135 (2010).
9. Brandl H., Bosshard R., Wegmann M.: *Hydrometallurgy* 59, 319 (2001).

10. Tang J. A., Valix M.: *Miner. Eng.* 19, 1274 (2006).
11. Mecucci A., Scott K.: *J. Chem. Technol. Biotechnol.* 77, 449 (2002).
12. Szymczycha-Madeja A.: *J. Hazard. Mater.* 186, 2157 (2011).
13. Sahoo R. N., Naik P. K., Das S. C.: *Hydrometallurgy* 62, 157 (2001).
14. Chi D. T., Lee J.-C., Pandey B. D., Kyoungkeun Y., Jeong J.: *Miner. Eng.* 24, 1219 (2011).

M. Kolenčík^a, M. Urík^b, M. Bujdoš^b, K. Gardošová^b, P. Littera^b, E. Puškelová^c, M. Gregor^b, and P. Matúš^b (^a *Department of Soil Science and Geology, Faculty of Agrobiology and Food Resources, Slovak University of Agriculture, Nitra*, ^b *Geological Institute, Faculty of Natural Sciences, Comenius University, Bratislava*, ^c *Geological Institute, Slovak Academy of Sciences, Bratislava*): **Leaching of Al, Fe, Sn, Co and Au from Electronics Wastes Using Organic Acid and Microscopic Fibrous Fungus *Aspergillus niger***

The (bio)hydrometallurgical processes including 42-days (bio)leaching of the title metals from electronics wastes using citric and oxalic acids and *Aspergillus niger* fungus were investigated. Electronics wastes and their (bio)leachates were analyzed for Al, Fe, Sn, Co and Au by flame atomic absorption spectrometry, inductively coupled plasma optical emission spectrometry and inductively coupled plasma mass spectrometry. Morphology and size distribution of the waste particles were qualitatively analyzed by scanning electron microscope combined with energy-dispersive X-ray spectrometry. X-ray diffraction analysis was used to determine the crystalline structure of new compounds formed by biocrystallization during the bioleaching. The used organic acids proved to be better leaching agents than the *A. niger* strain. The bioleaching experiments showed lower recoveries (1–5 %). However, the values were much higher than those obtained in control experiments. The used fungus was able to biotransform Al and Sn to crystalline inorganic (basaluminite) and organic (Sn(II) oxalate) compounds.