

# Antimona(V) sorbcijas izpēte uz modificētiem biomateriālu sorbentiem

Maruta Jankēvica<sup>1</sup>, Linda Ansonē<sup>2</sup>, Māris Kļaviņš<sup>3</sup>, <sup>1-3</sup>Latvijas Universitāte

**Kopsavilkums.** Antimona(V) savienojumu sorbcijai veikta bioloģiskas izcelsmes sorbentu modificēšana ar dzelzs savienojumiem. Izmantojot dažādas fizikālķīmiskās metodes, noteikti sorbentus raksturojošie parametri. Veikti antimona sorbcijas eksperimenti, izmantojot modificētus – kūdras, skaidu, sūnu, salmu, niedru un smilšu sorbentus, noteikta iegūto rezultātu atbilstība gan Lengmīra, gan Freindliha teorētiskajiem sorbcijas modeļiem. Pētīta sorbcijas atkarība no temperatūras un veikti termodinamisko parametru aprēķini. Konstatēts, ka labākais antimona(V) savienojumu sorbents ir modificēta kūdra, sorbcijas process ir spontāns un endotermisks.

**Atslēgas vārdi:** antimons, sorbcija, biomateriāli, sorbcijas modelis, termodinamiskie parametri.

## I. IEVADS

Mūsdienās vides piesārņojums ar metaloīdiem ir viena no nozīmīgākajām problēmām [1], [2]. Samērā daudz pētījumu veltīti arsēnam, taču salīdzinoši daudz mazāk pētīts ir antimons un tā savienojumi, to izplatība vidē, piesārņojums un iespējamie piesārņojuma mazināšanas risinājumi.

Antimons (Sb) tāpat kā arsēns vidē nonāk gan dabiski noritošu procesu, gan antropogēnā piesārņojuma rezultātā. Dabiskie antimona avoti ietver minerālu un iežu dēdēšanas procesus, augsnes izskalošanos un ģeotermālos ūdeņus. Nepiesārņotos ūdeņos antimona koncentrācija ir zema, parasti mazāk par 1 µg/L, taču piesārņotās teritorijās tā koncentrācija var būt pat 100 reizu lielāka, salīdzinot ar dabiskiem līmeņiem [2]. Parasti lielākā daļa antimona savienojumu ūdenstilpnēs saistās ar putekļu daļiņām un sedimentiem [3]. Kaut arī antimonu izmanto sakausējumos, no kā taisa ūdensvadus, paaugstināta antimona koncentrācija ūdenī nav novērota [4].

Līdzīgi kā arsēnam, antimonam raksturīgas vairākas oksidēšanās pakāpes - -3, 0, +3 un +5, tomēr dabā antimons galvenokārt atrodas neorganiskās formās kā Sb(III) un Sb(V) savienojumi. Tomēr sastopamas ir arī organiskās antimona formas, kas rodas mikroorganismu darbības rezultātā, piemēram, trimetilantimons [5]. Sb(V) dominē oksidējošos apstākļos, savukārt Sb(III) – reducējošos, tomēr pētījumi liecina, ka nozīmīgs daudzums Sb(V) un Sb(III) konstatēts attiecīgi reducējošos un oksidējošos apstākļos. Iespējamais iemesls tam varētu būt bioloģiskā aktivitāte un kinētiskie aspekti [2], [6].

Tā kā antimons ir toksisks, tad tā pieļaujamā koncentrācija dzeramajā ūdenī pēc Pasaules Veselības organizācijas (WHO) ieteikumiem ir 20 µg/L [7], bet ASV un Eiropas Savienībā pieļaujamā antimona koncentrācija dzeramajā ūdenī attiecīgi ir 6 µg/L un 5 µg/L [8]. Sb(III) savienojumi ir toksiskāki kā Sb(V) savienojumi, un tā toksiskumu galvenokārt ietekmē

antimona spēja reaģēt ar tiolgrupām, kā rezultātā var tikt inhibēta enzimatiskā aktivitāte [5].

Kā iepriekš minēts, antimons ir toksisks metaloīds, kuram nav bioloģiska nozīme organismā, tā ķīmiskās īpašības ir līdzīgas arsēnam [9]. Tā kā antimons ir sudrabi balts un trausls, to bieži izmanto sakausējumu veidā ar cinku un svīnu. Šos sakausējumus agrāk izmantoja svīna akumulatoros, lodalvā, metāla plāksnēs, caurulēs, gultņos, lējumos, senākās drukas iekārtās, municijā un citur. Mūsdienās sakausējumos izmanto aptuveni 20% no kopējās antimona ieguves, to izmanto baltmetāla sakausējumos, ko izmanto gultņos, kabeļos sakausējumā ar svīnu. Antimona sakausējumi ir sastopami celtniecībā (notekcaurulēs, jumtu pārklājumos u.c.), jo tādējādi tiek palielināta citu metālu izturība pret koroziju.

Tas tiek izmantots arī pārrakstāmo DVD disku, diožu, infrasarkanā detektoru, kā arī pusvadītāju ierīču ražošanā.

Lielākā daļa antimona tiek izmantota antimona trioksīda veidā. To izmanto kā liesmas slāpējošu vielu (kombinācijā ar halogēniem materiāliem) plastmasās, audumos, gumijā, līmēs, krāsās un dažos papīros. No tā gatavo emaljas plastmasai, citiem metāliem, keramikai, kā atkrāsojošu un uzlabojošu elementu lieto speciālu optisko, gan arī parasto stiklu ražošanā, izmanto kā stabilizatoru un katalizatoru plastmasu ražošanā, kā pigmentu krāsām un keramikai.

Literatūrā tiek minētas dažādas metodes, kā attīrīt piesārņotus notekūdeņus, augsni un gaisu. Šīs metodes galvenokārt balstās uz Sb(V) reducēšanu un izgulsnēšanu izmantojot, koagulantus. Tāpat tiek izmantotas šķīdumu ekstrakcijas, jonu apmaiņas un adsorbcijas metodes.

Adsorbcijai tiek izmantotas dažādas vielas, sākot no sintētiskiem materiāliem līdz biomasai. Adsorbcijas metodes tiek uzskatītas par efektīvākajām smago metālu, kā arī citu savienojumu koncentrācijas samazināšanai, taču svarīgas ir tādas īpašības, kā, piemēram, liela īpatnējā sorbenta virsma, kā arī pietiekami augsta saistīšanās spēja starp adsorbātu un sorbenta virsmu [10]. Kā lielāko trūkumu adsorbcijas metodēm var minēt dažu materiālu lielās izmaksas, kā arī sorbcijai patērēto laiku [11]. Lai novērstu iepriekš minētos trūkumus, aizvien biežāk tiek izmantoti dažādi bioloģiski materiāli. Šo materiālu galvenās priekšrocības ir zemas izmaksas, nav tehnoloģisku ierobežojumu to izmantošanai, kā arī šādi materiāli tiek uzskatīti par videi draudzīgākajiem [10].

Antimona savienojumu adsorbcija ir pētīta uz dažādiem materiāliem: smiltīm, aktivētās ogles, metālu oksīdiem, silikagēla, celulozes polimēriem, ķērpjiem [10], apelsīnu audzēšanas blakusproduktiem [11], rīsu sēnalām [12] un citiem. Tiek izmantoti arī dažādi minerāli, piemēram, adsorbcijai var izmantot kaolīnītu [13], gipsītu [14], diatomītu

[15], montmorilonītu, kas apstrādāts ar virsmaktīvām vielām [16], kā arī gēfītu [17].

Bioloģiskie materiāli pārsvarā tiek uzlaboti, pievienojot metālisko elementu savienojumus, piemēram, no apelsīnu lauksaimniecības blakusproduktiem gatavotam gēlam pievienoti Zr un Fe savienojumi, lai paaugstinātu sorbcijas kapacitāti. Zr izvēlēts, jo tam piemīt spēja samazināt traucējošo jonu ietekmi, bet Fe – pateicoties tā salīdzinoši zemajām izmaksām [11].

Ņemot vērā antimona tieksmi saistīties ar dzelzs savienojumiem, kā arī iespēju sintezēt jaunus, videi draudzīgus sorbentus, kuri pamatā būtu salīdzinoši viegli pieejami, dabiskas izcelsmes materiāli, kā darba mērķis tika definēts - biosorbentu sintēze un to izmantošanas iespēju izpēte antimona (V) savienojumu sorbcijai.

## II. EKSPERIMENTĀLĀ DAĻA

Sorbcijas eksperimenti tika veikti, izmantojot 7 veidu ar dzelzs oksohidroksīdu (FeOOH) modificētus biomateriālu sorbentus – ar dzelzi modificētu kūdru (modificēta Gāgu purva kūdra, slāņa dziļums 26 – 52 cm), ar dzelzi modificētas sūnas (*Sphagnum sp.*), ar dzelzi modificēti salmi, niedres, skaidas, kā arī salīdzināšanai tika izmantotas ar dzelzs savienojumiem modificētas smiltis.

Fe-modificētu biosorbentu sintēzes pamatā ir dzelzs hidroksīda izgulsnēšana uz attiecīgā materiāla. 0,25 molus (67,55 g) FeCl<sub>3</sub> heksahidrāta izšķīdināja 250 mL dejonizēta ūdens, pievienoja 250 mL 3 M NaOH, izturēja 3 stundas. Izveidojušās Fe(OH)<sub>3</sub> nogulsnes skaloja dekantējot 1 L vārglāzē ar apmēram 0,5 L dejonizēta ūdens. Fe(OH)<sub>3</sub> dispersijā ielauca 100 gramus materiāla (attiecīgi kūdru, smiltis, skaidas, salmus, sūnas, niedres vai smiltis). Masu kārtīgi samaisīja, filtrēja un skaloja ar 250 mL dejonizēta ūdens. Pēc tam žāvēja gaisā, tad Gallenkamp Plus II Oven žāvkapī 4 stundas 60 °C temperatūrā.

Lai raksturotu izmantotos sorbentus, tika uzņemti Furjē transformācijas infrasarkanie spektri (FT-IR), izmantota skenējošā elektronu mikroskopija (SEM), veikti īpatnējās virsmas laukuma mērījumi, noteikts kopējais organisko vielu saturs, kā arī noteikts dzelzs saturs modificētajos sorbentos.

Furjē transformācijas infrasarkanie spektri tika uzņemti visiem izmantotajiem sorbentiem, izmantojot PerkinElmer Spectrum BX FT-IR spektrometru. Datu apstrāde tika veikta programmā, Spectrum v 5.3.1. Paraugi tika saberzti piestā un sapresēti tabletē kopā ar KBr. Pēc tam uzņemts spektrs robežās 4000-400 cm<sup>-1</sup> ar 4 cm<sup>-1</sup> izšķirtspēju.

Skenējošā elektronu mikroskopija tika veikta, izmantojot mikroskopu JOEL ISM T-200. Paraugi tika mērīti sekundārā elektronu režīmā, kur mikroskopa izmantotais spriegums bija 5 kV.

Īpatnējais virsmas laukums tika noteikts, izmantojot poru izmēru analizatoru Gemini2360. Tika izmantota BET metode (nosaukta pēc Brunauer, Emeta un Tellera), lai aprēķinātu īpatnējo virsmas laukumu [18].

Organisko vielu saturs noteikšanai 1 g parauga tika karsēts 550 °C 4h, atdesēts eksikatorā un nosvērts. Tika izrēķināts organisko vielu saturs.

Organisko vielu saturs noteikšanai pēc LOI izmantoja vienādojumu (1) [19]:

$$LOI_{550} = \frac{DW_{105} - DW_{550}}{DW_{105}} \cdot 100 \quad (1)$$

kur: LOI<sub>550</sub> – organisko vielu saturs, karsējot pie 550 °C (%);

DW<sub>105</sub> – parauga sausais svars pirms sadedzināšanas;

DW<sub>550</sub> – parauga sausais svars gramos pēc sadedzināšanas pie 550 °C.

Pārpelnotā masa tika izmantota Fe saturs noteikšanai visos ar dzelzi modificētajos sorbentos. Paraudziņus secīgi apstrādāja ar konc. HCl un konc. HNO<sub>3</sub>, kam sekoja karsēšana 120 °C temperatūrā. Pēc tam paraugi tika nofiltrēti un atšķaidīti ar dejonizētu ūdeni. Fe saturu šķīdumā noteica, izmantojot liesmas atomabsorbciometru (PerkinElmer AAnalyst 200).

Sb šķīdumu pagatavošanai tika izmantots kālija heksahidroksiantimonāta, kuros Sb(V) masas koncentrācija bija 10, 25, 50, 100, 200, 300, 400, 600, 800, 1000 mg/L. Sorbcijas eksperimentu veikšanai, 100 mL stikla trauciņos ievēra 0,5 g sorbenta un katru aplēja ar 40 mL noteiktas masas koncentrācijas Sb(V) šķīdumu. Trauciņus saskalināja un kratīja 24 h istabas temperatūrā. Pēc tam suspensija tika filtrēta, un filtrāts analizēts, izmantojot liesmas atomu absorbcijas spektrometru PerkinElmer AAnalyst 200. Kā starojuma avots izmantota bezelektroda izlādes antimona lampa (PerkinElmer), antimona mērījumi tika veikti pie 217,58 nm viļņa garuma, izmantojot gaisa/C<sub>2</sub>H<sub>2</sub> liesmu.

Līdzīgi eksperimenta apstākļi (0,5g sorbenta un 40 mL Sb(V) šķīduma) tika nodrošināti temperatūras ietekmes novērtēšanai, tikai sorbcijas process notika kontrolētā temperatūrā: 275, 283, 298 un 313 K. Tāpat kā iepriekšējos eksperimentos, paraugi tika analizēti, izmantojot liesmas AAS.

## III. REZULTĀTU IZVĒRTĒJUMS

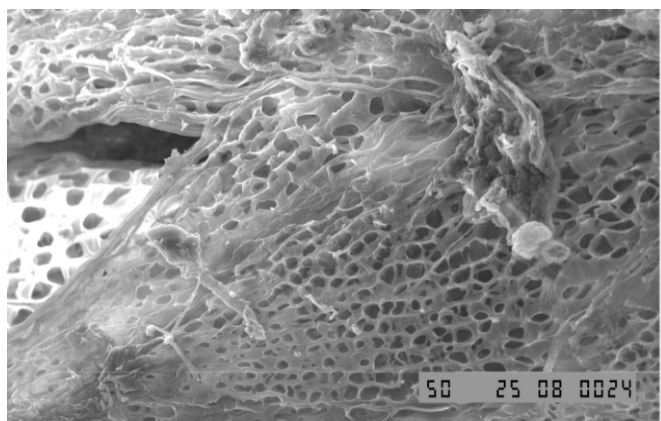
Pētījuma ietvaros sintezēti 6 jauni sorbenti, – ar dzelzi modificēta kūdra, modificētas skaidas, modificētas sūnas, modificēti salmi, modificētas niedres un modificētas smiltis.

Sorbentu raksturošanai izmantota skenējošā elektronmikroskopa (SEM) attēli, Furjē transformācijas infrasarkanās gaismas (FT-IR) spektri, noteikts īpatnējās virsmas laukums, organisko vielu, kā arī dzelzs saturs.

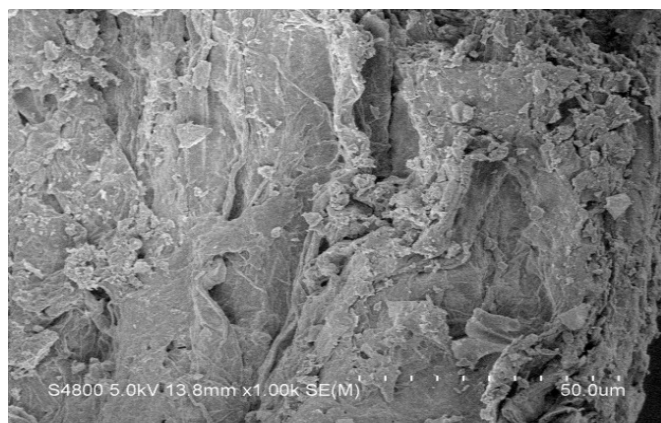
### A. Skenējošā elektronu mikroskopija (SEM)

Viens no galvenajiem sorbentus raksturojošajiem parametriem ir liels īpatnējās virsmas laukums, ko ietekmē sorbenta virsmas morfoloģija. Veicot skenējošās elektronu mikroskopijas (SEM) analīzi, tika konstatēts, ka modificēto materiālu virsmas struktūra ir poraina un nelīdzena. Attēlos (2.-4.) redzama modificēto sorbentu virsmas morfoloģija.

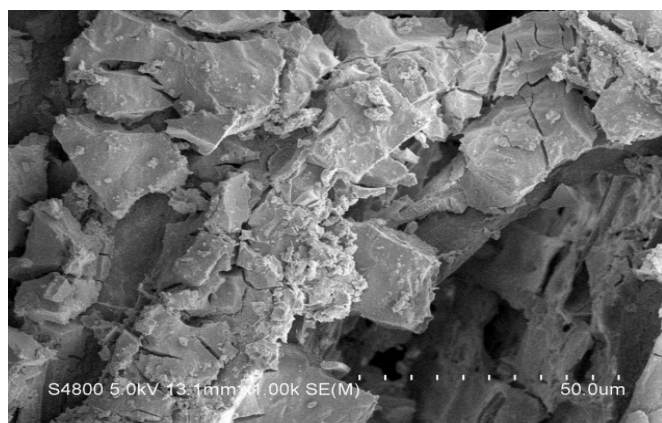




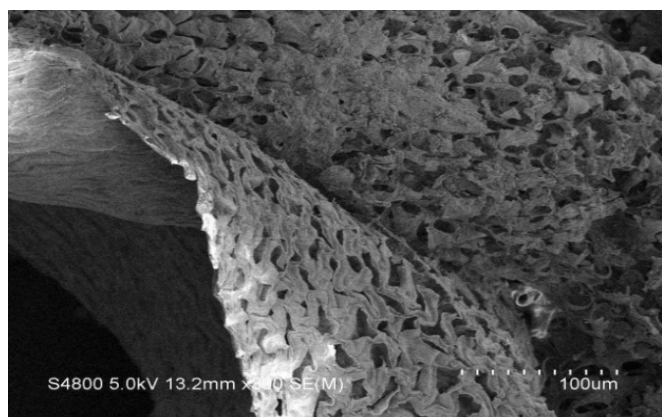
1. att. Neapstrādātas kūdras SEM attēls [20].



2. att. Modificētas kūdras SEM attēls.



3. att. Modificētu skaidu SEM attēls.

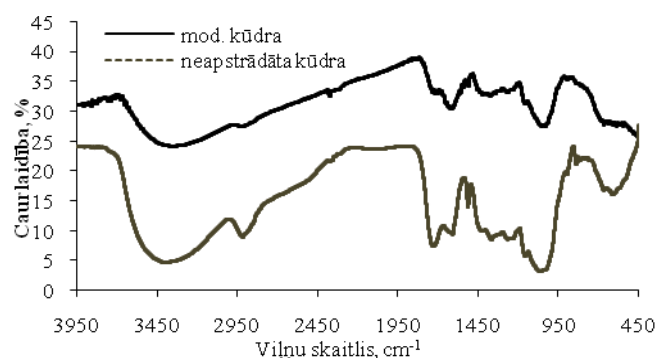


4. att. Modificētu sūnu SEM attēls.

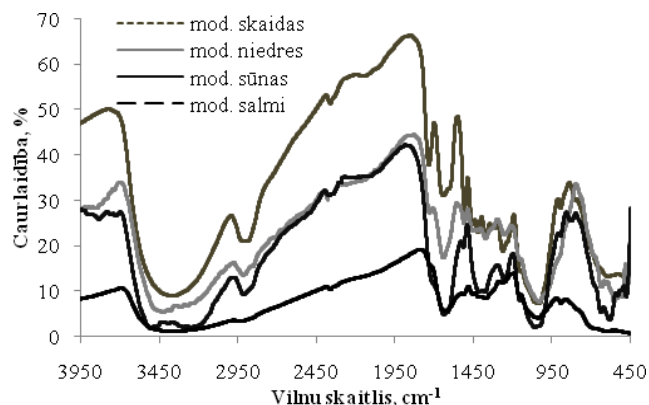
1. attēlā ir redzams neapstrādātas kūdras SEM attēls, kur skaidri redzamas augu atlieku veidotās porainās struktūras, līdzīgi virsmas attēli ir arī sūnām, niedrēm un pārējiem augu izcelsmes materiāliem. Ar FeOOH modificētas kūdras SEM attēlā (2. att.) ir skaidri redzamas izmaiņas, ka poru tilpums ir pildīts ar FeOOH. Modificētu sūnu SEM attēlā (4. att.) joprojām ir iespējams saskatīt dabiski veidojušās auga struktūras un poras, kas norāda uz to, ka, modificējot sūnas, iespējams var izmantot lielāku dzelzs daudzumu.

#### B. Furjē transformācijas infrasarkanās gaismas spektri

Furjē transformācijas infrasarkanie spektri (FT-IS) parāda sorbentos esošās galvenās funkcionālās grupas. Veicot FT-IS analīzi modificētai un neapstrādātai kūdrai (5. att.), tika konstatētas atšķirības viļņu skaitļa robežās 1700-450  $\text{cm}^{-1}$ , bet kopīga ir plata josla viļņu skaitļa robežās 3600-3300  $\text{cm}^{-1}$ , kas atbilst fenolu un karbonskābju hidroksilgrupām. Pēc modificēšanas nav redzams signāls pie viļņu skaitļiem 2900  $\text{cm}^{-1}$  un 1700  $\text{cm}^{-1}$ . Signāls pie 2900  $\text{cm}^{-1}$  atbilst alifātisko savienojumu metilēngrupu signālam (2900-2880  $\text{cm}^{-1}$ ), bet signāls pie 1700  $\text{cm}^{-1}$  atbilst karbonskābju un esteru (1700-1725  $\text{cm}^{-1}$ ) karbonil- grupas signālam [21]. Pie 1600  $\text{cm}^{-1}$  redzams konjugēto C=C dubultsaišu signāls, kas ir raksturīgs visiem modificētajiem sorbentiem (6. att.). Pie 1510  $\text{cm}^{-1}$  raksturīgas aromātisko nitro savienojumu N-O saites asimetriskas valences svārstības. Modificētam kūdras sorbentam (3.7. att.) signāls pie 1510  $\text{cm}^{-1}$  ir mazāk intensīvs salīdzinājumā ar neapstrādātu kūdru (5. att.).



5. att. Furjē transformācijas infrasarkanās gaismas spektri modificētai un neapstrādātai kūdrai



6. att. Modificētu biomateriālu Furjē transformācijas infrasarkanās gaismas spektri.

Iegūtie rezultāti sakrīt ar citā pētījumā iegūtajiem rezultātiem, kur ir konstatēta zemāka atsevišķu signālu intensitāte [22]. Izmaiņas skaidrojamas ar to, ka modificēšanas rezultātā veidojas dzelzs fenolāti un karboksilāti. FT-IS spektri dod nozīmīgu informāciju par izmaiņām modificēšanas procesā, tādējādi var secināt, ka modificēšanas process ir noticis, kā arī FT-IS spektri parāda galvenās atšķirības starp līdzīgas izcelsmes materiāliem, kas var ietekmēt antimona sorbciju.

### C. Sorbentu sastāvs, īpatnējā virsma

Izmantoto materiālu raksturošanai tika izmantoti arī kopējais organisko vielu daudzums, īpatnējās virsmas laukums, kā arī dzelzs oksīda saturs, šo parametru vērtības var izmantot attiecīgā materiāla sorbcijas rezultātu interpretācijai. Kopējā organisko vielu daudzuma, dzelzs satura un īpatnējās virsmas laukuma analīžu rezultāti ir apkopoti 1. tabulā. Ar FeOOH modificētie sorbenti pamatā sastāv no organiskajām vielām un dzelzs. Izņēmums ir modificētās smiltis, kur organisko vielu saturs ir tikai 1%. Atsevišķiem sorbentiem tika veiktas īpatnējās virsmas analīzes. Vislielākais īpatnējās virsmas laukums konstatēts modificētām skaidām un modificētai kūdrai (1. tabula). Ņemot vērā to, ka īpatnējā virsma ir viens no būtiskākajiem parametriem, kas ietekmē sorbenta sorbcijas spējas, var izteikt hipotēzi, ka materiāliem ar lielāko īpatnējās virsmas laukumu varētu būt augstākā sorbcijas kapacitāte, tādējādi tie varētu būt efektīvākie sorbenti.

1. TABULA

SORBENTU SASTĀVS UN ĪPATNĒJĀS VIRSMAS LAUKUMS

Sorbents	Org. vielas, %	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , mg/g	Īpatnējās virsmas laukums (BET metode), m <sup>2</sup> /g
Mod. kūdra	72,6	466,0	44,16
Mod. skaidas	83,8	276,0	45,13
Mod. niedres	79,4	271,2	40,31
Mod. sūnas	80,6	237,6	19,14
Mod. salmi	79,3	315,1	-
Mod. smiltis	1,0	49,0	-

### D. Antimona(V) sorbcijas eksperimentu rezultāti

Svarīgākais parametrs, kas nosaka sorbenta efektivitāti, ir sorbcijas kapacitāte, ko novērtē, izmantojot dažādu koncentrāciju šķīdumus, nemainot pārējos sorbciju ietekmējošos parametrus. Eksperimentos sorbēto antimona masas daļu ( $q_e$ ) mg/g aprēķināja pēc vienādojuma (2)

$$q_e = \frac{C_0 - C_e}{m} \cdot V \quad (2)$$

kur  $C_0$  – sākuma masas koncentrācija mg/L;

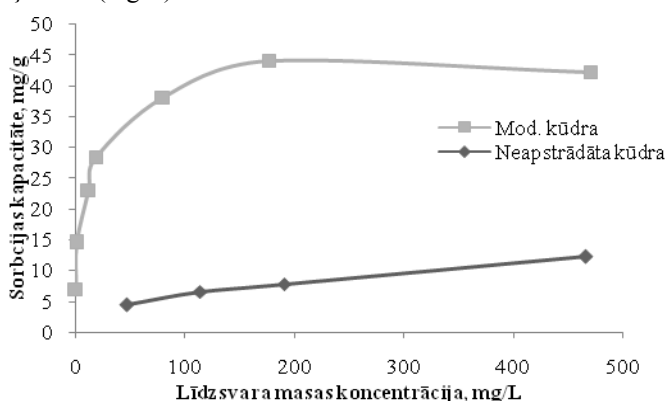
$C_e$  – līdzsvara masas koncentrācija, mg/L;

$m$  – sorbenta iesvars, g;

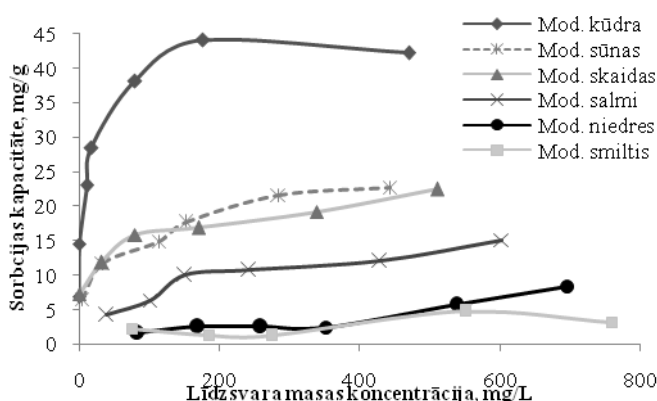
$V$  – šķīduma tilpums, L.

Sorbenta maksimālo sorbcijas kapacitāti parasti novērtē, izmantojot sorbcijas izotermas. Sorbcijas eksperimentu rezultātus attēlo liknes veidā, attēlojot sorbciju (mg/g) pret

analizējamās vielas līdzsvara masas koncentrāciju šķīdumā (mg/L).



7. att. Iegūtās Sb(V) sorbcijas izotermas, modificētai un neapstrādātai kūdrai.



8. att. Iegūtās Sb(V) sorbcijas izotermas, izmantojot modificētus biomateriālus.

Katra sorbcijas eksperimenta laikā šķīduma pH, temperatūru, jonu spēku un cietās fāzes koncentrāciju uztur nemainīgu [15]. Augstākā antimona(V) sorbcijas kapacitāte tika konstatēta modificētas kūdras sorbentam – 44,0 mg/g (7. att.). Salīdzinot ar nemodificētu kūdru, sorbcijas kapacitāte pēc modificēšanas pieaug vairāk kā 3 reizes. Modificētu skaidu un sūnu sorbcijas kapacitāte vidēji ir 20 mg/g (8. att.).

Sorbcijas izotermas parasti atbilst kādam no galvenajiem sorbcijas izotermu tipiem. Šajā pētījumā sorbcijas izotermas salīdzinātas ar Freindliha un Lengmīra teorētiskajām sorbcijas izotermām.

Freindliha vienādojums (3) raksturo saistību starp adsorbētajiem joniem un joniem šķīdumā.

$$q_e = K_F C_e^{1/n} \quad (3)$$

Izvērsot lineārā formā, iegūst vienādojumu (4)

$$\log(q_e) = \frac{1}{n} \log(C_e) + \log(K_F) \quad (4)$$

kur  $K_F$  un  $1/n$  – empīriskas konstantes, kas atkarīgas no dažādiem reakcijas faktoriem.

$K_F$  – raksturo adsorbcijas kapacitāti, taču  $n$  – adsorbcijas intensitāti.

Lengmīra vienādojumu (5) izmanto, lai aprakstītu līdzsvaru starp adsorbētajiem metāla joniem un joniem šķīdumā.

$$\frac{C_e}{q_e} = \frac{C_e}{q_m} + \frac{1}{Kq_m} \quad (5)$$

$q_e$  – adsorbētais daudzums, mg/g;

$C_e$  – adsorbāta līdzsvara masas koncentrācija, mg/L;

$q_m$  un  $K$  – Lengmīra konstantes, kas attiecīgi ir saistītas ar adsorbcijas kapacitāti un adsorbcijas enerģiju.

Izmantojot vienādojumu lineārās formas un korelācijas koeficientus, tika noteikts, kuram sorbcijas modelim atbilst labāk katrā materiāla sorbcija. Atbilstība konkrētam sorbcijas modelim un korelācijas koeficients apkopoti 2. tabulā.

2. TABULA

SB(V) SORBCIJAS IZOTERMU ATBILSTĪBA TEORĒTISKAJIEM LENGMĪRA UN FREINDLIHA MODEĻIEM

Nr. p. k.	Sorbents	Sorbcijas modelis	Korelācijas koeficients ( $R^2$ )
1.	Mod. kūdra	Lengmīra	0,993
2.	Mod. sūnas	Freindliha	0,991
3.	Mod. skaidas	Lengmīra	0,97
4.	Mod. salmi	Lengmīra	0,96
5.	Mod. niedres	Freindliha	0,8

Lielākā daļa pētīto materiālu sorbcijas izotermu samērā labi atbilst teorētiskajām Lengmīra vai Freindliha izotermām. Modificētu smilšu gadījumā augstākais korelācijas koeficients  $R^2$  bija mazs (0,3), līdz ar to šī sakarība nav ticama, un sorbcija notiek bez konkrētas sakarības.

Ņemot vērā antimona koncentrāciju sākotnējā šķīdumā, sorbenta iesvaru un sorbcijas eksperimentā izmantoto šķīduma tilpumu, tika aprēķināta maksimālā iespējamā sorbcija. Savukārt, izmantojot maksimālo iespējamo un reāli iegūto sorbciju, tika aprēķināta, kāda ir sorbētā antimona masas daļa procentos (vienādojums (6))

$$w_q = \frac{q_e \cdot 100\%}{c_0 \cdot \frac{V}{m}} \quad (6)$$

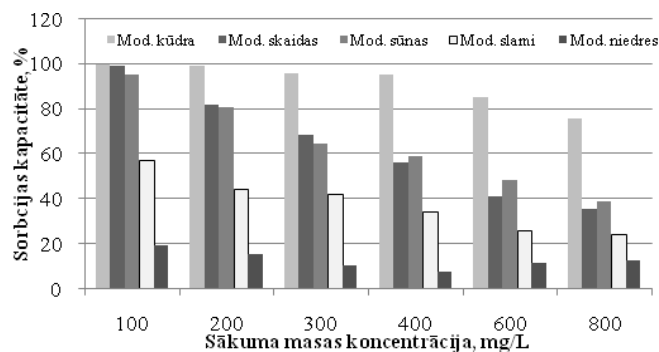
kur  $q_e$  – eksperimentā iegūtā sorbcija, mg/g;

$c_0$  – sākuma masas koncentrācija, mg/L;

$m$  – sorbenta iesvars, g;

$V$  – šķīduma tilpums, L.

Iegūtie rezultāti uzskatāmi parāda, kāda ir sorbcijas kapacitāte atkarībā no izejas šķīduma koncentrācijas. Modificēta kūdra (9. att.) tiek sorbēta līdz pat 99,7% Sb(V), ja sākuma koncentrācija ir 100 mg/L, taču sorbcija samazinās, palielinoties sākuma koncentrācijai. Kad sākuma koncentrācija ir 800 mg/L, sorbcijas kapacitāte ir samazinājusies līdz 75,7%.

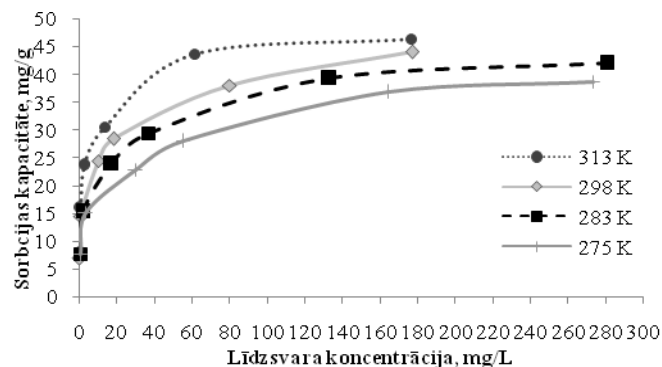


9. att. Sb(V) sorbcijas kapacitāte (%), izmantojot modificētu biomateriālu sorbentus.

Modificētu skaidu labākā sorbcija (99,3%) ir novērota pie sākuma koncentrācijas – 100 mg/L, modificētas sūnas spēj saistīt līdz 95,2% antimona. Modificētu salmu un modificētu niedru gadījumā nevienā sākuma koncentrācijas daļā nepārsniedz 60%, tātad šos sorbentus iespējams efektīvi izmantot ūdeņiem, kuros ir zemas Sb(V) koncentrācijas. Kopumā ar FeOOH modificēto materiālu sorbcija varētu būt skaidrojama ar stabilo Sb-O-Fe saišu veidošanos, taču atšķirības rada atšķirīgas izmantotās matricas – dažāda virsmas laukums, virsmas morfoloģijas īpašības, kā arī citi parametri. To, ka sorbenta sorbcijas kapacitāte samazinās, pieaugot šķīduma koncentrācijai, ietekmē Fe/Sb attiecība sistēmā, palielinoties Sb(V) koncentrācijai, samazinās brīvo adsorbcijas vietu skaits uz sorbenta.

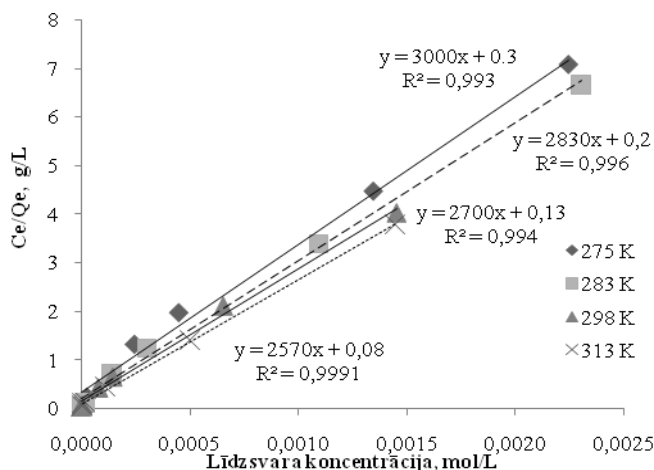
#### E. Antimona (V) sorbcijas atkarība no temperatūras

Tā kā no pētītajiem sorbentiem modificētā kūdra parādīja visaugstāko sorbcijas kapacitāti, tad tā tika izmantota, lai noteiktu temperatūras ietekmi uz sorbcijas procesu. Sb(V) sorbcijas izotermas dažādās temperatūrās ir redzamas 10. attēlā. Ir skaidri izteikta sakarība, ka, pieaugot temperatūrai, pieaug sorbcijas kapacitāte. Temperatūras ietekmē mainās adsorbāta daļiņu kustības ātrums. Temperatūras paaugstināšanās arī var izsaukt sorbenta poru izmēra izmaiņas, kā arī palielināt sorbcijas vietu skaitu.



10. att. Sb(V) sorbcija uz modificētas kūdras atkarībā no temperatūras.





11. att. Lengmīra izotermas lineārā forma Sb(V) sorbcijai uz modificētas kūdras.

3. TABULA

APRĒĶINĀTIE TERMODINAMISKIE PARAMETRI

T (K)	$\Delta G^\circ$ (kJ/mol)	$\Delta H^\circ$ (kJ/mol)	$\Delta S^\circ$ (J/mol·K)
275	-21,1	22,0	156
283	-22,5		
298	-24,6		
313	-27,0		

Augstās temperatūrās iespējama dažu iekšējo saišu pārraušana, kas atrodas pie sorbenta daļiņu ārējām sienām, tādējādi palielinot sorbcijas vietu skaitu. Temperatūras palielināšanās, tāpat kā arsēnam, var ietekmēt antimona jonu izmērus un skābumu, kā arī tā saistīšanās tieksmi ar sorbenta virsmu, lādiņu un līdz ar to arī virsmas potenciālu [23].

Iegūtās sorbcijas izotermas atbilst Lengmīra modelim. Izmantojot sorbcijas izotermas, tika noteiktas Lengmīra konstantes ( $K$  un  $q_m$ ). Konstanšu noteikšanai izmantoja lineāro Lengmīra vienādojuma formu, attēlojot  $C_e/Q_e$  attiecību pret  $C_e$ , kur  $Q_e$  – adsorbētais antimona daudzums mg/g un  $C_e$  – līdzsvara masas koncentrācija, mg/L. Lai atvieglotu tālākos aprēķinus, masas koncentrācijas pārrēķinātas uz molārajām koncentrācijām. 11. attēlā redzamas linearizētās sorbcijas izotermas. Izmantojot taisnes vienādojumu, noteica  $q_m$  un  $K$ , kur slīpums atbilst lielumam  $1/q_m$ , bet taisnes vienādojuma brīvais loceklis atbilst lielumam  $1/K \cdot q_m$ .

Iegūtos lielumus tālāk izmantoja termodinamisko parametru aprēķināšanai. Brīvā Gibbsa enerģija ( $\Delta G^\circ$ ), standartentropija ( $\Delta S^\circ$ ) un standartentalpija ( $\Delta H^\circ$ ) tika aprēķinātas, izmantojot vienādojumus (7), (8) un (9).

$$\Delta G^\circ = -R \cdot T \cdot \ln K \quad (7)$$

$$\ln \left( \frac{K_1}{K_2} \right) = -\frac{\Delta H^\circ}{R} \left( \frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right) \quad (8)$$

$$\Delta S^\circ = \frac{\Delta H^\circ - \Delta G^\circ}{T} \quad (9)$$

kur  $R$  – universālā gāzu konstante, 8,314 J/mol·K;

$T$  – temperatūra, K;

$K$  – Lengmīra izotermas konstante, L/mol.

Aprēķinātās Lengmīra konstantes un noteiktie termodinamiskie parametri apkopoti 3. tabulā.

Brīvā Gibbsa enerģija ir fundamentāls procesa spontanitātes kritērijs, ko nosaka konstantā temperatūrā. Process norit spontāni, ja brīvās Gibbsa enerģijas vērtība ir negatīva. Brīvās Gibbsa enerģijas vērtības samazinās, pieaugot temperatūrai (3. tabula), tas nozīmē, ka, pieaugot temperatūrai, palielinās procesa spontanitāte, kas saistāma gan ar pieaugošo daļiņu kustības ātrumu šķīdumā, gan sorbenta virsmas izmaiņām (poru paplašināšanās, sorbcijas vietu skaita palielināšanās).

Standartentalpija norāda to, vai process ir eksotermisks vai endotermisks. Ja tās vērtība ir negatīva, tad process ir eksotermisks, taču ja standartentalpijas vērtība ir pozitīva, tad process ir endotermisks. Arī adsorbēcija uz modificētā Gāgu purva kūdras sorbenta notiek endotermiski.

Entropijas izmaiņa parāda visu reducēto siltumu summu, ko sistēma ir uzņēmusi līdzsvarotā procesā. Tā parāda, cik liela ir sorbenta tieksme saistīt Sb(V) savienojumus. Pozitīva entropijas vērtība liecina par nesakārtotības pieaugumu, kas veicina sorbcijas patvaļīgu norisi [24].

#### IV. SECINĀJUMI

Materiālu modificēšana ļauj ievērojami palielināt materiāla sorbcijas kapacitāti, sorbcējot Sb(V) savienojumus.

Veicot antimona(V) sorbcijas eksperimentus ar FeOOH modificētiem biomateriāliem, tika konstatēts, ka visaugstākā sorbcijas kapacitāte ir modificētai kūdrai, bet modificētas niedres, salmi un smiltis izmantojamas maz piesārņotiem ūdeņiem.

Modificēto materiālu augsto sorbcijas kapacitāti iespējams nosaka Sb-O-Fe saites veidošanās, kā arī īpatnējās virsmas laukums un sorbenta matricas īpašības.

Antimona(V) sorbcijas kapacitāte pieaug, palielinoties temperatūrai; aprēķinātie termodinamiskie parametri norāda, ka sorbcijas process ir spontāns un endotermisks.

#### LITERATŪRAS SARAKSTS

- [1] **Nemade, P.D., Kadam, A.M., Shankar, H.S.** Adsorption of arsenic from aqueous solution on naturally available red soil. *Journal of Environmental Biology*. 2009, vol. 30, p. 499-504. [http://dx.doi.org/10.1016/S0012-8252\(01\)00070-8](http://dx.doi.org/10.1016/S0012-8252(01)00070-8)
- [2] **Filella, M., Belzile, N., Chen, Y.** Antimony in the environment: a review focused on natural waters I. Occurrence. *Earth-Science Reviews*. 2002, vol. 57, p. 125-176. [http://dx.doi.org/10.1016/S0012-8252\(02\)00089-2](http://dx.doi.org/10.1016/S0012-8252(02)00089-2)
- [3] **Filella, M., Belzile, N., Chen, Y. W.** Antimony in the environment. review focused on natural waters II. Relevant solution chemistry. *Earth-Science Reviews*, 2007, vol. 59, p 265-285.
- [4] **Duester, L., Schukat, A., Pelzer, J., et. al.** Antimony release from Manmade construction materials in Hydraulic engineering – A source of surface water contamination? In: *International workshop on antimony in the environment*. Jena, August 21-24, 2011.
- [5] **Ceriotti, G., Amarasiriwardena, D.** A study of antimony complexed to soil-derived humic acids and inorganic antimony species along a Massachusetts highway. *Microchemical Journal*, 2009, vol. 91, p. 85-93. <http://dx.doi.org/10.1016/j.microc.2008.08.010>

- [6] Steely, S., Amarasiriwardena, D., Xing, B.: An investigation of inorganic antimony species and antimony associated with soil humic acid molar mass fractions in contaminated soils. *Environmental Pollution*, 2007, vol. 148, p. 590-598. <http://dx.doi.org/10.1016/j.envpol.2006.11.031>
- [7] *Antimony in Drinking-water* [tiešsaiste]. WHO. Guidelines for Drinking-water Quality 2003 [skatīts 05.05.2013.]. Pieejams: [http://www.who.int/water\\_sanitationhealth/dwq/chemicals/antimony.pdf](http://www.who.int/water_sanitationhealth/dwq/chemicals/antimony.pdf)
- [8] *Basic Information about Antimony in Drinking Water* [tiešsaiste]. EPA 2012 [skatīts 05.05.2013.]. Pieejams: <http://water.epa.gov/drink/contaminants/basicinformation/antimony.cfm>
- [9] Sunder, S., Chakravarty, J. Antimony Toxicity. *International Journal of Environmental Research and Public Health*, 2010, vol. 7, p. 4267-4277. <http://dx.doi.org/10.3390/ijerph7124267>
- [10] Uluozlu, O. D., Sari, A., Tuzen, M. Biosorption of antimony from aqueous solution by lichen (*Physcia tribacia*) biomass. *Chemical Engineering Journal*, 2010, vol. 163, p. 382-388. <http://dx.doi.org/10.1016/j.cej.2010.08.022>
- [11] Biswas, B. K., Inoue, J., Kawakita, H., et al. Effective removal and recovery of antimony using metal-loaded saponified orange waste. *Journal of Hazardous Materials*, 2009, vol. 172, p. 721-728. <http://dx.doi.org/10.1016/j.jhazmat.2009.07.055>
- [12] Khalid, N., Ahmad, S., Toheed, A., et al. Potential of rice husks for antimony removal. *Applied Radiation and Isotopes*, 2000, vol. 52, p. 31-38. [http://dx.doi.org/10.1016/S0969-8043\(99\)00115-3](http://dx.doi.org/10.1016/S0969-8043(99)00115-3)
- [13] Xi, J., He, M., Lin, C. Adsorption of antimony(V) on kaolinite as a function of pH, ionic strength and humic acid. *Environmental Earth Science*, 2010, vol. 60, p. 715-722. <http://dx.doi.org/10.1007/s12665-009-0209-z>
- [14] Rakshit, S., Sarkar, D., Punamiya, P. et al. Antimony sorption at gibbsite-water interface. *Chemosphere*, 2011, vol. 84, p. 480-483. <http://dx.doi.org/10.1016/j.chemosphere.2011.03.028>
- [15] Sari, A., Citak, D., Tuzen, M. Equilibrium, thermodynamic and kinetic studies on adsorption of Sb(III) from a aqueous solution using low-cost natural diatomite. *Chemical Engineering Journal*, 2010, vol. 162, p. 521-527. <http://dx.doi.org/10.1016/j.cej.2010.05.054>
- [16] Anjum, A., Datta, M. Adsorptive Removal of Antimony (III) Using Modified Montmorillonite: A Study on Sorption Kinetics. *Journal of Analytical Sciences, Methods and Instrumentation*, 2012, vol. 2, p. 167-175.
- [17] Martinez-Llado, X., Pablo, J., Gimenez, J., et al. Sorption of Antimony (V) onto Synthetic Goethite in Carbonate Medium. *Solvent Extraction and Ion Exchange*, 2008, vol. 26, p. 289-300. <http://dx.doi.org/10.1080/07366290802053637>
- [18] Čakste, J. *Fizikālā ķīmija. Sorbcija*. Rīga: P. Stučka Latvijas Valsts universitāte, 1984. 84 lpp.
- [19] Heiri, O., Lotter, A.F., Lemcke, G. Loss on ignition as a method for estimating organic and carbonate content in sediments: reproducibility and comparability of results. *Journal of Paleolimnology*, 2001, vol. 25, p. 101-110. <http://dx.doi.org/10.1023/A:1008119611481>
- [20] Anson, L. *Arsēna savienojumu sorbcijas izpēte uz sintētiskiem un modificētiem kūdras sorbentiem*: maģistra darbs. Latvijas Universitāte. Rīga, 2011, 93 lpp.
- [21] Coates, J. Interpretation of infrared spectra, a practical approach. *In: Encyclopedia of Analytical Chemistry*. John Wiley and Sons Ltd., Chichester, 2000, p. 10815 - 10837.
- [22] Rodriguez-Lucena, P., Lucena, J., Hernandez-Apaolaza, L. Relationship between the structure of Fe-Lignosulfonate complexes determined by FTIR spectroscopy and their reduction by the leaf Fe reductase. *In: International Plant Nutrition Colloquium XVI*, California, USA, August 26-30, 2009.
- [23] Partey, F., Norman, D., Ndur, S., et al. Arsenic sorption onto laterite iron concentrations: Temperature effect. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2008, vol. 321, p. 493-500. <http://dx.doi.org/10.1016/j.jcis.2008.02.034>
- [24] Ho, Y., Ofomaja, A.E. Kinetics and thermodynamics of lead ion sorption on palm kernel fibre from aqueous solution. *Process Biochemistry*, 2005, vol. 40, p. 3455-3461. <http://dx.doi.org/10.1016/j.procbio.2005.02.017>



**Maruta Jankevica**, B. sc., received her B. sc. in Environmental sciences from University of Latvia (Faculty of Geography and Earth Sciences) in 2012. Since 2012 she is a master student at University of Latvia (Faculty of Chemistry). From year 2010 till year 2012 she was a laboratory assistant at Department of Environmental Science, Faculty of Geography and Earth Sciences. She is a member of Latvian Quaternary Research Association (LATQUA).  
Address: University of Latvia, Raiņa bulv. 19, LV-1586, Rīga, Latvia.

E-mail: [maruta.jankevica@gmail.com](mailto:maruta.jankevica@gmail.com)



**Linda Anson**, Mg.sc.chem. (PhD student) received her B.sc. and Mg.sc. in Chemistry from University of Latvia (Faculty of Chemistry) in 2009 and 2011. Since the year 2008 she is a laboratory assistant at Department of Environmental Science, Faculty of Geography and Earth Sciences. Since the year 2013 she is a chair of Soil science laboratory at University of Latvia, Faculty of Geography and Earth Sciences. She is a member of International Humic Substance Society (IHSS).  
Address: University of Latvia, Raiņa bulv. 19, LV-1586, Rīga, Latvia.

E-mail: [linda\\_anson@inbox.lv](mailto:linda_anson@inbox.lv)



**Maris Klavins**, Dr. hab. chem., Professor at the University of Latvia, Faculty of Geography and Earth Sciences, Department of Environmental Sciences. M. Klavins obtained his scientific degree in chemistry of biologically active compounds at the Moscow State University in 1986 but a habilitation degree at the University of Latvia in 1994. He is a member of the Academy of Sciences of Latvia, coordinator of the International Humic Substances Research Society (IHSS). Research interests are related to studies of natural organic matter, wetlands and bogs and environmental pollution problems.

Address: University of Latvia, Raiņa bulv. 19, LV-1586, Rīga, Latvia.

E-mail: [maris.klavins@lu.lv](mailto:maris.klavins@lu.lv)

### Maruta Jankevica, Linda Anson, Maris Klavins. Study of Antimony (V) Sorption on Modified Biomaterial Sorbents

The present paper investigates the sorption of antimony (V) on Fe-modified biomaterials (Fe-modified peat, shingles, moss, straw, canes, and sand) using batch tests. Synthesis and modification of biological matrix sorbents have been done. The Fourier transformation infrared (FT-IR) spectra, scanning electron microscopy (SEM), specific surface area, as well as organic substance content, and Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> analyses were used to characterize the obtained sorbents. Experiments of antimony (V) sorption have been performed. The experimental adsorption data were fitted by the Langmuir isotherm model and Freundlich isotherm model. Antimony sorption was investigated as a function of temperature, and thermodynamic parameters were calculated. The highest sorption capacity was observed for Fe-modified peat; it exceeded 40 mg/g at the initial Sb (V) concentration of 730 mg/L. Fe-modified peat can sorb up to 95% of Sb (V) at the initial concentration of 370 mg/L, and it decreases to 75% at the initial concentration of 730 mg/L. Fe-modified moss and Fe-modified shingles can also be used in severely polluted waters. The impact of temperature on the antimony (V) sorption capacity of Fe-modified peat was tested at four temperatures: 275 K, 283 K, 298 K, and 313 K, and the sorption capacity increased with an increase in temperature. The calculated thermodynamic parameters suggest that the sorption process is of a spontaneous nature and endothermic. The obtained results are in agreement with other studies, suggesting that the sorption process using different sorbents based on natural materials is spontaneous and endothermic, at the same time being greatly dependent on the materials used.

**Марута Янкевица, Линда Ансоне, Марис Клявиньш. Исследования сорбции сурьмы (V) на модифицированных биосорбентах**

В данной работе представлены результаты серии экспериментов по сорбции соединений сурьмы (V) на модифицированных сорбентах (торф, щепка, мох, солома, тростник и песок). Проведена модификация сорбентов биологического происхождения с помощью соединений железа. Характеристики полученных сорбентов включали в себя инфракрасные спектры Фурье преобразования (FT-IR), снимки сканирования электронной микроскопии (SEM), анализ особенностей поверхности сорбентов, а также содержание органического вещества и  $Fe_2O_3$ . Полученные в ходе экспериментов результаты проверялись на соответствие теоретическим моделям сорбции как по Ленгмиру, так и по Фрейндлиху. Сорбция сурьмы (V) проводилась в зависимости от температуры и сделан расчет термодинамического параметра. Констатируется, что лучшим сорбентом для соединений сурьмы является модифицированный торф: ёмкость сорбции превышала 40 мг/г при начальной концентрации  $Sb(V)$  730 мг/л. Модифицированный сорбент из торфа способен сорбировать до 95% соединений сурьмы при начальной концентрации 370 мг/л, и до 75% при концентрации 730 мг/л. Модифицированные сорбенты из мха и щепки также могут использоваться в слабозагрязнённых водах. Влияние температуры на ёмкость сорбции проверялась при четырёх значениях: 275 К, 283 К, 298 К и 313 К, – ёмкость сорбции возрастала при повышении температуры.

Полученные результаты согласуются с подобными исследованиями, в которых использовались сорбенты из естественных материалов, и констатируется, что процесс сорбции – спонтанный и эндотермический, в тоже время, существенно зависящий от использованного материала.