

生物源方铁锰矿吸附 Cu(II) 和 Zn(II) 的特性

doi:10.3969/j.issn.1674-7100.2022.02.008

罗军^{1,2} 陈晓蓓¹
陈望琼¹ 陈恩莲¹
颜聿鸿¹ 李丁^{1,2}

1. 湖南工业大学
生命科学与化学学院
湖南 株洲 412007
2. 湖南工业大学
百合种质资源创新与深加工
湖南省工程研究中心
湖南 株洲 412007

摘要: 利用从土壤中分离出来的 Mn(II) 氧化细菌 *Providencia* sp. LLDR6, 制备和纯化生物锰氧化物。通过扫描电镜-能谱 (SEM-EDS)、X 射线衍射 (XRD)、高分辨率透射电镜-选区电子衍射 (HRTEM-SAED)、X 射线光电子能谱 (XPS) 和比表面积测定 (SSA) 等手段, 对生物锰氧化物进行了表征分析。研究表明: 得到的生物锰氧化物是弱结晶的方铁锰矿 (Mn_2O_3), 比表面积为 $5.740\text{ m}^2/\text{g}$; 生物源 Mn_2O_3 对 Cu(II) 和 Zn(II) 具有较强的吸附能力, 吸附最适 pH 均为 6, 吸附容量分别为 89.889 mg/g 和 70.595 mg/g ; 生物源 Mn_2O_3 吸附 Cu(II) 和 Zn(II) 的动力学行为均符合伪二级动力学模型, 表明生物源 Mn_2O_3 吸附 Cu(II) 和 Zn(II) 的速率受化学吸附的控制; 生物源 Mn_2O_3 对 Cu(II) 和 Zn(II) 的吸附均符合 Langmuir 等温吸附模型, 表明吸附类型属于单分子层吸附。

关键词: 生物源 Mn_2O_3 ; 吸附; Cu(II); Zn(II)

中图分类号: X52

文献标志码: A

文章编号: 1674-7100(2022)02-0067-09

引文格式: 罗军, 陈晓蓓, 陈望琼, 等. 生物源方铁锰矿吸附 Cu(II) 和 Zn(II) 的特性 [J]. 包装学报, 2022, 14(2): 67-75.

1 研究背景

采矿和冶金等工业过程中产生的酸性废水含有大量的重金属离子, 例如铜和锌等重金属离子^[1-2]。这些重金属离子具有较高生物毒性和不能降解的性质, 引起了社会的广泛关注^[3-4]。重金属的治理方法有离子交换、吸附、反渗透和化学沉淀法等^[5-9]。其中, 吸附法因成本低、治理效能高, 已被广泛应用于去除水体中的重金属。在众多的吸附剂中, 锰氧化物作为一种高活性的矿物, 参与了地表中各类重金

属的吸附和氧化还原反应, 被视为极具应用价值的吸附剂。

在自然界中, 人们已发现 30 多种锰氧化物矿物, 常见的有水钠锰矿 ($\delta\text{-MnO}_2$)、方铁锰矿 ($\alpha\text{-Mn}_2\text{O}_3$)、水锰矿 ($\gamma\text{-MnOOH}$) 等^[10]。固态锰氧化物是由水溶态 Mn(II) 发生氧化而产生, 自然条件下的 Mn(II) 氧化分为非生物 (化学) 氧化和生物氧化。非生物 (化学) 氧化过程极其缓慢, 而生物介导的 Mn(II) 氧化速率是化学氧化速率的 10^5 倍^[11]。因此, 环境中大多数锰氧化物的产生被认为是由生物氧化介导产生,

收稿日期: 2022-01-23

基金项目: 国家自然科学基金资助项目 (32171622, 51774129); 湖南省自然科学基金资助项目 (2021JJ50003); 湖南省教育厅科学研究基金资助项目 (20B187); 湖南省大学生创新创业训练计划基金资助项目 (S202111535064)

作者简介: 罗军 (1997-), 男, 湖南益阳人, 湖南工业大学硕士生, 主要研究方向为生物锰氧化物吸附重金属, E-mail: luojun192431@126.com

通信作者: 李丁 (1985-), 男, 湖南株洲人, 湖南工业大学副教授, 博士, 主要从事环境微生物研究, E-mail: liding@hut.edn.cn

其中又以细菌介导的 Mn(II) 氧化最具代表性。近年来,关于细菌介导的 Mn(II) 氧化模式菌株主要有:海洋芽孢杆菌、盘状纤毛虫菌,以及恶臭假单胞菌等^[12-15]。这些细菌氧化 Mn(II) 后的产物是水钠锰矿(δ -MnO₂),其具有粒径小、结晶性弱、锰价态高、比表面积大和八面体结构中空穴多等特点,与化学合成的锰氧化物相比,具有更强的表面吸附活性^[16-17]。

水钠锰矿吸附重金属离子的机制有:

1) 金属离子的表面吸附,即金属离子的3个配位氧原子与 Mn(II) 周边的3个氧原子共享,形成三角共享复合物^[18];

2) 金属离子的空穴吸附,即金属离子被完整地包含在水钠锰矿的空穴中^[19];

3) 金属离子的边缘吸附,即金属离子的两个配位氧原子与水钠锰矿边缘的两个氧原子共享,形成双角共享复合物^[20],或金属离子配位复合物与水钠锰矿边缘的两个平面共享,形成双面共享复合物^[21]。

目前,关于生物源锰氧化物吸附和氧化重金属离子的研究主要集中在生物源水钠锰矿,该矿物主要由上述模式菌株氧化 Mn(II) 而获得。由于在不同环境下细菌氧化 Mn(II) 的机理不同^[22],产生得到的锰氧化物的结构也可能不同。例如,B. Hosseinkhani^[23]等,从海水中获得了一株革兰氏阴性 *Acinetobacter* 菌株,其 Mn(II) 氧化的产物是一种类似方铁锰矿的低价态 Mn₂O₃。相对于高价态的生物源水钠锰矿(+4价),低价态的生物锰氧化物吸附重金属离子的研究仍有待丰富。

本研究利用土壤源 Mn(II) 氧化细菌 *Providencia* sp. LLDRA6 制备生物锰氧化物^[24],纯化后通过一系列的表征技术确定其为低价态生物锰氧化物。在不同 pH 和离子初始浓度条件下,评价了该低价态生物锰氧化物在水溶液中吸附重金属离子的能力。在此基础上,进一步分析吸附动力学行为和吸附过程机理。

2 实验

2.1 材料与仪器

1) 实验主要材料

盐酸(HCl)、氢氧化钠(NaOH)、四水合氯化锰(MnCl₂·4H₂O)、苯酚(C₆H₅OH)、三氯甲烷(CHCl₃)、甲醇(CH₃OH)、次氯酸钠(NaClO)、硝酸钠(NaNO₃)、三水合硝酸铜(Zn(NO₃)₂·3H₂O)、六水合硝酸锌(Zn(NO₃)₂·6H₂O),实验

所用试剂均为分析纯,国药集团化学试剂有限公司生产。

本研究所用菌株为湖南株洲某冶炼厂分离的普罗威登斯细菌 *Providencia* sp. LLDRA6^[23],分别保存于中国典型菌株保藏中心(序列号为2018876)和韩国典型培养物保藏中心(序列号为92091)。

LB 液体培养基:酵母浸粉 5 g,胰蛋白胨 10 g,氯化钠(NaCl) 5 g, pH 为 7.2~7.4,去离子水 1000 mL, 121 °C 下高压灭菌 20 min。

2) 实验主要仪器

扫描电子显微镜(scanning electron microscope, SEM), ZEISS EVO MA 10, 德国卡尔·蔡司股份公司;高分辨率透射电子显微镜(high resolution transmission electron microscope, HRTEM), FEI Tecnai G2 F20, 美国 FEI 公司;能谱分析仪(energy dispersive spectrometer, EDS), Smartedx, 德国卡尔·蔡司股份公司;X 射线多功能电子能谱仪(X-ray photoelectron spectroscopy, XPS), VG Multilab 2000 X, 美国 Thermal Electron 公司;选区电子衍射仪(selected area electron diffraction, SAED), Oxford X-max 80T, 英国牛津仪器集团;比表面和孔径分布分析仪, Micromeritics ASAP 2020, 美国麦克公司;X 射线衍射仪(X-ray diffraction, XRD), Bruker D8 Advance, 德国布鲁克公司;原子吸收光谱仪, AA-7020, 北京东西分析仪器有限公司。

2.2 方法

2.2.1 生物锰氧化物的制备和纯化

从 -80 °C 冰箱中取菌种划线于 LB 固体培养基, 37 °C 培养 12 h 后,挑取单菌落接种于液体培养基中作为种子液备用。按体积分数 0.2% 的接种量接入 LB 液体培养基做扩大培养, 35 °C、180 r/min 下避光培养 12 h, 然后加入浓度为 1 mol/L 的 MnCl₂ 至终浓度为 50 mmol/L, 相同培养条件下培养 7 d, 得到菌体与生物锰氧化物的混合物。

提纯方法参照 M. Villalobos 等^[25]的方法并加以改进,具体步骤如下:

1) 将培养 7 d 后含菌体和锰氧化物的混合物收集于 50 mL 离心管中, 2000 r/min, 离心 10 min 后弃上清液, 去离子水重悬沉淀; 相同条件下再次离心, 重复此步骤 7~8 次, 保留管底沉淀物。

2) 向沉淀物中加入苯酚后超声处理 50 min, 随后加入与苯酚同体积的三氯甲烷再继续超声处理 20

min, 最后按体积比为 12:3:5 加入甲醇、三氯甲烷和去离子水, 再次超声处理 10 min。

3) 超声处理结束后离心弃上清液, 用去离子水清洗沉淀物。

4) 加入 HCl 溶液重悬沉积物, 将 50 mL 离心管中的悬浮液酸化至 pH 为 3.0, 室温下摇床振荡处理 30 min。

5) 离心弃上清液, 用去离子水清洗沉淀物, 直至上清液 pH 至中性。

6) 加入体积分数为 0.17% 的 NaClO, 摇床震荡处理 4 h。

7) 离心弃上清液, 保留离心管底部褐色沉淀, 用去离子水清洗沉淀; 将褐色沉淀物进行冷冻干燥处理, 用离心管密封好冷冻干燥的生物锰氧化物, 将密封好的生物锰氧化物置于常温下备用。

2.2.2 生物锰氧化物的表征

生物锰氧化物的微观形态用扫描电子显微镜和高分辨率透射电子显微镜观察; 成分用能谱分析仪分析; 晶体特征用选区电子衍射仪测定; 比表面积 (specific surface area, SSA) 用全自动比表面和孔径分布分析仪测定; 能谱分析在 X 射线多功能电子能谱仪上进行; 衍射分析在 X 射线衍射仪上进行。

2.2.3 单因素影响实验

吸附实验采用批量实验方式进行, 重金属离子 Zn(II) 或 Cu(II) 的吸附实验在 NaNO₃ 电解质 (0.1 mol/L) 溶液中进行。向 100 mL 锥形瓶中分别加入一定体积 25 mmol/L 的 Zn(NO₃)₂ 溶液或 25 mmol/L 的 Cu(NO₃)₂ 溶液, 并加入 0.1 mol/L 的 NaNO₃ 溶液至 48 mL, 最后加入 2 mL 的 5 g/L 生物锰氧化物悬浮液使生物锰氧化物的终质量浓度为 0.2 g/L。其中被处理的重金属离子 (Zn(II) 或 Cu(II)) 终浓度分别为 0.2, 0.4, 0.6, 0.8, 1.0 mmol/L。将锥形瓶置于摇床中, 25 °C、180 r/min 下振荡反应 24 h, 在反应过程中将体系 pH 分别调为 4, 6。反应结束后 10 000 r/min 离心 10 min, 离心后保留上清液并采用 0.22 μm 过滤器过滤上清液, 最后用原子吸收光谱仪测定上清液中重金属离子 (Zn(II) 或 Cu(II)) 的浓度。

2.2.4 数据处理

生物锰氧化物的吸附性能是通过吸附容量来判断, 其计算公式为

$$q_e = \frac{(C_0 - C_e)V}{m}, \quad (1)$$

式中: q_e 为平衡吸附容量, mg/g;

C_0 为初始质量浓度, mg/L;

C_e 为平衡时质量浓度, mg/L;

V 为体系的体积, L;

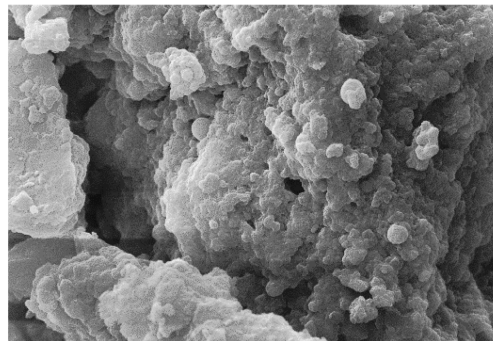
m 为吸附剂的质量, g。

3 结果与讨论

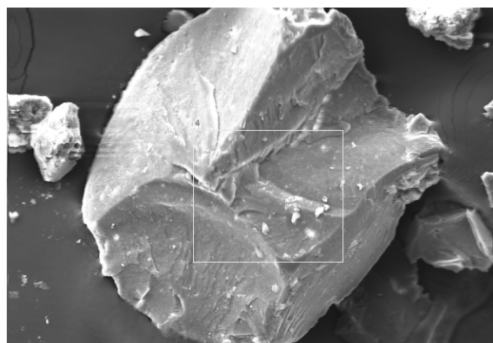
3.1 生物锰氧化物的结构与性质

将纯化后的生物锰氧化物进行 SEM-EDS 表征, 结果如图 1 所示。由图 1 可知, 生物锰氧化物由不规则的颗粒组成, 颗粒大小为 30~80 μm。其组成成份以 Mn、C 和 O 元素为主, 还含有少量的 N、P、S 和 Zn 元素, 这表明生物锰氧化物中还含有少量杂质, 该现象与其他类型的生物源锰氧化物相似^[26]。

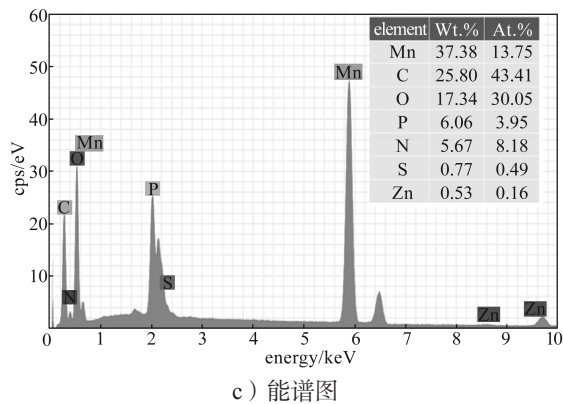
生物锰氧化物的 XRD 检测结果如图 2 所示。由图 2 可知, 生物锰氧化物在 2θ 为 32.951°、55.189° 和 65.806° 有明显的特征峰, 这 3 个衍射峰分别对应方铁锰矿 (Mn₂O₃, JCPDS 41-1442) 的 (222)、(440) 和 (622) 晶面, 这说明该生物锰氧化物为弱晶质的方铁锰矿 (Mn₂O₃)。



a) 扫描电镜图 (放大 2000 倍)



b) 扫描电镜图 (放大 1000 倍)



c) 能谱图

图1 生物锰氧化物的扫描电镜和能谱图

Fig. 1 The SEM-EDS image of biogenic manganese oxide

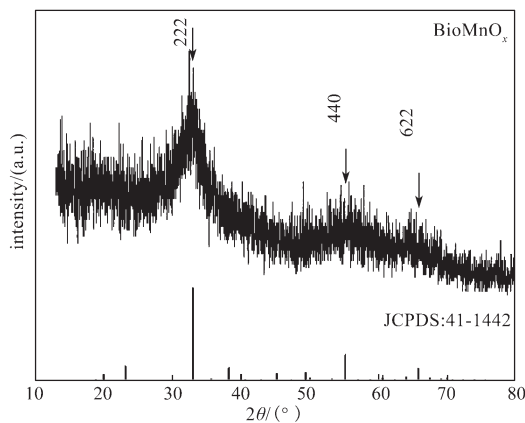
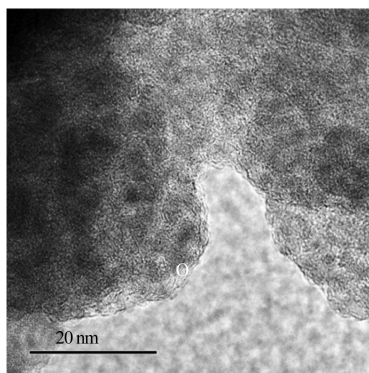


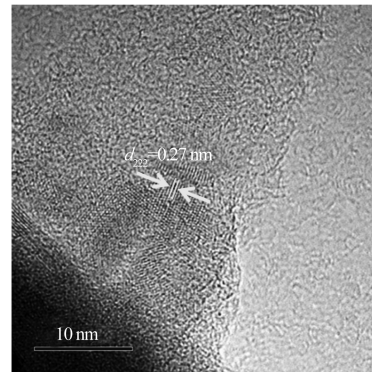
图2 生物锰氧化物和方铁锰矿标准卡片的XRD图谱

Fig. 2 XRD patterns of biogenic manganese oxide and bixbyite standard card

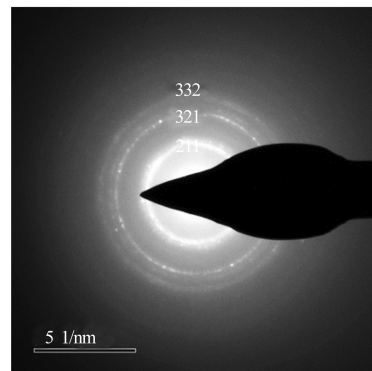
生物锰氧化物的HRTEM-SAED结果如图3所示。由图3可知，生物锰氧化物是不规则形状的、纳米级的颗粒，颗粒大小为20~100 nm（图3a）。通过Digital micrograph软件分析，生物锰氧化物的晶格间距为0.272 nm，对应方铁锰矿的（222）晶面（图3b）。图3c中可看到3个明显的衍射环，分别对应方铁锰矿的（211）、（321）和（332）晶面。



a) 透射电镜图（放大500 000倍）



b) 透射电镜图（放大1 000 000倍）



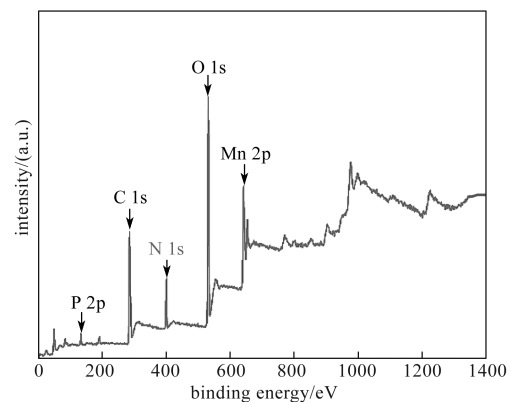
c) 选区电子衍射图

图3 生物锰氧化物的高分辨率透射电镜和选区电子衍射图

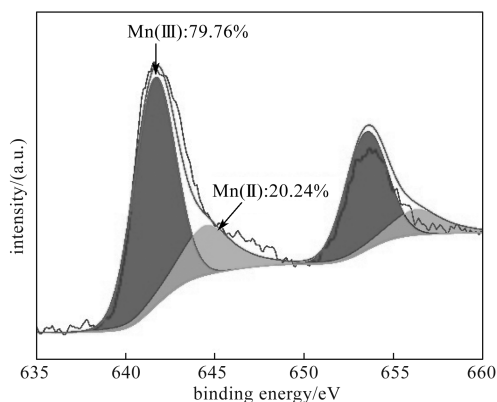
Fig. 3 HRTEM-SAED patterns of biogenic manganese oxide

生物锰氧化物的XPS图谱如图4a所示，对Mn 2p峰进行曲线拟合，拟合结果如图4b所示。由图4a可知，生物源 Mn_2O_3 的组成元素为Mn、C、O、N和P。由图4b可知，Mn(II)和Mn(III)在生物锰氧化物中同时共存，其中Mn(III)占比高，为79.76%。

生物源 Mn_2O_3 样品的 N_2 吸附和解吸等温结果如图5a所示。



a) XPS全谱图



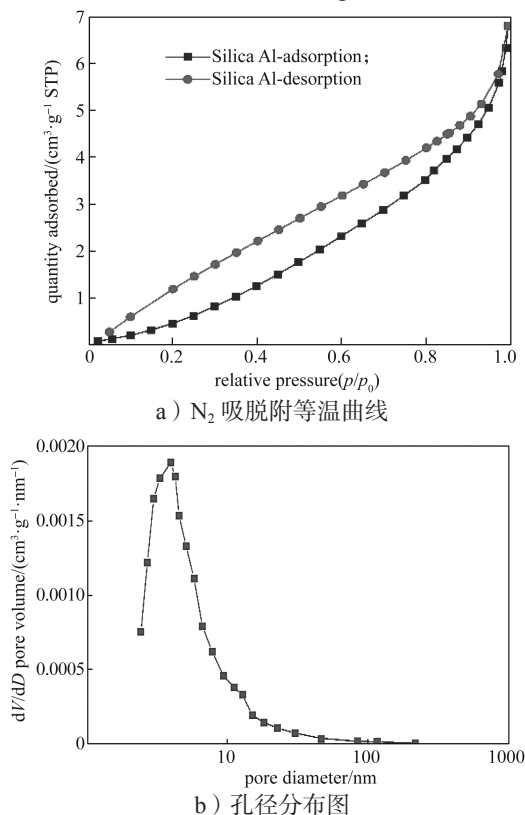
b) Mn 2p 精细谱图

图 4 生物锰氧化物的 XPS 图谱

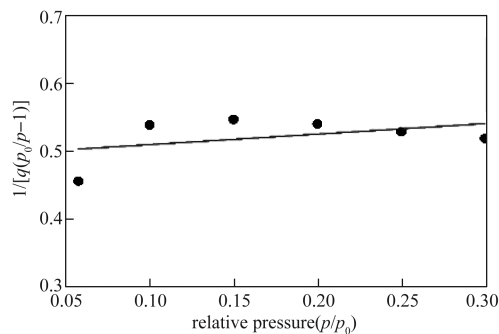
Fig. 4 XPS spectra of biogenic manganese oxide

由图 5a 可知, 生物源 Mn_2O_3 样品表现出 IV 型等温线的特征, 且显示出与 H3 型相似的磁滞现象。IV 型等温线表明该材料具有中孔结构, 孔隙宽度大于 4 nm, 而 H3 型磁滞环表明该材料由非刚性的板状颗粒聚合而成^[27]。该结果表明在生物源 Mn_2O_3 中存在颗粒堆积形成的介孔结构。

采用 Barrett-Joyner-Halenda 方法和 Brunauer-Emmet-Teller (BET)^[28-29] 模型计算出生物源 Mn_2O_3 的孔径和比表面积, 结果如图 5b 和 5c 所示。其平均孔径为 5.269 nm, 比表面积为 5.740 m^2/g 。

a) N_2 吸脱附等温曲线

b) 孔径分布图



c) BET 比表面积图

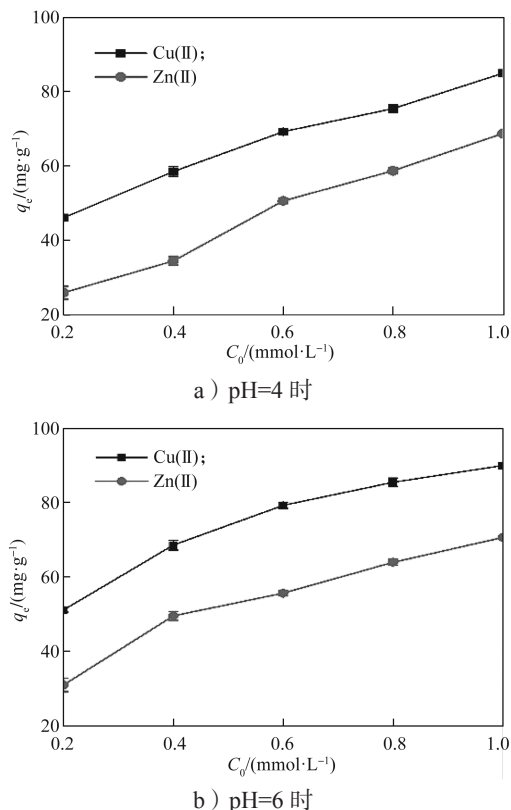
图 5 生物锰氧化物的孔结构特征图

Fig. 5 Pore structure characteristics of biogenic manganese oxide

3.2 吸附的影响因素

3.2.1 pH 对吸附的影响

生物源 Mn_2O_3 在 pH 为 4 和 6 条件下分别对 Cu(II) 和 Zn(II) 的吸附结果如图 6 所示。对比图 6a 与 6b 可知, pH 的升高, 生物源 Mn_2O_3 对 Cu(II) 和 Zn(II) 的吸附容量也升高, 可能是由于溶液中 pH 的升高导致生物源 Mn_2O_3 表面聚集的负电荷量增加, 使负电荷与金属阳离子之间的静电吸引增强, 进一步增强了



a) pH=4 时

b) pH=6 时

图 6 不同 pH 下生物源 Mn_2O_3 的吸附容量与离子浓度的关系Fig. 6 Relationship between the adsorption capacity and ion concentration of biogenic Mn_2O_3 at different pH values

生物源 Mn_2O_3 的吸附作用。锰氧化物在 pH 较高的溶液中其结晶度会降低, 这种状态更有利于对重金属的吸附^[30]。综上所述, 生物锰氧化物对 2 种重金属吸附反应的最适 pH 为 6。

3.2.2 初始离子浓度对吸附的影响

在其它实验条件相同情况下, 考察不同初始浓度 (0.2, 0.4, 0.6, 0.8, 1.0 mmol/L) 的 Cu (II) 和 Zn (II) 对生物源 Mn_2O_3 吸附效果的影响, 实验结果如图 6 所示。由图 6 可知, 在 pH 值为 6, Cu (II) 和 Zn (II) 浓度均为 1 mmol/L 时, 吸附容量达到最大值, 分别为 89.899 mg/g 和 70.595 mg/g。随着初始金属离子浓度的增加, 生物源 Mn_2O_3 对同种金属吸附容量的增加, 这是由于金属离子在较高的初始浓度下, 金属离子与吸附剂间相互作用的机会增加, 因此吸附剂的吸附效果越明显。在同一初始浓度下, 生物源 Mn_2O_3 对 Cu (II) 离子的吸附容量大于 Zn(II) 离子的, 这是由于 Cu (II) 具有更高的电负性, 较小的水化半径和较低的水化能^[31]。Cu 和 Zn 的电负性分别为 1.900 和 1.650, 电负性越高, 对反离子的引力就越大。Cu(II) 和 Zn (II) 的水化半径分别为 0.419 和 0.430 nm, 水化半径越小, 静电引力越大。Cu (II) 和 Zn (II) 的水化能分别为 -2160, -2197 kJ/mol, 水化能较低的金属离子更容易失去水化壳层。因此, 生物源 Mn_2O_3 对 Cu (II) 的吸附容量大于对 Zn (II) 的吸附容量。

3.3 吸附行为分析

3.3.1 吸附动力学分析

为进一步了解生物源 Mn_2O_3 对废水中 Cu (II) 和 Zn (II) 的吸附机理, 在 pH 为 6, 金属离子浓度均为 1 mmol/L 的条件下, 对其反应动力学进行分析。目前常用固液吸附动力学模型有准一级动力学模型和准二级动力学模型, 其方程分别为:

$$\lg(q_e - q_t) = \lg q_e - \frac{k_1}{2.303} t, \quad (2)$$

$$\frac{t}{q_t} = \frac{t}{q_e} + \frac{1}{k_2 q_e^2}. \quad (3)$$

式中: q_t 、 q_e 分别为经过时间 t 的吸附容量和平衡时刻的吸附容量, mg/g;

k_1 为准一级动力学模型的吸附平衡速率常数, min^{-1} ;

k_2 为准二级动力学模型的吸附平衡速率常数, $\text{g}/(\text{mg}\cdot\text{min})$ 。

生物源 Mn_2O_3 吸附 Cu (II) 和 Zn (II) 的吸附

动力学结果如图 7 和表 1 所示。由图 7 和表 1 可知, 在 Cu (II) 和 Zn (II) 的浓度为 1 mmol/L 时, Cu (II) 和 Zn (II) 的准二级动力学的相关系数 (R^2) 均高于准一级的相关系数, 因此生物源 Mn_2O_3 对 Cu (II) 和 Zn (II) 的吸附过程更倾向于准二级动力学模型。这表明生物源 Mn_2O_3 在吸附 Cu (II) 和 Zn(II) 过程中主要受化学吸附控制。

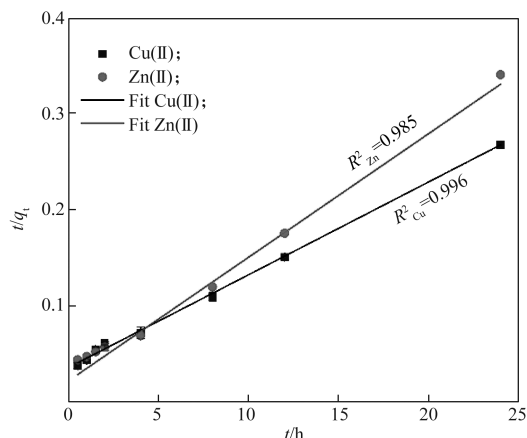


图 7 生物源 Mn_2O_3 吸附 Cu(II) 和 Zn(II) 的线性准二级动力学图

Fig. 7 Linear pseudo-second kinetic plots of Cu(II) and Zn(II) adsorption by biogenic Mn_2O_3

表 1 生物源 Mn_2O_3 对 Cu(II) 和 Zn(II) 吸附的动力学参数
Table 1 Kinetic parameters of Cu(II) and Zn(II) adsorption by biogenic Mn_2O_3

模型	污染物	参 数			
		k_1/min^{-1}	$k_2/(\text{g}\cdot(\text{mg}\cdot\text{min})^{-1})$	$q_e/(\text{mg}\cdot\text{g}^{-1})$	R^2
准一级	Cu (II)	0.178		81.200	0.988
	Zn (II)	0.295		65.552	0.979
准二级	Cu (II)		0.003	103.734	0.996
	Zn (II)		0.007	77.881	0.985

3.3.2 等温吸附模型

等温吸附模型可体现出吸附平衡时, 吸附质在溶液和吸附剂内的分布情况, 最常见的等温吸附模型有两种: Langmuir 模型和 Freundlich 模型。

Langmuir 等温吸附模型由 3 个假设构成: 1) 吸附剂表面只发生单分子层吸附; 2) 被吸附物质能够占据的活性吸附位点可能性一致; 3) 吸附剂的表面是均匀的^[32]。

Freundlich 等温吸附模型包含的参数多用来表示吸附剂与吸附质的结合关系, 是基于复杂表面吸附过程的一种假设^[33]。

Langmuir 等温吸附模型、Freundlich 等温吸附模

型的方程分别如式(4)和式(5)所示。

$$\frac{C_e}{q_e} = \frac{C_e}{q_m} + \frac{1}{k_L q_m}, \quad (4)$$

$$\ln q_e = \ln k_F + \frac{1}{n} \ln C_e. \quad (5)$$

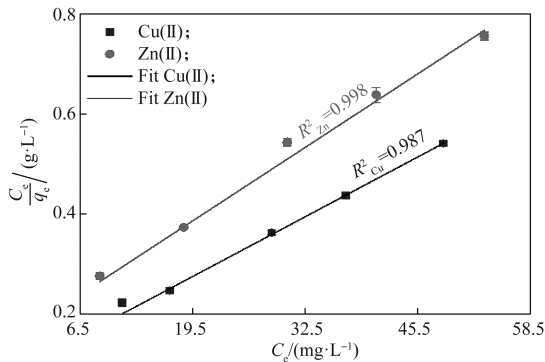
式中: q_m 为最大吸附容量, mg/g;

k_L 为 Langmuir 吸附平衡常数, L/mg;

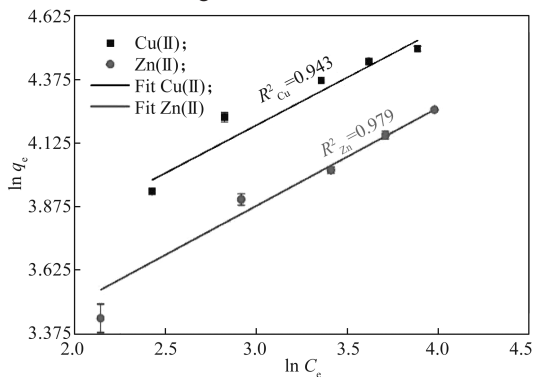
k_F 为 Freundlich 吸附平衡常数, $\text{mg}^{-1/n} \cdot \text{L}^{1/n} \cdot \text{g}^{-1}$;

n 为与温度和吸附剂有关的无量纲常数。

生物源 Mn_2O_3 吸附 Cu(II) 和 Zn(II) 的等温吸附模型结果如图 8 和表 2 所示。由图 8 和表 2 可知, Langmuir 等温吸附模型(相关系数分别为 $R^2=0.987$ 和 $R^2=0.998$) 的拟合度高于 Freundlich 模型(相关系数分别为 $R^2=0.943$ 和 $R^2=0.979$)。这表明生物源 Mn_2O_3 吸附 Cu(II) 和 Zn(II) 的过程为单分子层吸附, 且吸附质之间没有相互作用。通过 Langmuir 模型拟合得出生物源 Mn_2O_3 吸附 Cu(II) 和 Zn(II) 的最大吸附容量分别为 109.051 mg/g 和 88.652 mg/g, 这表明所制备并纯化后的生物源 Mn_2O_3 是一种优异的吸附剂。



a) Langmuir 等温吸附模型



b) Freundlich 等温吸附模型

图 8 生物源 Mn_2O_3 吸附 Cu(II) 和 Zn(II) 的等温吸附模型

Fig. 8 Linear isotherm model of Cu(II) and Zn(II) adsorption by biogenic Mn_2O_3

表 2 生物源 Mn_2O_3 吸附 Cu(II) 和 Zn(II) 的等温吸附模型参数

Table 2 Parameters of isotherm adsorption model for Cu(II) and Zn(II) adsorption by biogenic Mn_2O_3

模型	污染物	参数		
		$k_L/(\text{L}\cdot\text{mg}^{-1})$	$q_m/(\text{mg}\cdot\text{g}^{-1})$	$k_F/(\text{mg}^{-1/n}\cdot\text{L}^{1/n}\cdot\text{g}^{-1})$
Langmuir	Cu(II)	0.096	109.051	0.987
	Zn(II)	0.068	88.652	0.998
Freundlich	Cu(II)		21.420	0.377 0.943
	Zn(II)		15.112	0.387 0.979

4 结论

本文利用 *Providencia* sp. LLDR6 制备纯化后的生物源 Mn_2O_3 为吸附剂, 研究 Cu(II) 和 Zn(II) 初始浓度和溶液 pH 对吸附性能的影响, 并根据实验结果进行动力学和等温吸附模型分析, 可以得以下结论。

1) 由锰氧化细菌 *Providencia* sp. LLDR6 介导产生并纯化的生物锰氧化物是弱结晶的生物方铁锰矿 (Mn_2O_3), 且形貌为不规则颗粒状, 大小为 20~100 nm。SSA 测定结果显示生物锰氧化物平均孔径为 5.269 nm, 为中孔结构, 比表面积为 5.740 m^2/g 。该生物锰氧化物主要组成元素为 Mn、O, 且 Mn(II) 和 Mn(III) 在锰氧化物中可共存, 其中锰价态以 Mn(III) 为主。

2) 生物源 Mn_2O_3 吸附 Cu(II) 和 Zn(II) 的最适 pH 为 6, 在 1 mmol/L 浓度下吸附容量可达到 89.889 mg/g 和 70.595 mg/g。此外, 生物源 Mn_2O_3 吸附 Cu(II) 和 Zn(II) 是单层吸附, 吸附过程主要受化学吸附控制。

综上所述, 采用生物源 Mn_2O_3 吸附废水中的 Cu(II) 和 Zn(II), 具有良好的应用前景。

参考文献:

- [1] KAKSONEN A H, RIEKKOLA-VANHANEN M L, PUHAKKA J A. Optimization of Metal Sulphide Precipitation in Fluidized-Bed Treatment of Acidic Wastewater[J]. Water Research, 2003, 37(2): 255-266.
- [2] MOKONE T P, VAN HILLE R P, LEWIS A E. Effect of Solution Chemistry on Particle Characteristics During Metal Sulfide Precipitation[J]. Journal of Colloid and Interface Science, 2010, 351(1): 10-18.
- [3] KARIMI-MALEH H, RANJBARI S, TANHAEI B,

- et al. Novel 1-Butyl-3-Methylimidazolium Bromide Impregnated Chitosan Hydrogel Beads Nanostructure as an Efficient Nanobio-Adsorbent for Cationic Dye Removal: Kinetic Study[J]. *Environmental Research*, 2021, 195: 110809.
- [4] KARIMI-MALEH H, AYATI A, DAVOODI R, et al. Recent Advances in Using of Chitosan-Based Adsorbents for Removal of Pharmaceutical Contaminants: A Review[J]. *Journal of Cleaner Production*, 2021, 291: 125880.
- [5] SHANNON M A, BOHN P, ELIMELECH M, et al. Science and Technology for Water Purification in the Coming Decades[J]. *Nature*, 2009, 452: 337-346.
- [6] TANG Y Z, REEDER R J. Uranyl and Arsenate Cosorption on Aluminum Oxide Surface[J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 2009, 73(10): 2727-2743.
- [7] CHENG W C, DING C C, SUN Y B, et al. Fabrication of Fungus/Attapulgite Composites and Their Removal of U(VI) from Aqueous Solution[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2015, 269: 1-8.
- [8] ZHU W K, LI Y, DAI L C, et al. Bioassembly of Fungal Hyphae/Carbon Nanotubes Composite as a Versatile Adsorbent for Water Pollution Control[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2018, 339: 214-222.
- [9] TANAKA K, TANI Y, TAKAHASHI Y, et al. A Specific Ce Oxidation Process During Sorption of Rare Earth Elements on Biogenic Mn Oxide Produced by *Acremonium* sp. Strain KR21-2[J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 2010, 74(19): 5463-5477.
- [10] POST J E. Manganese Oxide Minerals: Crystal Structures and Economic and Environmental Significance[J]. *Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America*, 1999, 96(7): 3447-3454.
- [11] TEBO B M, GHORSE W C, VAN WAASBERGEN L G, et al. Bacterially Mediated Mineral Formation; Insights into Manganese(II) Oxidation from Molecular Genetic and Biochemical Studies[J]. *Reviews in Mineralogy and Geochemistry*, 1997, 35(1): 225-266.
- [12] CASPI R, TEBO B M, HAYGOOD M G. C-Type Cytochromes and Manganese Oxidation in *Pseudomonas Putida* MnB1[J]. *Applied and Environmental Microbiology*, 1998, 64(10): 3549-3555.
- [13] DE VRIND J P, BROUWERS G J, CORSTJENS P L, et al. The Cytochrome *c* Maturation Operon is Involved in Manganese Oxidation in *Pseudomonas Putida* GB-1[J]. *Applied and Environmental Microbiology*, 1998, 64(10): 3556-3562.
- [14] MANDERNACK K W, POST J, TEBO B M. Manganese Mineral Formation by Bacterial Spores of the Marine *Bacillus*, Strain SG-1: Evidence for the Direct Oxidation of Mn(II) to Mn(IV)[J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 1995, 59(21): 4393-4408.
- [15] BARGAR J R, TEBO B M, VILLINSKI J E. In Situ Characterization of Mn(II) Oxidation by Spores of the Marine *Bacillus* sp. Strain SG-1[J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 2000, 64(16): 2775-2778.
- [16] ZHU M Q, GINDER-VOGEL M, PARIKH S J, et al. Cation Effects on the Layer Structure of Biogenic Mn-Oxides[J]. *Environmental Science & Technology*, 2010, 44(12): 4465-4471.
- [17] TONER B, MANCEAU A, WEBB S M, et al. Zinc Sorption to Biogenic Hexagonal-Birnessite Particles Within a Hydrated Bacterial Biofilm[J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 2006, 70(1): 27-43.
- [18] MANCEAU A, LANSON M, GEOFFROY N. Natural Speciation of Ni, Zn, Ba, and as in Ferromanganese Coatings on Quartz Using X-Ray Fluorescence, Absorption, and Diffraction[J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 2007, 71(1): 95-128.
- [19] MANCEAU A, MARCUS M A, GRANGEON S, et al. Short-Range and Long-Range Order of Phyllo-manganate Nanoparticles Determined Using High-Energy X-Ray Scattering[J]. *Journal of Applied Crystallography*, 2013, 46(1): 193-209.
- [20] VILLALOBOS M, BARGAR J, SPOSITO G. Mechanisms of Pb(II) Sorption on a Biogenic Manganese Oxide[J]. *Environmental Science & Technology*, 2005, 39(2): 569-576.
- [21] TAKAHASHI Y, MANCEAU A, GEOFFROY N, et al. Chemical and Structural Control of the Partitioning of Co, Ce, and Pb in Marine Ferromanganese Oxides[J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 2007, 71(4): 984-1008.
- [22] LEARMAN D R, VOELKER B M, VAZQUEZ-RODRIGUEZ A I, et al. Formation of Manganese Oxides by Bacterially Generated Superoxide[J]. *Nature Geoscience*, 2011, 4(2): 95-98.
- [23] HOSSEINKHANI B, EMTIAZI G. Synthesis and Characterization of a Novel Extracellular Biogenic Manganese Oxide (Bixbyite-Like MnO) Nanoparticle by Isolated *Acinetobacter* sp.[J]. *Current Microbiology*, 2011, 63(3): 300-305.
- [24] LI D, LI R Y, DING Z X, et al. Discovery of a Novel Native Bacterium of *Providencia* sp. with High Biosorption and Oxidation Ability of Manganese for Bioleaching of Heavy Metal Contaminated Soils[J]. *Chemosphere*,

- 2020, 241: 125039.
- [25] VILLALOBOS M, TONER B, BARGAR J, et al. Characterization of the Manganese Oxide Produced by *Pseudomonas Putida* Strain MnB1[J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 2003, 67(14): 2649–2662.
- [26] TRAN T N, KIM D G, KO S O. Synergistic Effects of Biogenic Manganese Oxide and Mn(II)-Oxidizing Bacterium *Pseudomonas Putida* Strain MnB1 on the Degradation of 17 α -Ethinylestradiol[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2018, 344: 350–359.
- [27] THOMMES M, KANEKO K, NEIMARK A V, et al. Physisorption of Gases, with Special Reference to the Evaluation of Surface Area and Pore Size Distribution (IUPAC Technical Report)[J]. *Pure and Applied Chemistry*, 2015, 87(9/10): 1051–1069.
- [28] BARRETT E P, JOYNER L G, HALENDA P P. The Determination of Pore Volume and Area Distributions in Porous Substances. I. Computations from Nitrogen Isotherms[J]. *Journal of the American Chemical Society*, 1951, 73(1): 373–380.
- [29] BRUNAUER S, EMMETT P H, TELLER E. Adsorption of Gases in Multimolecular Layers[J]. *Journal of the American Chemical Society*, 1938, 60(2): 309–319.
- [30] CHEN X B, WRIGHT J V, CONCA J L, et al. Effects of pH on Heavy Metal Sorption on Mineral Apatite[J]. *Environmental Science & Technology*, 1997, 31(3): 624–631.
- [31] LI Y, ZHAO X P, WU J T, et al. Surface Complexation Modeling of Divalent Metal Cation Adsorption on Birnessite[J]. *Chemical Geology*, 2020, 551: 119774.
- [32] 陈莉荣, 张思思, 王 哲. 高炉渣对 Cr^{6+} 吸附性能的研究[J]. *应用化工*, 2016, 45(7): 1267–1271, 1275. CHEN Lirong, ZHANG Sisi, WANG Zhe. Study on Adsorption Property of Hexavalent Chromium on Blast Furnace Slag[J]. *Applied Chemical Industry*, 2016, 45(7): 1267–1271, 1275.
- [33] 陈小凤, 周 建, 尹砾珩, 等. 炉渣对废水中 Zn(II) 的吸附机理研究[J]. *环境科学导刊*, 2018, 37(2): 76–80. CHEN Xiaofeng, ZHOU Jian, YIN Liheng, et al. Study on Adsorption Mechanism of Slag to Zn(II) in Wastewater[J]. *Environmental Science Survey*, 2018, 37(2): 76–80.

(责任编辑: 邓光辉)

Characteristics of Adsorption of Cu(II) and Zn(II) by Biogenic Bixbyite

LUO Jun^{1,2}, CHEN Xiaobei¹, CHEN Wangqiong¹, CHEN Enlian¹, YAN Yuhong, LI Ding^{1,2}

(1. College of Life Sciences and Chemistry, Hunan University of Technology, Zhuzhou Hunan 412007, China;

2. Hunan Provincial Engineering Research Center of Lily Germplasm Resource Innovation and Deep Processing, Hunan University of Technology, Zhuzhou Hunan 412007, China)

Abstract: Biogenic Mn oxides were prepared and purified using the Mn(II) oxidizing bacterium *Providencia* sp. LLDRA6, which was isolated from soil. Scanning electron microscopy-energy dispersive spectroscopy (SEM-EDS), X-ray diffraction (XRD), high-resolution transmission electron microscopy-selected area electron diffraction (HRTEM-SAED), X-ray photoelectron spectroscopy (XPS), and specific surface area (SSA) determination were used to characterize the biogenic manganese oxides. The biogenic manganese oxides were found to be poorly crystalline bixbyite (Mn_2O_3) with a specific surface area of $5.740 \text{ m}^2/\text{g}$. Biogenic Mn_2O_3 showed high adsorption capacity of Cu(II) and Zn(II), with an optimal pH of 6 and adsorption quantities of 89.889 mg/g and 70.595 mg/g , respectively. The adsorption curves of Cu(II) and Zn(II) by biogenic Mn_2O_3 were both consistent with the pseudo-second kinetic model, indicating that chemisorption influenced both Cu(II) and Zn(II) adsorption rates. Cu(II) and Zn(II) adsorption by biogenic Mn_2O_3 followed the Langmuir isothermal adsorption model, suggesting that the adsorption processes belonged to monomolecular layer adsorption.

Keywords: biogenic Mn_2O_3 ; adsorption; Cu(II); Zn(II)