

OXO-HYDROXIDY ŽELEZA A ICH POTENCIÁLNE VYUŽITIE NA ZNÍŽENIE OBSAHU NIEKTORÝCH NEŽIADUCICH PRVKOV V PRÍRODNOM PROSTREDÍ PROSTREDNÍCTVOM SORPČNÝCH MECHANIZMOV

LUCIA ČANECKÁ, MAREK BUJDOŠ
a KATARÍNA BORIOVÁ

Ústav laboratórneho výskumu geomateriálov, Prírodovedská fakulta, Univerzita Komenského v Bratislave, Mlynská dolina, 842 15 Bratislava
luckacanecka@gmail.com

Došlo 11.10.13, prijaté 13.2.14.

Kľúčové slová: oxo-hydroxidy železa, sorpcia

Obsah

1. Úvod
2. Oxo-hydroxidy železa
 - 2.1. Špecifický povrch a pórovitosť
 - 2.2. Transformačné procesy
 - 2.3. Environmentálny význam
3. Sorpcia
 - 3.1. Kinetika sorpcie
 - 3.2. Adsorpčné izotermy
 - 3.3. Vplyv pH
4. Záver

1. Úvod

Oxo-hydroxidy železa patria medzi najrozšírenejšie a najstabilnejšie oxidy v pôdach. Vďaka vysokej sorpčnej kapacite a veľkému mernému povrchu zohrávajú významnú úlohu pri regulácii koncentrácie rastlinných živín (napr. fosforečnanov), organických a anorganických polutantov¹. Ich využitie predstavuje dôležitý pokrok v remedičných procesoch, pretože umožňujú pomerne lacným spôsobom rekultivácie vôd a pôd. Arzén je vysoko toxický prvok nachádzajúci sa v stopových množstvách v pôde, vode aj rastlinách. Vysoký záujem o štúdium tohto prvku je hlavne z dôvodu jeho nežiaducich účinkov na ľudské zdravie. Expozícia arzénom prostredníctvom kontaminovanej pitnej vody je asi najväčšou hrozbou pre ľudské zdravie. Adsorpcia prostredníctvom pôdnych zložiek je hlavnou cestou umožňujúcou redukciu biopristupnosti a toxicity arzénu v životnom prostredí. Goethit a hematit sú termodynamicky najstabilnejšie oxo-hydroxidy železa v anaeróbných podmienkach, a teda sú v pôdach a sedimentoch najrozšírenejšie. Kladný povrchový náboj z nich robí efektívny sorbent pre mnohé prvky. Goethit sa môže mechanizmom dehydroxylácie transformovať na hematit, a to buď vplyvom ohrievania, alebo mechanického tlaku.

Premenu goethitu na hematit uľahčuje ich podobné aniónové usporiadanie v štruktúre. Toto ostáva viac menej neporušené, zatiaľ čo dochádza k strate vody a preusporiadaniu katiónov.

Procesy na fázovom rozhraní minerál-voda riadia rovnováhu v systéme pevná látka-kvapalina. Koncentrácie mnohých stopových prvkov v potokoch, riekach a oceánoch nie sú do veľkej miery ovplyvňované zrážacími reakciami a rozpúšťaním, ale práve adsorpciou a desorpciou prostredníctvom minerálov. Rýchlosť sorbovania týchto látok (adsorbátov) závisí od mnohých faktorov, ako sú oxidačno-redukčné podmienky, teplota, čas, pH či prítomnosť iných prvkov. Rýchlosť sorpcie je vo vysokej miere tiež závislá od štruktúry a povrchu sorbentu.

2. Oxo-hydroxidy železa

Oxo-hydroxidy železa zohrávajú dôležitú úlohu v rôznych disciplínach (priemyselná chémia, korózne vedy, ekológia, mineralógia, geológia, pedológia, biológia, medicína). Existuje pätnásť oxidov, oxo-hydroxidov a hydroxidov železa, všetky sú tvorené Fe, O a/alebo OH skupinami. Líšia sa v zložení, valencii železa a predovšetkým v kryštálovej štruktúre. Základnou štruktúrnou jednotkou pre všetky Fe oxo-hydroxidy je oktaéder, kde každý atóm Fe je obklopený šiestimi O alebo O a OH iónmi. Fe³⁺ v oktaédri môže byť čiastočne nahradené inými trojmocnými katiónmi kovu podobnej veľkosti, napríklad Al³⁺, Mn³⁺, Cr³⁺ a V³⁺ bez zmeny štruktúry (izomorfná substitúcia)¹.

Oxo-hydroxidy železa sú veľmi stabilné v aeróbných podmienkach, v anaeróbných (nízky oxidačno-redukčný potenciál) sa stávajú rozpustnými. Sú schopné tvoriť kovovo-organické komplexy, kde sú katióny kovu viazané s funkčnými skupinami (-COOH, =CO, -OH, -OCH₃, -NH₂, -SH) organických zlúčenín, ktoré vedú k tvorbe kruhových štruktúr obsahujúcich ióny kovu.

2.1. Špecifický povrch a pórovitosť

Špecifický povrch ovplyvňuje vlastnosti oxo-hydroxidov železa (rozpustnosť, dehydroxylačné reakcie, interakcie so sorbátmi, transformácie či termodynamickú stabilitu). Pomer objemu všetkých pórov k celkovému objemu materiálu je pórovitosť. Táto môže ovplyvňovať kinetiku sorpcie. Spolu so špecifickým povrchom je rozhodujúcim faktorom pre stanovenie aktivity oxo-hydroxidov železa².

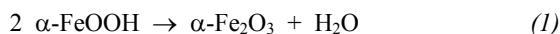
Pórovitosť, veľkosť častíc a tým aj špecifický povrch oxo-hydroxidov železa vo veľkej miere závisí od prírodných podmienok, za ktorých kryštály vznikali. Napríklad vysoká rýchlosť rastu kryštálov pri nízkej teplote môže

viest' k slabo orientovaným kryštálom so špecifickým povrchom väčším ako niekoľko stoviek $\text{m}^2 \text{g}^{-1}$. Nižší špecifický povrch majú kryštály, ktoré rastú pri vyššej teplote a pomalšou rýchlosťou. Syntetické metódy umožňujú ovplyvniť rast kryštálov a ich špecifický povrch vo veľkom rozsahu a to zmenou faktorov ako sú: teplota, zdroj Fe (Fe(II), Fe(III)), alebo prítomnosť iných iónov ako sú Al, Mn a Si (cit.³).

2.2. Transformačné procesy

Charakteristické pre oxo-hydroxidy železa je množstvo rôznych premien medzi jednotlivými formami. Táto ich vlastnosť vyplýva z podobnosti v štruktúre, pričom pri transformácii dochádza iba k preusporiadaniu katiónov a strate OH skupín. Tieto premeny zohrávajú dôležitú úlohu pri mnohých procesoch prebiehajúcich v životnom prostredí. Často ovplyvňujú mobilitu niektorých prvkov, a tým ich vplyv na životné prostredie⁴.

Ako príklad možno uviesť transformáciu goethitu na hematit a to buď vplyvom ohrievania, alebo mechanického tlaku⁵:



Premenu goethitu na hematit uľahčuje ich podobné aniónové usporiadanie v štruktúre. Toto ostáva viac menej neporušené zatiaľ čo dochádza k strate vody a preusporiadaniu katiónov. Hematit získaný ohrievaním pri nižších teplotách si zachováva ihlicovitú morfológiu jeho predchodcu – goethitu. Dochádza k vývinu mikropórov spôsobenému vylúčením vody. So zvyšujúcou sa teplotou (250–300 °C) rastú kryštály hematitu paralelne so zlučovaním sa mikropórov do mezopórov, čo je sprevádzané zvýšením sorpčnej kapacity sorbentu. Ihlicovité kryštály sú spočiatku neúplne usporiadané, ale pri opätovnom zvýšení teploty na viac ako 600 °C dochádza k úplnému usporiadaniu kryštálov a vzniku čisto kryštalického materiálu⁵.

Bola preukázaná existencia medzifázy „protohematitu“, ktorá sa formuje počas rozkladu goethitu⁶. Protohematit sa vyznačuje stratou železa a ponecháva si niektoré hydroxylové skupiny kvôli rovnováhe náboja. S teplotou sa protohematit postupne mení na hematit.

2.3. Environmentálny význam

V posledných desaťročiach sú oxo-hydroxidy železa považované za sorbenty, ktoré majú významný vplyv na správanie veľkého množstva ekologicky významných látok, najmä ťažkých kovov, toxických látok, organických xenobiotik a iných. Tieto sú v dnešnej dobe nevyhnutnými zložkami väčšiny ekosystémov, najmä v husto obývaných, vysoko industrializovaných a intenzívne poľnohospodársky využívaných regiónoch. Oxo-hydroxidy železa ovplyvňujú osud (mobilita, rozklad) uvedených látok a tým nepriamo aj životné prostredie. Vzhľadom k ich vysokej afinitě k týmto látkam, môžu prostredníctvom adsorpciou Fe oxo-hydroxidy imobilizovať znečisťujúce látky. Tieto

procesy fungujú v ekosystéme a sú tiež do značnej miery používané v environmentálnych technológiách, ako je čistenie vody či spaľovanie odpadov⁷.

3. Sorpcia

V životnom prostredí dochádza k dôležitým interakciám na rozhraní pevná fáza-voda. Povrchy minerálov sú schopné viazať ióny a tým regulovať ich bioprístupnosť, zadržiavanie, uvoľňovanie či migráciu⁸.

Procesy na fázovom rozhraní minerál-voda riadia rovnováhu v systéme pevná látka-kvapalina. Koncentrácie mnohých stopových prvkov v potokoch, riekach a oceánoch nie sú do veľkej miery ovplyvňované zrážacími reakciami a rozpúšťaním, ale práve adsorpciou a desorpciou prostredníctvom minerálov.

Na povrchu pevnej fázy sú kyslíkové a kovové atómy neúplne koordinované. To znamená, že nie sú obklopené opačne nabitými iónmi, ako je tomu vo vnútri kryštálu. V dôsledku toho, minerál ponorený do kvapaliny priťahuje a viaže molekuly vody. Tieto molekuly vody disociujú a dochádza k naviazaniu hydroxylových skupín na kovové ióny na povrchu. Tieto hydroxylové skupiny môžu fungovať ako akceptor, alebo donor protónov. Adsorpcia kovov na povrchy pevných látok môže prebiehať cez výmenu povrchových protónov, zatiaľ čo ligandy môžu byť adsorbované prostredníctvom výmeny za povrchové OH skupiny. Adsorbovaný kov môže viazať ďalší ligand a adsorbovaný ligand môže viazať ďalší kov. Povrchové komplexy sa delia na vnútorné a vonkajšie⁹.

Povrchové OH skupiny môžu byť obklopené jedným, dvoma alebo tromi susednými atómami Fe. Komplexy vznikajúce cez O- alebo OH- väzby sa nazývajú vnútorné „inner-sphere“ komplexy¹⁰. Povrchové skupiny kovov v oxo-hydroxidoch môžu reagovať s iónmi a vytvárať vonkajšie „outer-sphere“ komplexy⁸.

Adsorpčná kapacita pevných fáz je daná počtom a druhom dostupných miest. Adsorpcia kovových katiónov je spájaná s takými vlastnosťami pôd, ako sú pH, oxidačno-redukčný potenciál, pôdna organická hmota, zrnitosť, prítomnosť Fe a Mn oxo-hydroxidov či obsah uhličitanov. Adsorpcia aniónov je spájaná s prítomnosťou Fe a Mn oxo-hydroxidov, pH a oxidačno-redukčným potenciálom. Adsorpčný proces tiež ovplyvňuje samotný sorbovaný prvok. Výsledkom týchto interakcií je zníženie, alebo zvýšenie pohyblivosti kovov v pôdnom, alebo vodnom prostredí¹¹.

3.1. Kinetika sorpcie

Pri opise adsorpčných procesov súvisiacich s oxo-hydroxidmi železa sa najčastejšie používajú kinetické modely pseudo-prvého a pseudo-druhého poriadku, čo je doložené množstvom publikácií v odborných časopisoch. Kinetika pseudo-prvého rádu je tzv. Lagergrenová rovnica:

$$\frac{dq_t}{dt} = k_1(q_e - q_t) \quad (2)$$

pričom q_t je množstvo adsorbátu adsorbovaného v čase t , q_e je jeho hodnota v rovnováhe a k_1 je konštanta¹².

Kinetika pseudo-druhého rádu bola prvýkrát navrhnutá Blanchard a spol.¹³ a môžeme ju napísať nasledovne:

$$\frac{dq_t}{dt} = k(q_e - q_t)^2 \quad (3)$$

kde k je rýchlostná konštanta sorpcie, ($\text{g mg}^{-1} \text{min}$), q_e je množstvo dvojmocných kovových iónov adsorbovaných v rovnovážnom stave, (mg g^{-1}), q_t je množstvo dvojmocných kovových iónov na povrchu sorbent v rôznom čase t , (mg g^{-1}) (cit.¹⁴).

Predvídanie rýchlosti, s akou prebieha adsorpcia pre daný systém, je pravdepodobne najdôležitejším faktorom pri opise priebehu sorpcie v systéme voda-pevná fáza. V snahe nájsť vhodné vysvetlenia kinetických mechanizmov sorpcie rôznych nežiadúcich prvkov vyskytujúcich sa v environmente boli vypracované viaceré adsorpcie štúdie^{15,16}.

Kinetika pseudo-druhého rádu, ktorý je široko používaný k popisu sorpcie kovou a tiež sorpcie organických zlúčenín na rôzne sorbenty, bola použitá v práci Giménez a spol.¹⁷. Experimentálne údaje naznačujú, že rýchlostné konštanty pre sorpciu As(V) na tri pevné látky (hematit, magnetit a goethit) sú veľmi podobné, zatiaľ čo v prípade As(III) rýchlostná konštanta sorpcie na hematit je nižšia než tie pre goethit a magnetit. Rýchlostné konštanty pre As(III) sú vždy vyššie ako pre As(V). Strauss a spol.¹⁸ uvádzajú vplyv pH, koncentrácie elektrolytov a kryštalinity goethitu na adsorpciu kinetiku fosfátu medzi 30 min a 3 týždne. Aj keď sa miera adsorpcie menila so zmenou kryštalinity goethitu, vo všetkých prípadoch sa zistilo, že došlo k rýchlemu počiatočnému adsorpcnému procesu, ktorý prebiehal v niekoľkých minútach. Po ňom nasledoval pomalší proces, ktorý trval niekoľko hodín, alebo dokonca týždňov. Rýchly proces je adsorpcia, kde sa oxoanióny, ktoré sú vo vodnom roztoku, priamo viažu na povrch goethitu. Tento typ reakcie obvykle prebieha v milisekundách¹⁹. Typ reakcie, ktorá prebieha pomaly, umožňujú: povrchové zrážanie, vnútorná difúzia, difúzia do pórov a ďalšie²⁰. Spomalenie sorpcného procesu je prisúdené nielen zníženiu množstva sorpcných centier, ale tiež iným faktorom, ako sú chyby v štruktúre kryštálu, priestorové prekážky či elektrostatické odpudzovanie už nasorbovaných molekúl²¹.

3.2. Adsorpcné izotermy

Biologická dostupnosť a mobilita mnohých prvkov v prostredí závisí na niektorých procesoch ako sú: oxidácia-redukcia, zrážanie a rozpúšťanie, adsorpcia-desorpcia a biochemická metylácia. Hlavnú úlohu z týchto procesov zohrávajú adsorpcné a desorpcné reakcie.

Študovaná bola sorpcia arzenu na prírodný hematit, magnetit a goethit¹⁷. Výsledky ukazujú, že sorpcia arzenu na povrch troch rôznych sorbentov (závislosť koncentrácie sorbovaného analytu od jeho rovnovážnej koncentrácie v roztoku) nasledovala Langmuirov model adsorpcnej

izotermy. Najvyššia miera sorpcie arzenu bola pozorovaná na povrchu hematitu v porovnaní s ďalšími dvoma sorbentami (goethitom a magnetitom). Prírodné minerály študované v tejto práci mali podobnú sorpcnú kapacitu pre arzén, ako syntetické sorbenty skúmané v iných prácach²². Adsorpcia arzenu sa zvyšuje exponenciálne s časom, a rovnováhy je vo všeobecnosti dosiahnuté do 3 dní.

Dôležitým faktorom, ktorý môže zvýšiť alebo potlačiť koncentrácie nežiadúcich prvkov v prostredí, je prítomnosť konkurenčných prvkov. Môžu to byť napríklad anorganické ióny, ako je Ca^{2+} , Mg^{2+} , PO_4^{3-} , CO_3^{2-} (cit.²³). Množstvo fosfátov a arzeničnanov, ktoré sú prístupné organizmom v ústí riek a v morskom prostredí, je závislé od sily zdroja, biologickej absorpcie a od špecii prvkov. Adsorpcia týchto prvkov na pevné fázy je dôležitý proces, ktorý významne ovplyvňuje ich mobilitu a biopristupnosť v prírodnom prostredí²⁴.

Goethit je silný sorbent pre As(V), ale aj pre P(V), a preto sa môže prídavkom goethitu znížiť riziko transportu As(V) v systéme pôda-rastlina, ale týmto opatrením môže dôjsť aj k nedostatku P v rastlinách. Je potrebné poznamenať, že najviac konkurenčných sorpcných štúdií bolo vykonaných súčasným prídávaním rozpustených látok na pevné fázy a ukazujú, že poradie, v ktorom sú pridávané jednotlivé konkurenčné prvky, môže mať vplyv na rozsah sorpcie^{25,26}.

3.3. Vplyv pH

Účinnosť sorpcie oxo-hydroxidov železa je rôzna s ohľadom na hodnotu pH, v prípade oxoaniónov väčšinou klesá s rastúcim pH. Študovaný bol vplyv pH na adsorpciu arzenu na povrch goethitu a z výsledkov je zrejmé, že maximálna adsorpcia arzenu na goethit bola pozorovaná okolo pH 5,0. Vo všeobecnosti platí, že sorpcia arzenu prebieha lepšie v kyslej oblasti pH (cit.²¹). Bolo tiež zistené, že pH suspenzie sa mierne posunulo smerom k vyšším hodnotám. Tento mierny posun môže byť pripísaný sorpcným reakciám As(V), ktoré uvoľňujú hydroxylové skupiny zo sorbentu, v dôsledku výmeny ligandov²⁷.

Štúdiom sorpcie fluoridov a As(V) bolo zistené, že so zvyšujúcim sa pH sa sorpcia fluoridov a As(V) prudko znižuje, pretože koncentrácia voľných povrchových miest výrazne klesá so zvyšujúcim sa pH prostredia. Z tohto dôvodu je pH veľmi dôležitým faktorom, ktorý riadi sorpciu aniónov na Fe oxo-hydroxidy. pH závislosť sorpcie fluoridov a As(V) sa mení aj v závislosti od rôznych počiatočných koncentrácií sledovaných prvkov. Porovnanie sorpcie fluoridov a As(V) pri rovnakom pH v rovnakom čase ukázali oveľa silnejšiu afinitu As(V) ako fluoridov voči goethitu²⁸.

4. Záver

Správanie sa polutantov v environmente určujú najmä procesy adsorpcie/desorpcie, vylúhovania/ difúzie, zrážania, vyparovania a rozkladu. Rozhodujúcu úlohu hrá adsorpcia, ktorá závisí od typu a formy polutantov a od zlo-

ženia a charakteristiky prostredia. Oxo-hydroxidy železa sú vhodným sorbentom pre mnohé prvky, vďaka ich vysokej sorpčnej kapacite, veľkému mernému povrchu a kladnému povrchovému náboju. V prírode sa vyskytujú vo veľkej miere, a preto je ich použitie ako sorbentov mnohých prvkov finančne málo náročné a efektívne. Štúdium priebehu sorpcie nežiadúcich prvkov na oxo-hydroxidy železa môže priniesť úžitok v mnohých oblastiach (pôdohospodárstvo, remediačné a rekultivačné opatrenie, zlepšenie zdravia obyvateľstva v ohrozených oblastiach). Postupy umožňujúce ich redukciu, alebo odstránenie z environmentu, sú často založené na sorpcii, preto je nevyhnutné poznať ich sorpčné správanie sa voči dôležitým prírodným sorbentom. Mobilita a možná biologická dostupnosť nežiadúcich prvkov v prírodnom prostredí je silno ovplyvnená interakciami medzi nimi a zložkami prostredia, ďalej závisí od oxidačno-redukčného potenciálu, prítomnosti iných prvkov v pôde, pH, teploty či času.

LITERATÚRA

- Schwertmann U., Cornell R. M.: *Iron oxides in the laboratory*. Wiley-VCH, Weinheim 2000.
- Cornell R. M., Schwertmann U.: *The iron oxides*. 2. vyd. Wiley-VCH, Weinheim 2003.
- Madrid L., De Arambarri P.: *J. Soil Sci.* 36, 523 (1985).
- Balek V., Subrt J.: *Pure Appl. Chem.* 67, 1839 (1995).
- Walter D., Buxbaum G., Laqua W.: *J. Therm. Anal. Calorim.* 63, 733 (2001).
- Gualtieri A. F., Venturelli P.: *Am. Mineral.* 84, 895 (1999).
- Young L. B., Harvey H. H.: *Geochim. Cosmochim. Acta* 56, 1175 (1992).
- Rahnemaie R., Hiemstra T., van Riemsdijk W. H.: *J. Colloid Interface Sci.* 15, 415 (2007).
- White W. M.: *Geochemistry*. John-Hopkins University Press, Baltimore 2007.
- Antelo J., Avena M., Fiol S., López R., Arce F.: *J. Colloid Interface Sci.* 285, 476 (2005).
- McLean J. E., Bledsoe B. E.: *Behavior of Metals in Soil*. Superfund Technology Support Center for Ground Water. Washington, DC 1992.
- Liu Y., Wang J. (ed.): *Fundamental and applications of biosorption isotherms, kinetics and thermodynamics*. Nova Science Publisher, Inc., New York 2009.
- Blanchard G., Maunay M., Martin G.: *Water Res.* 18, 1501 (1984).
- Ho Y. S., McKay G.: *Water Res.* 34, 735 (1999).
- Ho Y. S.: *J. Hazard. Mater.* 136, 681 (2006).
- Čanecká L., Bujdoš M., Matúš P., Hagarová I.: *Fresenius Environ. Bull.* 20, 3401 (2011).
- Gimenéz J., Martínez M., de Pablo J., Rovira M., Duro L.: *J. Hazard. Mater.* 141, 575 (2007).
- Strauss R., Brümmer G. W., Barrow N. J.: *Eur. J. Soil Sci.* 48, 101 (1997).
- Grössl P. R., Eick M., Sparks D. L., Goldberg S.: *Environ. Sci. Technol.* 31, 321 (1997).
- Zhang J., Stanforth R.: *Langmuir* 21, 2895 (2005).
- Lakshminathiraj P., Narasimhan B. R., Prabhakar S., Raju G. B.: *J. Hazard. Mater.* 136, 281 (2006).
- Čanecká L., Bujdoš M., Hagarová I., Matúš P.: *Chem. Listy* 107, 304 (2013).
- Smedley P. L., Kinniburgh D. G.: *Appl. Geochem.* 17, 517 (2002).
- Gao Y., Mucci A.: *Chem. Geol.* 199, 91 (2003).
- Vetterlein D., Szegedi K., Ackermann J., Mattusch J., Neue H. U., Tanneberg H., Jahn R.: *J. Environ. Qual.* 36, 1811 (2007).
- Liu F., De Cristofaro A., Violante A.: *Soil Sci.* 166, 197 (2001).
- Arienzo M., Adamo P., Chiarenzelli J., Bianco M. R., De Martino A.: *Chemosphere* 48, 1009 (2002).
- Tang Y., Wang J., Gao N.: *J. Environ. Sci.* 22, 1689 (2010).

L. Čanecká, M. Bujdoš, and K. Boriová (*Institute of Laboratory Research of Geomaterials, Faculty of Natural Sciences, Comenius University, Bratislava*): **Fe Oxo-Hydroxides and Their Potential Utilization in Reducing the Content of Some Undesirable Elements in the Natural Environment by Sorption Mechanisms**

Oxy-hydroxides are suitable inorganic sorbents for many natural elements due to their high sorption capacity, large specific surface area and positive surface charge. They occur extensively in natural environment and, therefore, their utilization as a scavenger of many elements is inexpensive and effective. Adsorption of ions on Fe oxides controls the mobility of species in various parts of the ecosystem and thereby their transport between them. The extent of adsorption depends on the affinity of the anions to the surface, their relative concentration, the presence of competing ions in solution, temperature, time, pH and the sorbent properties. Pollution of the environment with unwanted elements is increasing and, therefore, there is an increasing demand for the removal of these elements. The study of sorption can be useful in various areas (research, agriculture, soil remediation, recultivation, health of population).