

УДК 544.72+543.42

Ю.И. Тарасевич, М.Ю. Трифонова

АДСОРБЦИЯ ОРГАНИЧЕСКИХ АНИОНОВ И КАТИОНОВ ИЗ ВОДНЫХ РАСТВОРОВ НА ОРГАНОЗАМЕЩЕННЫХ СЛОИСТЫХ СИЛИКАТАХ

*Институт коллоидной химии и химии воды им. А.В. Думанского Национальной академии наук Украины
бульв. Академика Вернадского, 42, Киев, 03142, Украина, E-mail: m_tryfonova@ukr.net*

Обобщены результаты адсорбционных и спектральных исследований взаимодействия органических анионов и катионов с органозамещенными слоистыми силикатами; предложены схемы механизмов адсорбции. Доказано, что адсорбция органических анионов осуществляется благодаря образованию ионных ассоциатов с модификаторами. При этом обнаружен неизвестный факт – в случае силикатов, замещенных длинноцепочечными катионными поверхностно-активными веществами (КПАВ), происходит десорбция модификатора и его вторичная адсорбция в составе ионных ассоциатов с органическими анионами. Установлено, что большие органические катионы физически адсорбируются на поверхности КПАВ-замещенных силикатов, а на поликатион-замещенных – по механизму ионного обмена.

Ключевые слова: слоистые силикаты, модификаторы, катионное поверхностно-активное вещество, катионный полиэлектролит, адсорбция, красители, органические анионы, органические катионы, ионные ассоциаты, спектры адсорбированных красителей

ВВЕДЕНИЕ

Модифицирование силикатов путем замещения неорганических катионов их ионообменного комплекса на органические катионы или поликатионы применяется для гидрофобизации поверхности минералов еще с середины прошлого века (например, [1, 2]). Такое модифицирование приводит к значительному повышению адсорбционной способности слоистых силикатов к органическим соединениям: фенолам и их производным, нефтепродуктам, пестицидам и гербицидам, красителям и другим токсичным веществам [3]. Во многих работах показана потенциальная перспективность использования органоимодифицированных слоистых силикатов как сорбентов для удаления различных загрязнителей из воды [3–10]. В то же время выяснению механизмов адсорбции органических соединений на таких сорбентах в научных публикациях уделяется недостаточно внимания.

В частности, в отношении сорбции органических анионов на модифицированных поликатионами силикатах, в работе [11] предложена схема, согласно которой в

адсорбции участвуют только несвязанные с поверхностью минерала функциональные группы полимера, неорганические противоионы которых замещаются органическими анионами. Могут ли играть какую-то роль в адсорбции органических анионов катионные группы модификатора, связанные с ионообменными центрами силиката, в литературе не обсуждается. Аналогично, при рассмотрении адсорбции органических анионов на слоистых силикатах, модифицированных катионными поверхностно-активными веществами (КПАВ), некоторые исследователи отмечают ионообменную природу адсорбции [12, 13], не объясняя при этом, как анионы взаимодействуют с модифицирующими катионами или исходной поверхностью минерала. Другие же авторы [14], полагают, что адсорбция органических анионов на КПАВ-модифицированных слоистых силикатах обусловлена взаимодействием гидрофобных алкильных цепочек модификатора с молекулами сорбата. Таким образом, анализ литературных данных не дает четкого представления о механизмах адсорбции органических анионов на органоимодифицированных силикатах.

Взаимодействие же рассматриваемых сорбентов с органическими катионами практически не изучено. Хотя исследования в этом направлении могли бы быть полезными для понимания роли электростатических и гидрофобных взаимодействий в процессе адсорбции органофицированными силикатами и других органических соединений. Кроме того, установление адсорбционной способности и устойчивости органофицированных слоистых силикатов по отношению к растворенным в воде органическим веществам катионной природы важно также и в практическом плане.

Нами выполнен ряд исследований с применением комплекса сорбционных и спектральных методов, направленных на изучение адсорбции органических анионов и катионов слоистыми силикатами, модифицированными КПАВ и катионным полиэлектролитом [15–18], позволяющий сделать обоснованные выводы о механизмах таких взаимодействий. Целью настоящей работы является обобщение и систематизация результатов этих исследований.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В качестве минеральной матрицы использованы слоистые силикаты с жесткой структурой каолинит Глуховского месторождения (Сумская обл., Украина) и гидрослюда Черкасского месторождения (Украина), очищенные в соответствии с [19]. Модифицирующими агентами служили КПАВ – бромид цетилпиридиния (ЦПБ), ТУ 6-09-2615-72, марки ч. с содержанием основного вещества 98 % и катионный полиэлектролит – гидрохлорид полигексаметиленгуанидина (ПГМГ-ГХ) производства Шосткинского завода химических реактивов (Сумская обл., Украина). Суть модифицирования заключалась в максимальном замещении неорганических обменных катионов минералов катионными группами органических модификаторов при условии отсутствия или минимального количества сверхэквивалентно сорбированного модификатора на поверхности силиката. Более детально характеристики использованных природных минералов и модификаторов, полученных органозамещенных силикатов и методики модифицирования описаны в работах [20–22].

Для изучения адсорбции на модифицированных слоистых силикатах органических соединений анионной и катионной природы использованы красители: анионные – прямой алый (ПА), ТУ 6-14-450-80, 100 %, метиленовый оранжевый (МО), ТУ 6-09-5171-84 марки ч.д.а. и пикриновая кислота (ПК) ТУ 6-14-253-84, марки ч.д.а., и катионный – кристаллический фиолетовый (КФ), ТУ 6-09-4119-75, марки ч.д.а. Выбор красителей в качестве сорбатов позволил провести комплексные сорбционно-спектральные исследования взаимодействий сорбатов с сорбентами.

Для получения изотерм адсорбции воздушно сухие навески сорбентов (природных и модифицированных минералов) массой 0.1 г фракции < 0.20 мм заливали 50 см³ водных растворов сорбатов, встряхивали в течение 12 часов – 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 оптической плотности, которую измеряли на спектрофотометре СФ-26 в кварцевых кюветках с толщиной слоя 1 см при длине волны $\lambda = 590, 500, 470$ и 365 нм соответственно для КФ, ПА, МО и ПК.

Исследование десорбции модификаторов с поверхности сорбентов в процессе взаимодействия модифицированных слоистых силикатов с анионными красителями проведено на примере $1.0 \cdot 10^{-4}$ моль/дм³ растворов ПА и МО и фракции сорбентов 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 аналогично методикам, описанным в [23, 24]. Анализ количества модификатора, смывающегося с поверхности модифицированных силикатов при сорбции КФ, проводили с использованием метода двухфазного титрования по аналогии с методиками определения КПАВ, приведенными в работе [25] (титрант – додецилсульфат натрия, растворитель – ксилол, индикатор – кристаллический фиолетовый).

Оптические спектры поглощения водных растворов смесей краситель/модификатор получены при следующих условиях: постоянная концентрация красителя и изменяющаяся концентрация модификатора, а также постоянное соотношение краситель/модификатор при различной концентрации этих растворов. Спектры поглощения снимали на спектрофотометре Specord UV-Vis в видимой области спектра в стеклянных кюветках с толщиной слоя 0,1, 1 и 5 см в зависимости от концентрации раствора.

Для получения спектров диффузного отражения красителей и смесей краситель/модификатор, сорбированных на природных и модифицированных исследуемых сорбентах, образцы готовили следующим образом. К навескам сорбентов 0,1 г приливали по 25 мл раствора красителя с различной концентрацией. Суспензии встряхивали в течение 15 мин и выделяли твердую фазу путем пропускания суспензии через фильтровальную бумагу с помощью вакуумного насоса и фильтродержателя. Спектры диффузного отражения исследуемых образцов снимали на спектрофотометре UV-2450 (Shimadzu, Япония) и представляли в виде зависимости функции Гуревича-Кубелки ($F = (1 - R)^2/2R$, где R – диффузное отражение) от длины волны [26].

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Адсорбция органических анионов.

Незначительная адсорбция органических анионов на природных слоистых силикатах обусловлена наличием на боковых гранях силикатов небольшого количества основных групп OH, способных к анионному обмену [27]. Сопоставление полученных изотерм адсорбции анионных красителей на природных и модифицированных слоистых силикатах (рис. 1) показывает, что в результате модифицирования адсорбционная способность силикатов по отношению к органическим анионам значительно возрастает. Анализ полученных адсорбционных данных позволяет утверждать, что при адсорбции органических анионов на органомодифицированных силикатах важную роль играет природа и количество модификатора на поверхности. Селективность таких сорбентов к органическим анионам возрастает с увеличением молекулярной массы и углеводородной

составляющей, а, следовательно, и гидрофобности сорбатов (сравн. рис. 1 а и б).

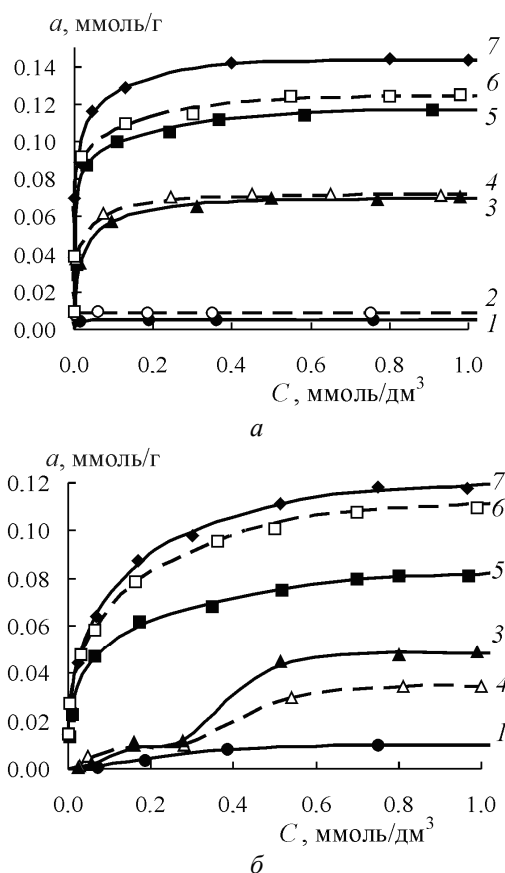


Рис. 1. Изотермы адсорбции прямого алого (а) и пикриновой кислоты (б) на природных и модифицированных слоистых силикатах: 1 – гидрослюда природная; 2 – каолинит природный; 3 – гидрослюда ПГМГ-ГХ-замещенная; 4 – каолинит ПГМГ-ГХ-замещенный; 5 – гидрослюда ЦПБ-замещенная; 6 – каолинит ЦПБ-замещенный; 7 – гидрослюда ЦПБ-замещенная, неотмытая от избытка ЦПБ

Установлено, что уже в первые минуты контакта КПАВ-замещенных силикатов с анионными красителями модификатор частично десорбируется с поверхности минералов, причем КПАВ присутствует в растворе в течение нескольких часов адсорбционного процесса. Указанное свидетельствует об образовании ионных ассоциатов сорбат/модификатор при взаимодействии органических анионов с КПАВ-замещенными силикатами. При этом формирование ионных ассоциатов происходит не только в приповерхностном слое сорбента, но и в растворе. Отсутствие КПАВ в равновесных растворах (через 12 часов) является доказа-

тельством его вторичной адсорбции на сорбенте в составе ионных ассоциатов (ИА) с органическими анионами. Такие ИА довольно гидрофобны, поэтому они склонны к агрегации и адсорбции на поверхности сорбентов.

Следует отметить, что поликатионный модификатор не десорбируется с поверхности слоистых силикатов вследствие его полимерной природы. Тем не менее, образование ИА органических анионов с этим модификатором возможно при отрыве отдельных участков макромолекулы от поверхности силиката. Поскольку вероятность одновременного отрыва всех звеньев полимера крайне мала, образование ИА с сорбатами не должно сопровождаться десорбцией модификатора. В таком случае процесс адсорбции должен заключаться в образовании указанных ИА на поверхности модифицированного силиката.

Для подтверждения высказанных на основании сорбционных данных предположений о механизмах адсорбции, а также для получения дополнительных сведений о состоянии сорбатов на поверхности рассматриваемых сорбентов были проведены спектральные исследования. Детально изучено сложное спектральное поведение смесей анионных красителей с модификаторами в водных растворах в зависимости от соотношения и концентраций компонентов, отражающее изменение состояния и микроокружения красителей при их взаимодействии с модификаторами. Важно, что для обоих модификаторов спектральные изменения характеризуют образование в растворе ИА органический анион/модификатор. Кроме того, спектрально исследовано взаимодействие красителей с модификаторами на поверхности природного и органозамещенных силикатов. Не вдаваясь в детали, которые подробно рассмотрены в предыдущих работах, следует отметить, что результаты этих исследований подтверждают, что в результате адсорбции органических анионов на органоимодифицированных силикатах на поверхности сорбентов присутствуют ИА сорбат/модификатор. Причем на поверхности КПАВ-модифицированных силикатов красители находятся в солубилизованном состоянии, то есть сорбированные ИА дополнительно взаимодействуют с углеводородными цепями модификатора на поверхности. Эти выводы

относительно КПАВ-модифицированных сорбентов согласуются с предположениями, высказанными в более ранней работе [15].

Основываясь на результатах адсорбционных, десорбционных и спектральных исследований, можно предложить следующие механизмы адсорбции органических анионов на органоимодифицированных слоистых силикатах, представленные в виде схем на рис. 2.

В случае модифицированных КПАВ (см. рис. 2 а) слоистых силикатов благодаря гидрофобным взаимодействиям и кулоновским силам органические анионы взаимодействуют с модификатором в приповерхностном слое сорбента. Это предусматривает десорбцию некоторого количества предсорбированных катионов с поверхности и приводит к образованию ИА органический анион / КПАВ, которые в силу своей гидрофобности малорастворимы в воде и обладают высоким сродством к гидрофобизированной поверхности силикатов. Эти ИА физически сорбируются на поверхности сорбента, солубилизуясь в слое модификатора. Отрицательный заряд поверхности компенсируется за счет сорбции неорганических катионов, освободившихся при диссоциации красителя. Таким образом, катионный модификатор под действием органических анионов последовательно десорбируется, а затем вторично адсорбируется на поверхности.

Сорбция органических анионов на поликатион-замещенных слоистых силикатах (см. рис. 2 б) осуществляется посредством образования ИА анионный сорбат / поликатионный модификатор на поверхности сорбента вследствие отрыва функциональных групп модификатора от активных центров сорбента и взаимодействия с органическими анионами. При этом поликатионный модификатор не десорбируется с поверхности силиката.

Следует также отметить, что сорбция органических анионов органоимодифицированными слоистыми силикатами осуществляется, по-видимому, и на другом типе активных центров – на основных группах ОН, имеющихся в небольшом количестве на боковых гранях силикатов. Однако, поскольку количество этих центров, а, следовательно, и адсорбция на них незначительны, в большинстве случаев этим механизмом можно пренебречь.

Селективность органомодифицированных слоистых силикатов к органическим анионам определяется устойчивостью образующихся ИА сорбат/модификатор и их сродством к поверхности. Указанные факторы зависят от величины углеводородной составляющей обоих компонентов, образующих ИА. Поэтому подбор соответствующего модификатора позволяет

регулировать избирательность модифицированных минералов к различным органическим анионам. Использование в качестве модификатора длинноцепочечных органических катионов позволяет извлекать из водных растворов органические анионы любых размеров.

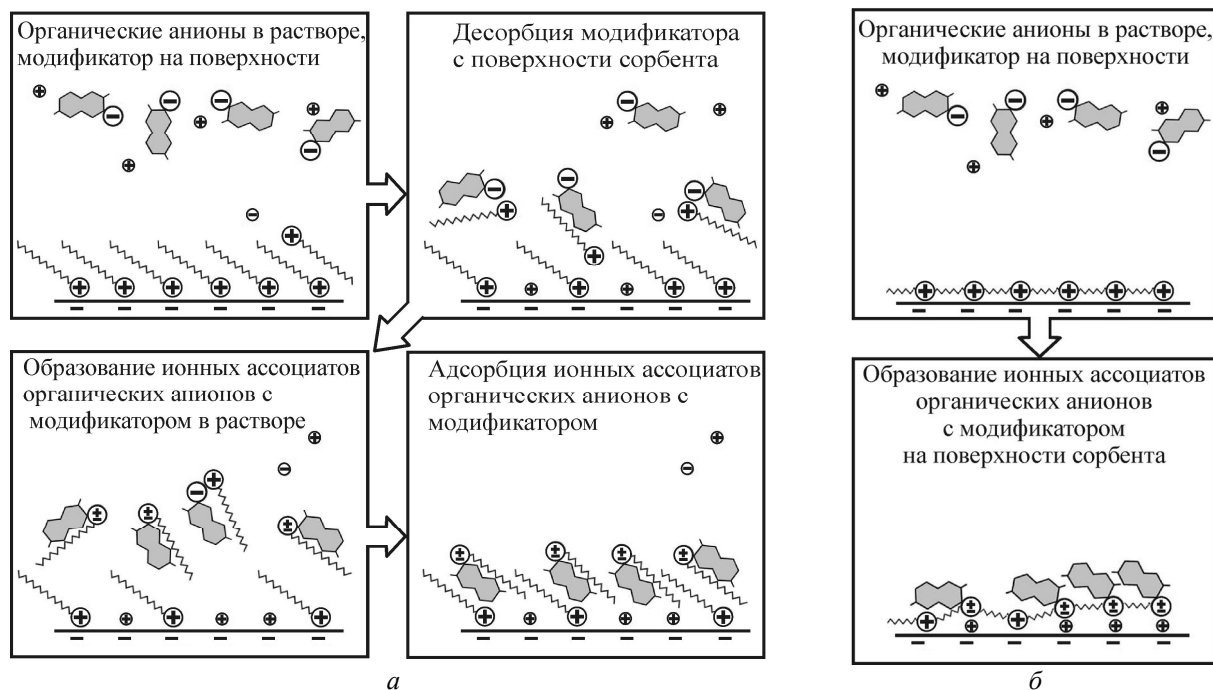


Рис. 2. Схемы адсорбции органических анионов на модифицированных КПАВ (а) и катионным полиэлектролитом (б) слоистых силикатах с жесткой структурой

Адсорбция органических катионов.

Исследуемые природные минералы (рис. 3, кривые 1 и 2), как и большинство слоистых силикатов, обладают высокой адсорбционной способностью и избирательностью по отношению к органическим катионам, которые сорбируются преимущественно по ионообменному механизму [28]. Однако, как видно из представленных изотерм (см. рис. 3, кривые 1 и 2), величины адсорбции кристаллического фиолетового (КФ) превышают емкости катионного обмена минералов, составляющие 0.25 и 0.28 мг-экв/г соответственно для каолинита и гидрослюды [20]. Сверхэквивалентная сорбция КФ на природных слоистых силикатах, очевидно, связана со склонностью данного красителя к агрегированию [29].

Изотермы адсорбции кристаллического фиолетового на поликатион-замещенных силикатах имеют ступенчатый характер (рис. 3, кривые 3 и 4). Начальные участки изотерм (до первого плато), вероятно, отвечают адсорбции КФ на остаточных ионообменных центрах минералов, величины адсорбции, по-видимому, соответствуют количеству этих центров (около 0.06 и 0.03 мг-экв/г соответственно на модифицированных гидрослюдю и каолините). Дальнейшее возрастание величин адсорбции КФ вплоть до величин, близких к значениям емкости катионного обмена соответствующих силикатов, указывает на вытеснение катионами красителя функциональных групп модификатора, связанных с активными центрами минералов.

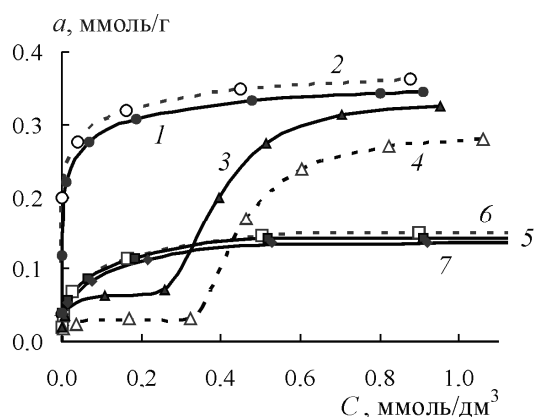


Рис. 3. Изотермы адсорбции кристаллического фиолетового на исследуемых сорбентах: 1 – гидрослюда природная; 2 – каолинит природный; 3 – гидрослюда ПГМГ-ГХ-замещенная; 4 – каолинит ПГМГ-ГХ-замещенный; 5 – гидрослюда ЦПБ-замещенная; 6 – каолинит ЦПБ-замещенный; 7 – гидрослюда ЦПБ-замещенная, неотмытая от избытка ЦПБ

Важно, что, по аналитическим данным, модификатор не обнаруживается в равновесных растворах сорбата. Это означает, что, несмотря на ослабление электростатического взаимодействия гуанидиновых групп полимера с активными центрами минералов, полимерный модификатор не десорбируется с поверхности сорбента в процессе адсорбции крупных органических катионов. По-видимому, он оттесняется от первичных активных центров минерала, но остается сорбированным, изменив свое геометрическое положение и природу взаимодействия с поверхностью. Заряд гуанидиновых групп полимера при этом должен нейтрализоваться неорганическими анионами, освободившимися при диссоциации красителя.

Почти идентичный ход изотерм на отмытых и неотмытом от избыточного количества ЦПБ силикатах (см. рис. 3, кривые 5–7) свидетельствует о незначительной роли остаточных ионообменных центров в процессе адсорбции КФ на силикатах, модифицированных КПАВ. Это, по-видимому, обусловлено тем, что углеводородные цепи модификатора, экранируя остаточные обменные центры на поверхности минералов, препятствуют взаимодействию последних с красителем. Об отсутствии замещения хемосорбированных катионов модификатора катионами сорбата свидетельствуют величины

предельной адсорбции красителя на КПАВ-модифицированных силикатах и отсутствие перегибов на изотермах адсорбции. Кроме того, установлено, что в результате адсорбции КФ происходит десорбция только сверхэквивалентно сорбированного модификатора. Таким образом, сродство КФ к поверхности сорбентов, модифицированных КПАВ, обусловлено гидрофобными взаимодействиями сорбата со слоем модификатора.

Проведенные спектральные исследования дают возможность однозначно определить состояние органических катионов на поверхности исследуемых сорбентов (рис. 4).

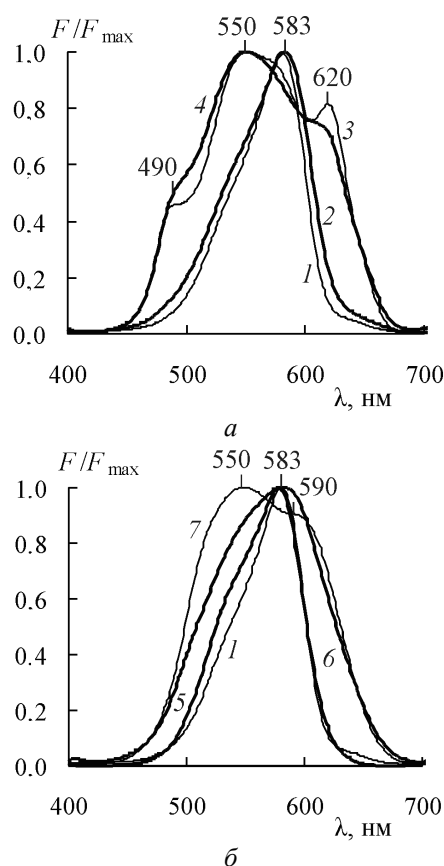


Рис. 4. Нормированные спектры диффузного отражения КФ, сорбированного на исследуемых сорбентах при разных концентрациях $C_{КФ}$, моль/дм³: 1 – $3.2 \cdot 10^{-6}$, природный каолинит; 2 – $1.2 \cdot 10^{-5}$, природный каолинит; 3 – $3.2 \cdot 10^{-6}$, ЦПБ-замещенный каолинит; 4 – $1.2 \cdot 10^{-5}$, ЦПБ-замещенный каолинит; 5 – $3.2 \cdot 10^{-6}$, ПГМГ-ГХ-замещенный каолинит; 6 – $8.0 \cdot 10^{-4}$, ПГМГ-ГХ-замещенный каолинит; 7 – $8.0 \cdot 10^{-4}$, фильтровальная бумага

Наличие одного максимума ($\lambda_{max} = 583$ нм) и слабовыраженного плеча при $\lambda = 550$ нм в

спектрах диффузного отражения КФ, сорбированного на природном и модифицированном поликатионом каолините (рис. 4, кривые 1, 2, 5, 6), позволяет утверждать, что на поверхности этих сорбентов КФ находится в однозарядной и преимущественно неагрегированной форме. Более того, даже при высокой концентрации красителя в исходном растворе, в котором КФ уже находится в агрегированном виде, спектр красителя на каолините, модифицированном ПГМГ-ГХ, характеризуется отсутствием явного максимума в коротковолновой области (рис. 4, кривая 6) в отличие от аналогичного спектра на фильтровальной бумаге (рис. 4, кривая 7). Поскольку данная концентрация красителя соответствует величине адсорбции после первого плато на изотерме (рис. 3, кривая 4), указанный факт доказывает предложенную на основании адсорбционных данных конкурентную ионообменную сорбцию КФ на минералах, модифицированных ПГМГ-ГХ. Такое поведение красителя также свидетельствует о том, что оттесненный от обменных центров минерала, но находящийся в адсорбционном слое модификатор препятствует агрегированию красителя на поверхности сорбента.

Основная полоса при $\lambda_{\max} = 550$ нм на спектрах КФ, сорбированного на модифицированном ЦПБ каолините (рис. 4, кривые 3, 4), свидетельствует о преобладании на поверх-

ности агрегированной формы красителя. Причем доминирование агрегированной формы красителя на поверхности наблюдается даже при очень низкой концентрации КФ в исходном растворе (рис. 4, кривая 3). Это означает, что на силикатах, модифицированных КПАВ, краситель адсорбируется преимущественно в агрегированном виде. Интересно, что обсуждаемые спектры (рис. 4, кривые 3, 4), кроме основного максимума, характеризуются наличием длинноволновой и коротковолновой полос $\pi\pi^*$ -переходов при 620 и 490 нм соответственно. Эти полосы, очевидно, указывают на присутствие на поверхности многозарядных катионов КФ [28]. Такое состояние красителя, должно быть, обусловлено тем, что на поверхности минералов, модифицированных ЦПБ, катионы КФ адсорбируются совместно со связанными молекулами воды. Последние, проявляя повышенные кислотные свойства в условиях ограниченного количества адсорбированной воды, дополнительно ионизируют КФ до двух- и трехзарядного состояния.

Таким образом, результаты спектральных исследований подтверждают предложенные на основании адсорбционных данных механизмы адсорбции органических катионов органомодифицированными силикатами, которые можно представить в виде следующих схем (рис. 5).

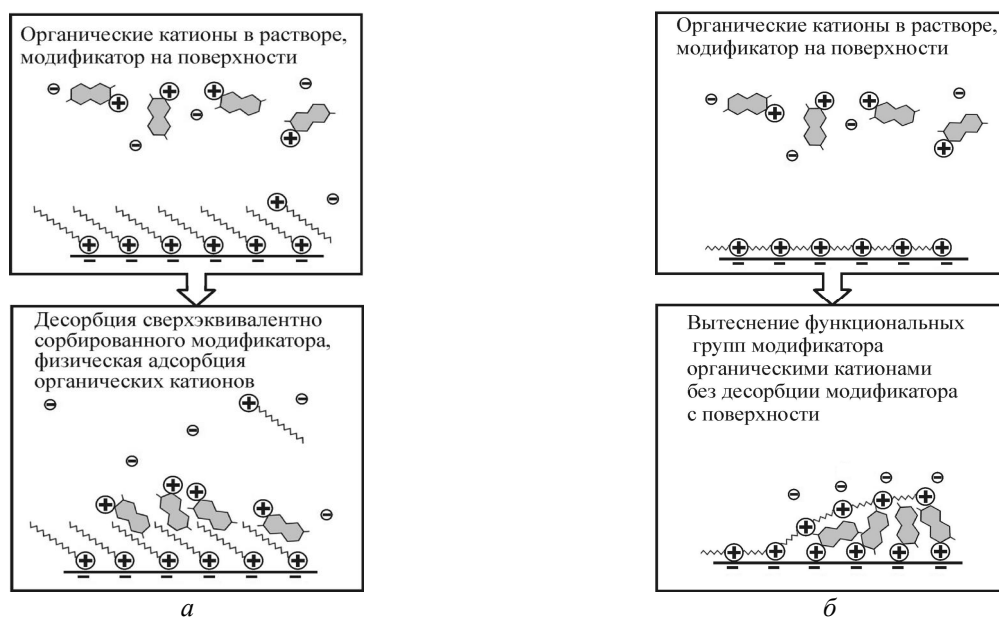


Рис. 5. Схемы адсорбции органических катионов на модифицированных КПАВ (а) и катионным полиэлектролитом (б) слоистых силикатах с жесткой структурой

В случае КПАВ-замещенных минералов (рис. 5 а) адсорбция органических катионов имеет физическую природу и реализуется за счет гидрофобного взаимодействия агрегатов красителя с модифицированной поверхностью. При этом происходит десорбция сверхэквивалентно сорбированного КПАВ. На поликатион-замещенных силикатах (рис. 5 б) крупные органические катионы сорбируются по ионообменному механизму, вытесняя из обменных центров минералов остаточные неорганические катионы и (при высоких концентрациях сорбата) функциональные группы модификатора. При этом полимерный модификатор, заряд которого нейтрализуется благодаря образованию ассоциатов с анионами, входящими в состав красителя, удерживается посредством ван-дер-ваальсового взаимодействия с поверхностью минерала.

ВЫВОДЫ

Обобщены и систематизированы результаты проведенных комплексных сорбционно-спектральных исследований взаимодействия органических анионов и катионов со слоистыми силикатами с жесткой структурой, замещенными катионным поверхностно-активным веществом и катионным полиэлектролитом.

Доказано, что адсорбция органических анионов органозамещенными силикатами обоих типов осуществляется благодаря образованию ионных ассоциатов этих сорбатов с модификаторами. Обнаружен неизвестный науке об адсорбции факт: при взаимодействии органических анионов с КПАВ-замещенными силикатами происходит десорбция модифицирующих катионов в раствор, образование с органическими анионами благоприятных в структурном отношении ионных ассоциатов и

адсорбция этих ассоциатов на поверхности сорбента. Сорбция органических анионов на поликатион-замещенных слоистых силикатах осуществляется посредством образования ИА анионный сорбат / поликатионный модификатор на поверхности сорбента благодаря отрыву функциональных групп модификатора от активных центров сорбента и взаимодействию органическими анионами. При этом поликатионный модификатор не десорбируется с поверхности силиката.

Установлено, что взаимодействие КПАВ-замещенных силикатов с большими органическими катионами, например, красителя кристаллического фиолетового, приводит к десорбции сверхэквивалентно сорбированного модификатора. Адсорбция органических катионов имеет физическую природу и реализуется за счет гидрофобного взаимодействия органических катионов с гидрофобизированной поверхностью сорбента. Показано, что на поликатион-замещенных силикатах крупные органические катионы сорбируются по ионообменному механизму, вытесняя из обменных центров минералов остаточные неорганические катионы и функциональные группы модификатора. При этом полимерный модификатор не переходит в раствор, а, изменив свое положение и заряд, удерживается в адсорбционном слое посредством ван-дер-ваальсового взаимодействия с поверхностью минерала.

Работа выполнена при поддержке целевой комплексной программы фундаментальных исследований «Фундаментальные проблемы создания новых веществ и материалов химического производства».

Адсорбція органічних аніонів і катіонів з водних розчинів на органозаміщених шаруватих силікатах

Ю.І. Тарасевич, М.Ю. Трифонова

*Інститут колоїдної хімії і хімії води ім. А.В. Думанського Національної академії наук України
бульв. Академіка Вернадського, 42, Київ, 03142, Україна, m_tryfonova@ukr.net*

Узагальнено результати адсорбційних і спектральних досліджень взаємодії органічних аніонів і катіонів з органозаміщеними шаруватими силікатами; запропоновано схеми механізмів адсорбції. Доведено, що адсорбція органічних аніонів здійснюється завдяки утворенню іонних асоціатів з модифікаторами. При цьому виявлено невідомий факт – у випадку силікатів, заміщених довголанцюговими катіонними поверхнево-активними речовинами (КПАР), відбувається десорбція модифікатора та його вторинна адсорбція у складі іонних асоціатів з органічними аніонами. Встановлено, що великі органічні катіони фізично сорбуються на поверхні КПАР-заміщених силікатів, а на полікатіон-заміщених – за механізмом іонного обміну.

Ключові слова: шаруваті силікати, модифікатори, катіонна поверхнево-активна речовина, катіонний поліелектроліт, адсорбція, барвники, органічні аніони, органічні катіони, іонні асоціати, спектри адсорбованих барвників

Adsorption of organic anions and cations from aqueous solutions on organosubstituted layered silicates

Yu.I. Tarasevich, M.Yu. Tryfonova

*Dumanskii Institute of Colloid and Water Chemistry of National Academy of Sciences of Ukraine
42 Vernadskogo Blvd., Kyiv, 03142, Ukraine, m_tryfonova@ukr.net*

The results of adsorption and spectral studies on the interaction of organic anions and cations with organosubstituted layered silicates are generalized; schemes of adsorption mechanisms are proposed. It is proved that the adsorption of organic anions is carried out due to formation of ionic associates with modifiers. Thus, the unknown fact is found – in case of the silicates substituted with long chain cationic surfactants, a desorption of the modifier and its secondary adsorption as a part of ionic associates to organic anions takes place. It has been found that large organic cations are physically adsorbed on the surface of cationic surfactant-substituted silicates and on the polycation-substituted ones – by ion exchange mechanism.

Keywords: layered silicates, modifier, cationic surfactant, cationic polyelectrolyte, adsorption, dyes, organic anions, organic cations, ion associates, adsorbed dye spectra

ЛИТЕРАТУРА

1. *Куриленко О.Д., Михалюк Р.В.* Адсорбция алифатических аминов на бентоните из водных растворов // Коллоидный журнал. – 1959. – Т. 21, № 2. – С. 181–184.
2. *Гудович Н.В., Овчаренко Ф.Д.* Образование органофильного монтмориллонита при ионном обмене // Коллоидный журнал. – 1963. – Т. 25, № 4. – С. 407–411.
3. *Lee S.M., Tiwari D.* Organo and inorgano-organo-modified clays in the remediation of aqueous solutions: An overview // Applied Clay Science. – 2012. – V. 59–60. – P. 84–102.
4. *Alkaram U.F., Mukhlis A.A., Al-Dujaili A.H.* The removal of phenol from aqueous solutions by adsorption using surfactant-modified bentonite and kaolinite // Journal of Hazardous Materials. – 2009. – V. 169. – P. 324–332.
5. *Akcaay G., Yurdako K.* Removal of various phenoxyalkanoic acid herbicides from water by organo-clays // Acta Hydrochimica et Hydrobiologica. – 2000. – V. 28, N 6. – P. 300–304.
6. *Kang Q., Zhou W., Li Q. et al.* Adsorption of anionic dyes on poly(epichlorohydrin dimethylamine) modified bentonite in single and mixed dye solutions // Applied Clay Science. – 2009. – V. 45, N 4. – P. 280–287.
7. *Sanchez-Martin M.J., Rodriguez-Cruz M.S., Andrades M.S., Sanchez-Camazano M.* Efficiency of different clay minerals modified with a cationic surfactant in the adsorption of pesticides: influence of clay type and pesticide hydrophobicity // Applied Clay Science. – 2006. – V. 31, N 3–4. – P. 216–228.
8. *Wang L., Wang A.* Adsorption properties of congo red from aqueous solution onto surfactant-modified montmorillonite // Journal of Hazardous Materials. – 2008. – V. 160, N 1. – P. 173–180.
9. *Beall G.W.* The use of organo-clays in water treatment // Applied Clay Science. – 2003. – V. 24, N 1–2. – P. 11–20.
10. *Lee S.Y., Kim S.J.* Adsorption of naphthalene by HDTMA modified kaolinite and halloysite // Applied Clay Science. – 2002. – V. 22, N 1–2. – P. 55–63.
11. *Li Q., Yue Q.Y., Su Y. et al.* Cationic polyelectrolyte/bentonite prepared by ultrasonic technique and its use as adsorbent for Reactive Blue K-GL dye // Journal of Hazardous Materials. – 2007. – V. 147, N 1–2. – P. 370–380.
12. *Özcan A.S., Erdem B., Özcan A.* Adsorption of Acid Blue 193 from aqueous solutions onto Na-bentonite and DTMA-bentonite // Journal of Colloid and Interface Science. – 2004. – V. 280, N 1. – P. 44–54.
13. *Wang C.C., Juang L.C., Lee C.K. et al.* Effects of exchanged surfactant cations on the pore structure and adsorption characteristics of montmorillonite // Journal of Colloid and Interface Science. – 2004. – V. 280, N 1. – P. 27–35.
14. *Ceyhan O., Baybaş D.* Adsorption of some textile dyes by hexadecyltrimethylammonium bentonite // Turkish Journal of Chemistry. – 2001. – V. 25, N 2. – P. 193–200.
15. *Тарасевич Ю.И., Дорошенко В.Е., Бондаренко С.В., Жукова А.И.* Спектральное исследование ассоциации катионных ПАВ в растворе и на твердой поверхности // Коллоидный журнал. – 1985. – Т. 47, № 1. – С. 99–105.
16. *Тарасевич Ю.И., Трифонова М.Ю., Бондаренко С.В., Доленко С.А.* Взаимодействие кристаллического фиолетового с природными и модифицированными органическими катионами слоистыми силикатами // Коллоидный журнал. – 2010. – Т. 72, № 4. – С. 555–559.
17. *Трифонова М.Ю., Доленко С.А., Бондаренко С.В., Тарасевич Ю.И.* Адсорбция органических анионов из водных растворов слоистыми силикатами, модифицированными катионными ПАВ // Коллоидный журнал. – 2011. – Т. 73, № 4. – С. 529–532.
18. *Трифонова М.Ю., Доленко С.А., Тарасевич Ю.И. и др.* Адсорбция органических анионов из водных растворов слоистыми силикатами, модифицированными катионным полиэлектролитом // Химия и технология воды. – 2011. – Т. 33, № 5. – С. 477–487.
19. *Тарасевич Ю.И., Овчаренко Ф.Д.* Адсорбция на глинистых минералах. – Киев: Наукова думка, 1975. – 351 с.
20. *Трифонова М.Ю., Тарасевич Ю.И., Бондаренко С.В. и др.* Структурно-сорбционные свойства природных и модифицированных катионными ПАВ слоистых силикатов с жесткой структурной ячейкой // Химия и технология воды. – 2008. – Т. 30, № 3. – С. 293–303.

21. Трифонова М.Ю., Тарасевич Ю.И., Бондаренко С.В. и др. Получение и структурно-сорбционные свойства алюмосиликатов с жесткой структурной ячейкой, модифицированных полиэлектролитом // Химия и технология воды. – 2009. – Т. 31, № 3. – С. 262–273.
22. Тарасевич Ю.И., Трифонова М.Ю., Аксененко Е.В. Модифицирование природных слоистых силикатов с жесткой структурой полигексаметиленгуанидином // Теоретическая и экспериментальная химия. – 2013. – Т. 49, № 3. – С. 178–183.
23. Доленко С.А., Запорожец О.А., Шевченко В.В., Куцевская Н.Ф. Сорбционно-фотометрическое определение катионных ПАВ в воде // Химия и технология воды. – 2006. – Т. 28, № 2. – С. 125–133.
24. Гончарук В.В., Терлецкая А.В., Богословская Т.А. и др. Новый фотометрический метод определения остаточных концентраций полигексаметиленгуанидина в питьевых и природных водах // Химия и технология воды. – 2006. – Т. 28, № 6. – С. 558–570.
25. Лурье Ю.Ю. Аналитическая химия промышленных сточных вод. – Москва: Химия, 1984. – 448 с.
26. Рунов В.К., Тропина В.В. Оптические сорбционно-молекулярно-спектроскопические методы анализа. Методические вопросы количественных измерений в спектроскопии диффузного отражения // Журнал аналитической химии. – 1996. – Т. 51, № 1. – С. 71 – 77.
27. Тарасевич Ю.И. Строение и химия поверхности слоистых силикатов. – Киев: Наукова думка, 1988. – 248 с.
28. Тарасевич Ю.И. Природные сорбенты в процессах очистки воды. – Киев: Наукова думка, 1981. – 208 с.
29. Теренин А.Н. Фотоника молекул красителей. – Ленинград: Наука, 1967. – 616 с.

Поступила 03.10.2014, принята 26.11.2014