

**М.Ю. Трифонова, С.А. Доленко, Ю.И. Тарасевич,
С.В. Бондаренко, А.И. Жукова**

АДСОРБЦИЯ ОРГАНИЧЕСКИХ АНИОНОВ ИЗ ВОДНЫХ РАСТВОРОВ СЛОИСТЫМИ СИЛИКАТАМИ, ЗАМЕЩЕННЫМИ КАТИОННЫМ ПОЛИЭЛЕКТРОЛИТОМ

Проведено комплексное адсорбционное и спектральное исследование взаимодействия органических красителей анионной природы с замещенными катионным полиэлектролитом (гидрохлоридом полигексаметиленгуанидина) слоистыми силикатами (каолинитом и гидрослюдой). Доказано, что модифицирование приводит к повышению адсорбционной способности минералов к органическим анионам благодаря образованию на поверхности сорбента ионных ассоциатов сорбат/модификатор. Селективность исследуемых сорбентов к анионным соединениям возрастает с увеличением гидрофобности последних.

Ключевые слова: адсорбция, анионные красители, ионные ассоциаты, катионный полиэлектролит, слоистые силикаты, спектры поглощения и отражения.

Введение. Как известно, замена неорганических катионов в обменном комплексе слоистых силикатов на органические позволяет направленно изменять свойства этих материалов. В частности, регулировать их гидрофильно-гидрофобные и адсорбционные свойства, а также заряд поверхности. Для получения органозамещенных слоистых силикатов кроме катионных ПАВ (КПАВ) в качестве модификаторов используют также катионные полиэлектролиты [1 – 6]. В последние годы опубликован ряд работ, посвященных получению и исследованию сорбционных свойств слоистых силикатов, модифицированных полиэлектролитами [2, 5, 7]. Для изучения адсорбции органических соединений анионного типа на таких сорбентах чаще всего в качестве сорбатов используют красители [8 – 14].

Отметим, что выявление закономерностей и выяснение механизмов взаимодействия сорбент – сорбат позволяют более эффективно управлять сорбционными свойствами модифицированных минералов и определить возможности применения таких сорбентов для очистки вод от загрязняющих веществ. Несмотря на то, что в некоторых публикациях (см. например, [2, 15]) затрагиваются закономерности и механизм адсорбции органических анионов на слоистых силикатах, замещенных катионными полиэлектролитами, механизм адсорбции в настоящее время остается не вполне раскрытым. Следует, однако, указать на некоторые достижения предыдущих исследователей.

Так, в работе [2] показано возрастание степени извлечения различных дисперсных и активных красителей бентонитом при увеличении количества предсорбированного поликатиона. В дальнейших исследованиях [15, 16] установлено, что адсорбция анионных соединений на замещенном поликатионом силикате имеет ионообменную природу. В [15] предложена схема процесса адсорбции, согласно которой при адсорбции органических анионов активно участвуют только лишь не связанные с поверхностью минерала функциональные группы макромолекулы.

В научной литературе не встречается работ, направленных на изучение взаимодействия с анионным сорбатом катионных групп полимера, связанных с ионообменными центрами силикатов. В настоящей работе путем сочетания адсорбционных и спектральных методов получены результаты, позволяющие сделать обоснованные выводы о механизме такого взаимодействия и дать определенные заключения о применении органоглин для очистки воды от органических загрязняющих веществ анионной природы.

Методика эксперимента. В работе использовали природные, очищенные в соответствии с [17] и замещенные полиэлектролитом минералы с жесткой структурной ячейкой: каолинит (Глуховское месторождение, Украина) и гидрослюда (Черкасское месторождение, Украина). В качестве полиэлектролита был выбран гидрохлорид полигексаметиленгуанидина (ПГМГ-ГХ) (Шосткинский завод химических реактивов, Украина), который широко используется как флокулянт и дезинфектор при водоподготовке. Методика получения и структурно-сорбционные характеристики указанных материалов, а также характеристика модификатора подробно описаны в [18]. Здесь только укажем, что модифицирование проводили в пределах емкости катионного обмена минералов, и практически все гуанидиновые группы связаны с обменными центрами силикатов.

В качестве сорбатов использовали анионные красители: прямой алый (ПА), метиловый оранжевый (МО) и пикриновую кислоту (ПК). Выбор красителей основывался на различиях в структуре и физико-химических свойствах, в первую очередь их гидрофобности, что важно для развития учения о гидрофильности – гидрофобности дисперсных систем.

Для получения изотерм адсорбции воздушно-сухие навески сорбентов массой 0,1 г стандартной фракции $0,15 \div 0,20$ мм заливали водными растворами сорбатов (50 см^3), встряхивали в течение 12 ч – время, достаточное для установления адсорбционного равновесия. Затем твердую фракцию отделяли от жидкой путем центрифугирования при 8000 об/мин в течение 60 мин. Равновесные концентрации растворов органических красителей определяли по их собственному поглощению при длине волны максимума поглощения 500; 470 и 365 нм соответственно для ПА, МО и ПК на спектрофотометре СФ-26 в кварцевых кюветах с толщиной слоя 1 см.

Десорбцию модификаторов с поверхности сорбентов в процессе взаимодействия анионных красителей с модифицированными слоистыми силикатами исследовали на примере $1,0 \cdot 10^{-4}$ моль/дм³ растворов ПА и МО и фракции сорбента 0,25 ÷ 0,50 мм. Для этого через 5 – 10 мин после приведения в контакт сорбентов и красителей, а также после достижения сорбционного равновесия (12 ч) растворы отделяли от твердой фазы декантацией и определяли в них наличие модификатора фотометрическим методом [19].

Изучение спектров поглощения водных растворов анионных красителей (ПА и ПК) и спектров водных растворов смесей краситель/модификатор (ПА/ПГМГ-ГХ и ПК/ПГМГ-ГХ) проводили при постоянной концентрации красителя и переменной концентрации модификатора, а также при постоянном соотношении краситель/модификатор и различной концентрации этих компонентов в растворе. Спектры поглощения регистрировали спектрофотометром SPECORD UV-VIS в видимой области спектра.

Для получения спектров диффузного отражения красителей (ПА и ПК), сорбированных на модифицированном ПГМГ-ГХ каолините, образцы готовили следующим образом. К навескам сорбентов 0,1 г приливали по 25 см³ раствора красителя с различной концентрацией. Суспензии встряхивали в течение 15 мин и выделяли твердую фазу путем фильтрования через фильтровальную бумагу с помощью вакуумного насоса и фильтродержателя. Спектры диффузного отражения исследуемых образцов снимали на спектрофотометре UV-2450 фирмы "Shimadzu" (Япония) и представляли в виде зависимости функции Гуревича – Кубелки ($F = (1 - R)^2 / 2R$, где R – диффузное отражение) от длины волны λ [20].

Результаты и их обсуждение. Адсорбционные исследования. Из представленных на рис. 1 – 2 данных видно, что адсорбция анионных красителей на природных минералах незначительна и, очевидно, обусловлена наличием на боковых гранях силикатов небольшого количества основных ОН-групп, способных к анионному обмену [21]. В результате модифицирования слоистых силикатов ПГМГ-ГХ значительно повышается их адсорбционная способность по отношению к анионным красителям, причем селективность исследуемых сорбентов возрастает с увеличением углеводородной составляющей в их молекулах и, следовательно, гидрофобности красителей.

Как показано в [22, 23], сорбция анионных красителей на КПАВ-замещенных слоистых силикатах осуществляется благодаря образованию ионных ассоциатов (ИА) сорбат/модификатор, которое сопровождается десорбцией модификатора с поверхности силиката. Проведенные нами исследования по десорбции позволили установить, что, в отличие от модификатора катионных ПАВ, полигексаметиленгуанидин не обнаруживается в растворах сорбатов ни в первые минуты адсорбции, ни после

установления адсорбционного равновесия. Это, очевидно, обусловлено невозможностью его десорбции ввиду полимерной природы данного модификатора.

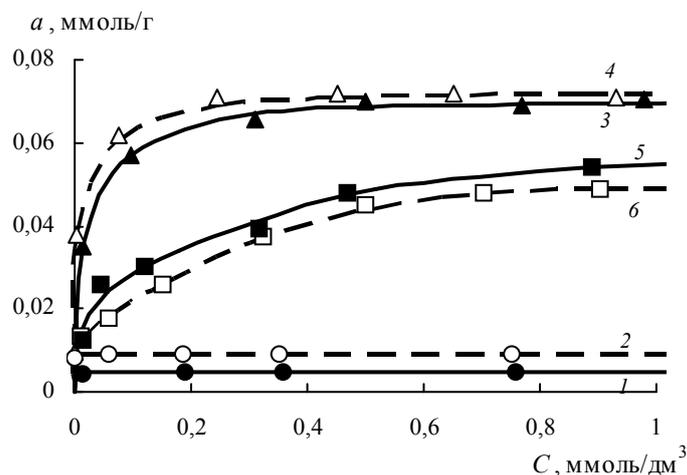


Рис. 1. Изотермы адсорбции прямого алого (1–4) и метилового оранжевого (5, 6) на исследуемых сорбентах: гидрослюда природная (1); каолинит природный (2); ПГМГ-замещенная гидрослюда (3, 5); ПГМГ-замещенный каолинит (4, 6)

Тем не менее ход изотерм адсорбции (S-тип) гидрофильной ПК на ПГМГ-замещенных силикатах (см. рис. 2) свидетельствует в пользу образования ИА анионный краситель/ПГМГ. Начальные участки этих изотерм с малыми величинами адсорбции из-за низкой устойчивости образующихся ионных ассоциатов ПК/ПГМГ, по-видимому, обусловлены облегченным взаимодействием ПК с основными ОН-группами боковых граней минералов. С повышением концентрации ПК равновесие сдвигается в сторону образования ИА, что сопровождается ростом величины адсорбции сорбата. Образование ИА, по-видимому, реализуется благодаря отрыву отдельных участков макромолекулы ПГМГ от поверхности сорбента. Поскольку вероятность одновременного отрыва всех звеньев макромолекулы крайне мала, образование ИА с сорбатами не приводит к десорбции полимерного модификатора. Исходя из изложенного, процесс адсорбции в данном случае, очевидно, и заключается в образовании ИА краситель/ПГМГ на поверхности сорбента.

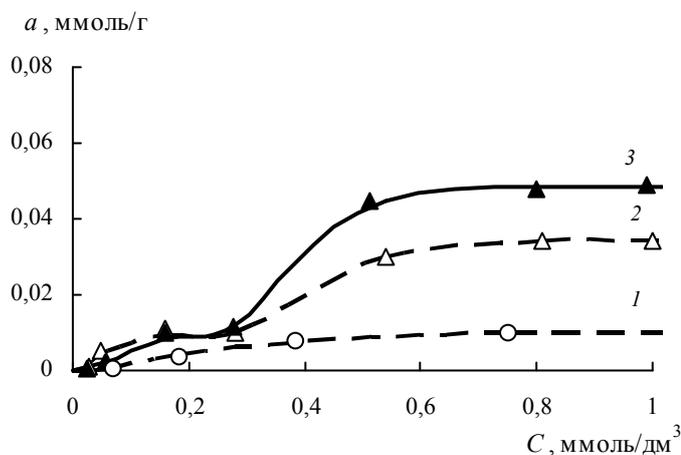


Рис. 2. Изотермы адсорбции пикриновой кислоты на исследуемых сорбентах: каолинит природный (1); ПГМГ-замещенный каолинит (2); ПГМГ-замещенная гидрослюда (3)

Необходимо отметить, что отсутствие модификатора в растворах, контактирующих с органозамещенными силикатами, крайне важно для использования таких сорбентов в процессах очистки воды, поскольку обеспечивает отсутствие вторичного загрязнения очищаемой воды.

Спектральные исследования. Для подтверждения механизма взаимодействия катионных групп полимера, связанных с ионообменными центрами силикатов, с анионным сорбатом изучено влияние ПГМГ-ГХ на спектры поглощения (рис. 3, 4) и диффузного отражения (рис. 5, 6) анионных красителей ПА и ПК, которые заметно отличаются по своей гидрофобности. Установлено, что введение ПГМГ-ГХ в водные растворы красителей приводит к изменению характера спектров поглощения и, в большинстве случаев, к усилению светорассеяния.

Характер спектральных изменений определяется абсолютными значениями и соотношением концентраций ассоциирующих ионов в растворе. Так, введение ПГМГ-ГХ в водные растворы красителей приводит к появлению длинноволновой полосы поглощения, что характерно для гидрофобных красителей (для ПА $\Delta\lambda = 25$ нм), или к небольшому bathochromному сдвигу максимума поглощения на 5 – 8 нм – для ПК (см. рис. 4, кривая 4). При этом установлено, что введение ПГМГ-ГХ в водные растворы более гидрофобных красителей, в данном случае ПА, вызывает изменение характера спектров поглощения уже при концентрации 10^{-6} – 10^{-7} М, что указывает на образование в растворе достаточно устойчивых и гидрофобных ИА катионов полимера и анионов красителя.

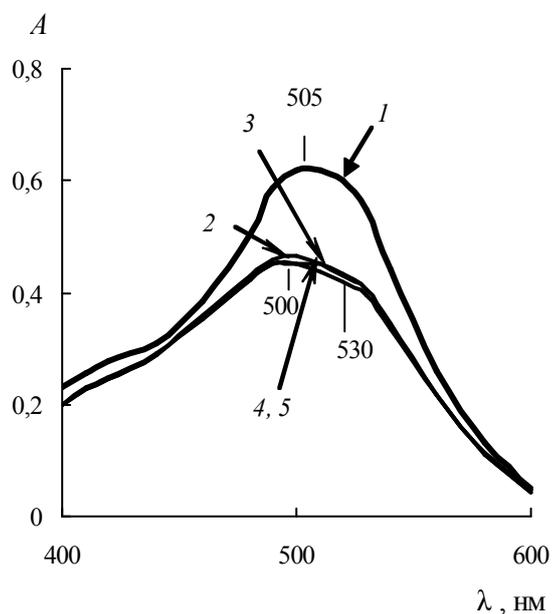


Рис. 3. Спектры поглощения водных растворов прямого алого в присутствии ПГМГ-ГХ. $C_{ПА} = 4,0 \cdot 10^{-6}$ моль/дм³; $C_{ПГМГ-ГХ}$, г-экв/дм³: 0 (1), $5,3 \cdot 10^{-6}$ (2), $9,3 \cdot 10^{-6}$ (3), $5,3 \cdot 10^{-5}$ (4), $6,7 \cdot 10^{-4}$ (5)

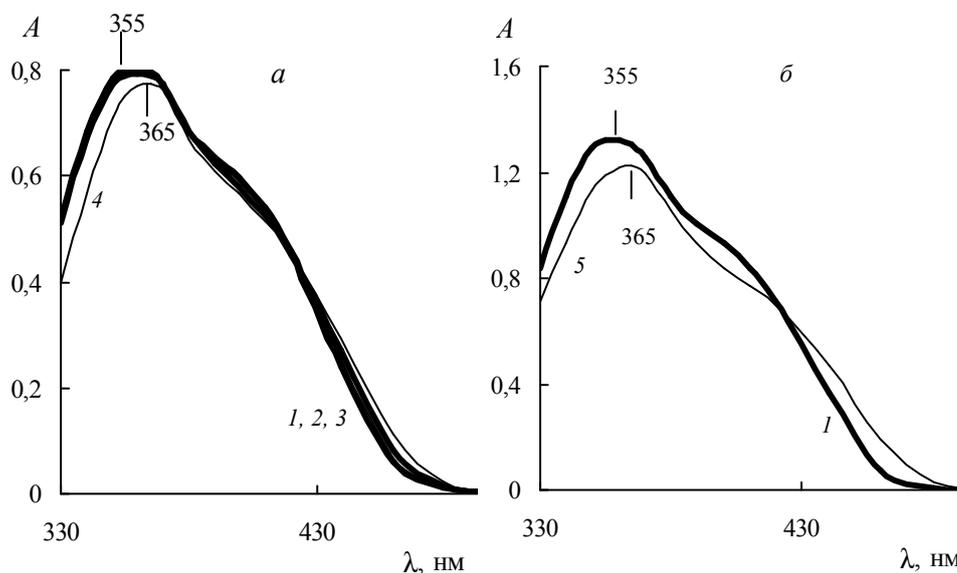


Рис. 4. Спектры поглощения водных растворов пикриновой кислоты в присутствии ПГМГ-ГХ. $C_{ПК}$, моль/дм³: $6,0 \cdot 10^{-5}$ (а), $9,0 \cdot 10^{-4}$ (б); $C_{ПГМГ-ГХ}$, г-экв/дм³: 0 (1), $2,7 \cdot 10^{-5}$ (2), $6,1 \cdot 10^{-5}$ (3), $1,3 \cdot 10^{-3}$ (4), $9,3 \cdot 10^{-4}$ (5)

Для менее гидрофобных красителей (ПК) подобные изменения начинаются с более высоких концентраций полимера. Так, введение ПГМГ-ГХ вплоть до $\sim 1 \cdot 10^{-3}$ М практически не влияет на спектры поглощения растворов ПК (см. рис. 4, *a*). При этом следует отметить, что повышение абсолютной концентрации красителя приводит к снижению минимально необходимой концентрации полимера (см. рис. 4, *b*).

Таким образом, изменения характера спектров поглощения водных растворов анионных красителей в присутствии катионов полиэлектролитов могут быть обусловлены как изменением дисперсности системы, так и образованием ИА анионов красителя и катионов полимера. Образование ассоциатов органических противоионов в водном растворе доказывается различными физико-химическими методами, а также путем их препаративного выделения. При смешивании растворов красителей и противоионов полиэлектролитов, взятых в стехиометрических соотношениях, со временем часто образуются труднорастворимые в воде окрашенные соли. В своей работе мы наблюдали опалесценцию систем ПА/ПГМГ-ГХ и ПК/ПГМГ-ГХ (при высоком содержании компонентов), что может служить фактом образования малорастворимых соединений. Образование ИА анионных красителей с поликатионом сопровождается нейтрализацией зарядов функциональных групп полиэлектролита и, следовательно, уменьшением электростатического отталкивания между ними, что приводит к изменению вторичной структуры макромолекулы: от максимально развернутого состояния до компактного клубка. При этом уменьшается истинная растворимость ассоциата, а также изменяется микроокружение красителя. По-видимому, с этим связан наблюдающийся гипохромный эффект (см. рис. 3, 4).

Спектры диффузного отражения, построенные в координатах $F(R)=f(\lambda)$ и описывающие характер взаимодействия анионных красителей с поверхностью модифицированных слоистых силикатов, батохромно сдвинуты (на 12 – 15 нм) относительно спектров поглощения водных растворов соответствующих красителей (см. рис. 5, 6).

При этом следует отметить, что характер спектральных изменений для более гидрофобного красителя ПА в исследованном концентрационном диапазоне (10^{-7} – 10^{-5} М) не зависит от его концентрации (см. рис. 5), а для ПК эта зависимость существенна (см. рис. 6). В частности, вплоть до $\sim 2 \cdot 10^{-5}$ М спектры диффузного отражения адсорбированной ПК на ПГМГ-замещенном каолините (рис. 6, кривые 1) аналогичны спектрам поглощения ее водных растворов (см. рис. 3, *b*). При повышении концентрации ПК в растворе наблюдается батохромный сдвиг максимума поглощения красителя ($\Delta\lambda = 10$ нм), сопровождающийся появлением второго максимума при 410 нм (см. рис. 6, кривые 2 – 4).

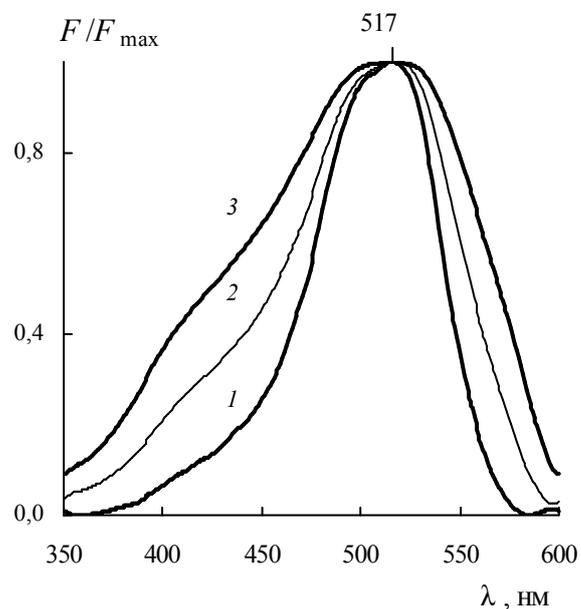


Рис. 5. Нормированные спектры диффузного отражения прямого алого, сорбированного на ПГМГ-замещенном каолините. $C_{ПА}$, моль/дм³: $8,0 \cdot 10^{-7}$ (1), $4,0 \cdot 10^{-6}$ (2), $2,0 \cdot 10^{-5}$ (3)

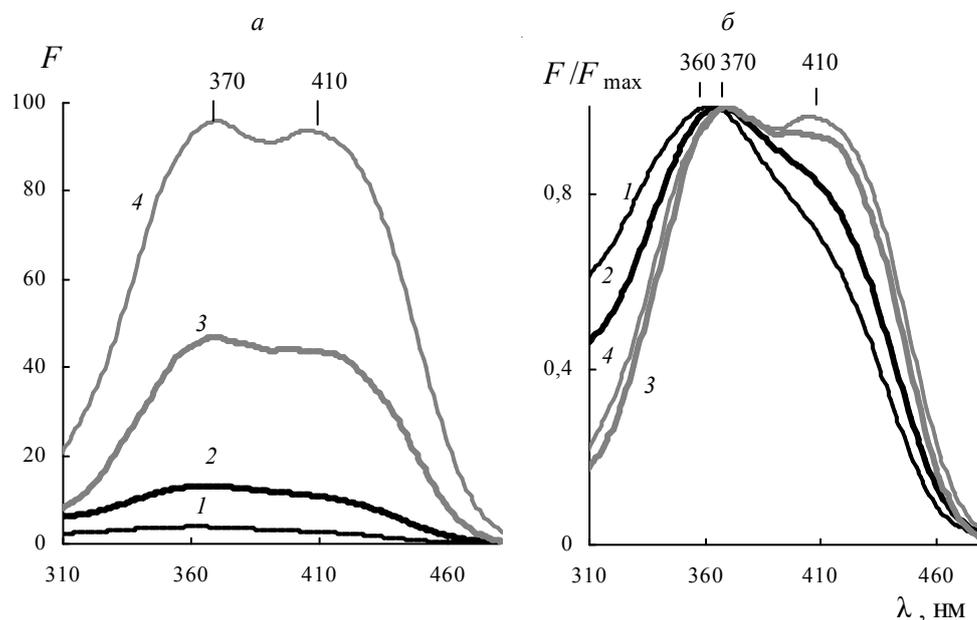


Рис. 6. Спектры (а – обычный, б – нормированный) диффузного отражения пикриновой кислоты, сорбированной на ПГМГ-замещенном каолините. $C_{ПК}$, моль/дм³: $1,8 \cdot 10^{-5}$ (1), $6,0 \cdot 10^{-5}$ (2), $3,0 \cdot 10^{-4}$ (3), $1,5 \cdot 10^{-3}$ (4)

Причиной изменения характера спектров анионных красителей при адсорбции на ПГМГ-замещенном каолините является изменение их микроокружения. Во-первых, образование ИА краситель/ПГМГ-ГХ на поверхности силиката в результате отрыва участвующих во взаимодействии гуанидиновых групп модификатора способствует гидратации освобожденных активных центров силиката вследствие адсорбции более гидратированных неорганических катионов. Во-вторых, ПК, будучи гидрофильной, усиливает поляризацию остаточных сорбированных молекул воды, увеличивая их влияние на спектральные свойства красителя на поверхности модифицированного сорбента. Появление второго максимума при 410 нм (см. рис. 6, кривые 2 – 4) как раз и обусловлено поляризацией связей бензольного кольца с заместителями в молекуле ПК под влиянием молекул адсорбированной воды и других активных центров поверхности сорбента.

Отмеченная выше схожесть спектра отражения (см. рис. 6, кривая 1) со спектром поглощения водного раствора ПК (см. рис. 3, кривая 1) свидетельствует об относительно небольшой поляризации микроокружения красителя на поверхности сорбента. В связи с вышеизложенным это может указывать на отсутствие образования ионных ассоциатов ПК/ПГМГ-ГХ при адсорбции малого количества ПК. В данном случае адсорбция, очевидно, осуществляется за счет взаимодействия ПК с основными ОН-группами боковых граней каолинита.

Итак, результаты спектральных исследований указывают на образование ИА органических анионов с поликатионом как в водном растворе при совместном их присутствии, так и на поверхности слоистого силиката при условии предварительной ионообменной сорбции полимера на минерале. Устойчивость этих ИА и, следовательно, гидрофобность составляющих ассоциат компонентов (сорбата и модификатора) определяют селективность поликатионзамещенных силикатов к анионным соединениям. Так, относительно гидрофобные органические анионы образуют на поверхности сорбента устойчивые ИА сорбат/модификатор посредством отрыва участвующих во взаимодействии с органическими анионами функциональных групп модификатора от активных центров силиката. Сорбция более гидрофильных сорбатов незначительна и осуществляется, как и в случае природных минералов, лишь на основных ОН-группах боковых граней силиката.

Выводы. Модифицирование слоистых силикатов поликатионом в пределах их емкости катионного обмена приводит к повышению адсорбционной способности минералов к органическим анионам. Селективность таких сорбентов к соединениям анионной природы возрастает с увеличением гидрофобности последних, а также, очевидно, и гидрофоб-

ности модификатора. Сорбция органических анионов на поликатионзамещенных слоистых силикатах осуществляется на двух типах активных центров: на основных ОН-группах, имеющих в небольшом количестве на боковых гранях силикатов, и на функциональных группах модификатора, которые при образовании на поверхности сорбента ионного ассоциата анионный сорбат/поликатионный модификатор отрываются от поверхности минерала и вступают во взаимодействие с анионами красителя. Прочное закрепление полимерного модификатора на поверхности слоистых силикатов делает их перспективными сорбентами, позволяющими очищать воду от органических веществ анионной природы без вторичного ее загрязнения катионными ПАВ.

Резюме. Проведено комплексне адсорбційне й спектральне дослідження взаємодії органічних барвників аніонної природи із заміщеними катіонним поліелектролітом (гідрохлоридом полігексаметиленгуанідину) шаруватими силікатами (каолінітом і гідрослюдою). Доведено, що модифікування призводить до підвищення адсорбційної здатності мінералів до органічних аніонів завдяки утворенню на поверхні сорбенту іонних асоціатів сорбат/модифікатор. Селективність досліджуваних сорбентів до аніонних сполук зростає зі збільшенням гідрофобності останніх.

*M.YU. Tryfonova, S.A. Dolenko, YU.I. Tarasevich,
S.V. Bondarenko, A.I. Zhukova*

ADSORPTION OF ORGANIC ANIONS FROM AQUEOUS SOLUTIONS BY LAYERED SILICATES SUBSTITUTED WITH CATIONIC POLYELECTROLYTE

Summary

Complex adsorption and spectral study of the interaction of organic dyes of anionic nature with layered silicates (kaolinite and hydromica) substituted by cationic polyelectrolyte (polyhexamethyleneguanidine hydrochloride) is performed. It is shown that the modification leads to the increase of the adsorption capacity of the minerals with respect to organic anions due to the formation of sorbate/modifier ionic associates on the surface of the sorbent. The selectivity of the investigated sorbents with respect to anionic compounds increases with increasing hydrophobicity of these compounds.

1. *Liu P.* // Appl. Clay Sci. – 2007. – **38**, N 1/2. – P. 64 – 76.
2. *Yue Q.Y., Li Q., Gao B.Y., Yuan A.J., Wang Y.* // Ibid. – 2007. – **35**, N 3/4. – P. 268 – 275.
3. *Burmistr M.V., Sukhyy K.M., Shilov V.V. et al.* // Polymer. – 2005. – **46**, N 26. – P. 12226 – 12232.
4. *Ray S.S., Okamoto M.* // Progress in Polymer Sci. – 2003. – **28**, N 11. – P. 1539 – 1641.
5. *Churchman G.J.* // Appl. Clay Sci. – 2002. – **21**, N 2/3. – P. 177 – 189.
6. *Zadaka D., Nir S., Radian A. et al.* // Water Res. – 2009. – **43**, N 3. – P. 677 – 683.
7. *Breen C., Watson R.* // J. Colloid and Interface Sci. – 1998. – **208**, N 2. – P. 422 – 429.
8. *Baskaralingam P., Pulikesi M., Elango D. et al.* // J. Hazard. Materials. – 2006. – **128**, N 2/3. – P. 138 – 144.
9. *Liu P., Zhang L.* // Separ. and Purif. Technol. – 2007. – **58**, N 1. – P. 32 – 39.
10. *Wang L., Wang A.* // J. Hazard. Materials. – 2008. – **160**, N 1. – P. 173 – 180.
11. *Bae J.H., Song D.I., Jeon Y.W.* // Separ. Sci. and Technol. – 2000. – **35**, N 3. – P. 353 – 365.
12. *Wang C.C., Juang L.C., Lee C.K. et al.* // J. Colloid and Interface Sci. – 2004. – **280**, N 1. – P. 27 – 35.
13. *Baskaralingam P., Pulikesi M., Ramamurthi V. et al.* // J. Hazard. Materials. – 2006. – **136**, N 3. – P. 989 – 992.
14. *Rytwo G., Kohavi Y., Botnick I. et al.* // Appl. Clay Sci. – 2007. – **36**. – P. 182 – 190.
15. *Li Q., Yue Q.Y., Su Y.* // J. Hazard. Materials. – 2007. – **147**, N 1/2. – P. 370 – 380.
16. *Li Q., Yue Q.Y., Su Y. et al.* // Ibid. – 2009. – **165**, N 1/3. – P. 1170 – 1178.
17. *Тарасевич Ю.И., Овчаренко Ф.Д.* Адсорбция на глинистых минералах. – Киев: Наук. думка, 1975. – 351 с.
18. *Трифонова М.Ю., Тарасевич Ю.И., Бондаренко С.В., Жукова А.И., Иванова З.Г.* // Химия и технология воды. – 2009. – **31**, № 3. – С. 262 – 273.
19. *Гончарук В.В., Терлецькая А.В., Богословская Т.А., Иевлева О.С., Кущевская Н.Ф.* // Там же. – 2006. – **28**, № 6. – С. 558 – 570.
20. *Рунов В.К., Тропина В.В.* // Журн. аналит. химии. – 1996. – **51**, № 1. – С. 71 – 77.
21. *Тарасевич Ю.И.* Строение и химия поверхности слоистых силикатов. – Киев: Наук. думка, 1988. – 248 с.
22. *Доленко С.А., Трифонова М.Ю., Тарасевич Ю.И.* // Химия и технология воды. – 2009. – **31**, № 6. – С. 619 – 630.
23. *Трифонова М.Ю., Доленко С.А., Бондаренко С.В., Тарасевич Ю.И.* // Коллоид. журн. – 2011. – **73**, № 4. – С. 529 – 534.

Ин-т коллоид. химии и химии воды
им. А.В. Думанского НАН Украины,
г. Киев

Поступила 04.04.2011