

О.С. Ткаченко, А.А. Міхралієва, А.В. Пантелеймонов, Р.В. Сухов, Ю.В. Холін

## РІВНОВАГИ АДСОРБЦІЇ АНІОННИХ БАРВНИКІВ ЕОЗИНУ ЖОВТОГО ТА АКТИВНОГО БЛАКИТНОГО АМІНОВМІСНИМИ ОРМОСИЛАМИ

Харківський національний університет імені В.Н. Каразіна  
майдан Свободи, 4, Харків, 61022, Україна, E-mail: kholin@karazin.ua

Досліджено адсорбцію аніонних барвників Еозину жовтого та Активного блакитного аміновмісними ормосилами. Протолітичні рівноваги за участю іммобілізованих амінів охарактеризовано за результатами зондування поверхні матеріалів іонами  $H^+$ . Адсорбційна модель Ленгмюра є занадто спрощеною і не забезпечує коректного опису адсорбції барвників. Адекватного опису адсорбційних рівноваг при коректному врахуванні хімізму адсорбції барвників досягнуто в моделі полідентатного зв'язування. Дана модель враховує іонний механізм зв'язування барвників і вплив на адсорбцію ефектів позитивної кооперативності. Ефективна сорбційна ємність досліджених матеріалів по відношенню до вивчених барвників досягає  $100 \text{ мкмоль} \cdot \text{г}^{-1}$ . Високі значення констант адсорбційних рівноваг доводять, що аміновмісні ормосили є ефективними адсорбентами для вилучення аніонних барвників. Адсорбцію барвників слід проводити зі слабкокислих розчинів, а для регенерації адсорбентів створювати у розчинах слабколужне середовище. Аміновмісні ормосили повністю зберігають сорбційну ємність після щонайменше п'яти циклів адсорбції-десорбції.

**Ключові слова:** аміновмісні ормосили, Еозин жовтий, Активний блакитний, іонний обмін, адсорбція

### ВСТУП

Синтетичні органічні барвники використовують у різних галузях промисловості. Більшість барвників має токсичні, мутагенні та канцерогенні властивості [1–4]. Потрапляючи до водних систем, барвники їх забруднюють, що зумовлює потребу в ефективних процедурах вилучення токсикантів із розчинів. Для цього використовують електрокоагуляцію [5], окиснення [6, 7], мембранне розділення [7], адсорбцію [1, 3, 4, 8]. Адсорбційні методи приваблюють своєю простотою та економічністю. Як сорбенти застосовують, зокрема, неорганічні та органічні іонообмінники [1, 8–10], активоване вугілля, біосорбенти рослинного та тваринного походження [2, 3, 8, 11], кремнеземи з хімічно модифікованою поверхнею [8, 12–16], ормосили (матеріали на основі кремнезему, отримані за золь-гель технологією та модифіковані органічними сполуками) [4, 8] тощо.

Простота синтезу ормосилів, їхня механічна та термічна стійкість, можливість закріплювати різноманітні органічні модифікатори та регулювати морфологічні характеристики сприяють широкому використанню цих матеріалів. Зокрема, на

основі ормосилів створюють оптичні та електрохімічні сенсори [17, 18], адсорбенти [19], гетерогенні каталізатори [20, 21].

У літературі [12–15] повідомляли про те, що ормосили з іммобілізованими нітрогеновмісними органічними основами (амінами, імінами) здатні вилучати аніонні барвники з розчинів. Адсорбцію аніонних барвників аміновмісними ормосилами пояснювали електростатичними взаємодіями протонованих аміногруп з аніонами барвників [13]. Експериментальні ізотерми адсорбції барвників при фіксованих рН розчинів описували за допомогою адсорбційних моделей Ленгмюра та Фрейндліха. Недоліком такого підходу є те, що в даному випадку ці моделі виступають емпіричними засобами, що не надають інформації про механізм адсорбції барвників і не дозволяють кількісно характеризувати вплив рН на вилучення барвників.

За хімічною природою аміновмісні ормосили є слабкоосновними аніонообмінниками. Можна припустити, що адсорбція барвників відбувається за механізмом іонного обміну. Доцільно з'ясувати, наскільки моделі іонного обміну [22] придатні для опису рівноваг адсорбції аніонних барвників

аміновмісними ормосилами. Раніше було з'ясовано, що моделі цього типу успішно описують взаємодію аніонних барвників з поверхнею інших матеріалів, що містять на поверхні катіонні центри [16, 22, 23].

В цій роботі модель іонного обміну використано для відтворення рівноваг адсорбції аніонних барвників Активного блакитного (Reactive Blue 4, RB4,  $C_{23}H_{14}Cl_2N_6O_8S_2$ , молярна маса  $637 \text{ г моль}^{-1}$ , рис. 1 а) та Еозину жовтого (Eosin Yellow, EY,  $C_{20}H_8Br_4O_5$ , молярна маса  $647 \text{ г моль}^{-1}$ , рис. 1 б) аміновмісними ормосилами. Барвники RB4 та EY були обрані як

моделльні з тих причин, що вони існують у вигляді аніонів в широкому інтервалі рН, а підбір оптимальних умов вилучення цих барвників є важливим з практичної точки зору, оскільки RB4 та EY знаходять широке використання для фарбування тканин, паперу, гумових виробів, пластмас тощо.

Оскільки використання моделі іонного обміну потребує інформації про стан протонізації закріплених аміногруп залежно від рН, на першому етапі дослідження визначили параметри протолітичних рівноваг за участю іммобілізованих амінів.

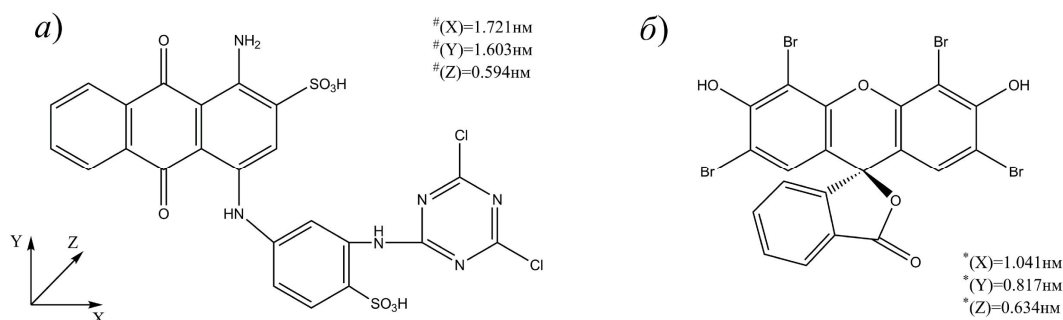


Рис. 1. Хімічні структури та молекулярні розміри RB4 (а) і EY (б)

<sup>#</sup>Молекулярні розміри взято з роботи [24]

<sup>\*</sup>Молекулярні розміри розраховано методом АМ1 [16]

## ЕКСПЕРИМЕНТАЛЬНА ЧАСТИНА. РЕАКТИВИ ТА МАТЕРІАЛИ

Барвники Еозин жовтий (98 %) і Активний блакитний (40 %), хлоридна кислота (99 %), калій хлорид (99+%) та стандартні буферні розчини з рН 4.01 та 6.86 (всі ХімЛаборРеактив, Україна) використовували без попереднього очищення. Розчин хлоридної кислоти ( $0.1 \text{ моль}^{-1}$ ) готували з фіксаналу. Розчини КСl ( $1 \text{ моль}^{-1}$ ), барвників EY

( $1 \text{ ммоль}^{-1}$ ) та RB4 ( $0.4 \text{ ммоль}^{-1}$ ) готували розчиненням точних наважок речовин. Робочі розчини барвників готували розведенням вихідних розчинів. Для приготування розчинів використовували двічі перегнану воду.

Аміновмісні ормосили (Матеріали 1, 2, Таблиця 1) синтезували методом золь-гель синтезу шляхом співконденсації тетраетоксисилану та 3-амінопропілтриетоксисилану у водно-етанольній суміші [18, 25].

Таблиця 1. Характеристики аміновмісних ормосилів

Характеристика	Матеріал 1	Матеріал 2
Питома площа поверхні, $\text{м}^2 \text{ г}^{-1}$	$110 \pm 2$	$147 \pm 2$
Діаметр пор <sup>*</sup> , нм	$25^* \pm 4$	$3.6^* \pm 0.1$
Питома концентрація аміногруп, $\text{ммоль} \text{ г}^{-1}$	$3.28 \pm 0.05$	$3.01 \pm 0.05$
Ефективна сорбційна ємність по відношенню до іонів $H^+$ , $\text{ммоль} \text{ г}^{-1}$	2.34	1.96

<sup>\*</sup>моди розподілу об'єму адсорбованого азоту за діаметрами пор

При синтезі Матеріалу 2 до реакційної суміші вводили катіонну ПАР цетилтриметил-амоній бромід, яка виступала як темплат. Методики синтезу Матеріалів 1 і 2,

характеристика морфології матеріалів та їх дослідження засобами спектроскопії ЯМР на ядрах  $^{13}C$  та  $^{29}Si$  описані в роботах [18] та [25]. Матеріал 1 складається з агрегатів глобулярних

частинок діаметром 20–30 нм і має пори діаметром від 20 до 30 нм; Матеріал 2 утворений частинками розміром 400–500 нм і має переважну більшість пор діаметром 3.6 нм.

Рівноваги адсорбції іонів  $H^+$  аміновмісними ормосилами вивчали за даними рН-метричного титрування однієї наважки. Точні наважки матеріалів (~0.05 г) суспендували в 20.0 мл водного розчину фонового електроліту КСІ і титрували розчином НСІ при безперервному перемішуванні суспензій (190 об хв<sup>-1</sup>). Для вимірювання рН розчинів використовували коло з переносом, що містило скляний електрод ЕС-10603 з водневою функцією, хлорсрібний електрод порівняння ЕВЛ-1МЗ (обидва ХімЛаборРеактив, Україна) та сольовий місток, заповнений насиченим розчином  $KNO_3$  в агар-агарі. Значення рН реєстрували за допомогою лабораторного іономіра U-160 Му (ИТ, Росія). Градування приладу проводили за стандартними рН-буферними розчинами. Стандартні відхилення вимірювання рН становили 0.03, величина суспензійного ефекту не перевищувала 0.1 рН.

Адсорбцію аніонних барвників досліджували методом окремих наважок. Точні наважки матеріалів (~20.0 мг) суспендували в 10.0 мл розчину ЕУ або RB4 і, підтримуючи сталу температуру системи, перемішували 70 хв за допомогою мішалки з нагрівним елементом RCT ІКАМАГ (ІКА, Німеччина). Далі тверду фазу відокремлювали від розчину на центрифугі при 4000 об хв<sup>-1</sup> упродовж 5 хв. Рівноважні концентрації барвників у розчинах визначали спектрофотометричним методом, використовуючи фотометр КФК-3 (Загорський оптико-механічний завод, Росія) при товщині кювети 0.5 см. Світлопоглинання розчинів барвників вимірювали при рН 4.01 та 6.86 і довжині хвилі 595 нм для RB4 та рН 4.01 і довжині хвилі 520 нм для ЕУ. Експерименти з вилучення барвників проводили за рН, при яких домінуючими формами барвників у розчинах є аніони, а на поверхні матеріалів присутні протоновані аміногрупи. Необхідні значення рН забезпечували, створюючи у розчинах такі концентрації компонентів буферних систем: для рН 4.01 – 0.025 моль л<sup>-1</sup>  $HOOC_6H_4COOK$ ; для рН 6.86 – 0.0125 моль л<sup>-1</sup>  $KH_2PO_4$  та 0.0125 моль л<sup>-1</sup>  $Na_2HPO_4$ . Значення рН буферних розчинів при різних температурах були взяті з [26].

Величини адсорбції сорбатів (RB4, ЕУ або іонів  $H^+$ ;  $g$ , моль г<sup>-1</sup>) та ступені вилучення барвників ( $R$ , %) розраховували як

$$g = \frac{(C_0(S) - [S]) \cdot V}{m_c}, \quad (1)$$

$$R = \frac{(C_0(S) - [S])}{C_0(S)} \times 100\%, \quad (2)$$

де  $S$  – сорбат,  $C_0(S)$  і  $[S]$  – початкова та рівноважна концентрації сорбату (моль л<sup>-1</sup>);  $V$  – об'єм розчину (л);  $m_c$  – маса сорбенту (г).

Адсорбційні експерименти повторювали щонайменше тричі.

Оскільки RB4 та ЕУ немодифікованим кремнеземом практично не адсорбуються [16], приймали, що внеском поверхневих силанольних груп у зв'язування барвників можна нехтувати.

#### МОДЕЛІ АДСОРБЦІЇ ТА РОЗРАХУНКОВІ ПРОЦЕДУРИ

Для попереднього аналізу адсорбції барвників застосовували адсорбційну модель Ленгмюра. Модель передбачає, що взаємодія сорбату з активними центрами поверхні ( $Q$ ) відбувається за схемою



а ефекти кооперативності та енергетичної неоднорідності поверхні є незначущими. Зручним способом встановлення відповідності моделі експериментальним даним є дослідження лінеаризованого рівняння Ленгмюра [27]:

$$\frac{1}{D} \equiv \frac{[S]}{g} = \frac{1}{t_Q \times K_L} + \frac{1}{t_Q} \times [S], \quad (4)$$

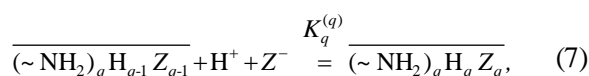
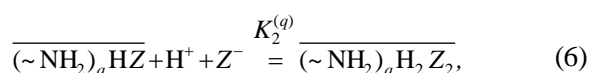
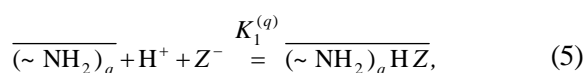
де  $D$  – коефіцієнт розподілу,  $t_Q$  – питома концентрація сорбційних центрів,  $K_L$  – константа рівноваги реакції (3). Якщо залежність  $(1/D)$  від  $[S]$  є лінійною в усьому інтервалі рівноважних концентрацій сорбату, то модель Ленгмюра вважають придатною, а значення підгінних параметрів  $t_Q$  і  $K_L$  розраховують із коефіцієнтів залежності  $(1/D)$  від  $[S]$ , визначених лінійним методом найменших квадратів (МНК). Якщо залежність  $(1/D)$  від  $[S]$  є увігнутою донизу, то роблять висновок про наявність позитивних ефектів кооперативності та/або відхилення хімізму

взаємодій сорбату з адсорбційними центрами поверхні від схеми (3) [27].

За цих умов для опису рівноваг адсорбції слід перейти до більш складних моделей. У цій роботі ми використали модель полідентатного зв'язування (МПЗ). Вона дозволяє адекватно відтворювати процеси адсорбції, стехіометрія яких є більш складною, ніж передбачена моделлю Ленгмюра. Крім того, МПЗ дає можливість виявляти та кількісно характеризувати вплив ефектів кооперативності на адсорбційні рівноваги [27, 28].

При протонуванні закріплених на поверхні аміногруп і тверда фаза, і фаза розчину мають залишатися електронейтральними. Отже, слід враховувати, що адсорбція іонів  $H^+$  супроводжується проникненням до приповерхневого шару протиіонів. Найпростіша модель стану протиіонів у приповерхневому шарі, що здатна адекватно відтворювати результати експерименту, припускає міцну фіксацію протиіонів біля заряджених центрів поверхні [29, 30].

При описі зв'язування іонів  $H^+$  аміногрупами, що знаходяться у складі ормосилу, в МПЗ поверхню матеріалу розглядають як ансамбль незалежних сорбційних центрів  $(\sim NH_2)_q$ , кожен з яких містить  $q$  закріплених аміногруп. Взаємодію іонів  $H^+$  з аміногрупами описують як ступінчастий процес:



де  $Z^-$  – протиіон,  $K_i^{(q)}$  – ступінчасті константи рівноваги. Підгінними параметрами моделі є розмір сорбційного центру  $q$ , питома концентрація цих центрів  $T = t_Q / q$  та константи рівноваги  $K_i^{(q)}$ ,  $i = 1, 2, \dots, q$ .

Побудову моделі, що описує результати вимірювань у межах їхніх похибок, починають із  $q = 2$ , визначають відповідні значення інших підгінних параметрів та перевіряють адекватність моделі. Якщо модель виявилася неадекватною експериментальним даним,

збільшують  $q$  і знову розраховують підгінні параметри. Цю процедуру повторюють до побудови адекватної моделі.

У найпростішому варіанті моделі іонного обміну, що описує адсорбцію аніонів барвників матеріалами із закріпленими протонуваними аміногрупами, центр зв'язування містить одну аміногрупу. Процесу зв'язування аніонів барвника  $(An^-)$  відповідає таке хімічне рівняння:



де  $\sim NH_3^+$  – поверхневий центр зв'язування,  $\beta$  – константа іонообмінної рівноваги.

Розрахунок невідомих констант рівноваги проводили за програмою CLINP 2.1 [31], мінімізуючи критерій

$$\chi_{\text{експ}}^2 = \sum_{k=1}^N w_k \cdot (A_k^{\text{розрахован}} - A_k^{\text{експеримент}})^2, \quad k = 1, 2, \dots, N, \quad (9)$$

де  $k$  – номер експериментальної точки,  $N$  – кількість точок,  $A$  – рівноважна концентрація сорбату, статистичні ваги  $w_k = 1 / (A_k^2 \cdot \sigma_r^2)$ ,  $\sigma_r$  – відносне стандартне відхилення вимірювання  $A_k$  (в даній роботі  $\sigma_r$  приймали рівним 0.10).

Моделі визнавали адекватною, якщо виконувалася нерівність  $\chi_{\text{експ}}^2 < \chi_f^2(5\%)$ , де  $\chi_f^2(5\%)$  – 5 %-ва точка розподілу  $\chi^2$  для  $f = N - q$  ступенів свободи.

Для визначення такого параметру моделі полідентатного зв'язування, як концентрація сорбційних центрів  $T$ , використовували процедуру, описану в роботі [27].

Точність оцінки констант рівноваги перевіряли із застосуванням перехресної оцінки достовірності (крос-валідації, leave-one-out cross-validation) [32], знаходячи інтервали варіювання ( $\Delta$ ) підгінних параметрів моделі при послідовному видаленні з масиву даних, що обробляються, по одній експериментальній точці.

Протонізацію закріплених аміногруп вивчали за різних концентрацій сильного електроліту в розчинах. Це дозволило для кожного значення іонної сили розчину визначати відповідні змішані константи рівноваги реакцій (5)–(7). Для розрахунку термодинамічних констант  $\{K_i^{(q)}\}^T$  використали підхід [33, 34], який ґрунтується на методи

Пітцера розрахунку коефіцієнтів активності електролітів у водних розчинах [35].

### РЕЗУЛЬТАТИ ТА ЇХ ОБГОВОРЕННЯ

Адекватного опису рівноваг протонізації іммобілізованих аміногруп було досягнуто в моделі тридентатного зв'язування (Таблиця 2). Залежності констант протонізації від іонної сили розчинів при 25 °С представлені на рис. 2.

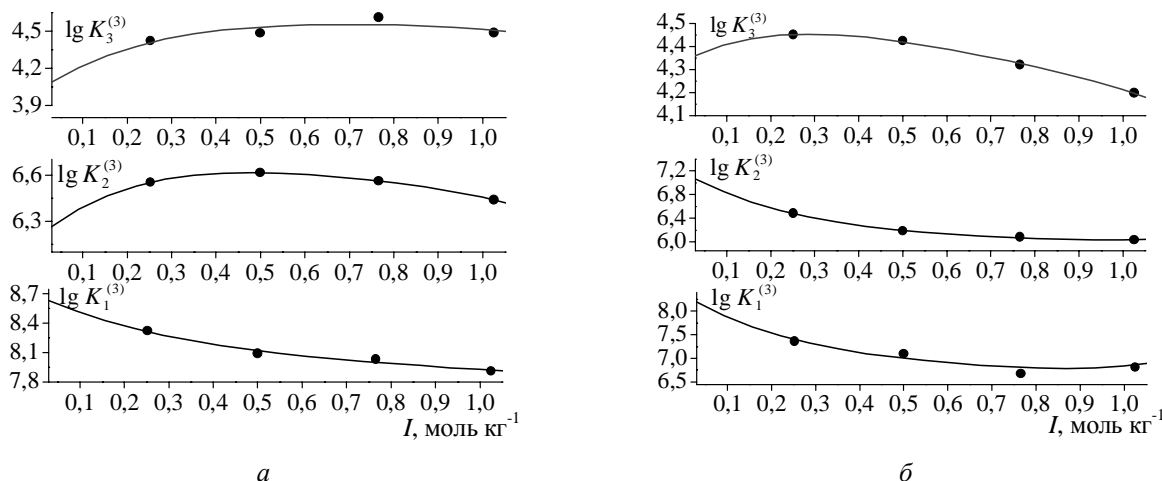


Рис. 2. Залежності логарифмів констант протонування аміногруп на поверхні Матеріалів 1 (а) та 2 (б) від іонної сили розчину ( $I$ )

Таблиця 2. Результати розрахунку параметрів моделі тридентатного зв'язування ( $q = 3$ ), що описує рівноваги протонізації закріплених аміногруп при 25 °С. Тут і далі в дужках вказано стандартні відхилення параметрів

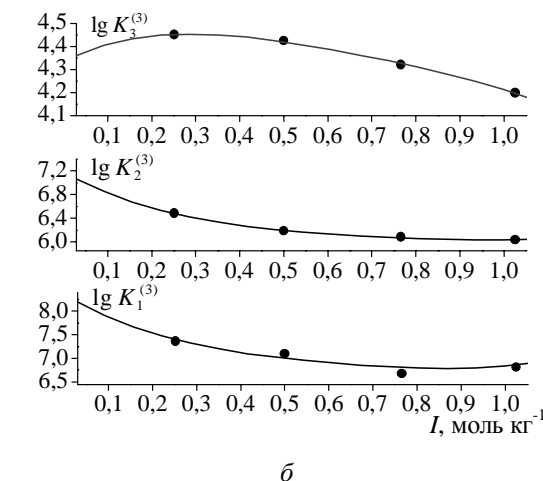
Параметр	$t_{Q_0}$ , ммоль г <sup>-1</sup>	$\lg\{K_1^{(3)}\}^T$	$\lg\{K_2^{(3)}\}^T$	$\lg\{K_3^{(3)}\}^T$	$\gamma$ , % (рН 4.01)	$\gamma$ , % (рН 6.86)
Матеріал 1	2.34	8.69 (0.04)	6.198 (0.003)	4.02 (0.08)	85	39
Матеріал 2	1.96	8.36 (0.18)	7.17 (0.07)	4.33 (0.03)	90	53

Знаючи константи протонізації аміногруп, можна знайти ступені протонування ( $\gamma$ , %) закріплених амінів за різних рН та іонних сил розчину. Такі розрахунки виконали для іонної сили 0.025 моль кг<sup>-1</sup>, що відповідала умовам сорбції барвників з буферних розчинів. При рН ~4 переважна більшість аміногруп є протонною, при рН ~7 частка протонних груп становить 39–53 %. Отже, можна очікувати, що зв'язування аніонів барвників при сорбції зі слабкокислих середовищ буде більш ефективним, ніж при сорбції з нейтрального середовища.

Застосувавши лінеаризоване рівняння Ленгмюра для аналізу рівноваг адсорбції барвників RB4 та EY, переконалися (рис. 3), що адсорбційна модель Ленгмюра є занадто

спрощеною; можна припустити, що на адсорбцію барвників впливають ефекти позитивної кооперативності або схема (3) некоректно подає хімізм адсорбції.

Судячи з результатів моделювання, властивості аміногруп, закріплених у складі Матеріалів 1 та 2, близькі. З підвищенням температури від 20 °С до 40 °С константи рівноваги  $K_i^{(q)}$ ,  $i = 1, 2, \dots, 3$ , підвищуються у 3–12 разів, тобто ступені протонізації закріплених аміногруп зростають.

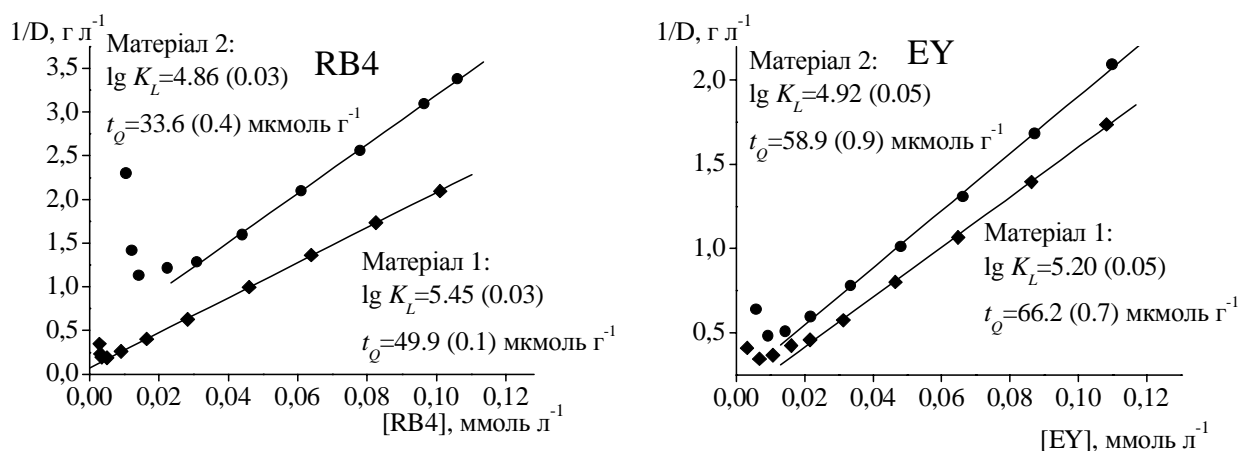


Оскільки барвники RB4 та EY є багатоосновними кислотами, рН розчину впливає на стан їх дисоціації. Ступені утворення ( $\alpha_i$ ) різних хімічних форм барвників представлено на рис. 4. При розрахунках використали такі оцінки  $pK_a$ : для RB4  $pK_{a1} = 0.80$ ,  $pK_{a2} = 1.44$ ,  $pK_{a3} = 7.83$ ,  $pK_{a4} = 12.05$  [24], для EY  $pK_{a1} = 2.81$ ,  $pK_{a2} = 3.75$  [36].

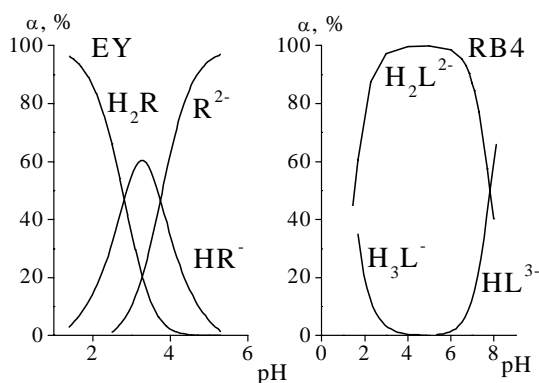
Домінуючою формою барвника RB4 (його молекулярну форму позначимо  $H_4L$ ) при рН 1.5–7.8 є двозарядний аніон  $H_2L^{2-}$ . У розчинах барвника EY з рН < 2 переважають

нейтральна форма  $H_2R$  та аніон  $HR^-$ , з підвищенням рН помітним стає також

утворення іона  $R^{2-}$ , а при рН > 4 саме ця форма стає домінуючою.



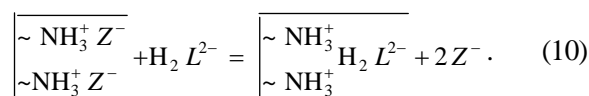
**Рис. 3.** Використання рівняння (4) для опису адсорбції барвників на поверхні аміновмісних ормосилів при 25 °С, рН 4.01 та іонній силі розчину 0.025 моль  $kg^{-1}$ . Параметри адсорбційної моделі Ленгмюра тут і далі визначено лінійним МНК із лінійних ділянок залежностей  $(1/D)$  від рівноважної концентрації барвників у розчинах



**Рис. 4.** Залежності ступенів утворення хімічних форм барвників RB4 та EY від рН

Беручи до уваги ступінь протонування іммобілізованих аміногруп та стан барвників у розчинах при різних рН, можна прогнозувати, що вилучати барвники доцільно зі слабкокислих розчинів, а регенерацію адсорбентів здійснювати у слабколужному середовищі. Для підтвердження цієї гіпотези дослідили адсорбцію барвників RB4 та EY з розчинів з рН ~4 та ~7.

Розглянемо докладно побудову моделі, що описує адсорбцію барвника RB4 Матеріалом 1 при 25 °С з розчину з рН 4.01 та іонною силою 0.025 моль  $kg^{-1}$ . Враховуючи, що у розчині домінує аніон  $H_2L^{2-}$ , припустили, що саме ця форма зв'язується парою закріплених протонуваних аміногруп:

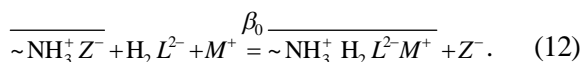


Проте модель, що включала реакцію (10), виявилася неадекватною експериментальним даним:  $\chi^2_{\text{експ}} = 2.1 \cdot 10^3 \gg \chi^2_{f=10}(5\%) = 18.3$ .

Зрозуміти причину надзвичайно низької адекватності цієї моделі для опису адсорбції RB4 дозволило оцінювання відстані між активними поверхневими центрами зв'язування. Середня відстань між центрами ( $l$ , нм), згідно з [37], становить

$$l = \left( \frac{t_Q \cdot N_A}{S_{\text{BET}}} \right)^{-1/2}, \quad (11)$$

де  $N_A$  – стала Авогадро, моль<sup>-1</sup>;  $S_{\text{ВЕТ}}$  – питома площа поверхні, нм<sup>2</sup> г<sup>-1</sup>. Значення  $l$  перевищує молекулярні розміри RB4 (Таблиця 4), через що зв'язування одного аніона RB4 парою поверхневих центрів видається вкрай малоімовірним. Доводиться припустити, що один аніон RB4 взаємодіє з однією протонованою аміногрупою, причому зв'язування двозарядного аніона супроводжується переходом до приповерхневого шару катіонів сольового фону  $M^+$ :



Ця модель набагато краще описує експеримент, ніж модель з реакцією (10):  $\chi_{\text{експ}}^2 = 89.6 > \chi_{f=10}^2(5\%) = 18.3$ , але все ще не є адекватною. Формально, модель з реакцією (12) відповідає адсорбційній моделі Ленгмюра: оскільки при адсорбції RB4 іонна сила розчину залишається практично сталою, між параметрами моделей існує однозначний зв'язок:

$$\lg \beta_0 = \lg K_L - \lg \frac{t(M^+)}{t(Z^-)} - \lg \frac{\alpha_{\text{H}_2\text{L}^{2-}}}{100}, \quad (13)$$

де  $t(M^+) = t(Z^-) = 0.025$  моль л<sup>-1</sup>,  $\alpha_{\text{H}_2\text{L}^{2-}}$  – ступінь утворення іонів  $\text{H}_2 \text{L}^{2-}$  (при рН 4.01  $\alpha_{\text{H}_2\text{L}^{2-}} = 99.7\%$ ). Значення  $\lg \beta_0$ , розраховане нелінійним зваженим МНК при мінімізації критерію (9), дорівнює 5.37 (0.08), що у межах похибки збігається з оцінкою  $\lg \beta_0 = 5.45$  (0.03), знайденою за рівнянням (13).

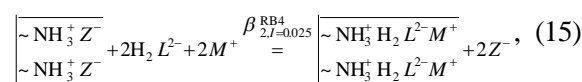
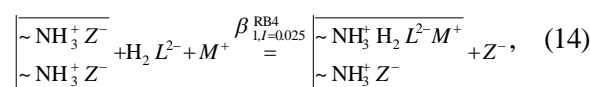
Можливість впливу на адсорбційні рівноваги позитивних ефектів кооперативності, про що свідчить нелінійний характер залежності  $(1/D)$  від рівноважної концентрації

$$\lg \beta_{1,I}^{\text{RB4}} = \lg \beta_{1,I=0.025}^{\text{RB4}} + \lg \frac{\gamma_{\text{Cl}^-,I=0.025}}{\gamma_{\text{Cl}^-,I}} - \lg \frac{\gamma_{\text{K}^+,I=0.025}}{\gamma_{\text{K}^+,I}} + \lg \frac{\gamma_{\text{H}_2\text{L}^{2-},I=0.025}}{\gamma_{\text{H}_2\text{L}^{2-},I}}, \quad (16)$$

$$\lg \beta_{2,I}^{\text{RB4}} = \lg \beta_{2,I=0.025}^{\text{RB4}} + 2 \cdot \lg \frac{\gamma_{\text{Cl}^-,I=0.025}}{\gamma_{\text{Cl}^-,I}} - 2 \cdot \lg \frac{\gamma_{\text{K}^+,I=0.025}}{\gamma_{\text{K}^+,I}} + 2 \cdot \lg \frac{\gamma_{\text{H}_2\text{L}^{2-},I=0.025}}{\gamma_{\text{H}_2\text{L}^{2-},I}}, \quad (17)$$

де  $\gamma_{\text{Cl}^-,I}$ ,  $\gamma_{\text{K}^+,I}$ ,  $\gamma_{\text{H}_2\text{L}^{2-},I}$  – коефіцієнти активності відповідних іонів для іонної сили  $I$ . Хоча звичайні термодинамічні методи

RB4 у розчині, змушує звернутися до моделі полідентатного зв'язування. Вже найпростіший варіант моделі з  $q = 2$  та можливими реакціями



де  $\beta_{1,I=0.025}^{\text{RB4}}$ ,  $\beta_{2,I=0.025}^{\text{RB4}}$  – концентраційні константи рівноваги, визначені для іонної сили розчину 0.025 моль кг<sup>-1</sup>, виявився адекватним експерименту:  $\chi_{\text{експ}}^2 = 8.1 < \chi_{f=9}^2(5\%) = 16.9$ .

Адекватність моделі ще не доводить її правильності. Для верифікації побудованої моделі залучили дані про адсорбцію RB4 з розчинів із різними концентраціями сильного електроліту KCl. У разі справедливості моделі з реакціями (14) та (15), відповідно до принципу Ле-Шательє, варіювання концентрації сильного електроліту зсуває стан адсорбційних рівноваг лише за рахунок зміни концентраційних констант рівноваги  $\beta_1^{\text{RB4}}$ ,  $\beta_2^{\text{RB4}}$  і, таким чином, не може бути значним. Дійсно, при варіюванні іонної сили від 0.025 до 0.79 моль кг<sup>-1</sup> ступені вилучення RB4 змінюються менше, ніж на 10% (Таблиця 3). Із використанням параметрів моделі МПЗ, визначених для  $I = 0.025$  моль кг<sup>-1</sup>, оцінили значення  $R$  для вивчених іонних сил. При розрахунках урахували вплив концентрації сильного електроліту на значення концентраційних констант рівноваги реакцій (14), (15). Нехтуючи впливом іонної сили на коефіцієнти активності незаряджених частинок, можна записати:

дозволяють вимірювати лише середні коефіцієнти активності електролітів, із застосуванням певних припусків середні коефіцієнти активності можна поділити на

іонні складові. В цій роботі використали оцінки  $\gamma_{Cl^-,I}$ ,  $\gamma_{K^+,I}$ , отримані в роботі [38].

Коефіцієнти активності аніонів  $H_2L^{2-}$  оцінювали за рівнянням Дебая-Хюккеля

$$\lg \gamma_{H_2L^{2-}} = -\frac{0.51 \cdot z^2 \sqrt{I}}{1 + 3.3 \cdot a \cdot \sqrt{I}}, \quad (18)$$

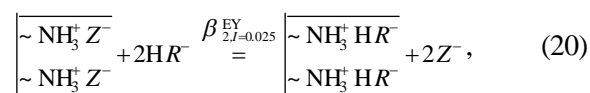
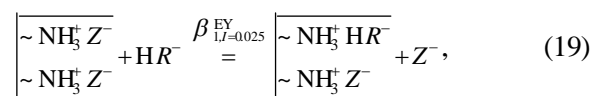
де  $z$  – заряд іона в атомних одиницях,  $a$  – ефективний діаметр іона (нм). Для таких великих за розміром іонів, як аніони барвників, ефективні діаметри значно відрізняються від молекулярних розмірів. Тут і при інших розрахунках скористалися рекомендацією Кольтгофа та співавторів [39] використовувати для іонів барвників значення  $a = 7$  нм. Розраховані значення  $R$  у межах похибки визначення збігаються з вимірними (Таблиця 3), що є вагомим аргументом на користь моделі.

Модель з реакціями (14) та (15) адекватно відтворює рівноваги адсорбції RB4 Матеріалом 1 як зі слабкокислих (рН 4.0), так і з практично нейтральних (рН 6.8–6.9) розчинів при різних температурах (Таблиця 4). Це ж стосується й адсорбції RB4 Матеріалом 2 (Таблиця 4). Як і очікувалося, ефективні сорбційні ємності Матеріалів 1 та 2 по відношенню до RB4 при переході від слабкокислого середовища до нейтрального суттєво знижуються.

У нейтральному середовищі ступінь утворення іонів  $HL^{3-}$  наближається до 10%. Тому не можна *a priori* виключити, що і ці іони можуть зв'язуватися поверхневими центрами при адсорбції RB4. Але всі випробувані моделі, що передбачали участь в адсорбції аніонів  $HL^{3-}$ , виявилися надлишковими. Це приводить до таких висновків: а) адсорбція RB4 викликана зв'язуванням поверхневими активними центрами лише домінуючих у розчині аніонів барвника  $H_2L^{2-}$ ; б) при переході від нейтральних до слабколужних середовищ адсорбція RB4 зменшується завдяки не лише зменшенню концентрації закріплених протонуваних аміногруп, але й зростанню ступенів утворення аніона  $HL^{3-}$ , що не адсорбується.

Розглянемо побудову моделі, що описує адсорбцію Матеріалом 1 барвника ЕУ при 25 °С з розчину з рН 4.01 та іонною силою 0.025 моль  $kg^{-1}$ . У розчинах з рН ~4 переважає двозарядний аніон  $R^{2-}$ , але і ступінь утворення іона  $HR^{-}$  (35%) є значним. Ураховуючи вплив на адсорбційні рівноваги ефектів

кооперативності (рис. 3), модель для опису адсорбції ЕУ може включати рівноважні реакції



а також реакції, що передбачають зв'язування активними центрами поверхні іонів  $R^{2-}$ . Вже найпростіша модель з реакціями (19), (20) виявилася адекватною експерименту (Таблиця 5), а реакції зв'язування іонів  $R^{2-}$  виявилися надлишковими. Висновок про те, що іони  $R^{2-}$  не зв'язуються активними центрами поверхні, підтверджується тим фактом, що з розчинів із рН 6.86, в яких ступінь утворення іонів  $R^{2-}$  становить 90%, вилучається не більше 3% ЕУ.

Для верифікації моделі використали такий же підхід, що і для перевірки моделі адсорбції барвника RB4: залучили дані про вилучення ЕУ з розчинів із різними концентраціями сильного електроліту. Застосування принципу Ле-Шательє до рівноваг (19), (20) свідчить, що, на відміну від адсорбції RB4, підвищення концентрації сильного електроліту суттєво знижуватиме адсорбцію ЕУ. Саме такий вплив і спостерігався в експерименті (Таблиця 3).

Ступені вилучення ЕУ оцінювали з використанням параметрів МПЗ, визначених для іонної сили розчину 0.025 моль  $kg^{-1}$ . Потрібні для розрахунків значення концентраційних констант рівноваги при різних іонних силах оцінювали за формулами

$$\lg \beta_{1,I}^{EY} = \lg \beta_{1,I=0.025}^{EY} + \lg \frac{\gamma_{Cl^-,I=0.025}}{\gamma_{Cl^-,I}} - \lg \frac{\gamma_{HR^-,I=0.025}}{\gamma_{HR^-,I}}, \quad (21)$$

$$\lg \beta_{2,I}^{EY} = \lg \beta_{2,I=0.025}^{EY} + 2 \cdot \lg \frac{\gamma_{Cl^-,I=0.025}}{\gamma_{Cl^-,I}} - 2 \cdot \lg \frac{\gamma_{HR^-,I=0.025}}{\gamma_{HR^-,I}}, \quad (22)$$

коефіцієнти активності аніонів  $HR^{-}$  оцінювали за рівнянням (18). У межах експериментальних похибок розраховані значення  $R$  збігаються з вимірними (Таблиця 3), що доводить правильність моделі.



**Таблиця 3.** Експериментальні та розраховані ступені вилучення барвників з розчинів з початковою концентрацією при 25 °С та рН 4.01

$I, \text{ моль кг}^{-1}$	Активний блакитний							
	Матеріал 1 ( $C_0(\text{RB4}) = 98.9 \text{ мкмоль л}^{-1}$ )				Матеріал 2 ( $C_0(\text{RB4}) = 99.5 \text{ мкмоль л}^{-1}$ )			
	$\lg \beta_{1,I}^{\text{RB4}}$	$\lg \beta_{2,I}^{\text{RB4}}$	$R, \%$		$\lg \beta_{1,I}^{\text{RB4}}$	$\lg \beta_{2,I}^{\text{RB4}}$	$R, \%$	
	Експеримент		Розрахунок		Експеримент		Розрахунок	
0.025	4.6	10.56	83 (3)	86	4.07	9.20	56 (4)	56
0.28	4.45	10.27	82 (4)	82	3.93	8.91	55 (5)	50
0.54	4.41	10.18	76 (5)	81	3.88	8.82	54 (5)	48
0.79	4.39	10.15	74 (5)	81	3.86	8.79	53 (5)	47

$I, \text{ моль кг}^{-1}$	Еозин жовтий							
	Матеріал 1 ( $C_0(\text{EY}) = 46.5 \text{ мкмоль л}^{-1}$ )				Матеріал 2 ( $C_0(\text{EY}) = 47.7 \text{ мкмоль л}^{-1}$ )			
	$\lg \beta_{1,I}^{\text{EY}}$	$\lg \beta_{2,I}^{\text{EY}}$	$R, \%$		$\lg \beta_{1,I}^{\text{EY}}$	$\lg \beta_{2,I}^{\text{EY}}$	$R, \%$	
	Експеримент		Розрахунок		Експеримент		Розрахунок	
0.025	3.72	7.51	86 (1)	86	3.21	7.42	81 (1)	79
0.28	3.80	7.67	50 (5)	40	3.29	7.58	22 (4)	24
0.54	3.82	7.70	39 (6)	29	3.31	7.62	10 (4)	12
0.79	3.83	7.73	30 (7)	20	3.32	7.65	6 (4)	8

**Таблиця 4.** Результати моделювання рівноваг адсорбції RB4 з розчинів з іонною силою 0.025 моль  $\text{кг}^{-1}$

$t, \text{ }^\circ\text{C}$	pH	$\zeta_0, \text{ мкмоль л}^{-1}$	$I, \text{ нм}$	$\lg \beta_{1,I=0.025}^{\text{RB4}}$	$\Delta(\lg \beta_{1,I=0.025}^{\text{RB4}})$	$\lg \beta_{2,I=0.025}^{\text{RB4}}$	$\Delta(\lg \beta_{2,I=0.025}^{\text{RB4}})$	$\chi_{\text{експ}}^2 / \chi_{\text{т}}^2$
<b>Матеріал 1</b>								
20	4.00	46.9	1.97	4.92 (0.22)	4.78–5.15	10.36 (0.06)	10.30–10.40	14.0/15.5
25	4.01	49.9	1.91	4.6 (0.4)	3.9–5.0	10.56 (0.05)	10.51–10.60	11.1/16.9
30	4.01	53.5	1.85	4.75 (0.19)	4.54–4.96	10.82 (0.03)	10.81–10.84	3.8/16.9
35	4.02	59.2	1.76	4.5 (0.4)	4.3–4.8	10.88 (0.03)	10.85–10.90	5.7/16.9
40	4.02	62.9	1.7	4.5 (0.4)	3.8–4.7	11.02 (0.03)	11.00–11.04	5.5/16.9
20	6.87	23.5	2.79	*		9.19 (0.05)	9.15–9.23	2.0/14.1
25	6.86	24.1	2.75	*		9.10 (0.05)	9.06–9.15	2.7/14.1
30	6.84	24.7	2.72	*		9.58 (0.01)	9.57–9.59	0.3/14.1
35	6.84	26.1	2.65	4.58 (0.07)	4.39–4.61	10.09 (0.01)	10.07–10.10	0.2/15.5
40	6.83	32.9	2.36	5.37 (0.05)	5.25–5.40	10.31 (0.03)	10.28–10.35	2.0/14.1
<b>Матеріал 2</b>								
20	4.00	34.0	2.68	3.8 (0.4)	3.63–4.26	9.06 (0.05)	9.03–9.08	2.8/14.1
25	4.01	38.0	2.53	4.07 (0.3)	3.7–4.4	9.20 (0.06)	9.19–9.24	5.9/15.5
30	4.01	43.5	2.37	4.28 (0.25)	4.17–4.56	9.39 (0.06)	9.36–9.41	6.9/15.5
35	4.02	47.0	2.28	4.61 (0.17)	4.54–4.84	9.59 (0.06)	9.55–9.61	10.6/15.5
40	4.02	50.0	2.21	4.89 (0.12)	4.85–5.05	9.85 (0.06)	9.80–9.87	12.1/16.9
20	6.87	18.9	3.59	*	*	7.9 (0.07)	7.84–7.97	3.8/14.1
25	6.86	21.2	3.39	3.7 (0.3)	3.5–4.1	8.10 (0.12)	7.92–8.16	1.9/16.9
30	6.84	26.2	3.05	4.04 (0.13)	3.98–4.22	8.23 (0.10)	8.16–8.28	1.5/14.1
35	6.84	28.5	2.93	4.11 (0.18)	4.03–4.32	8.55 (0.10)	8.48–8.59	2.8/14.1
40	6.83	33.0	2.72	4.31 (0.15)	4.25–4.49	8.65 (0.11)	8.58–8.70	4.3/14.1

\* надлишковий параметр

Таблиця 5. Результати моделювання рівноваг адсорбції ЕУ з розчинів з іонною силою 0.025 моль кг<sup>-1</sup>

$t, ^\circ\text{C}$	pH	$t_0, \text{мкмоль г}^{-1}$	$l, \text{нм}$	$\lg \beta_{1,I=0.025}^{\text{EY}}$	$\Delta(\lg \beta_{1,I=0.025}^{\text{EY}})$	$\lg \beta_{2,I=0.025}^{\text{EY}}$	$\Delta(\lg \beta_{2,I=0.025}^{\text{EY}})$	$\chi_{\text{експ}}^2 / \chi_{\text{т}}^2$
<b>Матеріал 1</b>								
20	4.00	58.0	1.77	3.43 (0.06)	3.41–3.46	7.40 (0.02)	7.39–7.42	4.0/14.1
25	4.01	69.0	1.63	3.721 (0.005)	3.707–3.728	7.508 (0.003)	7.505–7.512	0.03/15.5
30	4.01	81.2	1.50	3.84 (0.01)	3.81–3.84	7.782 (0.002)	7.777–7.784	0.3/16.9
35	4.02	91.0	1.42	3.897 (0.007)	3.886–3.899	7.977 (0.003)	7.975–7.978	0.1/19.7
40	4.02	98.9	1.36	3.998 (0.004)	3.996–4.003	8.110 (0.002)	8.109–8.111	0.04/19.7
<b>Матеріал 2</b>								
20	4.00	44.0	2.36	2.96 (0.05)	2.94–3.00	7.364 (0.006)	7.36–7.37	0.05/12.6
25	4.01	54.3	2.12	3.22 (0.10)	3.15–3.44	7.42 (0.02)	7.40–7.45	0.8/14.1
30	4.01	65.5	1.93	3.43 (0.07)	3.36–3.49	7.55 (0.02)	7.54–7.56	1.6/15.5
35	4.02	70.1	1.87	3.50 (0.03)	3.49–3.52	7.68 (0.01)	7.66–7.67	0.3/16.9
40	4.02	78.1	1.77	3.60 (0.01)	3.58–3.60	7.770 (0.004)	7.766–7.771	0.1/18.3

Підвищення температури сприяє адсорбції барвників із розчинів. Це пояснюється як збільшенням ступенів протонізації закріплених аміногруп і відповідним зростанням сорбційної ємності матеріалів, так і підвищенням констант рівноваги реакцій вилучення ЕУ та RB4 (Таблиці 4 та 5).

Для процесів вилучення обох досліджених барвників другі ступінчасті константи рівноваги  $K_{2,I} = \beta_{2,I} / \beta_{1,I}$  перевищують значення

$\beta_{1,I}$  (в деяких випадках параметр  $\beta_{1,I}$  є настільки малим, що взагалі не піддається визначенню), що однозначно вказує на вплив ефектів позитивної кооперативності на адсорбційні рівноваги: приєднання до центру зв'язування  $\sim \text{NH}_3^+ Z^-$  одного аніона барвника сприяє

приєднанню наступного аніона.

В дослідженому діапазоні температур константи адсорбційних рівноваг змінюються менше, ніж на порядок; при моделюванні були

визначені не термодинамічні, а концентраційні константи рівноваги. Через це значення термодинамічних параметрів реакцій зв'язування аніонів барвників (Таблиця 6), одержаних за температурними залежностями констант  $\beta_{2,I=0.025}^{\text{RB4}}$  та  $\beta_{2,I=0.025}^{\text{EY}}$ , можна вважати лише наближеними. Але і з одержаних грубих оцінок видно, що значення термодинамічних функцій мало залежать від матеріалу, барвника та pH, що добре узгоджується з електростатичним механізмом утримування аніонів барвників біля заряджених поверхневих центрів.

Досліджені матеріали забезпечують ефективне очищення розчинів від аніонних барвників: ступені вилучення досягають 90–95 % при легкодосяжних відношеннях маси матеріалу до об'єму розчину (рис. 5).

Таблиця 6. Термодинамічні параметри зв'язування аніонів RB4 (реакція (15)) та ЕУ (реакція (20))

pH	RB4		ЕУ	
	$\Delta H^0, \text{кДж моль}^{-1}$	$\Delta S^0, \text{Дж моль}^{-1} \text{К}^{-1}$	$\Delta H^0, \text{кДж моль}^{-1}$	$\Delta S^0, \text{Дж моль}^{-1} \text{К}^{-1}$
<b>Матеріал 1</b>				
4.00–4.02	58 (6)	394 (21)	66 (5)	368 (17)
6.83–6.87	113 (21)	557 (71)		
<b>Матеріал 2</b>				
4.00–4.02	69 (5)	408 (17)	38 (3)	268 (9)
6.83–6.87	68 (9)	385 (31)		

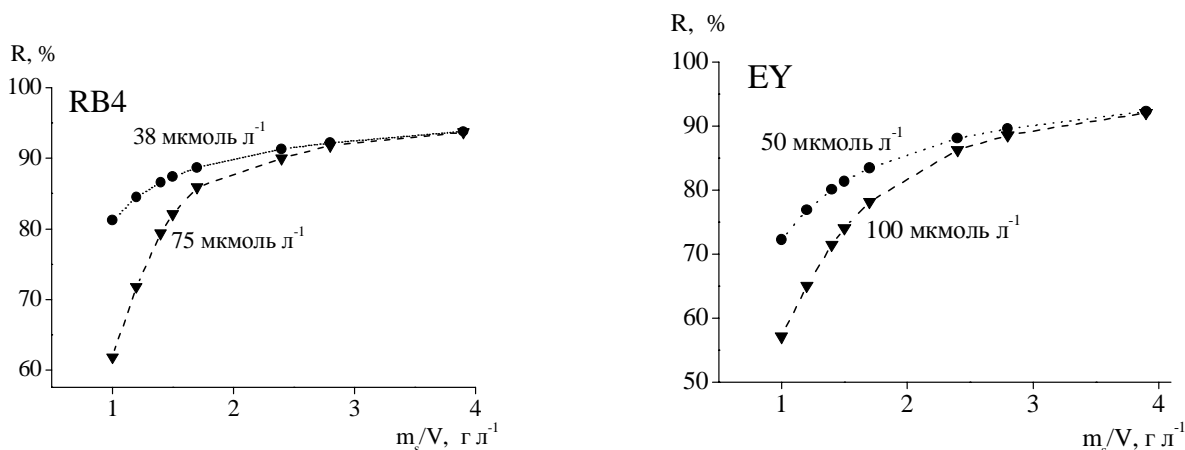


Рис. 5. Залежність ступеня вилучення барвників від відношення  $m_s/V$  для Матеріалу 1 (25 °С, рН 4.01)

Регенерацію матеріалів легко здійснити, використовуючи розчин  $\text{NaHCO}_3$ , оскільки при  $\text{pH} > 8$  барвники знаходяться у вигляді таких аніонів, які практично не взаємодіють з поверхневими аміногрупами ормосилів, а ступінь протонування самих аміногруп є низьким. При обробці  $\sim 100$  мг матеріалів із концентрацією адсорбованих барвників  $5\text{--}30$  мкмоль  $\text{г}^{-1}$  50 мл розчину  $\text{NaHCO}_3$  з концентрацією  $70$   $\text{г л}^{-1}$  вимивається  $90\text{--}95$  % барвників, причому матеріали повністю зберігають сорбційну ємність після щонайменше 5 циклів адсорбція / десорбція.

### ВИСНОВКИ

Аміновмісні ормосили є ефективними адсорбентами для вилучення з розчинів аніонних барвників Еозину жовтого та Активного блакитного. Адсорбційна модель Ленгмюра є занадто спрощеною для коректного опису рівноваг адсорбції. Адекватно відтворює експериментальні дані та надає змістовну інформацію про хімізм зв'язування барвників модель іонного обміну, що враховує вплив на адсорбцію ефектів кооперативності. За допомогою моделі визначено значення ефективної сорбційної ємності аміновмісних ормосилів по відношенню до барвників та визначено константи адсорбційних рівноваг. Побудовані моделі верифіковано із залученням незалежних експериментальних даних про адсорбцію барвників із розчинів із різними

концентраціями сильного електроліту. Значення термодинамічних параметрів зв'язування барвників мало залежать від матеріалу, барвника та рН, що добре узгоджується з електростатичним механізмом утримування аніонів барвників біля заряджених центрів поверхні.

Аміновмісні ормосили здатні ефективно вилучати аніонні барвники з розчинів. Перевагами матеріалів є економічність синтезу, висока сорбційна ємність (до  $100$  мкмоль  $\text{г}^{-1}$ ) і простота регенерації, що робить їх перспективними адсорбентами для очищення забруднених промислових стоків від барвників.

*Робота виконана за часткової фінансової підтримки Міністерства освіти і науки України (НДР 0111U010517, 0112U008337, 0113U002428). Автори глибоко вдячні професору М.О. Мчедлову-Петросяну за корисні поради, професору Йошиітаці Гушикему (університет штату Сан-Пауло в Кампінасі, UNICAMP) та професору Еділсону В. Бенвенутті (Федеральний університет штату Ріу-Гранді-ду-Сул, UFRGS) за допомогу у проведенні експериментів із визначення характеристик аміновмісних ормосилів. А.П. дякує Фонду підтримки наукових досліджень штату Сан-Пауло, Бразилія (FAPESP) за надання гранту 12/50228-5. О.Т. вдячний університету UNICAMP за стажування на кафедрі неорганічної хімії.*

## Равновесия адсорбции анионных красителей Эозина желтого и Активного голубого аминосодержащими ормосилами

О.С. Ткаченко, А.А. Михралиева, А.В. Пантелеймонов, Р.В. Сухов, Ю.В. Холин

Харьковский национальный университет имени В.Н. Каразина  
площадь Свободы, 4, Харьков, 61022, Украина, kholin@karazin.ua

*Исследована адсорбция анионных красителей Эозина желтого и Активного голубого аминосодержащими ормосилами. Протолитические равновесия с участием иммобилизованных аминов определены по результатам зондирования поверхности материалов ионами  $H^+$ . Адсорбционная модель Ленгмюра слишком упрощена и не обеспечивает корректного описания адсорбции красителей. Адекватное описание адсорбционных равновесий при корректном учете химизма адсорбции красителей достигнуто в модели полидентатного связывания. Данная модель учитывает и ионный механизм связывания красителей, и влияние на адсорбцию эффектов положительной кооперативности. Эффективная сорбционная емкость исследованных материалов по отношению к изученным красителям достигает  $100 \text{ мкмоль} \cdot \text{г}^{-1}$ . Высокие значения констант адсорбционных равновесий доказывают, что аминосодержащие ормосилы являются эффективными адсорбентами для удаления анионных красителей. Адсорбцию красителей необходимо проводить из слабых кислотных растворов, а для регенерации адсорбентов создавать в растворах слабощелочную среду. Аминосодержащие ормосилы полностью сохраняют сорбционную емкость после как минимум пяти циклов адсорбции-десорбции.*

**Ключевые слова:** аминосодержащие ормосилы, Эозин желтый, Активный голубой, ионный обмен, адсорбция

## Adsorption equilibria of anionic dyes Eosin Yellow and Reactive Blue 4 on amino-containing ormosils

O.S. Tkachenko, A.A. Mikhralieva, A.V. Panteleimonov, R.V. Sukhov, Yu.V. Kholin

V.N. Karazin Kharkiv National University  
4 Svoboda Square, Kharkiv, 61022, Ukraine, kholin@karazin.ua

*Adsorption of anionic dyes Eosin Yellow and Reactive Blue 4 by amine containing ormosils has been studied. The probing of the material surfaces with the  $H^+$  ions has been used to characterize quantitatively protolytic equilibria of immobilized amines. The Langmuir adsorption model is too simplified and does not provide the correct description of the dye adsorption. The adequate description of adsorption equilibria as well as the reasonable presentation of chemistry involved in the adsorption processes was achieved within the framework of the model of polydentate binding. This model takes into account both the real ion exchange mechanism of the dye binding and the positive cooperativity effects influencing the adsorption equilibria. The effective sorption capacities of the studied materials in respect to the studied dyes reach  $100 \text{ } \mu\text{mol} \cdot \text{g}^{-1}$ . The high values of the constants of adsorption equilibria evidence that amine containing ormosils are efficient adsorbents for removing anionic dyes. The weakly acidic medium provides high degrees of the dye adsorption, while the regeneration of the adsorbents should be performed with the use of weakly alkaline solutions. The amine containing ormosils remain full sorption capacities after at least five adsorption-desorption cycles.*

**Keywords:** amine containing ormosils, Eosin Yellow, Reactive Blue 4, ion exchange, adsorption

ЛІТЕРАТУРА

1. İyim T.B., Güçlü G. Removal of basic dyes from aqueous solutions using natural clay // *Desalination*. – 2009. – V. 249. – P. 1377–1379.
2. Binupriya A.R., Sathishkumar M., Ku C.S., Yun S.-I. Sequestration of Reactive Blue 4 by free and immobilized *Bacillus subtilis* cells and its extracellular polysaccharides // *Colloids Surf., B: Biointerfaces*. – 2010. – V. 76. – P. 179–185.
3. Bayramoglu G., Celik G., Arica M.Y. Biosorption of Reactive Blue 4 dye by native and treated fungus *Phanerochaete chrysosporium*: Batch and continuous flow system studies // *J. Hazard. Mater.* – 2006. – V. B137. – P. 1689–1697.
4. Pavan F.A., Dias S.L.P., Lima E.C., Benvenuti E.V. Removal of Congo red from aqueous solution by anilinepropylsilica xerogel // *Dye. Pigments*. – 2008. – V. 76. – P. 64–69.
5. Golder A.K., Hridaya N., Samanta A.N., Ray S. Electrocoagulation of methylene blue and eosin yellowish using mild steel electrodes // *J. Hazard. Mater.* – 2005. – V. B127. – P. 134–140.
6. Ferella F., Michelis I.D., Zerbini C., Vegliò F. Advanced treatment of industrial wastewater by membrane filtration and ozonation // *Desalination*. – 2013. – V. 313. – P. 1–11.
7. Hassan H., Hameed B.H. Fe–clay as effective heterogeneous Fenton catalyst for the decolorization of Reactive Blue 4 // *Chem. Eng. J.* – 2011. – V. 171. – P. 912–918.
8. Crini G. Non-conventional low-cost adsorbents for dye removal: A review // *Bioresour. Technol.* – 2006. – V. 97. – P. 1061–1085.
9. Alver E., Metin A.Ü. Anionic dye removal from aqueous solutions using modified zeolite: Adsorption kinetics and isotherm studies // *Chem. Eng. J.* – 2012. – V. 200–202. – P. 59–67.
10. Wawrzkiwicz M. Removal of C.I. Basic Blue 3 dye by sorption onto cation exchange resin, functionalized and non-functionalized polymeric sorbents from aqueous solutions and wastewaters // *Chem. Eng. J.* – 2013. – V. 217. – P. 414–425.
11. Kyzas G.Z., Fu J., Matis K.A. The change from past to future for adsorbent materials in treatment of dyeing wastewaters // *Mater.* – 2013. – V. 6. – P. 5131–5158.
12. Anbia M., Salehi S. Removal of acid dyes from aqueous media by adsorption onto amino-functionalized nanoporous silica SBA-3 // *Dye. Pigment*. – 2012. – V. 94, N 1. – P. 1–9.
13. Yang H., Feng Q. Direct synthesis of pore-expanded amino-functionalized mesoporous silicas with dimethyldecylamine and the effect of expander dosage on their characterization and decolorization of sulphonated azo dyes // *Microporous Mesoporous Mater.* – 2010. – V. 135, N 1–3. – P. 124–130.
14. Rehman F., Volpe P.L.O., Airoidi C. Free amino and imino-bridged centres attached to organic chains bonded to structurally ordered silica for dye removal from aqueous solution // *J. Environ. Manag.* – 2014. – V. 133. – P. 135–143.
15. Cestari A.R., Vieira E.F.S., Vieira G.S. et al. The removal of reactive dyes from aqueous solutions using chemically modified mesoporous silica in the presence of anionic surfactant—The temperature dependence and a thermodynamic multivariate analysis // *J. Hazard. Mater.* – 2009. – V. 161, N 1. – P. 307–316.
16. Tkachenko O., Panteleimonov A., Padalko I. et al. Silica functionalized with 1-propyl-3-methylimidazolium chloride as an efficient adsorbent for the removal of Eosin Yellow and Reactive Blue 4 // *Chem. Eng. J.* – 2014. – V. 254. – P. 324–332.
17. Echeverria J.C., Vicente P., Estella J., Garrido J.J. A fiber-optic sensor to detect volatile organic compounds based on a porous silica xerogel film // *Talanta*. – 2012. – V. 99. – P. 433–440.
18. Tkachenko O., Rahim A., Baraban A. et al. Hybrid silica-organic material with immobilized amino groups: surface probing and use for electrochemical determination of nitrite ions // *J. Sol-Gel Sci. Technol.* – 2013. – V. 67, N 1. – P. 145–154.
19. Dash S., Mishra S., Patel S., Mishra B.K. Organically modified silica: Synthesis and applications due to its surface interaction with organic molecules // *Adv. Colloid Interface Sci.* – 2008. – V. 140. – P. 77–94.
20. Macquarrie D.J. Organically modified hexagonal mesoporous silicas. Clean synthesis of catalysts and the effect of high loading and non-catalytic second groups on catalytic activity of amine-derivatised materials // *Green Chem.* – 1999. – V. 1, N 4. – P. 195–198.
21. Tarkhanova I., Zelikman V., Gantman M. The complexes of copper with grafted ionic liquids in the environmentally important processes // *Appl. Catalysis A: General*. – 2014. – V. 470. – P. 81–88.
22. Zagorodni A.A. Ion Exchange Materials: Properties and Applications. – Amsterdam: Elsevier, 2007. – 496 p.
23. Pirillo S., Cornaglia L., Ferreira M.L., Rueda E.H. Removal of Fluorescein using different iron oxides as adsorbents: Effect of pH // *Spectrochim. Acta, Part A*. – 2008. – V. 71, N 2. – P. 636–643.
24. Epolito W.J., Lee Y.H., Bottomley L.A., Pavlostathis S.G. Characterization of the textile anthraquinone dye Reactive Blue 4 // *Dye. Pigment*. – 2005. – V. 67, N 1. – P. 35–46.

25. Ткаченко О.С., Христенко І.В., Міхралієва А.А., та ін. Вплив природи темплату на структурні, морфологічні та сорбційні властивості орвано-мінеральних матеріалів з іммобілізованими аміногрупами // Вісник Харківського національного університету. – 2013. – № 1085, Вип. 22(45). – С. 167–178.
26. Государственная система обеспечения единства измерений. Шкала рН водных растворов: ГОСТ 8.134-98 – [Введен 1999-07-01]. – Москва: издательство стандартов ИПК, 1998. – 11 с. – (Межгосударственный стандарт).
27. Panteleimonov A., Tkachenko O., Varaban A. et al. Probing silica-organic hybrid materials using small probes: simulation of adsorption equilibria influenced by cooperativity effects // Adsorpt. Sci. Technol. – 2014. – V. 32, N 4. – P. 305–320.
28. Барабан А.Ю., Христенко І.В., Ткаченко О.С. и др. Построение моделей, описывающих протолитические равновесия на поверхности аминоксерогеля // Хімія, фізика та технологія поверхні. – 2012. – Т.3, № 1. – С. 45–52.
29. Холін Ю.В., Зайцев В.М., Мерний С.О. Вивчення стану протионів в адсорбційному шарі комплексоутворюючих кремнеземів з прищепленими аміногрупами // Доповіді АН України. – 1994. – № 3. – С. 135–139.
30. Kholin Yu.V., Shabaeva Yu.V. Equilibria in the grafted layer of silica chemically modified with propionic acid // Funct. Mater. – 1999. – V. 6, N 1. – P. 131–138 (in Russian).
31. Clinp 2.1 program <http://www-chemo.univer.kharkov.ua/kholin/clinp.html>.
32. Arlot S., Celisse A. A survey of cross-validation procedures for model selection // Statist. Surv. – 2010. – V. 4. – P. 40–79.
33. Холін Ю.В., Бугаевский А.А., Коняев Д.С., Шабаета Ю.В. Аппроксимация методом Питцера зависимости констант равновесия реакций на поверхности комплексообразующих кремнеземов от ионной силы растворов // Укр. хим. журн. – 1999. – Т. 65, № 8. – С. 110–113.
34. Kholin Y.V., Myerniy S.A., Shabaeva Y.V. et al. Chemisorption of hydrogen ions on aminosilica surfaces at different temperatures // Adsorpt. Sci. Technol. – 2003. – V. 21, N 1. – P. 53–66.
35. Pitzer K.S., Mayorga G.J. Thermodynamics of electrolytes. II. Activity and osmotic coefficients for strong electrolytes with one or both ions univalent // J. Phys. Chem. – 1973. – V. 77, N 19. – P. 2300–2308.
36. Mchedlov-Petrossyan N.O., Kukhtik V.I., Bezuglyi V.D. Dissociation, tautomerism and electroreduction of xanthenes and sulfonephthalein dyes in N,N-dimethylformamide and other solvents // J. Phys. Org. Chem. – 2003. – V. 16, N 7. – P. 380–397.
37. Denofre S., Gushikem Y., de Castro S.C., Kawano Y. Stability and surface acidity of niobium oxide grafted on a silica gel surface // J. Chem. Soc. Faraday Trans. – 1993. – V. 89, N 7. – P. 1057–1061.
38. Dash D., Kumar S., Mallika C., Mudali U.K. New data on activity coefficients of potassium, nitrate, and chloride ions in aqueous solutions of KNO<sub>3</sub> and KCl by ion selective electrodes // ISRN Chem. Eng. – 2012. – Article ID 730154, 5 p.
39. Kolthoff I.M., Bhowmik S., Chantooni M.K.jr. Acid-base indicator properties of sulfonephthaleins and benzeins in acetonitrile // Proc. Natl. Acad. Sci. USA, – 1966. – V. 56, N 5. – P. 1370–1376.

## REFERENCES

1. İyim T.B., Güçlü G. Removal of basic dyes from aqueous solutions using natural clay. *Desalination*. 2009. **249**: 1377.
2. Binupriya A.R., Sathishkumar M., Ku C.S., Yun S.-II. Sequestration of Reactive Blue 4 by free and immobilized *Bacillus subtilis* cells and its extracellular polysaccharides. *Colloid. Surf. B*. 2010. **76**: 179.
3. Bayramoglu G., Celik G., Arica M.Y. Biosorption of Reactive Blue 4 dye by native and treated fungus *Phanerocheate chryso sporium*: Batch and continuous flow system studies. *J. Hazard. Mater.* 2006. **137**(3): 1689.
4. Pavan F.A., Dias S.L.P., Lima E.C., Benvenuti E.V. Removal of Congo red from aqueous solution by anilinepropylsilica xerogel. *Dyes Pigm.* 2008. **76**(1): 64.
5. Golder A.K., Hridaya N., Samanta A.N., Ray S. Electrocoagulation of methylene blue and eosin yellowish using mild steel electrodes. *J. Hazard. Mater.* 2005. **127**(1–3): 134.
6. Ferella F., Michelis I.D., Zerbini C., Vegliò F. Advanced treatment of industrial wastewater by membrane filtration and ozonization. *Desalination*. 2013. **313**: 1.
7. Hassan H., Hameed B.H. Fe–clay as effective heterogeneous Fenton catalyst for the decolorization of Reactive Blue 4. *Chem. Eng. J.* 2011. **171**(3): 912.
8. Crini G. Non-conventional low-cost adsorbents for dye removal: A review. *Bioresour. Technol.* 2006. **97**(9): 1061.
9. Alver E., Metin A.Ü. Anionic dye removal from aqueous solutions using modified zeolite: Adsorption kinetics and isotherm studies. *Chem. Eng. J.* 2012. **200–202**: 59.
10. Wawrzekiewicz M. Removal of C.I. Basic Blue 3 dye by sorption onto cation exchange resin, functionalized and non-functionalized polymeric sorbents from aqueous solutions and wastewaters. *Chem. Eng. J.* 2013. **217**: 414.

11. Kyzas G.Z., Fu J., Matis K.A. The change from past to future for adsorbent materials in treatment of dyeing wastewaters. *Mater.* 2013. **6**(11): 5131.
12. Anbia M., Salehi S. Removal of acid dyes from aqueous media by adsorption onto amino-functionalized nanoporous silica SBA-3. *Dyes Pigm.* 2012. **94**(1): 1.
13. Yang H., Feng Q. Direct synthesis of pore-expanded amino-functionalized mesoporous silicas with dimethyldecylamine and the effect of expander dosage on their characterization and decolorization of sulphonated azo dyes. *Microporous Mesoporous Mater.* 2010. **135**(1–3): 124.
14. Rehman F., Volpe P.L.O., Airoidi C. Free amino and imino-bridged centres attached to organic chains bonded to structurally ordered silica for dye removal from aqueous solution. *J. Environ. Manage.* 2014. **133**: 135.
15. Cestari A.R., Vieira E.F.S., Vieira G.S., da Costa L.P., Tavares A.M.G., Loh W., Airoidi C. The removal of reactive dyes from aqueous solutions using chemically modified mesoporous silica in the presence of anionic surfactant—The temperature dependence and a thermodynamic multivariate analysis. *J. Hazard. Mater.* 2009. **161**(1): 307.
16. Tkachenko O., Panteleimonov A., Padalko I., Korobov A., Gushikem Y., Kholin Y. Silica functionalized with 1-propyl-3-methylimidazolium chloride as an efficient adsorbent for the removal of Eosin Yellow and Reactive Blue 4. *Chem. Eng. J.* 2014. **254**: 324.
17. Echeverria J.C., Vicente P., Estella J., Garrido J.J. A fiber-optic sensor to detect volatile organic compounds based on a porous silica xerogel film. *Talanta.* 2012. **99**: 433.
18. Tkachenko O., Rahim A., Baraban A., Sukhov R., Khristenko I., Gushikem Y., Kholin Y. Hybrid silica-organic material with immobilized amino groups: surface probing and use for electrochemical determination of nitrite ions. *J. Sol-Gel Sci. Technol.* 2013. **67**(1): 145.
19. Dash S., Mishra S., Patel S., Mishra B.K. Organically modified silica: Synthesis and applications due to its surface interaction with organic molecules. *Adv. Colloid Interface Sci.* 2008. **140**(2): 77.
20. Macquarrie D.J. Organically modified hexagonal mesoporous silicas. Clean synthesis of catalysts and the effect of high loading and non-catalytic second groups on catalytic activity of amine-derivatised materials. *Green Chem.* 1999. **1**(4): 195.
21. Tarkhanova I., Zelikman V., Gantman M. The complexes of copper with grafted ionic liquids in the environmentally important processes. *Appl. Catal., A.* 2014. **470**(1): 81.
22. Zagorodni A.A. *Ion Exchange Materials: Properties and Applications.* (Amsterdam: Elsevier, 2007).
23. Pirillo S., Cornaglia L., Ferreira M.L., Rueda E.H. Removal of Fluorescein using different iron oxides as adsorbents: Effect of pH. *Spectrochim. Acta, Part A.* 2008. **71**(2): 636.
24. Epolito W.J., Lee Y.H., Bottomley L.A., Pavlostathis S.G. Characterization of the textile anthraquinone dye Reactive Blue 4. *Dyes Pigm.* 2005. **67**(1): 35.
25. Tkachenko O.S., Khristenko I.V., Mikhraliieva A.A., Panteleimonov A.V., Kholin Yu.V. The influence of surfactant nature on the structural, morphological and sorption properties of ormosils with immobilized aminogroups. *Kharkov Univ. Bulletin.* 2013. **1085**(22(45)): 167. [in Ukrainian].
26. Interstate Standard (GOST 8.134-98). State system for ensuring the uniformity of measurements. pH Scale for aqueous solutions. <http://docs.cntd.ru/document/gost-8-134-98-gsi>.
27. Panteleimonov A., Tkachenko O., Baraban A., Benvenuti E.V., Gushikem Y., Kholin Y. Probing silica-organic hybrid materials using small probes: simulation of adsorption equilibria influenced by cooperativity effects. *Adsorpt. Sci. Technol.* 2014. **32**(4): 305.
28. Baraban A.Y., Khristenko I.V., Tkachenko O.S., Sukhov R.V., Yurchenko O.I., Kholin Yu.V. Constructing the models describing protolytic equilibria on aminoxerogel surface. *Him. Fiz. Tehnol. Poverhni.* 2012. **3**(1): 45. [in Russian].
29. Kholin Yu.V., Zaitsev V.M., Myerniy S.A. The study of counter-ion state in adsorption layer of complexing silica with bonded aminogroups. *Reports AS Ukraine.* 1994. **3**: 135. [in Ukrainian].
30. Kholin Yu.V., Shabaeva Yu.V. Equilibria in the grafted layer of silica chemically modified with propionic acid. *Funct. Mater.* 1999. **6**(1): 131. [in Russian].
31. Clinp 2.1 program <http://www-chemo.univer.kharkov.ua/kholin/clinp.html>.
32. Arlot S., Celisse A. A survey of cross-validation procedures for model selection. *Statist. Surv.* 2010. **4**: 40.
33. Kholin Y.V., Bugaevsky A.A., Konyaev D.S., Shabaeva Y.V. Approximation by the Pitzer's method of dependence of equilibrium constants of reactions on surface of complexing silicas on ionic strength of solutions. *Ukr. Khim. Zh.* 1999. **65**(8): 110. [in Russian].
34. Kholin Y.V., Myerniy S.A., Shabaeva Y.V., Khristenko I.V., Samoteikin A.A., Sumskaia N.R. Chemisorption of hydrogen ions on aminosilica surfaces at different temperatures. *Adsorpt. Sci. Technol.* 2003. **21**(1): 53.
35. Pitzer K.S., Mayorga G.J. Thermodynamics of electrolytes. II. Activity and osmotic coefficients for strong electrolytes with one or both ions univalent. *J. Phys. Chem.* 1973. **77**(19): 2300.
36. Mchedlov-Petrossyan N.O., Kukhtik V.I., Bezuglyi V.D. Dissociation, tautomerism and electroreduction of xanthene and sulfonephthalein dyes in N,N-dimethylformamide and other solvents. *J. Phys. Org. Chem.* 2003. **16**(7): 380.

37. Denofre S., Gushikem Y., de Castro S.C., Kawano Y. Stability and surface acidity of niobium oxide grafted on a silica gel surface. *J. Chem. Soc., Faraday Trans.* 1993. **89**(7): 1057.
38. Dash D., Kumar S., Mallika C., Mudali U.K. New data on activity coefficients of potassium, nitrate, and chloride ions in aqueous solutions of KNO<sub>3</sub> and KCl by ion selective electrodes. *ISRN Chem. Eng.* 2012. **Article ID 730154**: 5.
39. Kolthoff I.M., Bhowmik S., Chantooni M.K.jr. Acid-base indicator properties of sulfonephthaleins and benzeins in acetonitrile. *Proc. Natl. Acad. Sci. USA.* 1966. **56**(5): 1370.

*Надійшла 06.04.2015, прийнята 25.09.2015*