

**Short thesis for the degree of doctor of
philosophy**

**Sorption of anions on cation exchanged
bentonites**

by Buzetzky Dóra Beáta

Supervisor: Dr. Kónya József



UNIVERSITY OF DEBRECEN
Pál Juhász-Nagy Doctoral School

Debrecen, 2020

Introduction

One of the important goals of the 21st century is to improve the environment. The emission of pollutants can have adverse effects on the environment and public health. Therefore, it is necessary to develop treatment processes that isolate and remove contaminants from their environment. Thus, the aim of my research is to sorb anionic pollutants (phosphate and arsenite ions) and long-lived radioactive isotopes ($^{36}\text{Cl}^-$, $^{129}\text{I}^-$, $^{99}\text{Tc}^-$ isotopes as pertechnetate ions, TcO_4^-) on modified bentonite clay. Since these pollutants are anions, they do not sorb onto natural clays to a significant extent and therefore they can relatively quickly migrate with water in the environment. The modifications create sorbing sites in the clays where anions can also be sorbed or precipitated in the form of weakly soluble salts, thereby reducing migration. The sorption of phosphate and arsenite ions was studied on bentonites modified with rare earth (REE) ions and Fe(III) ions. The sorption of $^{36}\text{Cl}^-$, $^{131}\text{I}^-$ isotopes was investigated on Ag-bentonite, while the sorption of $^{99\text{m}}\text{Tc}$ isotopes as pertechnetate ions (TcO_4^-) was studied on Mn-, Cr-, Sn-bentonites.

Experimental methods

La-, Ce-, Y-, Fe(III)-, Ag-, Mn(II)-, Cr(III)-, Sn(II)-bentonites were prepared by ion exchange. The concentration of the modifying metal ion was determined by X-ray fluorescence spectroscopy (XRF). The d(001) basal spacing of the initial Ca-montmorillonite and the modified montmorillonites and that of after sorption and desorption was measured. The anion sorption on the modified bentonites was investigated by batch method.

The amount of sorbed and desorbed phosphate ions was determined by UV-Vis spectrophotometry, while the arsenic concentrations were determined by microwave plasma atomic emission spectrometry.

The distribution of ^{131}I and $^{99\text{m}}\text{Tc}$ between the solution and the solid phase was determined by gamma spectrometry based on the gamma radiation of the isotopes. The activity of ^{36}Cl was measured with a liquid scintillation spectrometer.

New scientific results

1. It was proved that anions sorb on the modified bentonites by surface precipitation. The mechanism of phosphate ion sorption is different in the case of REE- and Fe-bentonites. Based on the temperature dependence of the solubility of the sorption complex, exothermic surface precipitation was observed for REE-bentonites and endothermic for Fe-bentonite. The sorption of arsenite ions on REE-bentonites is likewise an exothermic process. Fe-bentonite did not sorb measurable amounts of arsenite ions. The sorption of chloride ions on the Ag-bentonite is an exothermic, whereas the sorption of iodide ions is an endothermic surface precipitation reaction.

1.1 Kinetic studies confirmed that the activation energy of the phosphate ion sorption was the highest in the case of Y-bentonite, 37 kJ/mol. The activation energy of phosphate sorption was similar for La-bentonite (22 kJ/mol) and Ce-bentonite (27 kJ/mol), whereas for iron(III)- bentonite it was cca. half as much of REE-bentonites (10 kJ/mol). In the case of arsenite sorption, the calculated activation energy value was higher, 53 kJ/mol.

1.2 Desorption experiments proved that the phosphate ion cannot be desorbed with distilled water. In contrast, during desorption of arsenite ions, almost half of the sorbed amount was desorbed with distilled water.

2. It was found that the sorption of iodide ion was influenced by iodide carrier solution. Increasing the concentration of the inactive iodide ion reduces the sorption of the radioactive iodide ion due to the formation of a soluble silver diiodide complex, which was interpreted by thermodynamical equilibrium model. In the case of chloride ion sorption, the phenomenon is the same as in the case of the iodide ion sorption. However, the sorption quantity differs because of the difference in the stability constant of the dihalogenide complexes.

2.1 It was found that the effect of light is negligible, but Ag-bentonite ages with time. In 600 days, the sorption of iodide ions decreases to the half.

3. It can be stated that the Cr-, Sn-modified bentonites showed the most effective sorption; the removal of Tc was 100% after 5 minutes. Approx. 100% sorption was achieved for Cr(III)-

bentonite at pH=4.5 and 633 mV/SHE redox potential, and for Sn(II)-bentonite at pH=3.1 and 560 mV/SHE redox potential. It is assumed that tin ions are in +2 oxidation state in the interlayer space of the bentonite and the Sn- species precipitated on the surface in the +4 oxidation state explain the exchange beyond the cation exchange capacity of bentonite (1.42 times CEC).

Acknowledgement

I am grateful to my supervisor Prof. Dr. József Kónya and to Prof. Dr. Noémi Nagy for their help, helpful advice and patience during my work.

I am grateful to Eszter Mária Kovács for her helpful advice and support. I would like to thank Zoltán Nemes and Éva Németh Gombosné, for their help in my practical work. I also thank my BSc and MSc students for their work.

I would like to thank Csilla Noémi Tóth for MP-AES measurements, to Péter Kónya for X-ray diffraction measurements, and to Prof. Dr. Ernő Kuzmann for the preliminary Mössbauer results.

Finally, I would like to thank my family for their support and encouragement.

The work was supported by the EU and co-financed by the European Regional Development Fund under the project GINOP-2.3.2-15-2016-00008 and by the Hungarian National Research, Development, and Innovation Office (NKFIH K 120265).

List of publications related to the dissertation:

1. Buzetzky, D., Nagy, N., Kónya, J.: Use of La-, Ce-, Y-, Fe-bentonites for Removing Phosphate Ions from Aqueous Media. Period. Polytech. Chem. Eng. 61 (1), 27-32, **2017**

IF: 0.877

2. Buzetzky, D., Tóth, C., Nagy, N., Kónya, J.: Application of Modified Bentonites for Arsenite (III) Removal from Drinking Water. Period. Polytech. Chem. Eng. 63 (1), 113-121, **2019**.

IF: 1.382

3. Buzetzky, D., Kovács, E., Nagy, N., Kónya, J.: Sorption of pertechnetate anion by cation modified bentonites. J. Radioanal. Nucl. Chem. 1-6, **2019**.

IF: 1.186

Poster related to the dissertation:

1. Buzetzky Dóra, Kovács Eszter Mária, M. Nagy Noémi, Kónya József: Eutrofizációs folyamatok csökkentésére irányuló vizsgálatok módosított bentonitokkal Talajtani Vándorgyűlés „Okszerű talajhasználat – Talajvédelem” Debrecen, **2016**.

Presentations related to the dissertation:

1. Buzetzky Dóra, Kovács Eszter Mária, M. Nagy Noémi, Kónya József: Foszfátionok megkötése módosított bentonitokon „Korunk kihívásai a környezettudományok gyakorlati alkalmazásában” PhD Hallgatók 2. Környezettudományi Konferenciája, Budapest **2016**

2. **Buzetzky Dóra**, M. Nagy Noémi, Kónya József: Hogyan tisztítsuk meg vizeinket? Magyarország „Földtani kutatások az oknyomozó tudomány tükrében” Geológus előadóiülésen elhangzott előadás, Debrecen **2016**
3. M. Nagy Noémi, **Buzetzky Dóra**, Nemes Zoltán, Kónya József: Jodidionok szorpciója ezüst bentoniton, Őszi Radiokémiai Napok 2017, Balatonszárszó, **2017**
4. **Buzetzky Dóra**, Kovács Eszter Mária, M. Nagy Noémi, Kónya József: Vizeink foszfát- és arzénmentesítése, 6. Környezetkémiai Szimpóziumon, Bakonybél, **2017**.
5. **Buzetzky Dóra**, M. Nagy Noémi, Kónya József: Trivalent cations modified bentonites against eutrophication 8th Mid-European Clay Conference (MECC **2016**) Košice ISBN: 9788097228804
6. **Buzetzky Dóra**, Tóth Csilla Noémi, M. Nagy Noémi, Kónya József: Sorption of phosphate and arsenite ions on modified bentonites, 6th International Conference on Carpathian Euroregion ECOLOGY CERECO **2017**, Beregszász, Ukrajna,
7. Nagy, N., **Buzetzky, D.**, Nemes, Z., Kónya, J.: Jodidionok szorpciója ezüst bentoniton, Őszi Radiokémiai Napok 2017, Balatonszárszó, **2017**. ISBN: 9789639970809
8. **Buzetzky, D.**, Scheibli, Z., Nagy, N., Kónya, J.: Pertechetátion szorpciójának vizsgálata mangán(II)-ionnal módosított bentoniton. Őszi Radiokémiai Napok 2018, Balatonszárszó, **2018**. ISBN: 9789639970939

9. Buzetzky, D., Nemes, Z., Nagy, N., Kónya, J.: Application of silver- bentonite in nuclear waste treatment, 9th Mid-European Clay Conference (MECC **2018**) Zagreb ISBN: 9789536907717

10. Buzetzky, D., Scheibli, Z., Nagy, N., Kónya, J.: Sorption of pertechnetate anion by cation modified bentonite. International Conference on Radioanalytical and Nuclear Chemistry, Budapest, **2019**. ISBN: 9789634543695

11. Buzetzky, D., Nagy, N., Kónya, J.: The role of silver-bentonite in sorbing long-lived anionic radioactive species Euroclay International conference on clay science and technology, Sorbonne Université, Paris, **2019**.

Other publication:

1. Nagy, N., **Buzetzky, D.,** Kovács, E., Balláné Kovács, A., Kátai, J., Vágó, I., Kónya, J.: Study of phosphate species of chernozem and sand soils by heterogeneous isotope exchange with ^{32}P radioactive tracer. *Appl. Radiat. Isot.* 152 64-71, **2019**. IF: 1.343



Candidate: Dóra Beáta Buzetzy
Neptun ID: ZQPK4D
Doctoral School: Pál Juhász-Nagy Doctoral School of Biology and Environmental Sciences
MTMT ID: 10055091

List of publications related to the dissertation

Foreign language scientific articles in Hungarian journals (2)

1. **Buzetzy, D. B.**, Tóth, C. N., Nagy, N. M., Kónya, J.: Application of Modified Bentonites for Arsenite (III) Removal from Drinking Water.
Period. Polytech. Chem. Eng. 63 (1), 113-121, 2019. ISSN: 0324-5853.
DOI: <http://dx.doi.org/10.3311/PPch.12197>
IF: 1.382 (2018)
2. **Buzetzy, D. B.**, Nagy, N. M., Kónya, J.: Use of La-, Ce-, Y-, Fe- bentonites for Removing Phosphate Ions from Aqueous Media.
Period. Polytech., Chem. Eng. 61 (1), 27-32, 2017. ISSN: 0324-5853.
DOI: <http://dx.doi.org/10.3311/PPch.9871>
IF: 0.877

Foreign language scientific articles in international journals (1)

3. **Buzetzy, D. B.**, Kovács, E. M., Nagy, N. M., Kónya, J.: Sorption of pertechnetate anion by cation modified bentonites.
J. Radioanal. Nucl. Chem. 322 (3), 1771-1776, 2019. ISSN: 0236-5731.
DOI: <http://dx.doi.org/10.1007/s10967-019-06852-8>
IF: 1.186 (2018)

Hungarian conference proceedings (2)

4. **Buzetzy, D. B.**, Scheibli, Z., Nagy, N. M., Kónya, J.: Pertechnetátion szorpciójának vizsgálata mangán(II)-ionnal módosított bentoniton.
In: Őszi Radiokémiai Napok 2018. Szerk.: Homlok Renáta, Kovácsné Tóth Zita, Kaszterszky Zsolt, Magyar Kémikusok Egyesülete, Budapest, 27-31, 2018. ISBN: 9789639970939
5. **Buzetzy, D. B.**, Kovács, E. M., Nagy, N. M., Kónya, J.: Eutrofizációs folyamatok csökkentésére irányuló vizsgálatok módosított bentonitokkal.
Talajvédelem. Kisz., 205-214, 2017. ISSN: 1216-9560.





Foreign language conference proceedings (1)

6. **Buzetzy, D. B.**, Tóth, C. N., Nagy, N. M., Kónya, J.: Sorption of phosphate and arsenite ions on modified bentonites.
In: Proceedings : the 6th International Conference on Carpathian Euroregion : ECOLOGY : CERECO 2017. Ed.: Sándor Bárány, István Buczkó, Erzsébet Kohut, Zoltán Csoma, Éva Komonyi, Marján Szabó, Mihály Filep, II. Rákóczi Ferenc Kárpátaljai Magyar Főiskola, Beregszász, 87-95, 2017. ISBN: 9786177404285

Hungarian abstracts (1)

7. Nagy, N. M., **Buzetzy, D. B.**, Nemes, Z., Kónya, J.: Jodidionok szorpciója ezüst bentoniton.
In: Őszi Radiokémiai Napok 2017 : a konferencia programja és előadáskövonatai. Szerk.: Szentmiklósi László, Magyar Kémikusok Egyesülete, Budapest, 71, 2017. ISBN: 9789639970809

Foreign language abstracts (4)

8. **Buzetzy, D. B.**, Scheibl, Z., Nagy, N. M., Kónya, J.: Sorption of pertechnetate anion by cation modified bentonite.
In: RANC : 2nd International Conference on Radioanalytical and Nuclear Chemistry : Book of abstracts, Akadémiai Kiadó, Budapest, 240, 2019. ISBN: 9789634543695
9. **Buzetzy, D. B.**, Nagy, N. M., Kónya, J.: The role of silver-bentonite in sorbing long-lived anionic radioactive species.
In: 2019 Euroclay International conference on clay science and technology : Book of abstracts, Sorbonne Université, Paris, 151, 2019.
10. **Buzetzy, D. B.**, Nemes, Z., Nagy, N. M., Kónya, J.: Application of silver- bentonite in nuclear waste treatment.
In: 9th Mid-European Clay Conference MECC 2018 : Conference Book. Ed.: by Darko Tibiljaš, Marija Horvat, Nenad Tomašić, Marta Mileušnić, Anita Grizelj, Croatian Geological Society, Zagreb, 27, 2018. ISBN: 9789536907717
11. **Buzetzy, D. B.**, Nagy, N. M., Kónya, J.: Trivalent cations modified bentonites against eutrophication.
In: 8th Mid-European Clay Conference (MECC 2016) : Book of Abstracts. Ed.: Jana Valúchová, Equilibra, Košice, Slovakia, 59, 2016. ISBN: 9788097228804





List of other publications

Hungarian scientific articles in Hungarian journals (3)

12. **Buzetky, D. B.**, Fórián, S., Bodnár, I.: A tisztított szennyvízbevezetés hatásának vizsgálata a Kösely főcsatorna vízminőségére.
Debreceni Műszaki Közl. 13 (2), 59-63, 2014. ISSN: 1587-9801.
13. **Buzetky, D. B.**, Fórián, S.: Nitrogénformák a rétegvizeinkben = Nitrogen forms in deep groundwaters.
Debreceni Műszaki Közl. 12 (2), 1-5, 2013. ISSN: 1587-9801.
14. **Buzetky, D. B.**, Fórián, S.: Kösésér környéki felszín alatti vizek vízkémiai vizsgálata = water chemical examinations of groundwater at the area of Kösésér.
Debreceni Műszaki Közl. 11 (1), 39-47, 2012. ISSN: 1587-9801.

Foreign language scientific articles in international journals (1)

15. Nagy, N. M., **Buzetky, D. B.**, Kovács, E. M., Balláné Kovács, A., Kátai, J., Vágó, I., Kónya, J.:
Study of phosphate species of chernozem and sand soils by heterogeneous isotope exchange with ³²P radioactive tracer.
Appl. Radiat. Isot. 152, 64-71, 2019. ISSN: 0969-8043.
DOI: <http://dx.doi.org/10.1016/j.apradiso.2019.06.038>
IF: 1.343 (2018)

Hungarian conference proceedings (8)

16. Vörös, Z. J., **Buzetky, D. B.**, Nagy, N. M., Kónya, J.: Talajban megkötődött foszfátionok kicserélődési reakciójának kinetikája különböző hőmérsékleteken.
In: Őszi Radiokémiai Napok 2019 : a konferencia programja és előadás kivonatai. Szerk.: Kasztovszky Zsolt, Magyar Kémikusok Egyesülete, Budapest, 48-53, 2019. ISBN: 9789639970984
17. **Buzetky, D. B.**, Fórián, S.: Helyszíni vízkémiai mérések a Kösely főcsatorna mentén = chemical field investigations at the Kösely main canal.
In: Műszaki Tudomány az Észak-Kelet Magyarországi Régióban 2014 : konferencia előadásai. Szerk.: Pokorádi László, Debreceni Akadémiai Bizottság Műszaki Szakbizottsága, Debrecen, 428-435, 2014. ISBN: 9789635087525
18. **Buzetky, D. B.**, Fórián, S.: Artézi kutak vízminőségi vizsgálata Nagyszalontán.
In: F fiatal Műszaki Tudományos Ulésszaka XVIII.. Szerk.: Bitay Enikő, Erdélyi Múzeum-Egyesület, Kolozsvár, 91-94, 2013, (Műszaki Tudományos Füzetek, ISSN 2067-6808)





19. **Buzetky, D. B.**, Fórián, S.: Felszín alatti vizek ionösszetételének értékelése Maucha-féle csillagdiagrammal.
In: Műszaki Tudomány az Észak-Kelet Magyarországi Régióban 2013 : konferencia előadásai. Szerk.: Pokorádi László, Debreceni Akadémiai Bizottság Műszaki Szakbizottsága, Debrecen, 455-460, 2013. ISBN: 9789637064302
20. **Buzetky, D. B.**, Fórián, S.: A Körös-vidék felszín alatti vizeinek fémtartalma.
In: Proceedings of 18th Building Services, Mechanical and Building Industry days, International Conference. Ed.: Ferenc Kalmár, Ákos Lakatos, Zsolt Tiba, Judit T Kis, Norbert Boros, Attila Talamon, Debreceni Egyetem, Debrecen, 1-8, 2012. ISBN: 9789634735915
21. **Buzetky, D. B.**, Izbékiné Szabolcsik, A., Kovács, E., Mazsu, N., Fórián, S., Bodnár, I.: A Tisza vízgyűjtő-területén végzett terepi vízkémiai vizsgálatok.
In: Proceedings of 18th Building Services, Mechanical and Building Industry days, International Conference. Ed.: Ferenc Kalmár, Ákos Lakatos, Zsolt Tiba, Judit T Kis, Norbert Boros, Attila Talamon, Debreceni Egyetem, Debrecen, 1-8, 2012. ISBN: 9789634735915
22. **Buzetky, D. B.**, Fórián, S.: Bihar-Bihar Régió felszín alatti vizeinek felmérése = Survey of groundwater at the Bihar-Bihar Region.
In: Műszaki Tudomány az Észak-Kelet Magyarországi Régióban 2012 : konferencia előadásai. Szerk.: Pokorádi László, Debreceni Akadémiai Bizottság Műszaki Szakbizottsága, Debrecen, 537-544, 2012. ISBN: 9789637064289
23. **Buzetky, D. B.**, Fórián, S., Bodnár, I.: Nagyszalonta és térsége artézi kútjainak felmérése.
In: Proceedings of 17th Building Services, Mechanical and Building Industry days, International Conference. Szerk.: Kalmár Ferenc, Balla Tibor, Debreceni Egyetem Műszaki Kar, Debrecen, 1-6, 2011. ISBN: 9789634734642

Hungarian abstracts (2)

24. Nagy, N. M., **Buzetky, D. B.**, Kovács, E. M., Kónya, J.: Gyors és lassú konszekutív folyamatok vizsgálata heterogén izotópcserével egyetlen rövid életű radionuklid segítségével.
In: Őszi Radiokémiai Napok 2018. Szerk.: Homlok Renáta, Kovácsné Tóth Zita, Kasztovszky Zsolt, Magyar Kémikusok Egyesülete, Budapest, 90, 2018. ISBN: 9789639970939
25. Nagy, N. M., **Buzetky, D. B.**, Földvári, A. C., Kormány, Z., Kovács, E. M., Nemes, Z., Kónya, J.: Talajok foszfortartomány-forgalmának vizsgálata heterogén izotópcserével.
In: Őszi Radiokémiai Napok 2017 : a konferencia programja és előadáskivonatai. Szerk.: Szentmiklósi László, Magyar Kémikusok Egyesülete, Budapest, 70, 2017. ISBN: 9789639970809

Foreign language abstracts (3)

26. Nagy, N. M., Kovács, E. M., **Buzetky, D. B.**, Kónya, J.: Phosphate sorption of soils with different clay content.
In: 2019 Euroclay International conference on clay science and technology : Book of abstracts, Sorbonne Université, Paris, 461, 2019.





27. Kónya, J., **Buzetky, D. B.**, Kovács, E. M., Nagy, N. M.: Study of phosphate sorption of soils by radioactive tracer method.
In: RANC : 2nd International Conference on Radioanalytical and Nuclear Chemistry : Book of abstracts, Akadémiai Kiadó, Budapest, 369, 2019. ISBN: 9789634543695
28. Nagy, N. M., **Buzetky, D. B.**, Földvári, A. C., Kormány, Z., Kovács, E. M., Nemes, Z., Balláné Kovács, A., Kátai, J., Vágó, I., Kónya, J.: Study of phosphate species in soils by radioisotopic labeling.
Czech Chemical Society Symposium Series. 16 (2), 155-156, 2018. ISSN: 2336-7202.

Total IF of journals (all publications): 4,788

Total IF of journals (publications related to the dissertation): 3,445

The Candidate's publication data submitted to the IDEa Tudóstér have been validated by DEENK on the basis of the Journal Citation Report (Impact Factor) database.

20 December, 2019



