

<https://doi.org/10.15407/dopovidi2023.01.058>

УДК 544.7:543.42: 546.284-31

Н.Ю. Клименко

Т.В. Крупська

В.В. Туров

Інститут хімії поверхні ім. О.О. Чуйка НАН України, Київ

E-mail: nklymenko@ukr.net

Адсорбція конго червоного на гідроущільнених кремнеземах А-300 та його суміші з гідрофобним кремнеземом АМ1-300

Представлено членом-кореспондентом НАН України В.В. Туровим

Досліджено адсорбцію аніонного барвника конго червоного залежно від рН водного розчину на поверхні гідроущільнених гідрофільних кремнеземів марки А-300 з різною насипною густиною та композита А-300/АМ1-300. Встановлено, що максимальна адсорбція барвника на поверхні досліджених зразків спостерігається в кислому розчині (рН 3,5) внаслідок електростатичного притягання молекул барвника до поверхні. Зі збільшенням величини рН до 8,5 адсорбція конго червоного значно зменшується за рахунок конкуренції гідроксильних іонів з аніонними групами барвника за адсорбційні центри на поверхні кремнезему. Показано, що композитна система на основі суміші гідрофільного та гідрофобного кремнеземів виявляє високу адсорбційну здатність щодо аніонного барвника в широкому діапазоні рН розчину. Композит А-300/АМ1-300 при рН 5,5 має в 3,6 і 5,7 рази вищу адсорбцію порівняно з кремнеземами А-300 з насипною густиною 300 та 175 г/л відповідно. При рН 8,5 гранична адсорбція композита А-300/АМ1-300 в 2,0 та 6,6 рази вища, ніж на поверхні А-300 з насипною густиною 175 та 300 г/л відповідно.

Ключові слова: кремнезем, барвник, композитна система, адсорбція, УФ-спектроскопія.

В останні кілька десятиліть розроблено ефективні адсорбенти для медичного використання, створені на основі пірогенного діоксиду кремнію [1, 2]. Завдяки наявності на його поверхні гідроксильного покриття в водному середовищі він має властивості слабкої кислоти, тобто його частинки після дисоціації частини гідроксильних груп набувають від'ємного електричного заряду [3]. Тобто в нейтральному водному середовищі кремнеземи переважно сорбують катіонні молекули. Проте в разі використання кремнеземів як ентеросорбентів широкого спектра дії на їх поверхні повинна сорбуватися максимальна кількість токсичних речовин як катіонної, так і

Цитування: Клименко Н.Ю., Крупська Т.В., Туров В.В. Адсорбція конго червоного на гідроущільнених кремнеземах А-300 та його суміші з гідрофобним кремнеземом АМ1-300. *Допов. Нац. акад. наук Укр.* 2023. № 1. С. 58–63. <https://doi.org/10.15407/dopovidi2023.01.058>

© Видавець ВД «Академперіодика» НАН України, 2023. Стаття опублікована за умовами відкритого доступу за ліцензією CC BY-NC-ND (<https://creativecommons.org/licenses/by-nc-nd/4.0/>)

аніонної природи [2]. Тому актуальною задачею є створення адсорбентів з високими адсорбційними властивостями, які ефективно працюють у широкому діапазоні зміни рН середовища.

Конго червоний (КЧ) — аніонний барвник на основі бензидину, що є канцерогенною речовиною для людини [4]. Його широко використовують як модельний токсин для оцінювання ефективності адсорбентів, створених на основі різних матеріалів [5, 6]. Завдяки наявності в спектрах поглинання КЧ добре ідентифікованих смуг цей барвник може успішно застосовуватися для кількісних вимірювань ізотерм адсорбції. Раніше була вивчена адсорбційна здатність різних форм кремнеземів з розбавлених водних розчинів щодо КЧ, однак не було визначено залежність цього процесу від рН [7].

Матеріали та методи. У дослідженні використовували КЧ ($M = 696,67$ г/моль) виробництва “Реафарм”, гідрофільний кремнезем марки А-300 ($S_{\text{БЕТ}} = 295$ м²/г, м. Калуш, Україна) з насипною густиною (C_d) 45, 175, 300 г/л та суміш А-300 ($C_d = 300$ г/л) з АМ1-300 ($C_d = 45$ г/л) у співвідношенні 1/1. Для отримання ущільненого кремнезему з різною насипною густиною використовували метод гідроуціільнення, описаний у [8]. Адсорбцію КЧ на поверхні кремнезему при різних значеннях рН (3,5; 5,5; 8,5) проводили в статичних умовах при температурі 23–25 °С. З цією метою у пробірки вміщували наважки кремнезему (0,1 г), потім додавали 10 мл водного розчину КЧ. Розчини доводили до потрібної величини рН за допомогою стандарт-титрів НСІ або NaOH. Суміш перемішували протягом 1 год. Вихідні концентрації розчинів барвника становили 7,177–71,77 мкмоль/л. Тверду фазу відокремлювали центрифугуванням протягом 20 хв при швидкості 3000 об/хв. Оптичну густину центрифугату визначали при довжині хвилі 495 нм, використовуючи спектрофотометр “Specord-M40” (“Carl Zeiss Jena”, Німеччина). Величину адсорбції барвників оцінювали за різницею концентрацій вихідного та рівноважного розчинів.

Результати та їх обговорення. КЧ належить до речовин-маркерів, у розчині міститься в аніонній формі. Його використовують для вивчення адсорбції низько- та середньомолекулярних речовин, що мають негативний заряд на позитивно заряджених поверхнях. До таких речовин належать і інші речовини, такі як натрію диклофенак, саліцилати, анальгін, аспаркам, солі барбітурової кислоти, солі жирових та біліарних кислот тощо [9].

Адсорбцію КЧ на поверхні кремнеземів досліджували при різних значеннях рН водного розчину. Попередньо було побудовано калібрувальний графік залежності оптичної густини від концентрації водного розчину барвника (рис. 1). Як видно з рис. 1, зі збільшенням концентрації КЧ оптична густина розчину зростає лінійно.

Ізотерми адсорбції КЧ з водних розчинів при різних значеннях рН наведені на рис. 2. Згідно з класифікацією Джайлса [10], вони належать як до L- (3а, 4б, 4в), так і до S-типу (1а, 2а, 4а, 1б, 2б, 3б, 1в, 2в, 3в). У першому випадку це може свідчити про сильну взаємодію адсорбату з адсорбентом. При цьому ізотерми адсорбції мають досить круту початкову ділянку і швидко виходять на насичення. У другому випадку S-тип характеризує процес, коли міжмолекулярна взаємодія речовини в розчині більша, ніж з поверхнею високодисперсного носія. Перегини на ізотермі адсорбції можуть відповідати за утворення полімолекулярних шарів або кластерів адсорбату.

Максимальна адсорбція КЧ спостерігається при рН 3,5 (рис. 2, таблиця), коли негативний заряд поверхні кремнезему компенсується адсорбцією на ній протонів буферного розчину. Зі збільшенням величини рН адсорбція барвника значно зменшується. Це пояснює-

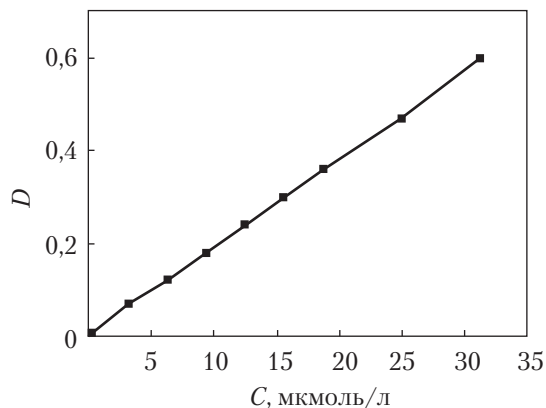


Рис. 1. Залежність оптичної густини від концентрації КЧ у водному розчині

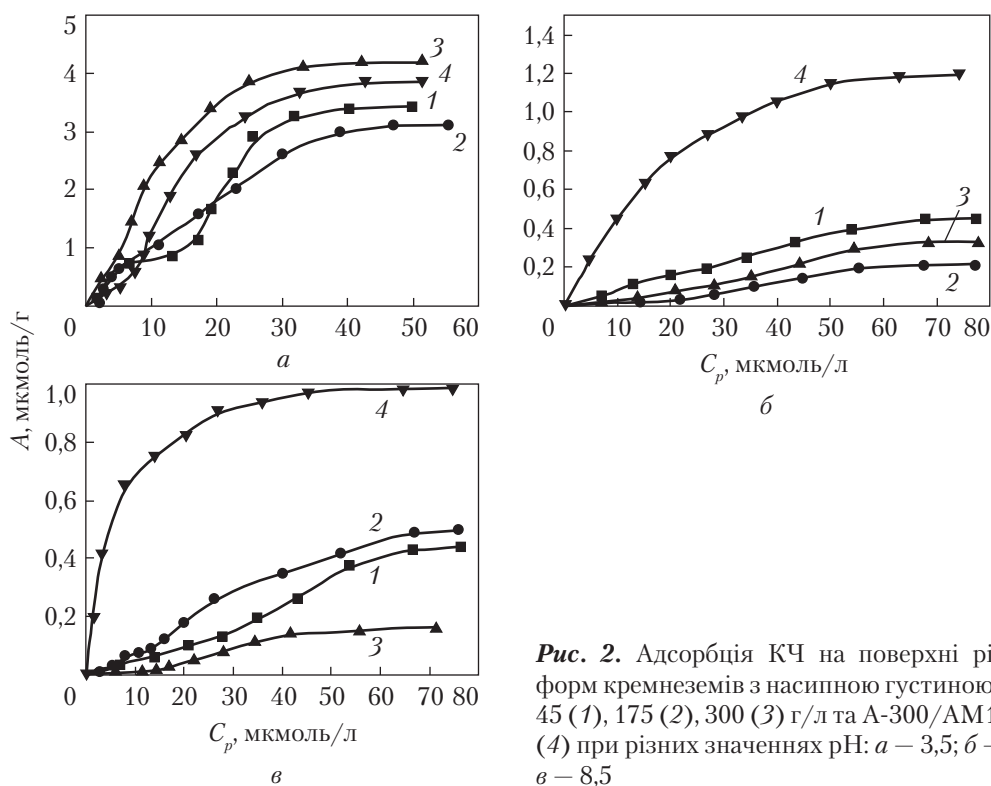


Рис. 2. Адсорбція КЧ на поверхні різних форм кремнеземів з насипною густиною (C_d) 45 (1), 175 (2), 300 (3) г/л та А-300/АМ1-300 (4) при різних значеннях рН: а – 3,5; б – 5,5; в – 8,5

ся тим, що при високих значеннях рН у розчині збільшується негативний заряд поверхні, що ускладнює процес адсорбції на ній аніонів КЧ [11].

Найбільшу адсорбцію КЧ при рН 3,5 встановлено на поверхні А-300 з насипною густиною (C_d) 300 г/л, а найменшу – на А-300 з насипною густиною 175 г/л (див. рис. 2, а, криві 3 і 2 відповідно). Оскільки для цих адсорбентів слід очікувати близьких значень поверхневого заряду, ймовірною причиною різниці в їх адсорбційних характеристиках може бути різниця в морфології внутрішнього міжчастинкового простору. Зокрема, в найбільш ущільненому кремнеземі ($C_d = 300$ г/л) порівняно з вихідним ($C_d = 45$ г/л) збільшується об'єм мезо- та

Адсорбція конго червоного на поверхні досліджених кремнеземів

Зразок	Насипна густина, г/л	А, мкмоль/г		
		рН		
		3,5	5,5	8,5
А-300	45	3,42	0,45	0,43
А-300	175	3,11	0,21	0,49
А-300	300	4,2	0,33	0,15
А-300/АМ1-300	280	3,87	1,19	0,99

макропор [12], а це сприяє підвищенню адсорбції речовин середньої молекулярної маси. Встановлено, що в області низьких значень рівноважної концентрації (до 0,5 мкмоль/л) КЧ виявляє близьку адсорбційну активність на поверхні всіх досліджених кремнеземів, за винятком А-300/АМ1-300, зі збільшенням концентрації адсорбційна активність КЧ на поверхні А-300 з насипною густиною 45 та 300 г/л стає більшою, ніж на поверхні А-300 з насипною густиною 175 г/л.

У разі зміщення рН в область більших значень (5,5 та 8,5) максимальна адсорбція відмічається на поверхні композита А-300/АМ1-300 порівняно з іншими дослідженими зразками і має досить близькі значення (див. рис. 2, б, в, крива 4).

Адсорбція КЧ на поверхні композита А-300/АМ1-300 у випадку рН 5,5 дорівнює 1,19 мкмоль/л, що в 3,6 та 5,7 рази більше, ніж на А-300 з насипною густиною (C_d) 300 та 175 г/л відповідно. При високому рН (8,5) гранична адсорбція композита А-300/АМ1-300 становить 0,99 мкмоль/л, що в 2,0 та 6,6 рази вище, ніж на поверхні А-300 з насипною густиною 175 та 300 г/л відповідно (див. таблицю). Тобто формування композитної системи А-300/АМ1-300 супроводжується збільшенням адсорбції щодо аніонного барвника. Це може бути пов'язано з двома основними факторами: зменшенням негативного заряду на поверхні, що обумовлено відсутністю у гідрофобного кремнезему залишкових гідроксильних груп, здатних до дисоціації, та зміною морфології міжчастинкового простору в композиті в бік формування більш розвиненої мезопористої структури.

Висновки. Порівняльне вивчення адсорбційної активності досліджених адсорбентів показало, що КЧ найкраще адсорбується при кислому значенні рН на поверхні всіх досліджених кремнеземів. Щодо аніонного барвника при різних рН найкращі властивості виявляла композитна система на основі суміші гідрофільного та гідрофобного кремнеземів, порівняно з ущільненими його формами. Тому композит А-300/АМ1-300 може бути рекомендований для практичного застосування як ефективний, недорогий та безпечний для довкілля адсорбент з метою видалення барвника зі стічних вод.

ЦИТОВАНА ЛІТЕРАТУРА

1. Медицинская химия и клиническое применение диоксида кремния: Чуйко А.А. (ред.). Киев: Наук. думка, 2003. 416 с.
2. Герашенко І.І. Ентеросорбенти: лікарські засоби і дієтичні добавки. Київ, 2014. 248 с.
3. The surface properties of silicas: Legrand A.P. (ed.). New York: Wiley, 1998. 470 p.

4. Zare K., Sadegh H., Shahryari-ghoshekandi R., Maazinejad B., Ali V., Tyagi I., Agarwal Sh., Gupta V.K. Enhanced removal of toxic Congo red dye using multi walled carbon nanotubes: Kinetic, equilibrium studies and its comparison with other adsorbents. *J. Mol. Liq.* 2015. **212**. P. 266–271. <https://doi.org/10.1016/j.molliq.2015.09.027>
5. Ahamad T., Naushad Mu., Eldesoky G.E., Al-Saeedi S.I., Nafady A., Al-Kadhi N.S., Al-Muhtaseb A.H., Khan A.A., Khan A. Effective and fast adsorptive removal of toxic cationic dye (MB) from aqueous medium using amino-functionalized magnetic multiwall carbon nanotubes. *J. Mol. Liq.* 2019. **282**. P. 154–161. <https://doi.org/10.1016/j.molliq.2019.02.128>
6. Crini G. Non-conventional low-cost adsorbents for dye removal: A review. *Bioresour. Technol.* 2006. **97**, № 9. P. 1061–1085. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2005.05.001>
7. Клименко Н.Ю., Крупська Т.В., Туоров В.В. Вплив гідрофобних властивостей композитної системи на адсорбцію барвників різної природи. *Допов. Нац. акад. наук Укр.* 2021. № 5. С. 83–89. <https://doi.org/10.15407/dopovidi2021.05.083>
8. Krupskaya T.V., Turov V.V., Barvinchenko V.M., Filatova K.O., Suvorova L.A., Iraci G., Kartel M.T. Influence of the “wetting-drying” compaction on the adsorptive characteristics of nanosilica A-300. *Adsorpt. Sci. Technol.* 2017. **36**. P. 300–310. <https://doi.org/10.1177/0263617417691768>
9. Gerashchenko I.I. Physicochemical aspects of therapeutic effect of enterosorbents (theoretical research). *Chemistry, Physics and Technology of Surface*. 2018. **9**, № 4. P. 373–382. <https://doi.org/10.15407/hftp09.04.373>
10. Адсорбция из растворов на поверхности твердых тел: Парфит Г., Рочестер К. (ред.). Москва: Мир, 1986. 488 с.
11. Kaur H., Thakur A. Adsorption of Congo red dye from aqueous solution onto ash of Cassia fistula seeds: Kinetic and thermodynamic studies. *Chem. Sci. Rev. Lett.* 2014. **3**, № 11S. P. 159–169.
12. Gun'ko V.M., Turov V.V., Pakhlov E.V., Krupskaya T.V., Charnas B. Effect of water content on the characteristics of hydro-compacted nanosilica. *Appl. Surf. Sci.* 2018. **459**. P. 171–178. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2018.07.213>

Надійшло до редакції 19.07.2022

REFERENCES

1. Chuyko, A. A. (Ed.). (2003). Medical chemistry and clinical use of silicon dioxide. Kyiv: Naukova Dumka (in Russian).
2. Gerashchenko, I. I. (2014). Enterosorbents: medicines and dietary supplements. Kyiv (in Ukrainian).
3. Legrand, A. P. (Ed.). (1998). The surface properties of silicas. New York: Wiley.
4. Zare, K., Sadegh, H., Shahryari-ghoshekandi, R., Maazinejad, B., Ali, V., Tyagi, I., Agarwal, Sh. & Gupta, V. K. (2015). Enhanced removal of toxic Congo red dye using multi walled carbon nanotubes: Kinetic, equilibrium studies and its comparison with other adsorbents. *J. Mol. Liq.*, 212, pp. 266-271. <https://doi.org/10.1016/j.molliq.2015.09.027>
5. Ahamad, T., Naushad, Mu., Eldesoky, G. E., Al-Saeedi, S. I., Nafady, A., Al-Kadhi, N. S., Al-Muhtaseb, A. H., Khan, A. A. & Khan, A. (2019). Effective and fast adsorptive removal of toxic cationic dye (MB) from aqueous medium using amino-functionalized magnetic multiwall carbon nanotubes. *J. Mol. Liq.*, 282, pp. 154-161. <https://doi.org/10.1016/j.molliq.2019.02.128>
6. Crini, G. (2006). Non-conventional low-cost adsorbents for dye removal: A review. *Bioresour. Technol.*, 97, No. 9, pp. 1061-1085. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2005.05.001>
7. Klymenko, N. Yu., Krupskaya, T. V. & Turov, V. V. (2021). Effect of the hydrophobic properties of a composite system on adsorption of dyes of different nature. *Dopov. Nac. akad. nauk Ukr.*, No. 5, pp. 83-89 (in Ukrainian). <https://doi.org/10.15407/dopovidi2021.05.083>
8. Krupskaya, T. V., Turov, V. V., Barvinchenko, V. M., Filatova, K. O., Suvorova, L. A., Iraci, G. & Kartel, M. T. (2017). Influence of the “wetting-drying” compaction on the adsorptive characteristics of nanosilica A-300. *Adsorpt. Sci. Technol.*, 36, pp. 300-310. <https://doi.org/10.1177/0263617417691768>
9. Gerashchenko, I. I. (2018). Physicochemical aspects of therapeutic effect of enterosorbents (theoretical research). *Chemistry, Physics and Technology of Surface*, 9, No. 4, pp. 373-382. <https://doi.org/10.15407/hftp09.04.373>

10. Parfit, G. & Rochester, K. (Eds.). (1986). Adsorption from solutions on the surface of solids. Moscow: Mir (in Russian).
11. Kaur, H. & Thakur, A. (2014). Adsorption of Congo red dye from aqueous solution onto ash of Cassia fistula seeds: Kinetic and thermodynamic studies. Chem. Sci. Rev. Lett., 3, No. 11S, pp. 159-169.
12. Gun'ko, V. M., Turov, V. V., Pakhlov, E. V., Krupskaya, T. V. & Charnas, B. (2018). Effect of water content on the characteristics of hydro-compacted nanosilica. Appl. Surf. Sci., 459, pp. 171-178.
<https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2018.07.213>

Received 19.07.2022

N.Yu. Klymenko

T.V. Krupskaya

V.V. Turov

Chuiko Institute of Surface Chemistry of the NAS of Ukraine, Kyiv

E-mail: nklymenko@ukr.net

ADSORPTION OF CONGO RED ONTO WETTING-DRYING SILICA A-300 AND ITS MIXTURE WITH HYDROPHOBIC SILICA AM1-300

This study investigates the pH-dependency of the adsorption of congo red anionic dye from an aqueous solution onto the surface of wetting-drying hydrophilic silica A-300 with different bulk densities and composite A-300/AM1-300. It was found that the maximum dye adsorption onto the samples studied was observed in an acid solution (pH 3.5) as a result of the electrostatic attraction of dye molecules to the sample surface. With an increase of pH to 8.5, a significant decrease in the adsorption of congo red was observed due to the competition of hydroxyl ions with dye anionic groups for adsorption centres on the silica surface. It is shown that a composite system based on a mixture of hydrophilic and hydrophobic silica has a high adsorption capacity in relation to an anionic dye in a wide range of the solution pH. At pH 5.5, the adsorptive capacity of the A-300/AM1-300 composite system is 3.6 and 5.7 times higher as compared to A-300 silica with a bulk density 300 and 175 g/L, respectively. At pH 8.5, the ultimate adsorption of the A-300/AM1-300 composite is 2 and 6.6 times higher than that of A-300 with a bulk density 175 and 300 g/L, respectively.

Keywords: *silica, dye, composite system, adsorption, UV spectroscopy.*