

Porovnanie sorpcie rôznych špecií antimónu na syntetický goethit

LUCIA ČANECKÁ, MAREK BUJDOŠ, INGRID HAGAROVÁ a KATARÍNA BORIOVÁ

Ústav laboratórneho výskumu geomateriálov, Prírodovedecká fakulta, Univerzita Komenského,
Mlynská dolina 1, 842 15 Bratislava

Comparison of sorption processes of Sb(V) and Sb(III) onto synthetic goethite

Sorption studies are important for the control of the mobility, toxicity, and availability of antimony in natural environment. Potential bioavailability and transport of antimony in the natural environment is strongly controlled by sorption/desorption processes. Goethite is the most widespread iron oxyhydroxide in soils and sediments. The positive surface charge makes it an effective sorbent for many elements. The aim of this paper is the study of the adsorption processes of Sb(V) and Sb(III) onto goethite: as a function of pH (optimal pH for Sb(V) is in the range of pH = 2.0–3.0, and for Sb(III) is pH = 7.0), the time (the kinetics of the Sb(V) and Sb(III) follows the pseudo-second order mechanism), and the initial concentrations (sorption of Sb(V) follows Langmuir adsorption isotherm and the sorption of Sb(III) in the first part follows Langmuir adsorption isotherm, while in the second part the sorption curve is linear).

Key words: antimony, goethit, sorption

Úvod

Ťažké kovy prebiehajú globálnym ekologickým cyklom, v ktorom má hlavnú úlohu pôda a voda. Pôda však nezohráva iba úlohu pasívneho akceptora ťažkých kovov, ale po kontaminácii sa stáva zdrojom znečistenia ostatných zložiek životného prostredia a trofického reťazca (Barančíková et al., 2009). Geochemické správanie antimónu je objektom viacerých štúdií rôznych vedeckých odborov. Je to toxický prvok s nežiaducimi účinkami na biotu už pri nízkej koncentrácii. Globálna kontaminácia zasahujúca všetky zložky životného prostredia súvisí s veľkým rozvojom chemizácie v priemyselnej a poľnohospodárskej výrobe a predstavuje významný environmentálny problém súčasnosti. Vplyv tohto toxického prvku na životné prostredie je zvýraznený jeho nedegradovateľnosťou. Sb(V) aj Sb(III) sú stabilné formy v oxidačných aj redukčných podmienkach. Toxicita, reaktivita aj bioprístupnosť závisia od chemickej formy. Sb(III) má v prírode väčšiu prevahu, je všeobecne považovaný za viac toxický a môže predstavovať potenciálne karcinogénne riziko pre ľudí. Antimón a jeho zlúčeniny boli Agentúrou na ochranu životného prostredia US EPA a Európskou úniou označené za polutanty (Filella et al., 2002). Goethit (oxo-hydroxid železitý α -FeO(OH)) je jeden z najrozšírenejších a najstabilnejších oxidov železa v prírode. Kladný povrchový náboj robí z neho efektívny sorbent pre mnohé prvky. Vyznačuje sa vysokou sorpčnou kapacitou a veľkým merným povrchom (Schwertmann a Cornell, 2000). Predstavuje dôležitý pokrok v remediačných a rekultivačných opatreniach. Dôležitými faktormi absorpcie iónov na goethit je ich mobilita, oxidačno-redukčné podmienky, teplota, čas, pH

či prítomnosť iných prvkov. Rýchlosť sorpcie závisí tiež od povrchových vlastností a štruktúry tuhého telesa (Yolcubal a Akyol, 2008). Primárne prebieha sorpcia na povrchu v podobe tenkej prilahlej vrstvy, zatiaľ čo pohlcovanie látok v póroch je len sekundárny proces. Základné informácie o sorpčnom správaní antimónu a jeho účinkoch/vplyvoch na pôdu a jej zložky sú veľmi obmedzené. Mnohé z nich sú založené na predpoklade rovnakých chemických vlastností a správania, aké má arzén (Leuz et al., 2006). Je známe, že antimón je v pôdach aj celkovo v prostredí slabobobilný, pretože je pevne pútaný časticami, ktoré obsahujú Fe, Al a Mn. Vo forme oxoaniónov sa najmä pri nízkom pH veľmi ľahko adsorbuje na pôdne častice (Kabata-Pendias a Mukherjee, 2007).

Metodika práce

Goethit bol pripravený metódou podľa Böhma (Schwertmann a Cornell, 2000). 100 ml 1 mol · l⁻¹ roztoku (Fe(NO₃)₃ · 9H₂O (p. a., Alfa Aesar) bolo zmiešaných so 180 ml 5 mol · l⁻¹ roztokom KOH (p. a., Lachema) v 2 l PE fľaši. Zmes bola doplnená po 2,0 l redestilovanou vodou (RDV), temperovaná pri teplote 70 °C 5 dní s premiešavaním 1-krát za deň. Následne bola suspenzia opakovane premývaná RDV, zrazenina goethitu oddeľovaná centrifugáciou a filtráciou, pokiaľ hodnota pH supernatantu neklesla pod 5,0 a koncentrácia iónov draslíka pod 0,1 mg · l⁻¹. Na záver bol goethit vysušený pri izbovej teplote a homogenizovaný v achátovom mlyne. Zásobný roztok aniónu Sb(V) bol pripravený z KSb(OH)₆ (p. a., FLUKA) a zásobný roztok Sb(III) bol pripravený z C₈H₄K₂O₁₂Sb₂ · xH₂O (Sigma-Aldrich, Nemecko) s použitím RDV.

Závislosť sorpcie pH bola študovaná pomocou radu roztokov s pH upraveným na pH 2,0 až 12,0 s prídavkom $1 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1} \text{HNO}_3$ alebo $1 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1} \text{KOH}$. Bolo použitých $0,025 \text{ g}$ goethitu v 50 ml roztoku, vstupná koncentrácia Sb(V) aj Sb(III) bola $200 \mu\text{mol} \cdot \text{g}^{-1}$. Ako pozadový elektrolyt bol použitý $0,1 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1} \text{KNO}_3$. Roztoky boli premiešavané na laboratórnej trepačke 24 hod. a následne centrifugované.

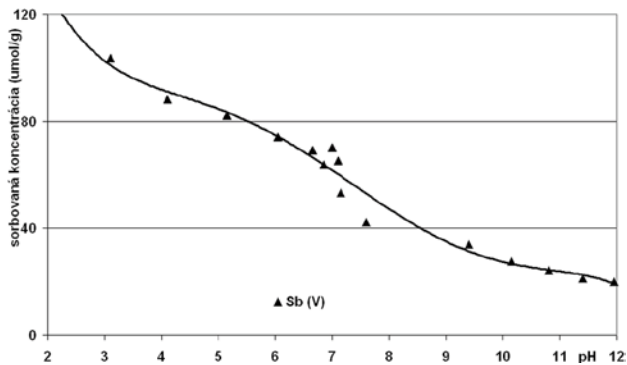
Sorpčné izotermy boli vypracované prídavkom rôzneho množstva aniónov k $0,025 \text{ g}$ goethitu v 50 ml roztoku. Ako pozadový elektrolyt bol použitý $0,1 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1} \text{KNO}_3$, pH roztokov bolo upravené na hodnotu $\text{pH} = 3,0$. Roztoky boli premiešavané na laboratórnej trepačke 24 hod. a následne centrifugované.

Kinetika sorpcie bola stanovená s počiatocnými koncentraciami Sb(V) $150 \mu\text{mol} \cdot \text{g}^{-1}$ a Sb(III) $200 \mu\text{mol} \cdot \text{g}^{-1}$ a $0,5 \text{ g}$ sorbentu v 1 l roztoku. Ako pozadový elektrolyt bol použitý $0,1 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1} \text{KNO}_3$. Suspenzie boli miešané pri izbovej teplote a vo vybraných časových intervaloch boli odobrané vzorky, ktoré boli podtlakovo filtrované.

Koncentrácia analytov bola v roztokoch stanovená metódou ICP-OES (ICP spektrometer Jobin-Yvon 70 Plus) pri vlnovej dĺžke $206,833 \text{ nm}$.

Výsledky a diskusia

Rozsah sorpcie Sb(V) a Sb(III) bol sledovaný v závislosti od pH prostredia v rozsahu $\text{pH} 2,0$ až $12,0$. Zo záznamov

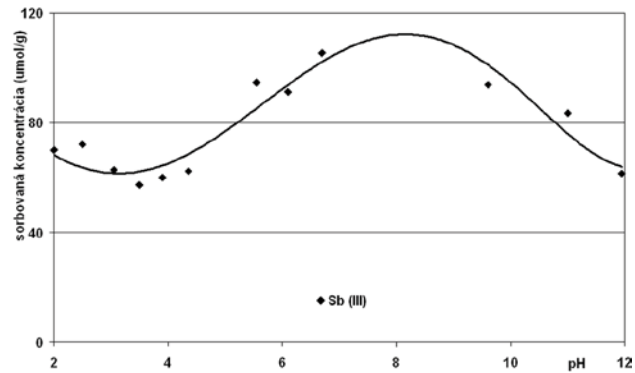


Obr. 1. Sorpcia Sb(V) na goethit v závislosti od pH prostredia.

Fig. 1. Effect of varying pH on adsorption of Sb(V) on goethite.

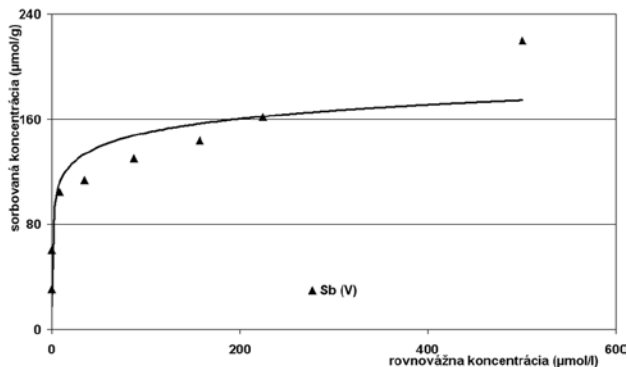
na obr. 1 je zjavné, že optimálne pH prostredie pre sorpciu Sb(V) na goethit je v rozsahu $\text{pH} = 2,0 - 3,0$, analyt vykazuje typický anionický charakter. Prechodom do zásaditého prostredia je zaznamenaný pokles sorpcie. Na ďalšie experimenty bolo ako optimum pre sorpciu Sb(V) zvolené $\text{pH} = 3,0$. Miera sorpcie Sb(III) v závislosti od pH prostredia je prezentovaná na obr. 2. Pri $\text{pH} = 2,0 - 3,5$ dochádza k poklesu sorpcie (prevláda kationová forma antimónu Sb(OH)_2^+). Keď začne prevládať forma antimónu s nulovým nábojom Sb(OH)_3^0 , sorbovaná koncentrácia stúpa až na maximum pri $\text{pH} = 7,0$. V silne zásaditom pH pozorujeme opätovný pokles v sorpčnom správaní Sb(III) , pretože začína byť preferovaná záporne nabitá forma Sb(OH)_4^- .

Pre študované oxoanióny Sb(V) a Sb(III) bola vypracovaná adsorpčná izoterma ako závislosť koncentrácie sorbovaného analytu od jeho rovnovážnej koncentrácie v roztoku. Experimentálne dáta pre Sb(V) boli preložené Langmuirovým modelom adsorpčnej izotermy (obr. 3). Maximálna sorpčná kapacita Sb(V) bola $219,7 \mu\text{mol} \cdot \text{g}^{-1}$, čo pri stanovenom mernom povrchu pripraveného goethitu $32,5 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ dáva plošnú hustotu sorbovaného aniónu $6,2 \mu\text{mol} \cdot \text{m}^{-2}$. Izoterma nasleduje *H*-typ (high typ) krivky, ktorá označuje silnú (vysokú) afinitu Sb(V) na goethit. Experimentálne dáta pre Sb(III) sú uvedené na obr. 4. V prvej časti sledovala sorpcia Langmuirov model adsorpčnej izotermy, v oblasti sorbovanej koncentrácie



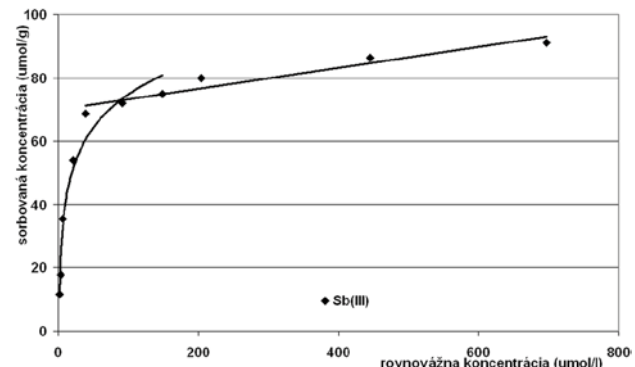
Obr. 2. Sorpcia Sb(III) na goethit v závislosti od pH prostredia.

Fig. 2. Effect of varying pH on adsorption of Sb(III) on goethite.



Obr. 3. Adsorpčná izoterma pre Sb(V) .

Fig. 3. Adsorption isotherm of Sb(V) .

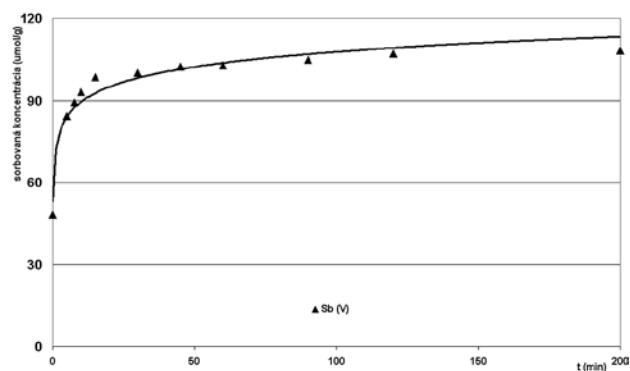


Obr. 4. Adsorpčná izoterma pre Sb(III) .

Fig. 4. Adsorption isotherm of Sb(III) .

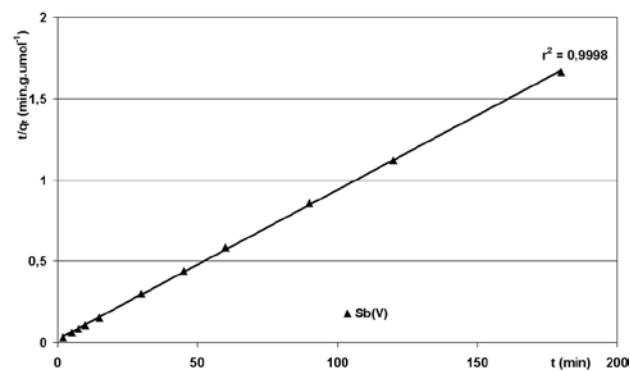
11,5 – 75,0 $\mu\text{mol} \cdot \text{g}^{-1}$. Nad touto hodnotou sorbovanej koncentrácie dochádza k vyvrážaniu Sb_2O_3 , čo sa prejavuje lineárnym priebehom sorpčnej izotermy pre Sb(III). Zistenie je v zhode s informáciami uvedenými v literárnych zdrojoch (Leuz et al., 2006).

Priebeh sorpcie Sb(V) a Sb(III) v závislosti od času je znázornený na obr. 5 a 6. Obidve krivky majú podobný charakter, ukazujú rýchly priebeh sorpcie v čase $t = 0 - 5$ min. a spomalenie sorpčného procesu v dlhšom časovom rozpätí. Aj keď rovnovážny stav prakticky nastáva v čase $t = 120$ min., niektoré dlhodobé kinetické štúdie ukázali, že sorpcia pokračuje aj po niekoľkých dňoch, ale veľmi pomaly. Sorpcia prebieha v najmenej dvoch vzájomne prepojených procesoch: veľmi rýchly počiatkový proces, ktorý prebieha v prvých 5 minútach, a nasledujúci pomalší proces, ktorý pokračuje v hodinách alebo dokonca dňoch (Luengo et al., 2006). Kinetika sorpcie Sb(V) a Sb(III) bola analyzovaná pomocou modelu adsorpčnej kinetiky pseudo-druhého poriadku (Ho a McKay, 2000), ktorá bola úspešne aplikovaná na viaceré sorpčné deje prebiehajúce mechanizmom chemisorpcie (Ho, 2006). Vzhľadom na to, že testovací parameter t/q_t (čas t k sorbovanému množstvu aniónu v čase t) má v našom prípade lineárny priebeh s $r^2 > 0,9997$ (obr. 7 a 8), je možné pre obidva anióny aplikovať sorpčný mechanizmus pseudo-druhého poriadku.



Obr. 5. Kinetika sorpcie Sb(V) na syntetický goethit.

Fig. 5. Sorption kinetics of Sb(V) on synthetic goethite.



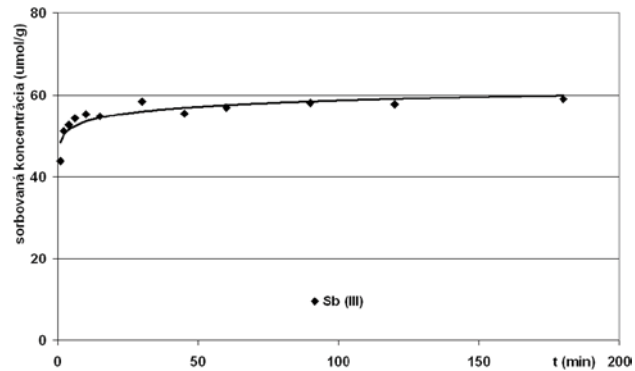
Obr. 7. Priebeh linearizovaného parametra t/q_t na základe sorpčného mechanizmu pseudo-druhého poriadku pre Sb(V).

Fig. 7. Plot of sorbed capacity versus time, according to the sorption mechanism of pseudo-second order for Sb(V).

Záver

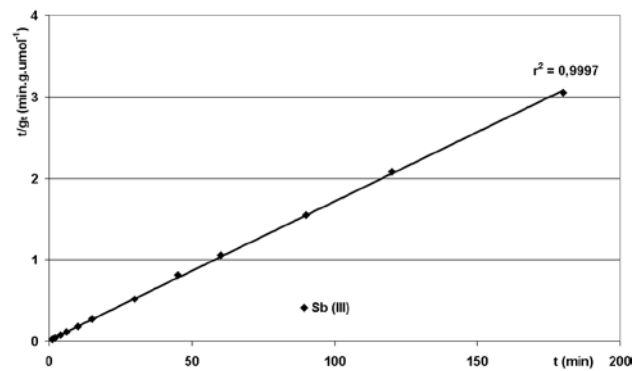
Sledovanie sorpcie umožňuje kontrolovať transport, mobilitu a vplyv antimónu na prostredie. Potenciálna biologická dostupnosť a transport antimónu v prírodnom prostredí je silno riadená práve adsorpčnými/desorpčnými väzbami na pevné fázy. Optimálne pH prostredia pre sorpciu študovaného Sb(V) je v rozsahu pH = 2,0 – 3,0. Naopak, pri Sb(III) dochádza k poklesu sorpcie v rozsahu pH = 2,0 – 3,5 a maximum je dosiahnuté pri pH = 7,0. Porovnanie sorpčných izoteriem pre študované oxoanióny ukazuje, že sorpciu Sb(V) môžeme opísať Langmuirovým modelom adsorpčnej izotermy a sorpciu Sb(III) v prvej časti Langmuirovým modelom adsorpčnej izotermy, ktorá je v druhej časti nasledovaná lineárnym priebehom sorpčnej izotermy. Obidva študované oxoanióny – Sb(V) aj Sb(III) – vykazujú podobnú sorpčnú kinetiku, ktorú možno opísať sorpčným mechanizmom pseudo-druhého poriadku. Sorpcia prebieha v oboch prípadoch pomerne rýchlo a v priebehu jednotiek minút je obsadená prevažná väčšina sorpčnej kapacity goethitu.

Podakovanie. Práca bola podporovaná Agentúrou na podporu výskumu a vývoja na základe zmluvy č. LPP-0188-06 a grantmi VEGA č. 1/0860/11, 1/0639/11, 1/0228/12, 1/1155/12, 1/0274/13.



Obr. 6. Kinetika sorpcie Sb(III) na syntetický goethit.

Fig. 6. Sorption kinetics of Sb(III) on synthetic goethite.



Obr. 8. Priebeh linearizovaného parametra t/q_t na základe sorpčného mechanizmu pseudo-druhého poriadku pre Sb(III).

Fig. 8. Plot of sorbed capacity versus time, according to the sorption mechanism of pseudo-second order for Sb(III).

References

- BARANČIKOVÁ, G. & FAZEKAŠOVÁ, D., MANKO, P. & TORMA, S., 2009: Chémia životného prostredia. Prešovská univerzita v Prešove, Prešov, 251 s.
- FILELLA, M., BELZILE, N. & CHEN, Y. W., 2002: Antimony in the environment: A review focused on natural waters, I. Occurrence. *Earth Sci. Rev.*, 57, 125 – 176.
- HO, Y. S., 2006: Review of second-order models for adsorption systems. *J. Haz. Mat. B*, 136, 681 – 689.
- HO, Y. S. & MCKAY, G., 2000: The kinetics of sorption of divalent metal ions onto sphagnum moss peat. *Wat. Res.*, 34, 735 – 742.
- KABATA-PENDIAS, A. & MUKHERJEE, A. B., 2007: Trace Elements from Soil to Human. *Springer-Verlag, Berlin – Heidelberg*, 550 p.
- LEUZ, A. K., MÖNCH, H. & JOHNSON, C. A., 2006: Sorption of Sb(III) and Sb(V) to goethite: Influence on Sb(III) oxidation and mobilization. *Environ. Sci. Technol.*, 40, 7 277 – 7 282.
- LUENGO, C., BRIGANTE, M., ANTELO, J. & AVENA, M., 2006: Kinetics of phosphate adsorption on goethite: Comparing batch adsorption and ATR-IR measurements. *J. Colloid Interface Sci.*, 300, 511 – 518.
- SCHWERTMANN, U. & CORNELL, R. M., 2000: Iron oxides in the laboratory. *Wiley-VCH, Weinheim*, 22 p.
- YOLCUBAL, I. & AKYOL, N. H., 2008: Adsorption and transport of arsenate in carbonate-rich soils: Coupled effects of nonlinear and rate-limited sorption. *Chemosphere*, 73, 1 300 – 1 307.

Rukopis doručení 10. 9. 2013

Revidovaná verzia doručená 3. 10. 2013

Rukopis akceptovaný red. radou 30. 10. 2013