

Н.В. Роїк, Л.О. Белякова, М.О. Дзязько

ХІМІЧНО МОДИФІКОВАНІ МЕЗОПОРИСТІ КРЕМНЕЗЕМИ ТИПУ МСМ-41 ДЛЯ СОРБЦІЇ БАРВНИКІВ

Інститут хімії поверхні ім. О.О. Чуйка Національної академії наук України
вул. Генерала Наумова, 17, Київ, 03164, Україна, E-mail: roik_nadya@ukr.net

Здійснено темплатний золь-гель синтез мезопористих кремнеземів типу МСМ-41 у присутності азобарвників (алізаринового жовтого та метилового червоного) як котемплатів та силанів, одержаних на їх основі, як структуроутворюючих компонентів. За результатами низькотемпературної адсорбції-десорбції азоту встановлено, що використання азобарвників або барвниквмісних силанів у золь-гель синтезі приводить до суттєвого зростання питомої поверхні і загального об'єму пор, а також зменшення діаметра пор одержаних мезопористих органокремнеземів. Рентгенофазовим аналізом доведено формування гексагонально впорядкованої структури мезопор у синтезованих органокремнеземах. Шляхом візуалізації мезопористої структури методом трансмісійної електронної мікроскопії показано, що всі синтезовані органокремнеземи мають гексагонально впорядковану будову циліндричних пор, входи до яких орієнтовані назовні частинки, що забезпечує доступність функціональних груп для молекул сорбата. Одержані органокремнеземи типу МСМ-41 використано для вивчення сорбції барвників з розведених фосфатних буферних розчинів у залежності від їх рівноважної концентрації, рН середовища та тривалості контакту. Встановлено, що найбільш ефективна сорбція алізаринового жовтого відбувається при рН ~ 3, а метилового червоного при рН = 2.5–5.0. Аналіз кінетичних кривих з використанням моделей Лагергерена, Хо-МакКея та Вебера-Морріса показав, що процес сорбції азобарвників органокремнеземами описується кінетичною моделлю псевдодругого порядку. За моделями Ленгмюра, Фрейндліха, Редліха-Петерсона та Брунауера-Еммета-Теллера розраховано параметри рівноважної сорбції алізаринового жовтого та метилового червоного на органокремнеземах типу МСМ-41. Вивчено сорбцію ряду кислотних барвників з їх індивідуальних розчинів при рН 4.8. Встановлено, що хімічна іммобілізація метилового червоного на поверхні кремнезему приводить до збільшення сорбції кислотних барвників. Підтверджено внесок у процес їх сорбції кооперативних взаємодій, що виникають між ароматичними групами азобарвників, іммобілізованих у поверхневу шарі кремнеземів, та молекулами барвників, що постачаються з розчину. Модифікування поверхні кремнеземів схильними до самоагрегації барвниками є перспективним шляхом хімічного дизайну сорбційно-активних матеріалів.

Ключові слова: золь-гель синтез, мезопористий кремнезем, хімічне модифікування, барвники, сорбція

ВСТУП

Забруднення водних ресурсів, що виникло в результаті значного антропогенного впливу, – одна з найбільш гострих та глобальних проблем сьогодення. Тому нагальним завданням є очистка стічних вод до стану, коли вони можуть бути повернуті в виробничий цикл, а при неможливості або економічній недоцільності – доведені до такого рівня чистоти, коли скидання їх у водойми не завдасть шкоди природі. Одними з найбільш численних органічних забруднювачів, які потрапляють у стічні води підприємств хімічної промисловості, є барвники, зокрема азобарвники (АБ) [1, 2]. Під дією відновників чи випромінювання вони

розкладаються з утворенням ароматичних амінів. Тому потенційна небезпека стічних вод, що містять АБ, зумовлена високою токсичною, мутагенною та канцерогенною дією продуктів їх розкладання [3, 4].

Найбільш поширеними методами, які використовують для очистки стічних вод від органічних барвників на сьогоднішній день, є коагуляція, флокуляція, хімічна та біологічна деградація, мембранна фільтрація, сорбція [5–8]. Сорбційне вилучення барвників має ряд переваг, серед яких висока ефективність, відносно низька собівартість сорбентів та очисних споруд, невелика площа, яку займає установка сорбційної очистки, можливість селективної сорбції речовин з багатоконпонентних сумішей, подальшої регенерації та утилізації

сорбента. В літературі описано вилучення барвників з водних розчинів з використанням полімерів, активованого вугілля, кремнеземів, порошку гуарової камеді, сільськогосподарських відходів [9–19]. Практичне застосування сорбційних методів може бути обмежене проблемами, що пов'язані з регенерацією, хімічною стійкістю та низькою ефективністю сорбентів, які використовуються.

Мезопористі кремнеземи типу МСМ-41 є перспективними неорганічними матрицями для створення високоефективних сорбційних матеріалів не лише завдяки їх хімічній, термічній та гідролітичній стійкості, розвинутій поверхні та великому об'єму пор, а й високій реакційній здатності силанольних груп у різноманітних хімічних реакціях, які приводять до істотної зміни будови і фізико-хімічних властивостей поверхневого шару. Ефективність кремнеземів з упорядкованою структурою мезопор у процесах сорбції барвників з водних розчинів залежить від природи барвника, структури сорбента та умов експерименту [20–24]. Вихідні кремнеземи мають високі сорбційні характеристики по відношенню до основних барвників, проте їх ефективність у вилученні кислотних барвників менш виражена [20–24]. Суттєве підвищення сорбції барвників досягається в результаті цілеспрямованого адсорбційного чи хімічного модифікування поверхні кремнеземів. Наприклад, функціоналізовані кремнеземи з упорядкованою мезопористою структурою одержано шляхом адсорбційного модифікування полі(диалілдиметиламоній хлоридом) [25], цетилтриметиламоній бромідом [26, 27], додецилсульфатом натрію [28]. Кремнеземи з адсорбованими сполуками, які містять у своїй структурі четвертинні амонієві групи, мають підвищену сорбційну спорідненість до кислотних барвників завдяки електростатичному притягуванню між їх аніонами та позитивно зарядженою поверхнею сорбента [25–27], тоді як адсорбційне модифікування додецилсульфатом натрію кремнезему МСМ-41 забезпечує його високу сорбційну ємність по відношенню до катіонів основного барвника [28].

В результаті хімічного модифікування можна досягти значного покращення сорбційних характеристик кремнеземів завдяки надійному утримуванню на їх поверхні функціональних груп, що відповідають за специфічні взаємодії з сорбатом. Модифікування кремнеземів з упорядкованою мезопористою будовою аміновмісними групами (хітозан [29], (3-амінопропіл)триалкоксисилан [30–32], етилендіамін, пентаетиленгексамін [30]) приводить до суттєвого зростання їх сорбційної ємності по відношенню до кислотних барвників завдяки електростатичним взаємодіям та водневим зв'язкам, що виникають між хімічно іммобілізованими поверхневими аміновмісними групами та молекулами барвників. Функціональні групи, що несуть електростатичний заряд, можна ввести в поверхневий шар МСМ-41 шляхом пост-синтетичного модифікування [33, 34]; такі аміновмісні сорбенти мають високу спорідненість по відношенню до кислотних барвників, а органо кремнеземи з поверхневими карбоксильними групами – до основних барвників.

Завдяки планарній циклічній спряженій системі азобарвники легко вступають у стекінгові взаємодії. Вони утворюють гомочи гетероагрегати в розчині навіть при мікромолярних аналітичних концентраціях [35–40]. У даній роботі схильність АБ до агрегування було використано для покращення сорбційних характеристик мезопористих кремнеземів типу МСМ-41. В результаті золь-гель конденсації за участю функціональних силанів було одержано органо кремнеземи з хімічно закріпленим алізариновим жовтим (АЖ) та метиловим червоним (МЧ) (схема 1). Цілком імовірно, що введення ароматичних азогруп у поверхневий шар кремнеземів сприятиме підвищенню їх сорбційної здатності не лише завдяки взаємодії сорбата з поверхневими активними центрами, але й внаслідок кооперативних взаємодій, що виникатимуть за участю молекул вже сорбованого барвника (вторинні центри адсорбції). Метою даної роботи було з'ясування впливу АБ-вмісних груп, хімічно закріплених у поверхневому шарі кремнезему, на сорбцію кислотних барвників з водних розчинів.

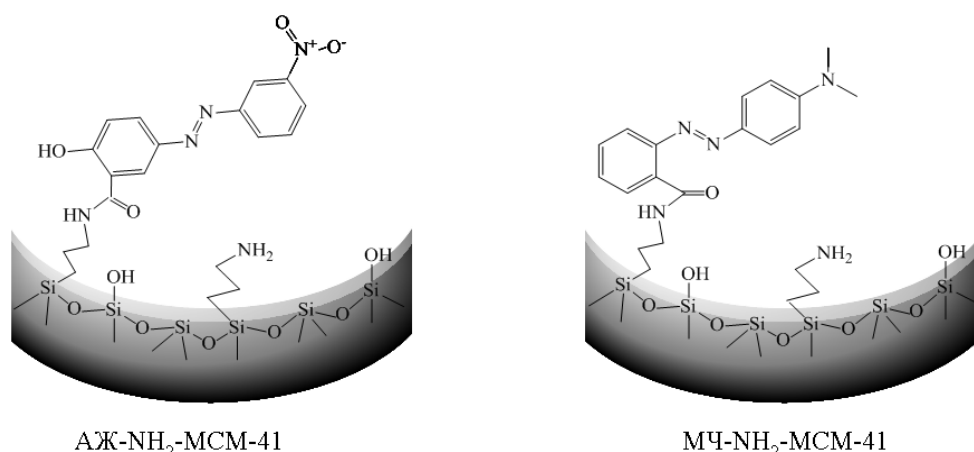


Схема 1. Будова поверхневого шару органокремнеземів з хімічно закріпленим алізариним жовтим та метиловим червоним

ЕКСПЕРИМЕНТАЛЬНА ЧАСТИНА

Тетраетилортосилікат (ТЕОС) (“Merck”, $\geq 99\%$), (3-амінопропіл)триетоксисилан (АПТЕС) (“Merck”, $\geq 99\%$), цетилтриметиламоній бромід (ЦТАБ) (“Merck”, $\geq 97\%$), водний амоніак 25% (“Реакім”, хч) використовували у золь-гель синтезі органокремнеземів без додаткової очистки. Синтез силанів здійснювали у присутності зшиваючого агента, 1,1'-карбонілдіімідазолу (КДІ) (“Merck”, $\geq 98\%$). Кислотно-основні індикатори, алізариновий жовтий (“Асгос”, $\geq 96\%$), метиловий червоний, *мета*-крезоловий пурпуровий (МКП), алізариновий червоний (АЧ), еріохром чорний (ЕХЧ) (усі реактиви “Реакім”, хч), перед використанням сушили на повітрі при 373 К протягом 2 год. N,N'-диметилформамід (ДМФА) (“Реакім”, чда) зневоднювали за допомогою активованих молекулярних сит 4 Å протягом 72 год. Для приготування буферних розчинів використовували двозаміщений фосфат натрію, монозаміщений фосфат калію, фосфорну кислоту та гідроксид натрію (всі реактиви “Реакім”, чда) без додаткової очистки.

Синтез мезопористих органокремнеземів. Мезопористі кремнеземи типу МСМ-41 одержували шляхом золь-гель конденсації структуроутворюючих силанів у присутності темплату з використанням гідротермальної пост-синтетичної обробки. Формування гексагонально впорядкованої мезопористої структури здійснювали як у

присутності міцел індивідуального цетилтриметиламоній броміду, так і за сприяння змішаних міцел, утворених в результаті додавання до ЦТАБ азобарвників (алізаринового жовтого чи метилового червоного).

Кремнезем з поверхневими 3-амінопропільними групами було синтезовано золь-гель конденсацією АПТЕС та ТЕОС у присутності індивідуального ЦТАБ та його суміші з АБ. У конічній колбі наважку ЦТАБ (0.006 моль) розчиняли у дистильованій воді (7.2 моль) та приливали 25% водний амоніак (0.27 моль). До одержаного розчину по краплях додавали суміш силанів (0.048 моль ТЕОС та 0.002 моль АПТЕС) чи розчин АБ (0.002 моль) у ДМФА (4.5 мл) разом з сумішшю силанів при енергійному перемішуванні. Одержану суспензію перемішували при температурі 293 К протягом 2 год, переносили у поліпропіленовий контейнер, щільно закривали та витримували при 373 К 24 год. Продукт реакції фільтрували, промивали дистильованою водою та сушили на повітрі при 373 К 2 год. Синтезовані кремнеземи позначали як NH₂-МСМ-41 та АБ_{інк}-NH₂-МСМ-41, де АБ_{інк} відповідає азобарвнику, який було інкорпоровано в матрицю кремнезему в складі змішаних з ЦТАБ міцел та вилучено у подальшому шляхом екстракції.

Золь-гель синтез кремнеземів з поверхневими 3-амінопропільними та АБ-вмісними функціональними групами

було здійснено згідно описаної вище методики для АБ_{інк}-NH₂-МСМ-41, за винятком деяких змін у складі реакційної суміші. Як джерело кремнезему використовували розчин АБ-силану (0.002 моль) в ДМФА (4.5 мл) разом з сумішню силанів (0.048 моль ТЕОС та 0.002 моль АПТЕС). Для одержання АБ-силанів наважку АЖ чи МЧ (0.002 моль) поміщали в колбу з ДМФА (2 мл), розчиняли та додавали розчин КДІ (0.00205 моль) в ДМФА (2.5 мл). Активацію карбоксильної групи АБ здійснювали при 293 К 2 год. Після цього додавали АПТЕС (0.002 моль) для зв'язування з активованим азобарвником. Розчин перемішували при 293 К 20 год та використовували у золь-гель синтезі відповідного АБ-NH₂-МСМ-41 кремнезему. ЦТАБ та АБ, сорбований на стінках пор синтезованих кремнеземів, вилучали екстракцією. Наважки органокремнеземів (1 г) перемішували з розчином хлороводневої кислоти (8 мл) та етанолу (92 мл) при 293 К 24 год. Після фільтрування процедуру екстракції повторювали ще двічі. Одержані мезопористі кремнезему ретельно промивали дистильованою водою до відсутності галогенід-іонів (негативна проба з нітратом срібла) та барвника у фільтраті, сушили на повітрі при 373 К 5 год.

Характеристика мезопористих органокремнеземів. Пористу структуру синтезованих органокремнеземів характеризували за результатами низькотемпературної адсорбції-десорбції азоту при 77 К (сорбтометр Kelvin-1042). Попередня підготовка кремнеземів полягала у вакуумуванні при 413 К 20 год. Вимірювання здійснювали в області відносних тисків від 0.06 до 0.99 з кроком 0.015. Питому поверхню ($S_{\text{БЕТ}}$) розраховували за методом Брунауера-Еммета-Теллера [41], для оцінки діаметра пор (D) використовували нелокальну теорію функціонала густини [42], об'єм пор (V_n) визначали при $p/p_0 = 0.95$ [43].

Рентгенофазовий аналіз синтезованих кремнеземів здійснювали на автоматизованому дифрактометрі ДРОН-4-07 у випромінюванні CuK_α ($\lambda = 0.15418$ нм) лінії аноду з Ni-фільтром у відбитому пучку. Міжплощинні відстані (d) розраховували за рівнянням Брега [44]. Параметри

елементарної комірки (a) визначали, як у роботі [45].

Зображення трансмісійної електронної мікроскопії (ТЕМ) реєстрували на електронному мікроскопі JEM-100CXII при 200 кВ. Як підкладку використовували мідну сітку, вкриту вуглецем.

Електронні спектри буферних розчинів барвників реєстрували на спектрофотометрі Specord M-40 у діапазоні довжин хвиль 200–800 нм.

Вміст прищеплених 3-амінопропільних груп визначали потенціометричним титруванням (Іономір І-120.1) органокремнеземів за методикою [46].

pH розчинів вимірювали іономіром (Іономір І-120.1), попередньо відкаліброваним з використанням стандартних буферних розчинів з pH 1.68 та 6.86.

Сорбція азобарвників мезопористими органокремнеземами. Для вивчення кінетики сорбції АБ, серії наважок синтезованих органокремнеземів по 0.01 г поміщали у скляні колби та заливали 10 мл фосфатного буферного розчину АЖ чи МЧ (0.06 ммоль/л, pH 4.8). Колби щільно закривали, поміщали на механічний струшувач та витримували при 293 К. Через певні проміжки часу відбирали аліквоти для спектрофотометричних вимірювань, використовуючи 0.22 мкм полівініліденфторидні шприц-фільтри. Концентрацію АЖ та МЧ визначали за оптичною густиною смуги поглинання з максимумом при 375 та 527 нм відповідно. Кількість барвника, сорбованого на кремнеземі протягом часу t , розраховували за формулою:

$$A_t = \frac{(C_0 - C_t) \cdot V}{m} \cdot 1000, \quad (1)$$

де A_t – вміст барвника на поверхні кремнезему в час t , мкмоль/г; C_0 та C_t – концентрації барвника в початковий момент та час t відповідно, ммоль/л; V – об'єм розчину, л; m – маса сорбента, г.

Сорбцію АЖ та МЧ на органокремнеземах в залежності від pH вивчали методом окремих наважок з фосфатних буферних розчинів. Для цього серії наважок кремнеземів масою 0.01 та 0.02 г поміщали в колби, заливали 10 мл

фосфатного буферного розчину АБ (0.06 ммоль/л) з рН у діапазоні від 1.0 до 8.0, перемішували при 293 К 6 год та аналізували спектрофотометрично, як описано вище. Рівноважні концентрації АБ визначали за калібрувальними графіками, побудованими для кожного з досліджуваних значень рН.

Для вивчення рівноважної сорбції барвників наважки синтезованих органо-кремнеземів масою 0.01 г поміщали у скляні колби, заливали розчинами АЖ чи МЧ (0.01–0.1 ммоль/л, рН 4.8) відповідної концентрації та перемішували при 293 К 6 год. Після цього рівноважні розчини відділяли фільтруванням та аналізували спектрофотометрично за описаною вище методикою.

Вилучення індикаторних барвників з їх індивідуальних розчинів органо-кремнеземами $\text{NH}_2\text{-MCM-41}$, $\text{AB}_{\text{інк}}\text{-NH}_2\text{-MCM-41}$ та $\text{AB-NH}_2\text{-MCM-41}$ вивчали з фосфатних буферних розчинів з рН 4.8. Наважки органо-кремнеземів по 0.01 г поміщали у скляні колби та заливали 10 мл розчину АБ у фосфатному буфері (0.06 та 0.20 ммоль/л). Суспензії перемішували при 293 К 6 год, після чого рівноважні розчини відділяли фільтруванням та аналізували спектрофотометрично. Рівноважну концентрацію індикаторного барвника розраховували за оптичною густиною смуги поглинання з максимумом при певній довжині хвилі: 527 нм для МЧ, 375 нм для АЖ, 438 нм для МКП, 426 нм для АЧ, 518 нм для ЕХЧ. Всі сорбційні дані являють собою середні значення трьох незалежних вимірювань.

ОБГОВОРЕННЯ РЕЗУЛЬТАТІВ

Характеристика органо-кремнеземних сорбентів. Мезопористу структуру синтезованих органо-кремнеземів було охарактеризовано методами низькотемпературної адсорбції-десорбції азоту, рентгенофазового аналізу та трансмісійної електронної мікроскопії. На рис. 1–4 представлено ізоТЕРМИ низькотемпературної адсорбції-десорбції азоту та розподіл пор за розміром для кремнеземів з 3-амінопропілними та АБ-вмісними поверхневими групами. Видно, що профіль ізоТЕРМ поступово змінюється в ряду $\text{NH}_2\text{-MCM-41}$, $\text{AB}_{\text{інк}}\text{-NH}_2\text{-MCM-41}$, $\text{AB-NH}_2\text{-MCM-41}$, набуваючи вигляду, характерного для ізоТЕРМ типу IV з петлею

гістерезису типу H3 за класифікацією IUPAC (рис. 1, 2). Лінійне зростання сорбції, що спостерігається при відносних тисках до 0.2, зумовлене утворенням моношару адсорбата на стінках мезопор. При подальшому збільшенні відносного тиску (від 0.25 до 0.35) для органо-кремнеземів, одержаних при додаванні АБ чи АБ-вмісних силанів, спостерігається значне поглинання азоту (різкий стрибок на ізоТЕРМАХ адсорбції). Такі зміни профілю ізоТЕРМ пов'язані з капілярною конденсацією у мезопорах органо-кремнеземів. У синтезованих органо-кремнеземах переважають однорідні мезопори двох розмірів (рис. 3, 4, табл. 1). Для $\text{NH}_2\text{-MCM-41}$ діаметри пор майже співпадають чи трохи перевищують критичне значення, при якому на ізоТЕРМАХ адсорбції починає з'являтися гістерезис (4 нм для адсорбції азоту при 77 К). Додавання АЖ чи МЧ, що можуть утворювати змішані міцели з основним темплатом, у реакційне середовище при золь-гель синтезі приводить до покращення мезопористої структури $\text{AB}_{\text{інк}}\text{-NH}_2\text{-MCM-41}$ органо-кремнеземів. При цьому, крім різкого стрибка на ізоТЕРМІ адсорбції азоту, спостерігається збереження розміру (для АЖ) чи помітне звуження пор (від 3.93 до 3.78 нм для МЧ) та зменшення вмісту пор більшого діаметра (рис. 3, 4, табл. 1). Внаслідок зменшення діаметра менших пор та вмісту пор більшого розміру петля гістерезису на ізоТЕРМАХ $\text{AB}_{\text{інк}}\text{-NH}_2\text{-MCM-41}$ дещо зменшується порівняно з $\text{NH}_2\text{-MCM-41}$ завдяки капілярній конденсації азоту у мезопорах меншого розміру (рис. 3, 4, табл. 1). Структурні параметри синтезованих органо-кремнеземів представлено в таблиці 1. Видно, що введення АБ як складової частини змішаних міцел або АБ-вмісних силанів як структуроутворюючих агентів у реакційне середовище при золь-гель синтезі приводить до суттєвого зростання питомої поверхні, загального об'єму пор та зменшення діаметра пор меншого розміру. Зменшення розміру пор у синтезованих органо-кремнеземах може бути пов'язане з виникненням гідрофобних взаємодій між молекулами ЦТАБ та ароматичною частиною АБ чи АБ-вмісних силанів, які змушують їх проникати глибше у міцели.

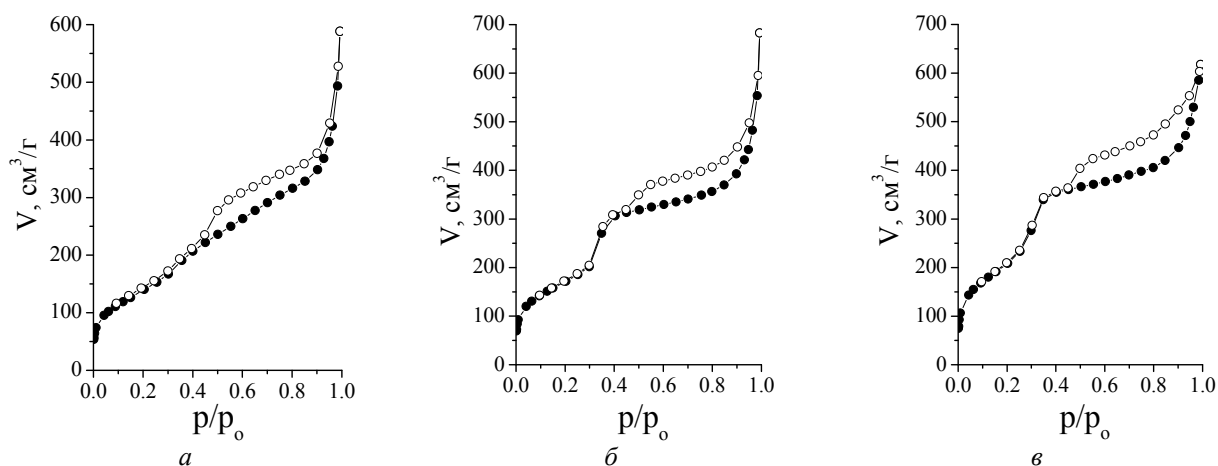


Рис. 1. Ізотерми низькотемпературної адсорбції-десорбції азоту на органокремнеземах NH₂-MCM-41 (а), АЖ_{інк}-NH₂-MCM-41 (б) та АЖ-NH₂-MCM-41 (в)

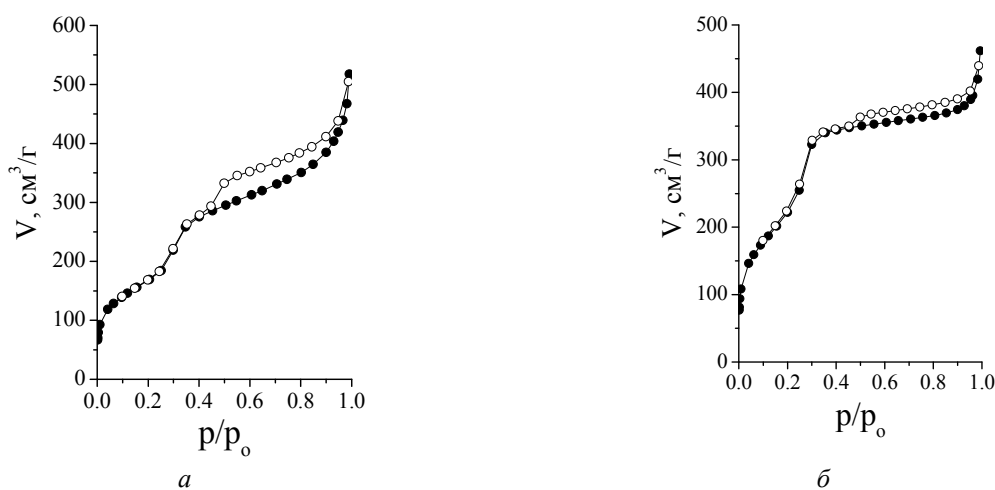


Рис. 2. Ізотерми низькотемпературної адсорбції-десорбції азоту на органокремнеземах MCh_{інк}-NH₂-MCM-41 (а) та MCh-NH₂-MCM-41 (б)

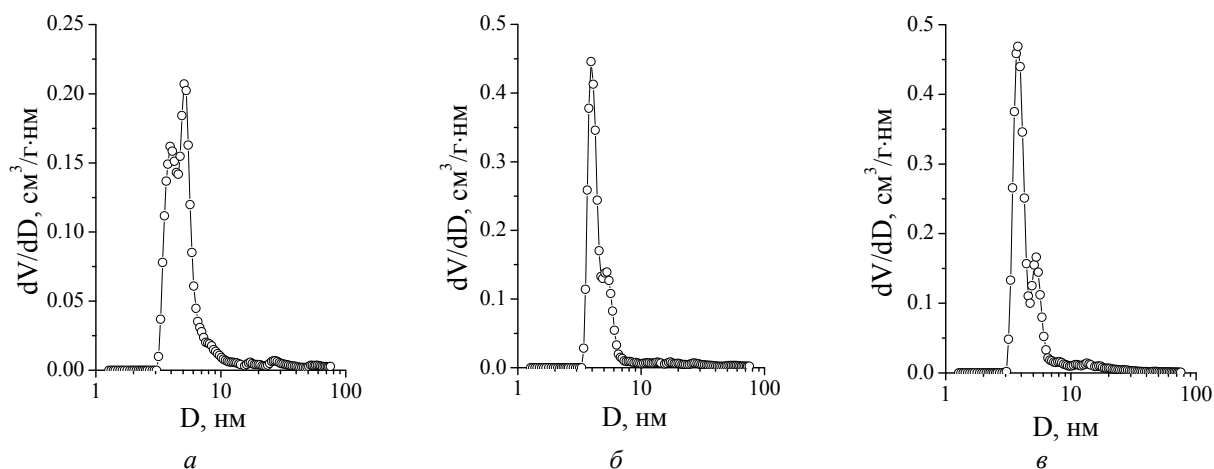


Рис. 3. Розподіл пор за розміром для органокремнеземів NH₂-MCM-41 (а), АЖ_{інк}-NH₂-MCM-41 (б) та АЖ-NH₂-MCM-41 (в)

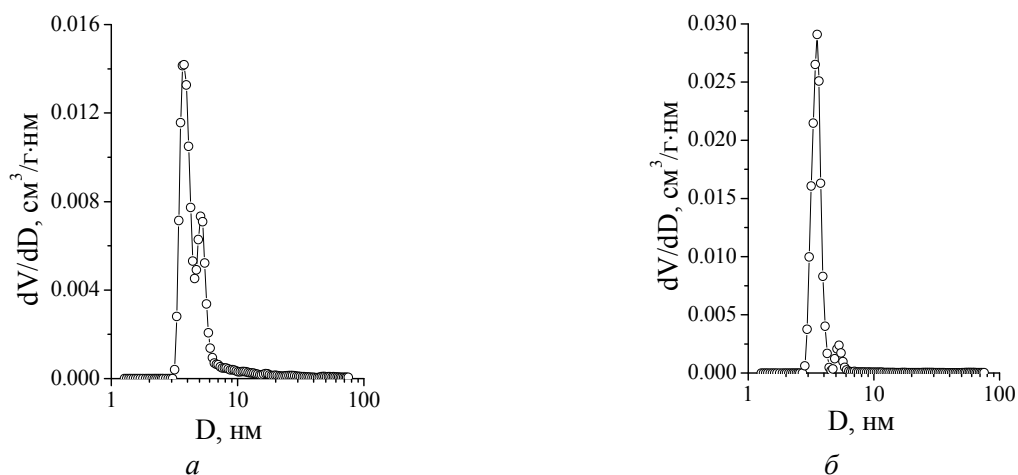


Рис. 4. Розподіл пор за розміром для органокремнеземів МСМ-41 (а) та МСМ-41 (б)

Таблиця 1. Структурні параметри органокремнеземів типу МСМ-41 та вміст поверхневих 3-амінопропільних груп

Органокремнезем	Структурні параметри				Вміст 3-амінопропільних груп		
	$S, \text{ м}^2/\text{г}$	$V, \text{ см}^3/\text{г}$	$D, \text{ нм}$	d_{100}	a	ммоль/г	мкмоль/м ²
NH ₂ -МСМ-41	515	0.91	3.93; 5.09	3.93	4.54	0.28	0.54
АЖ _{інк} -NH ₂ -МСМ-41	622	1.06	3.93; 5.29	4.21	4.86	0.22	0.35
АЖ-NH ₂ -МСМ-41	734	0.96	3.78; 5.29	4.21	4.86	0.11	0.15
МСМ _{інк} -NH ₂ -МСМ-41	608	0.80	3.78; 5.09	4.21	4.86	0.29	0.48
МСМ-NH ₂ -МСМ-41	828	0.72	3.54; 5.29	4.02	4.64	0.18	0.22

Наявність гексагонально впорядкованої мезопористої структури в синтезованих органокремнеземах було підтверджено даними рентгенофазового аналізу. Як видно з рис. 5, на дифрактограмі NH₂-МСМ-41 реєструється лише один рефлекс низької інтенсивності при $2\theta = 2.25$ град, що відповідає площині (100). Введення АБ у реакційне середовище при золь-гель синтезі приводить до формування АБ_{інк}-NH₂-МСМ-41 із вдосконаленою мезопористою структурою. Підтвердженням гексагонально впорядкованої структури, притаманної кремнеземам типу МСМ-41, є поява інтенсивного дифракційного піку при $2\theta = 2.1$ град, що відповідає площині (100), а також двох піків низької інтенсивності при 2θ , що складає 3.50 та 4.05 град. для АЖ_{інк}-NH₂-МСМ-41, а також 3.55 та 4.15 град для МСМ_{інк}-NH₂-МСМ-41, які належать площинам (110) та (200) відповідно (рис. 5). Для кремнезему МСМ-NH₂-МСМ-41, який було синтезовано з використанням МСМ-вмісного

силану як джерела кремнезему, не спостерігається суттєвих змін профілю дифрактограми порівняно з МСМ_{інк}-NH₂-МСМ-41. Дифракційні піки АЖ-NH₂-МСМ-41 та МСМ-NH₂-МСМ-41 є близькими до рефлексів на дифрактограмах АБ_{інк}-NH₂-МСМ-41, вони реєструються при 2θ , що складає 2.10, 3.60, 4.00 та 2.20, 3.75, 4.30 град відповідно. Проте, як видно з рис. 5, інтенсивність усіх рефлексів, у тому числі розташованих у великокутовій області, суттєво зростає.

Той факт, що інтенсивність дифракційних піків, які відповідають площині (100), зростає в ряду NH₂-МСМ-41 < АБ_{інк}-NH₂-МСМ-41 ≤ АБ-NH₂-МСМ-41, свідчить про формування кремнеземних матеріалів з мезопористою структурою, що має більш виражений дальній порядок внаслідок введення у реакційне середовище при золь-гель синтезі АБ як котемплата чи АБ-силана як структуроутворюючого компонента. Оскільки одержані органокремнеземи мають впорядковану

мезопористу структуру, для них були розраховані відстані між площинами (d_{100}) та параметри елементарної комірки (a) [44, 45], які відображають відстані між центрами найближчих каналів пор (табл. 1).

Для наочного підтвердження впорядкованої будови каналів мезопор у синтезованих

органокремнеземах, використовували трансмісійну електронну мікроскопію. Встановлено, що введення сполук АБ у реакційне середовище при золь-гель синтезі не впливає на морфологію одержаних матеріалів (рис. 6).

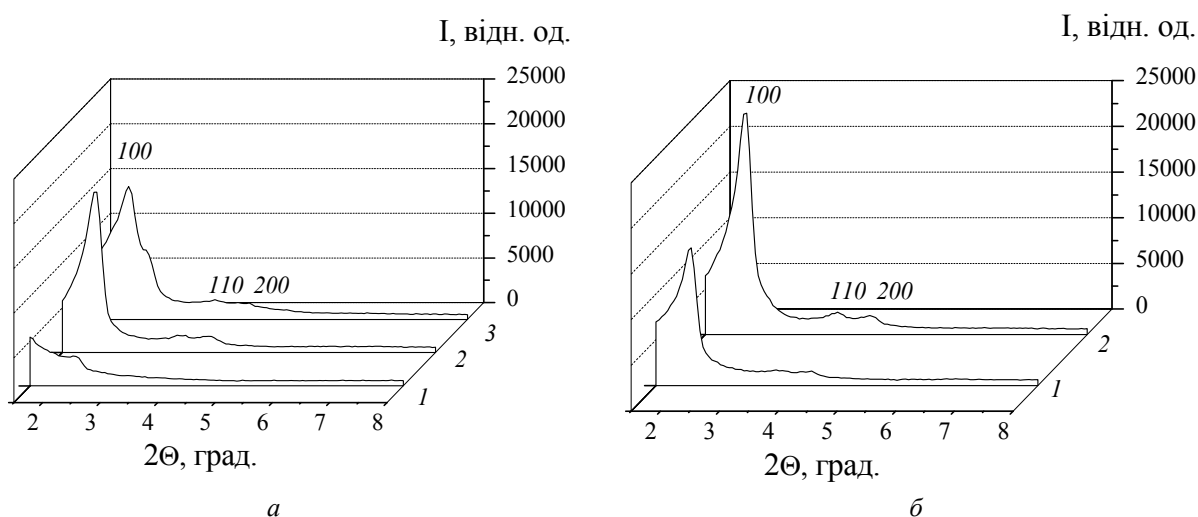


Рис. 5. Дифрактограми органокремнеземів: *a* – NH₂-MCM-41 (1), АЖ_{инк}-NH₂-MCM-41 (2), АЖ-NH₂-MCM-41 (3) та *б* – МЧ_{инк}-NH₂-MCM-41 (1), МЧ-NH₂-MCM-41 (2)

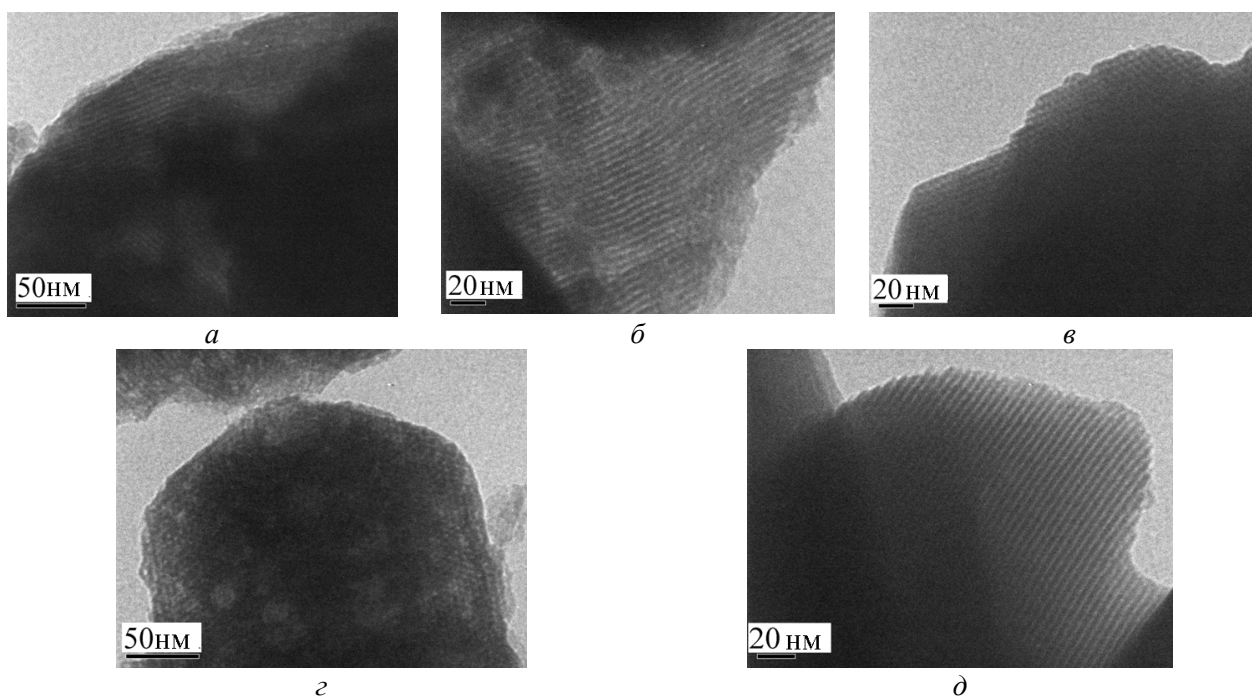


Рис. 6. Зображення TEM органокремнеземів NH₂-MCM-41 (*a*), АЖ_{инк}-NH₂-MCM-41 (*б*), АЖ-NH₂-MCM-41 (*в*), МЧ_{инк}-NH₂-MCM-41 (*г*) та МЧ-NH₂-MCM-41 (*д*)

Наночастинки органокремнеземів зберігають паличкоподібну форму товщиною близько 0.2 мкм та довжиною 1 мкм незалежно від введення АЖ чи МЧ як котемплатів або АБ-силанів як структуроутворюючих компонентів. ТЕМ зображення кремнеземів з поверхневими 3-амінопропільними та АБ-вмісними групами, одержані при падінні пучка електронів паралельно чи перпендикулярно до каналів мезопор, представлено на рис. 6. Видно, що всі органокремнеземи мають гексагонально впорядковану будову циліндричних пор, входи до яких орієнтовані назовні частинок. Це забезпечує доступність функціональних груп, розташованих у каналах мезопор, для молекул адсорбата. Однорідна поруватість органокремнеземів, встановлена ТЕМ аналізом, добре узгоджується з відносно вузьким розподілом пор за розміром, одержаним за даними низькотемпературної адсорбції-десорбції азоту.

Сорбція барвників мезопористими органокремнеземи з фосфатних буферних розчинів. Для запобігання самоагрегації АЖ та МЧ, що особливо виражена у кислому середовищі, сорбцію азобарвників мезопористими органокремнеземи вивчали з розведених розчинів (вихідна концентрація АБ не перевищувала 0.2 ммоль/л).

Варіювання рН розчину зумовлює зміни ступенів дисоціації АБ та поверхневих функціональних груп кремнеземних сорбентів (схема 2). Тому доцільним є вивчення впливу кислотності середовища на процес сорбції та визначення діапазону оптимальних значень рН для ефективного вилучення АБ з водних розчинів. Сорбцію АЖ та МЧ синтезованими органокремнеземи досліджували у діапазоні рН від 1 до 8 (рис. 7). Одержані результати свідчать, що сорбція обох барвників суттєво залежить від рН середовища.

При рН ~ 3 частина карбоксильних груп АЖ у розчині перебуває у дисоційованому стані ($pK_{a1} = 2.7$ [47]) та може утворювати водневі зв'язки з неіонізованими силанольними групами та протонованими 3-амінопропільними групами поверхні органокремнеземів. Поступове зростання рН фосфатних буферних розчинів супро-

воджується зменшенням величини сорбції АЖ синтезованими органокремнеземи (рис. 7 а). Очевидно, це зумовлено переходом АЖ у дисоційований стан та ростом негативного поверхневого заряду за рахунок збільшення кількості непротонованих 3-амінопропільних ($pK_{a1} = 4.2$) та іонізації силанольних ($pK_{a2} = 6.9$) груп. Сорбція АЖ зменшується в ряду $NH_2-MCM-41 > AЖ_{інк}-NH_2-MCM-41 > AЖ-NH_2-MCM-41$ (рис. 7 а). Найменша ефективність АЖ- $NH_2-MCM-41$ у всьому дослідженому діапазоні рН пов'язана, очевидно, з впливом поверхневих АБ-вмісних радикалів, які містять у своїй структурі групи, що несуть надлишкову електронну густину (нітро- та азогрупа). Тому АЖ- $NH_2-MCM-41$ має не лише меншу сорбційну ємність порівняно з $NH_2-MCM-41$ та $AЖ_{інк}-NH_2-MCM-41$, але й демонструє більш різке зменшення величини сорбції з ростом рН (рис. 7 а).

Збільшення рН від 1 до 2.5 супроводжується різким зростанням сорбції МЧ органокремнеземи $NH_2-MCM-41$ та $MЧ_{інк}-NH_2-MCM-41$ (рис. 7 б), яка досягає максимальних значень при рН від 2.5 до 5. Такий характер сорбції МЧ пов'язаний з утворенням водневих зв'язків за участю силанольних груп та непротонованих 3-амінопропільних груп $NH_2-MCM-41$ чи $MЧ_{інк}-NH_2-MCM-41$ з основними центрами (диметиламіногрупа, нітроген азогрупи) та карбоксильною групою МЧ відповідно (схема 2). Подальше збільшення рН супроводжується появою більшої кількості аніонів МЧ ($pK_{a3} = 5.01$ [48]) та різким зменшенням його сорбції (рис. 7 б). Очевидно, це зумовлено збільшенням негативного заряду поверхні $NH_2-MCM-41$ та $MЧ_{інк}-NH_2-MCM-41$ внаслідок іонізації силанольних груп, яке не сприяє сорбції аніонів МЧ. У той же час, характер залежності сорбції МЧ від рН кремнеземом $MЧ-NH_2-MCM-41$ відрізняється від одержаних для $NH_2-MCM-41$ та $MЧ_{інк}-NH_2-MCM-41$. Суттєве зростання сорбції МЧ органокремнеземом $MЧ-NH_2-MCM-41$ (рис. 7 б) спостерігається у широкому діапазоні рН. На додаток до водневих зв'язків, значний внесок у процес сорбції, ймовірно, належить кооперативним взаємодіям МЧ з активними центрами

поверхні МЧ-NH₂-МСМ-41. Зростання рН вище 6.5 призводить, як і у випадку NH₂-МСМ-41 та МЧ_{інк}-NH₂-МСМ-41 кремнеземів, до суттєвого зменшення сорбції МЧ, що пов'язано з виникненням електростатичного відштовхування між іонізованими силанольними групами та аніонами МЧ (рис. 7 б).

Таким чином, найбільш ефективна сорбція АЖ та МЧ відбувається у кислому

(рН ~ 3) та слабкокислому (рН від 2.5 до 5) середовищі відповідно. Проте, вивчення сорбції з розчинів зі значною часткою молекулярної форми АЖ та МЧ ускладнюється самоагрегацією азобарвників, що викликає помутніння розчинів та негативно впливає на точність спектрофотометричних вимірювань. Тому подальші дослідження проводили при рН 4.8, коли процеси самоагрегації менш виражені.

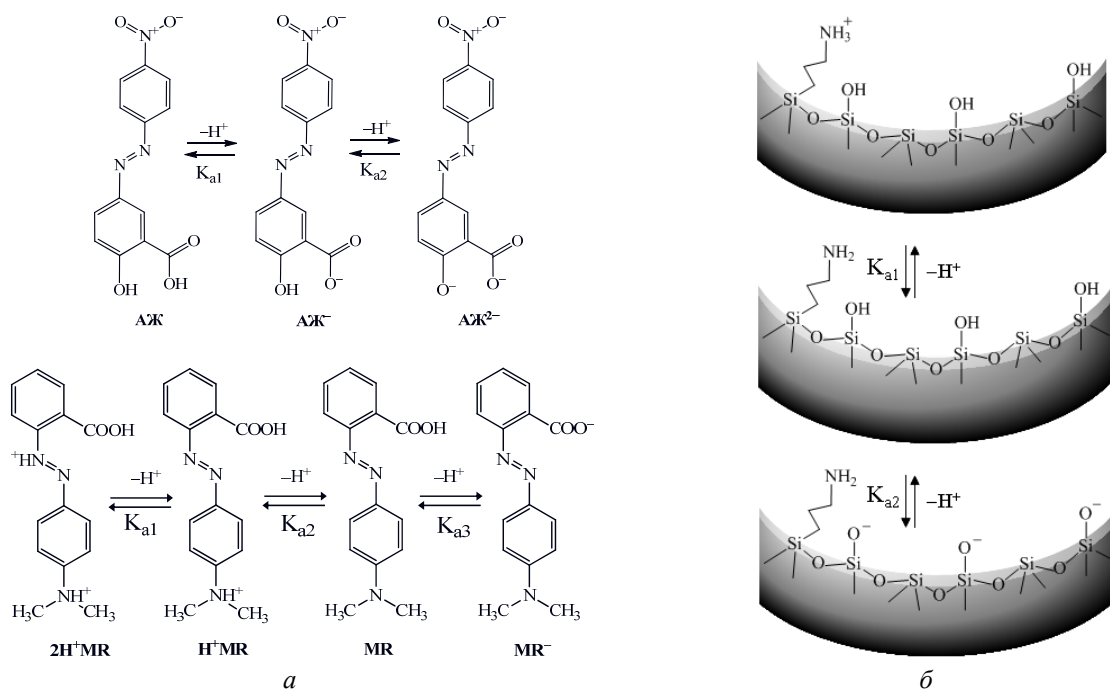


Схема 2. Протолітичні форми азобарвників (а) та поверхневих функціональних груп органокремнеземів NH₂-МСМ-41 і АЖ_{інк}-NH₂-МСМ-41 (б)

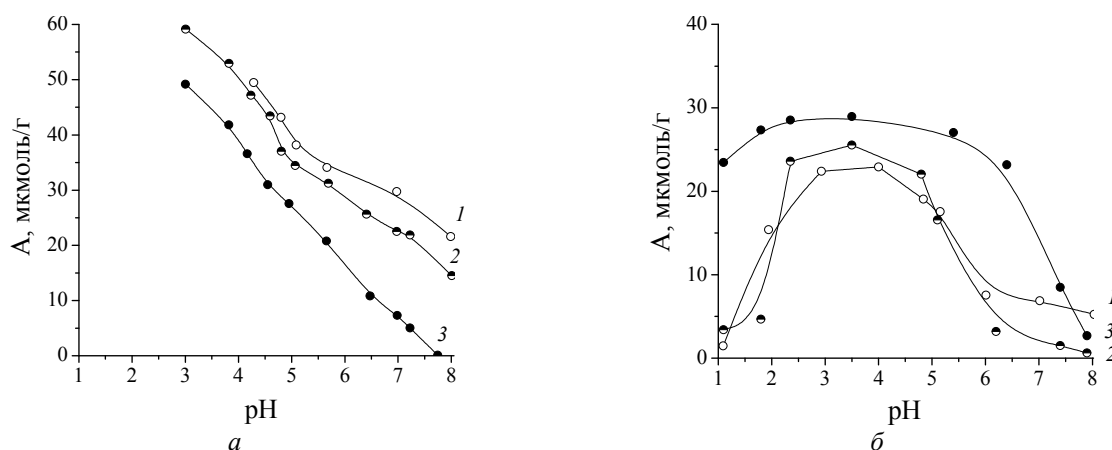


Рис. 7. Залежність сорбції азобарвників від рН фосфатних буферних розчинів: а – алізариновий жовтий на органокремнеземах NH₂-МСМ-41 (1), АЖ_{інк}-NH₂-МСМ-41 (2), АЖ-NH₂-МСМ-41 (3) та б – метиловий червоний на NH₂-МСМ-41 (1), МЧ_{інк}-NH₂-МСМ-41 (2), МЧ-NH₂-МСМ-41 (3). Наважки сорбентів 0.01 г для сорбції АЖ та 0.02 г для сорбції МЧ, вихідна концентрація АБ 0.06 ммоль/л

На рис. 8 представлено результати вивчення впливу тривалості контакту на сорбцію АЖ та МЧ органокремнеземами з фосфатних буферних розчинів з рН 4.8. Аналіз експериментально одержаних кінетичних кривих сорбції було здійснено з використанням моделей псевдопершого порядку Лагергрена, псевдодругого порядку Хо-Маккея та моделі внутрішньопористої дифузії Вебера-Морріса. Для визначення величин констант швидкості та рівноважної сорбції АБ з фосфатних буферних розчинів використовували лінійні вирази кінетичних рівнянь псевдопершого та псевдодругого порядків (табл. 2). Узгодження експери-

ментальних результатів та розрахованих величин оцінювали, порівнюючи коефіцієнти лінійної регресії (R^2). Як видно з таблиці 2, коефіцієнти кореляції, розраховані з використанням кінетичної моделі псевдодругого порядку, мають вищі значення, ніж псевдопершого. Крім того, теоретичні значення величин $A_{рівн}$, визначені за рівнянням Лагергрена, суттєво відрізняються від експериментальних (табл. 2). Таким чином, кінетична модель псевдодругого порядку краще описує сорбцію АБ органокремнеземами, ніж модель псевдопершого порядку (рис. 9).

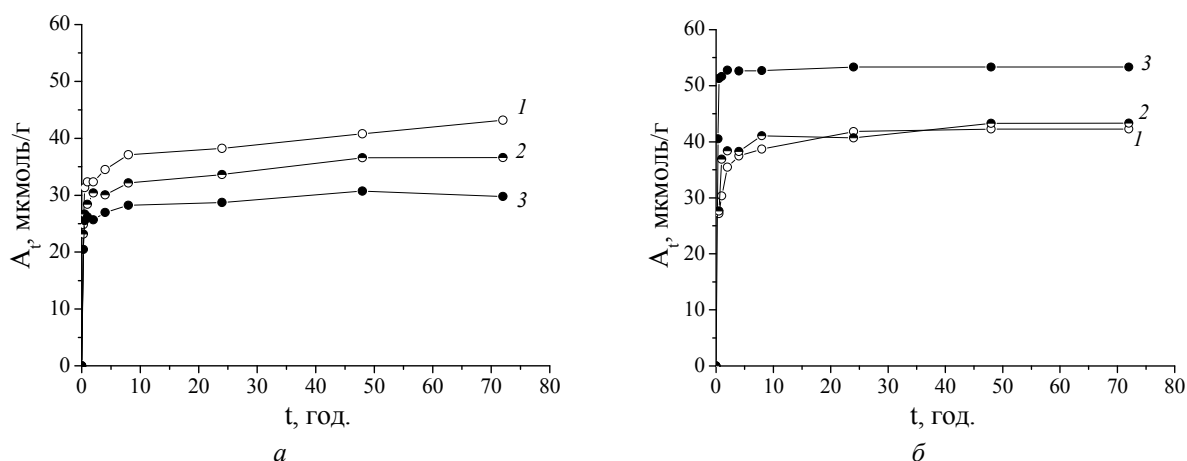


Рис. 8. Кінетичні криві сорбції азобарвників з фосфатних буферних розчинів з рН 4.8: *a* – алізариновий жовтий на органокремнеземах NH_2 -MCM-41 (1), $AJ_{інк}$ - NH_2 -MCM-41 (2), AJ - NH_2 -MCM-41 (3) та *б* – метиловий червоний на NH_2 -MCM-41 (1), $MЧ_{інк}$ - NH_2 -MCM-41 (2), $MЧ$ - NH_2 -MCM-41 (3). Наважки сорбентів 0.01 г, вихідна концентрація АБ 0.06 ммоль/л

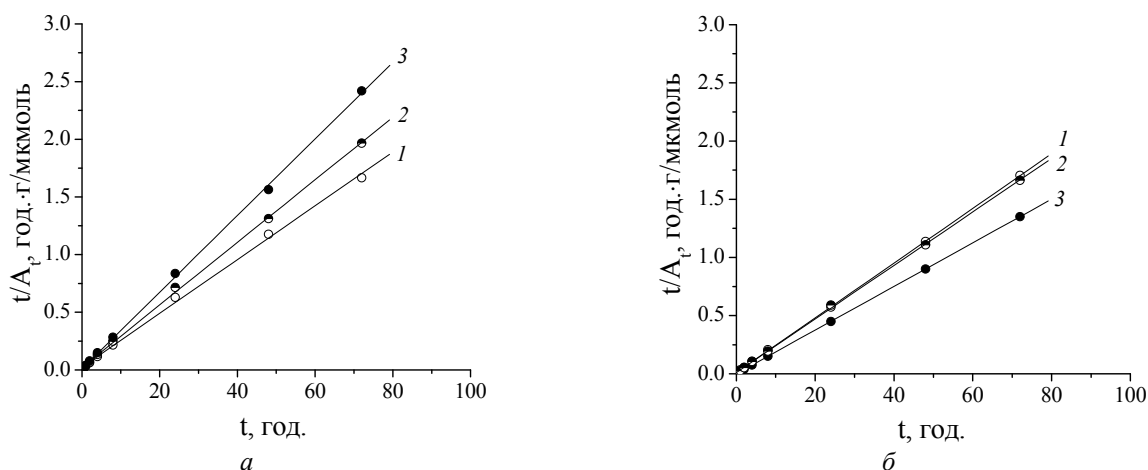


Рис. 9. Лінійні кінетичні залежності сорбції азобарвників з фосфатних буферних розчинів з рН 4.8 у координатах рівняння Хо-Маккея: *a* – алізариновий жовтий на органокремнеземах NH_2 -MCM-41 (1), $AJ_{інк}$ - NH_2 -MCM-41 (2), AJ - NH_2 -MCM-41 (3) та *б* – метиловий червоний на NH_2 -MCM-41 (1), $MЧ_{інк}$ - NH_2 -MCM-41 (2), $MЧ$ - NH_2 -MCM-41 (3)

Таблиця 2. Кінетичні параметри сорбції азобарвників на органо кремнеземах типу МСМ-41 при рН 4.8, розраховані з використанням кінетичних моделей псевдопершого і псевдодругого порядку та моделі внутрішньопористої дифузії

Сорбат	Органо кремнезем	Кінетичні параметри сорбції								
		Модель Лагергрена			Модель Хо-Максея			Модель Вебера-Морріса		
		k_1	$A_{\text{рівн}}$	R^2	k_2	$A_{\text{рівн}}$	R^2	k_t	C	R^2
		$\lg(A_{\text{рівн}} - A_t) = \lg A_{\text{рівн}} - \frac{k_1}{2.303} t$			$\frac{t}{A_t} = \frac{1}{k_2 A_{\text{рівн}}^2} + \frac{1}{A_{\text{рівн}}} t$			$A_t = k_t \cdot t^{1/2} + C$		
	NH ₂ -МСМ-41	0.039	13.65	0.800	0.023	42.88	0.999	43.89	0.08	0.999
								2.69	29.24	0.982
								1.09	33.54	0.979
								38.45	0.15	0.998
АЖ	АЖ _{інк} -NH ₂ -МСМ-41	0.122	14.09	0.941	0.035	36.86	0.999	5.25	23.04	0.998
								0.87	29.69	0.963
								35.89	0.04	0.999
	АЖ-NH ₂ -МСМ-41	0.044	6.50	0.745	0.117	30.10	0.999	1.23	24.55	0.937
								0.36	27.26	0.801
								25.50	3.34	0.958
	NH ₂ -МСМ-41	0.201	18.37	0.982	0.050	42.57	0.999	1.50	34.44	1.000
								0.13	41.20	0.900
								28.57	3.43	0.956
МЧ	МЧ _{інк} -NH ₂ -МСМ-41	0.137	13.34	0.927	0.047	43.49	0.999	14.42	19.30	0.879
								0.73	37.61	0.926
								71.84	0.03	0.999
	МЧ-NH ₂ -МСМ-41	0.144	2.30	0.834	0.451	53.36	1.000	2.11	49.72	0.981
								0.11	52.53	0.887

$A_{\text{рівн}}$ та A_t – сорбційна ємність при встановленні рівноваги та у момент часу t , мкмоль/г; k_1 та k_2 – константи швидкості псевдопершого та псевдодругого порядку, 1/год та г/мкмоль-год відповідно; k_t – константа швидкості внутрішньопористої дифузії, мкмоль-год^{1/2}/г; C – константа, що дає уявлення про товщину подвійного шару

Досить часто лімітуючою стадією процесу сорбції є дифузія молекул сорбата в пори органо кремнезему. Тому було здійснено оцінку внеску дифузії з використанням рівняння Вебера-Морріса [49] (табл. 2). Як видно з рис. 10, кінетичні дані, побудовані в координатах рівняння Вебера-Морріса, мають мультилінійний характер. Це доводить, що дифузія АБ до сорбційних центрів органо кремнеземів має складний характер. Перший сегмент відповідає швидкій зовнішній дифузії АБ з розчину до зовнішньої поверхні сорбента. Другий описує дифузію сорбата з зовнішньої поверхні органо кремнезему в мезопористий об'єм. Останній сегмент відображає рівноважну стадію сорбції, для якої характерним є уповільнення внутрішньочастинкової дифузії внаслідок зв'язування центрів сорбції та зменшення концентрації барвника у розчині. Вплив подвійного шару на сорбцію МЧ

кремнеземами типу МСМ-41 зростає в результаті хімічного модифікування поверхні АБ-вмісними групами, тоді як для АЖ спостерігається ледь виражений зворотний ефект (табл. 2). Швидкість дифузії молекул АЖ до поверхні органо кремнезему зменшується в ряду NH₂-МСМ-41 > АЖ_{інк}-NH₂-МСМ-41 > АЖ-NH₂-МСМ-41. Натомість, для МЧ спостерігається збільшення швидкості дифузії сорбата до поверхні сорбента в ряду NH₂-МСМ-41 < МЧ_{інк}-NH₂-МСМ-41 < МЧ-NH₂-МСМ-41. Разом з тим, найкращий показник швидкості дифузії з поверхні сорбента у мезопористий об'єм спостерігається для АБ_{інк}-NH₂-МСМ-41 (табл. 2). Можна припустити, що це пов'язано з більш впорядкованою мезопористою будовою органо кремнеземів, синтезованих у присутності АБ. Крім того, менша швидкість дифузії всередину частинок АБ-NH₂-МСМ-41 може бути зумовлена сорбцією АБ на

зовнішній поверхні органокремнезему та частковим блокуванням входів у пори. Аналіз кінетичних кривих, побудованих у координатах лінійного рівняння Вебера-Морріса, свідчить про те, що швидкості масопереносу на початковій та кінцевій стадіях сорбції АБ суттєво відрізняються. Можна вважати, що внутрішньочастинкова дифузія – не єдиний механізм, що контролює швидкість сорбції АЖ та МЧ синтезованими органо-кремнеземами у слабкокислому водному середовищі.

Як видно з рис. 11, синтезовані органокремнеземи мають різну сорбційну здатність до АБ в області низьких рівноважних концентрацій. Поверхня АБ_{інк}-NH₂-МСМ-41 містить два типи функціональних груп (силанольні та 3-амінопропільні), що здатні взаємодіяти з АЖ та МЧ за рахунок утворення водневих зв'язків. Однак, їх внесок у сорбцію АБ в області низьких рівноважних концентрацій мізерний (рис. 11). При рН 4.8 АЖ знаходиться в розчині у вигляді аніонів, у той час як майже половина карбоксильних груп МЧ неіонізована. Силанольні групи органокремнеземів також неіонізовані, тому можуть брати участь в утворенні водневих зв'язків з основними центрами та

карбоксильними групами АБ, що перебувають у будь-якому протолітичному стані (схема 2). Натомість 80 % 3-амінопропільних груп, що перебувають у непротонованому стані та несуть надлишкову електронну густину на атомі нітрогену, не можуть взаємодіяти з аніонами АЖ, а лише з недисоційованими карбоксильними групами МЧ, кількість яких складає 47 % при рН 4.8. Близько 20 % 3-амінопропільних груп заряджені позитивно внаслідок протонування та здатні електростатично взаємодіяти з дисоційованими карбоксильними групами АЖ чи МЧ.

Незважаючи на різну хімічну природу поверхневого шару органокремнеземів, ізотерми сорбції АЖ на АЖ_{інк}-NH₂-МСМ-41 та АЖ-NH₂-МСМ-41 при рН 4.8 мають однаковий профіль (рис. 11 а). АЖ-вмісні радикали, хімічно закріплені на поверхні АЖ-NH₂-МСМ-41, не сприяють сорбції аніонів азобарвника, оскільки містять у своїй структурі групи, що несуть надлишкову електронну густину (нітро- та азогрупи). Тому основний внесок у процес сорбції АЖ кремнеземами АЖ_{інк}-NH₂-МСМ-41 та АЖ-NH₂-МСМ-41 належить водневим зв'язкам, що виникають між барвником та поверхневими силанольними чи 3-амінопропільними групами.

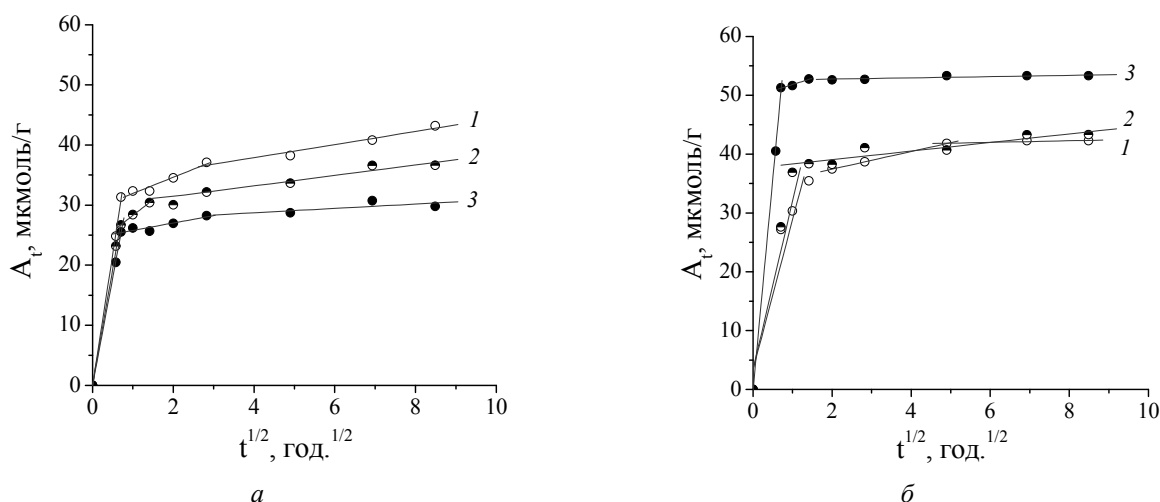


Рис. 10. Лінійні кінетичні залежності сорбції азобарвників з фосфатних буферних розчинів з рН 4.8 у координатах рівняння Вебера-Морріса: а – алізариновий жовтий на органокремнеземах NH₂-МСМ-41 (1), АЖ_{інк}-NH₂-МСМ-41 (2), АЖ-NH₂-МСМ-41 (3) та б – метиловий червоний на NH₂-МСМ-41 (1), МЧ_{інк}-NH₂-МСМ-41 (2), МЧ-NH₂-МСМ-41 (3)

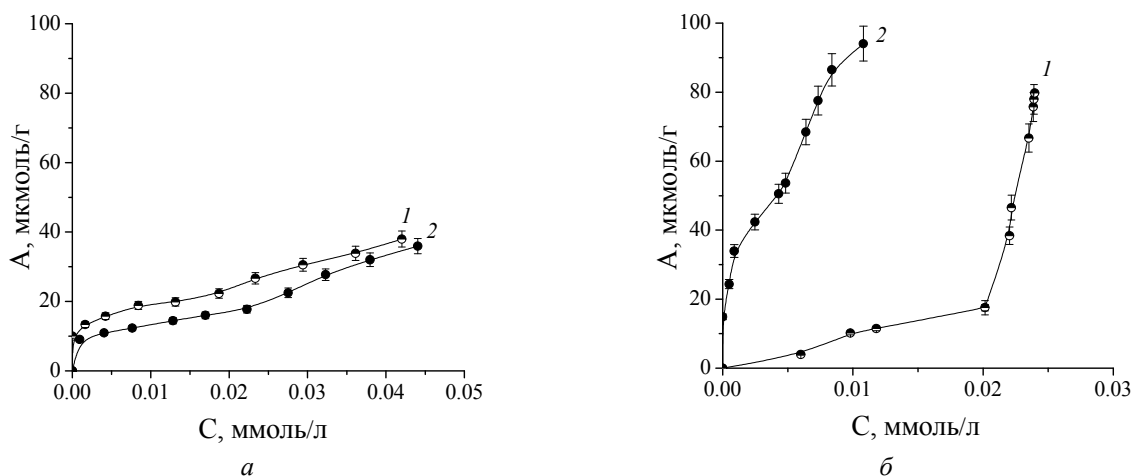


Рис. 11. Ізотерми сорбції азобарвників з фосфатних буферних розчинів з рН 4.8: *a* – алізариновий жовтий на органокремнеземах АЖ_{інк}-NH₂-МСМ-41 (1), АЖ-NH₂-МСМ-41 (2) та *б* – метиловий червоний на МЧ_{інк}-NH₂-МСМ-41 (1), МЧ-NH₂-МСМ-41 (2). Наважки сорбентів 0.01 г, вихідна концентрація АБ 0.01–0.1 ммоль/л

Характер рівноважної сорбції МЧ на МЧ-NH₂-МСМ-41 суттєво відрізняється від МЧ_{інк}-NH₂-МСМ-41 (рис. 11 б). Сорбція МЧ на поверхні МЧ_{інк}-NH₂-МСМ-41 збільшується повільно до рівноважної концентрації 0.012 ммоль/л, після чого спостерігається її стрімке зростання (рис. 11 б). Значна сорбція МЧ на МЧ-NH₂-МСМ-41 відбувається вже при низьких рівноважних концентраціях і може бути зумовлена π - π стекінговими взаємодіями між ароматичними системами сорбованих чи хімічно закріплених МЧ-вмісних груп на поверхні органокремнезему та молекулами сорбата (схема 3). Одержані результати доводять, що кооперативні взаємодії відіграють важливу роль у сорбції МЧ з розведених водних розчинів.

Детальний аналіз результатів дослідження рівноважної сорбції здійснювали з використанням чотирьох найбільш поширених моделей ізотерм – Ленгмюра, Фрейндліха, Редліха-Петерсона та Брунауера-Еммета-Теллера.

Згідно моделі Ленгмюра сорбція відбувається на енергетично рівноцінних центрах поверхні. В результаті заповнення всіх центрів молекулами сорбата утворюється моношар та досягається насичення, після чого сорбція припиняється. Модель Фрейндліха описує процес сорбції на гетерогенній поверхні з енергетично нерівноцінними сорбційними центрами.

Ізотерма Фрейндліха дійсна лише у певному діапазоні рівноважних концентрацій. Вона не може використовуватися для опису лінійної частини ізотерми сорбції в області низьких (при n , що набуває значення 1) чи високих рівноважних концентрацій сорбата (ізотерма зростає, але площа поверхні має обмежене значення і тому має досягатися насичення). Для оцінки сорбційних параметрів використовували лінійну форму рівнянь Ленгмюра та Фрейндліха (табл. 3).

Модель Редліха-Петерсона відображає механізм, згідно якого відбувається неідеальна моношарова сорбція, поєднуючи рівняння Ленгмюра і Фрейндліха. Вона описує змішаний характер сорбції на рівноцінних та нерівноцінних центрах поверхні. При розгляді процесу сорбції на межі поділу рідина – тверде тіло з точки зору моделі БЕГ [50, 51] припускається, що розчинник слабо взаємодіє з поверхнею сорбента, тоді як розчинена речовина сорбується у значній мірі. Сорбційні параметри рівняння Редліха-Петерсона та БЕГ розраховували методом нелінійної регресії (табл. 4).

Результати, одержані при аналізі експериментальних ізотерм з використанням моделей рівноважної сорбції, доводять, що величини коефіцієнтів змішаної кореляції (R^2) зростають при переході від моделі Ленгмюра до моделей Фрейндліха, Редліха-Петерсона та БЕГ. Суттєва різниця

між величинами коефіцієнтів змішаної кореляції, розрахованими за моделями Ленгмюра та Фрейндліха, свідчить про чітко виражений гетерогенний характер сорбції АЖ та МЧ на АБ_{інк}-NH₂-МСМ-41 та АБ-NH₂-МСМ-41. Слід зауважити, що величини R² в деяких випадках набувають близьких значень для моделей Фрейндліха, Редліха-Петерсона та БЕТ, що зумовлено неоднозначним характером сорбції АЖ та

МЧ на поверхні синтезованих органокремнеземів завдяки утворенню водневих зв'язків між різними протолітичними формами поверхневих груп та АБ. Найвищі значення коефіцієнтів змішаної кореляції одержано для процесу сорбції МЧ на МЧ_{інк}-NH₂-МСМ-41 та МЧ-NH₂-МСМ-41 за моделлю БЕТ (рис. 12, табл. 4).

Таблиця 3. Параметри рівноважної сорбції азобарвників при рН 4.8 на органокремнеземах типу МСМ-41, розраховані за моделями Ленгмюра та Фрейндліха

Сорбат	Органокремнезем	Параметри рівноважної сорбції					
		Модель Ленгмюра			Модель Фрейндліха		
		K_L	A_m	R^2	K_F	n	R^2
АЖ	АЖ _{інк} -NH ₂ -МСМ-41	32.27	79.74	0.885	89.73	3.17	0.958
	АЖ-NH ₂ -МСМ-41	85.49	36.85	0.871	108.64	2.44	0.923
МЧ	МЧ _{інк} -NH ₂ -МСМ-41	480.62	0.07	0.884	2.46·10 ⁵	0.45	0.918
	МЧ-NH ₂ -МСМ-41	618.83	93.63	0.094	567.47	2.39	0.973

$A_{р\text{івн}}$ – сорбційна ємність при встановленні рівноваги, мкмоль/г; $C_{р\text{івн}}$ – рівноважна концентрація сорбату у розчині, ммоль/л; A_m – сорбційна ємність моношару, мкмоль/г; K_L – константа, пов'язана зі спорідненістю сорбату до поверхневих сорбційних центрів, л/мкмоль; K_F та n – константи Фрейндліха, 1/г; $1/n$ – міра інтенсивності сорбції, що може набувати значень від 0 до 1

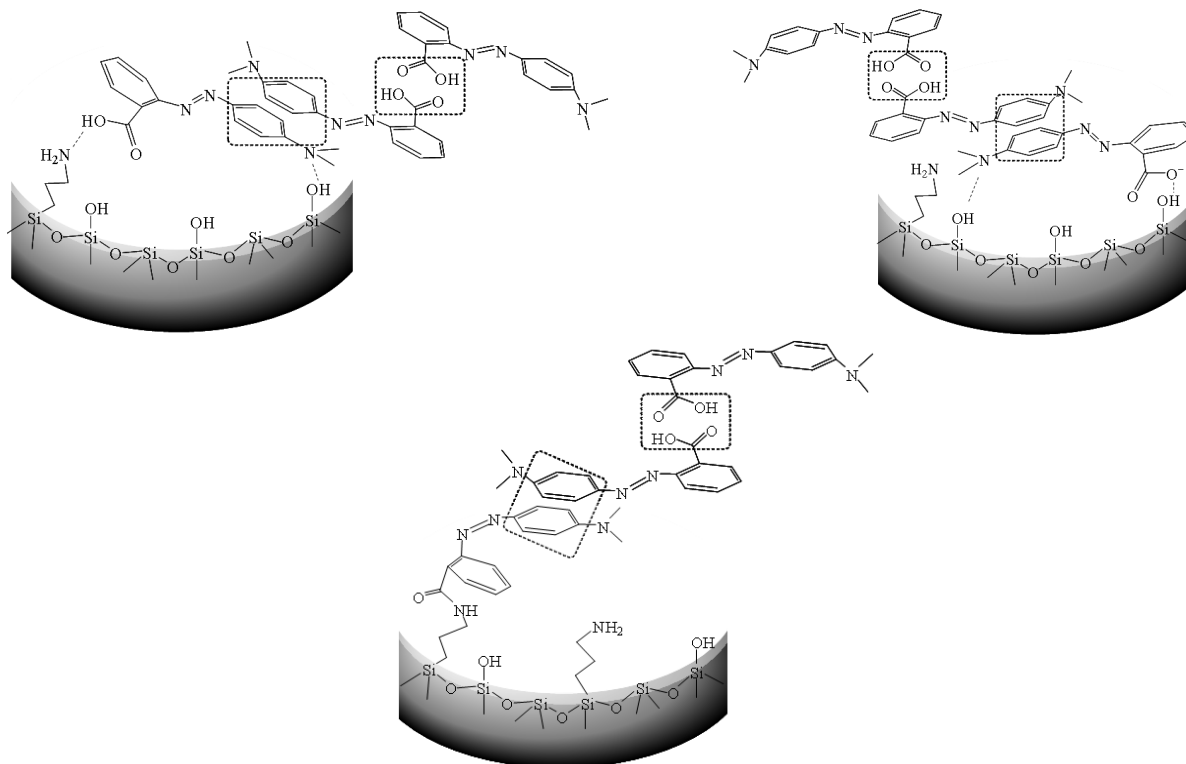


Схема 3. Кооперативні взаємодії між ароматичними системами сорбованих чи хімічно закріплених МЧ-вмісних груп на поверхні органокремнеземів та молекулами сорбату

Таблиця 4. Параметри рівноважної сорбції азобарвників при рН 4.8 на органокремнеземах типу МСМ-41, розраховані за моделями Редліха-Петерсона та Брунауера-Еммета-Теллера

Сорбат	Органокремнезем	Параметри рівноважної сорбції							
		Модель Редліха-Петерсона				Модель Брунауера-Еммета-Теллера			
		$A_{\text{рівн}} = \frac{K_R C_{\text{рівн}}}{1 + a_R C_{\text{рівн}}^\beta}$				$A_{\text{рівн}} = \frac{A_m K_S C_{\text{рівн}}}{(1 - K_L C_{\text{рівн}})(1 - K_L C_{\text{рівн}} + K_S C_{\text{рівн}})}$			
		K_R	a_R	β	R^2	K_S	K_L	A_m	R^2
АЖ	АЖ _{інк} -NH ₂ -МСМ-41	1572	14.32	1	0.893	238.34	4.85	28.81	0.949
	АЖ-NH ₂ -МСМ-41	1153	10.08	1	0.956	35.01	2.98	44.91	0.959
МЧ	МЧ _{інк} -NH ₂ -МСМ-41	225	-15.36	0.75	0.985	38.74	331.69	5.84	0.988
	МЧ-NH ₂ -МСМ-41	9856	-9.59	1	0.909	1839	49.44	47.89	0.984

K_R та a_R – константи ізотерми Редліха-Петерсона, л/г та л/ммоль відповідно; β – експонента, що набуває значень від 0 до 1 (сорбційна модель відповідає моделі Ленгмюра при $\beta = 1$ чи закону Генрі при $\beta = 0$); K_S – константа, що відображає енергію взаємодії з поверхнею, л/ммоль; K_L – константа рівноваги процесу сорбції-десорбції, л/ммоль

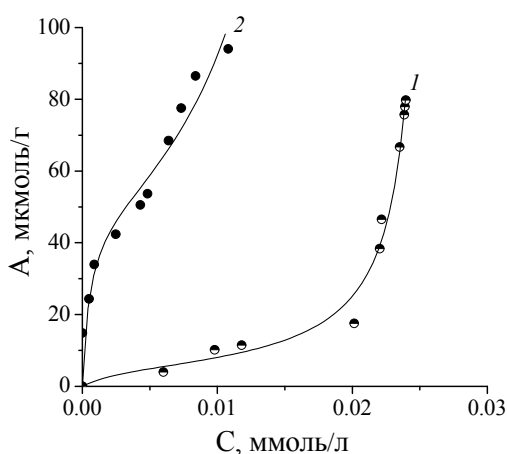


Рис. 12. Ізотерми сорбції метилового червоного з фосфатних буферних розчинів з рН 4.8 на органокремнеземах МЧ_{інк}-NH₂-МСМ-41 (1) та МЧ-NH₂-МСМ-41 (2), розраховані методом нелінійної регресії з використанням моделі БЕТ

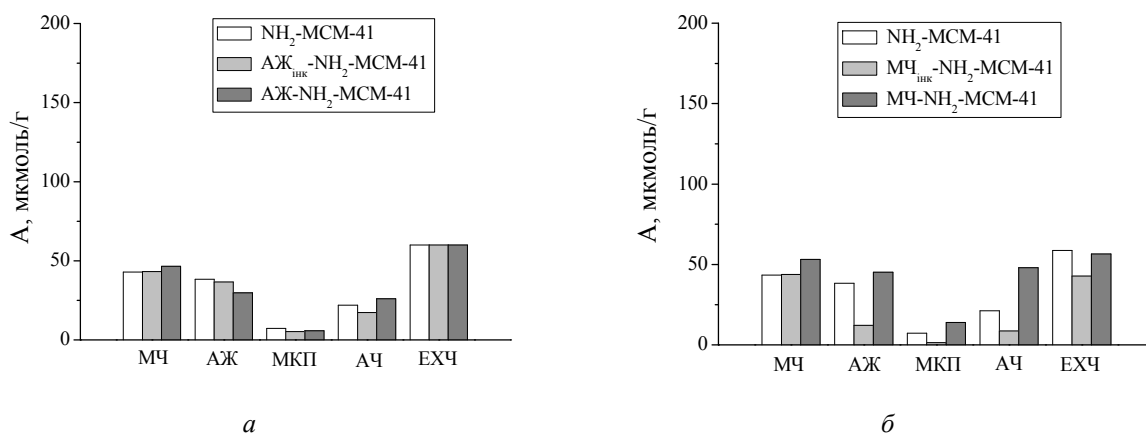


Рис. 13. Сорбція барвників з індивідуальних фосфатних буферних розчинів з рН 4.8 на органокремнеземах: *a* – NH₂-МСМ-41 (білий), АЖ_{інк}-NH₂-МСМ-41 (світло-сірий), АЖ-NH₂-МСМ-41 (темно-сірий) та *б* – NH₂-МСМ-41 (білий), МЧ_{інк}-NH₂-МСМ-41 (світло-сірий), МЧ-NH₂-МСМ-41 (темно-сірий). Наважки сорбентів 0.01 г, вихідна концентрація барвників 0.06 ммоль/л

На синтезованих органокремнеземах було вивчено сорбцію ряду барвників з їх індивідуальних розчинів при рН 4.8 (рис. 13, 14). Обрані барвники містять у своєму складі солетвірні кислотні групи – COOH (МЧ, АЖ) чи $-SO_3H$ (ЕХЧ, МКП, АЧ), які при рН 4.8 знаходяться у дисоційованому стані, та несуть надлишкову електронну

густину (схема 4). Лише МЧ, карбоксильні групи якого мають високе значення pK_a , присутній у розчині в частково дисоційованому стані. До уваги також приймали протолітичний стан інших функціональних груп ($-N=N-$, $-OH$), які можуть зазнавати кислотно-основних переходів за умов експерименту (схема 4).

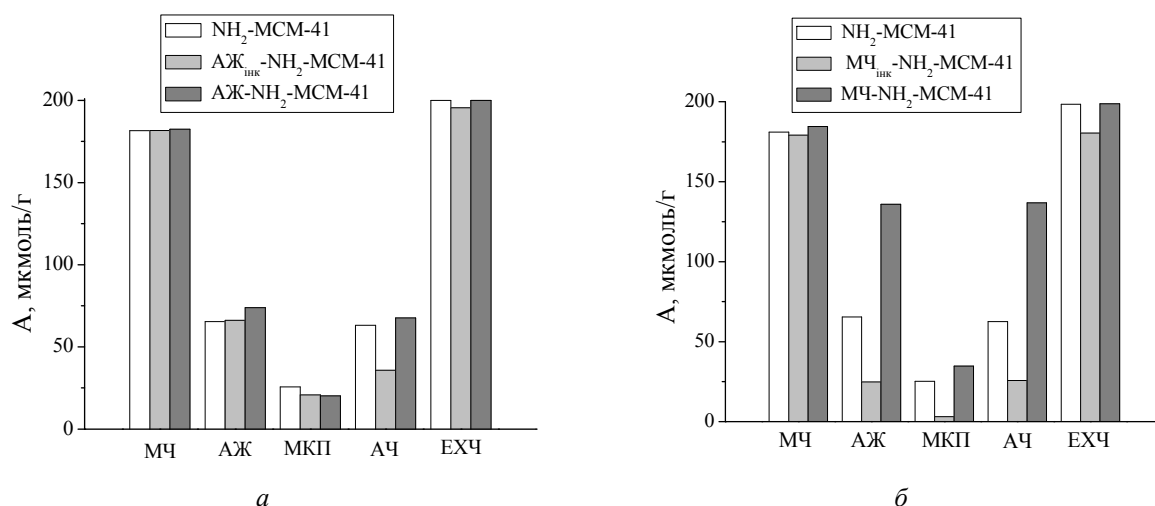


Рис. 14. Сорбція барвників з індивідуальних фосфатних буферних розчинів з рН 4.8 на органокремнеземах: *a* – NH_2 -MCM-41 (білий), $AJ_{\text{инк}}$ - NH_2 -MCM-41 (світло-сірий), AJ - NH_2 -MCM-41 (темно-сірий) та *б* – NH_2 -MCM-41 (білий), $MCH_{\text{инк}}$ - NH_2 -MCM-41 (світло-сірий), MCH - NH_2 -MCM-41 (темно-сірий). Наважки сорбентів 0.01 г, вихідна концентрація барвників 0.2 ммоль/л

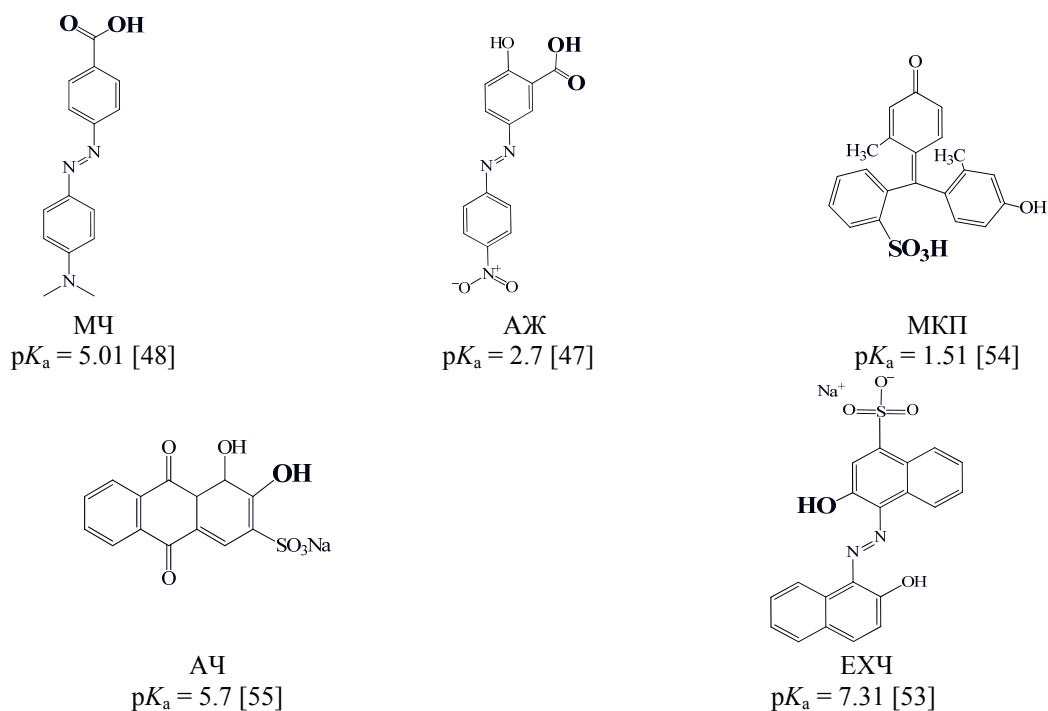


Схема 4. Структурні формули барвників (значення pK_a відносяться до функціональних груп, які виділено жирним шрифтом)

Сорбція МЧ з розведених розчинів на NH_2 -МСМ-41 та $\text{AB}_{\text{інк}}\text{-NH}_2$ -МСМ-41 практично однакова (рис. 13). Приймаючи до уваги протолітичні властивості МЧ (схема 4) та хімічний склад синтезованих органо-кремнеземів (табл. 1), зрозуміло, що основний внесок у процес сорбції належить водневим зв'язкам, які виникають між функціональними групами МЧ та поверхневими силанольними чи 3-амінопропільними групами органо-кремнеземів NH_2 -МСМ-41 та $\text{AB}_{\text{інк}}\text{-NH}_2$ -МСМ-41 (схема 3). Протилежна картина спостерігається для решти барвників, ефективність вилучення яких органо-кремнеземом $\text{AB}_{\text{інк}}\text{-NH}_2$ -МСМ-41 нижча, ніж NH_2 -МСМ-41 (рис. 13). Це, на нашу думку, зумовлено впливом АЖ чи МЧ, що використовувалися в синтезі $\text{AB}_{\text{інк}}\text{-NH}_2$ -МСМ-41 як котемплати, на формування пористої структури органо-кремнеземів. Хімічна іммобілізація АЖ на поверхні мезопористих кремнеземів типу МСМ-41 практично не впливає на сорбцію індикаторних барвників, в той час як сорбція істотно зростає на МЧ- NH_2 -МСМ-41 порівняно з NH_2 -МСМ-41 (рис. 13, 14). Можна припустити, що окрім водневих зв'язків, що виникають між функціональними групами барвників та поверхневими силанольними чи 3-амінопропільними групами МЧ- NH_2 -МСМ-41, мають місце π - π стекінгові взаємодії між ароматичними системами хімічно закріплених МЧ-вмісних груп та сорбатом, що постачається з розчину.

ВИСНОВКИ

У представленій роботі здійснено темплатний золь-гель синтез мезопористих органо-кремнеземів типу МСМ-41 за участю азобарвників (алізаринового жовтого та

метилового червоного) як котемплатів чи азобарвниквмісних силанів як структуроутворюючих компонентів. Мезопористу структуру синтезованих органо-кремнеземів охарактеризовано методами низькотемпературної адсорбції-десорбції азоту, рентгенофазового аналізу та трансмісійної електронної мікроскопії. Встановлено, що використання азобарвників у золь-гель синтезі приводить до суттєвого покращення структурних характеристик (зростання питомої поверхні та загального об'єму пор, формування мезопористої структури з більш вираженим дальнім порядком). Синтезовані органо-кремнезему використано для вивчення сорбції кислотних барвників з розбавлених фосфатних буферних розчинів. Показано, що сорбційна поведінка органо-кремнеземів залежить від природи поверхневих азобарвниквмісних функціональних груп. Встановлено, що хімічне закріплення метилового червоного на поверхні кремнезему приводить до збільшення сорбції кислотних індикаторів вже при низьких рівноважних концентраціях внаслідок виникнення π - π стекінгових взаємодій між ароматичними системами хімічно закріплених МЧ-вмісних груп та сорбатом. Іммобілізація алізаринового жовтого не має вираженого позитивного ефекту на сорбцію барвників. Одержані результати доводять, що сорбційні характеристики мезопористих кремнеземів типу МСМ-41 по відношенню до кислотних барвників можна покращити шляхом хімічного закріплення у поверхневому шарі азобарвниквмісних функціональних груп, що схильні до кооперативних взаємодій з сорбатом.

Химически модифицированные мезопористые кремнеземы типа МСМ-41 для сорбции красителей

Н.В. Роїк, Л.А. Белякова, М.А. Дзязько

Институт химии поверхности им. А.А. Чуїко Национальной академии наук Украины
ул. Генерала Наумова, 17, Киев, 03164, Украина, roik_nadya@ukr.net

Осуществлен темплатный золь-гель синтез мезопористых кремнеземов типа МСМ-41 в присутствии азокрасителей (ализаринового желтого и метилового красного) как сотемплатов и силанов, полученных на их основе, как структурообразующих компонентов. По результатам низкотемпературной адсорбции-десорбции азота установлено, что использование азокрасителей или красительсодержащих силанов в золь-гель синтезе приводит к существенному увеличению удельной поверхности и общего объема пор, а также уменьшению диаметра пор полученных мезопористых органокремнеземов. Рентгенофазовым анализом доказано формирование гексагонально упорядоченной структуры мезопор в синтезированных органокремнеземах. Путем визуализации мезопористой структуры методом трансмиссионной электронной микроскопии показано, что все синтезированные органокремнеземы имеют гексагонально упорядоченное строение цилиндрических пор, входы в которые ориентированы наружу частиц, что обеспечивает доступность функциональных групп для молекул сорбата. Полученные органокремнеземы типа МСМ-41 использовали для изучения сорбции красителей из разбавленных фосфатных буферных растворов в зависимости от их равновесной концентрации, рН среды и длительности контакта. Установлено, что наиболее эффективная сорбция ализаринового желтого происходит при рН ~ 3, а метилового красного при рН = 2.5–5.0. Анализ кинетических кривых с использованием моделей Лагергрена, Хо-МакКея и Вебера-Морриса показал, что процесс сорбции азокрасителей органокремнеземами описывается кинетической моделью псевдвторого порядка. По моделям Ленгмюра, Фрейндлиха, Редлиха-Петерсона и Брунауэра-Эммета-Теллера рассчитаны параметры равновесной сорбции ализаринового желтого и метилового красного на органокремнеземах типа МСМ-41. Изучена сорбция ряда кислотных красителей из их индивидуальных растворов при рН 4.8. Установлено, что химическая иммобилизация метилового красного на поверхности кремнезема приводит к увеличению сорбции кислотных красителей. Подтвержден вклад в процесс их сорбции кооперативных взаимодействий, которые возникают между ароматическими группами азокрасителей, иммобилизованных в поверхностном слое кремнеземов, и молекулами красителей в растворе. Модифицирование поверхности кремнеземов склонными к самоагрегированию красителями является перспективным подходом в химическом дизайне сорбционно-активных материалов.

Ключевые слова: золь-гель синтез, мезопористый кремнезем, химическое модифицирование, красители, сорбция

Chemically modified mesoporous silicas of MCM-41 type for dyes sorption

N.V. Roik, L.A. Belyakova, M.O. Dziuzko

Chuiko Institute of Surface Chemistry of National Academy of Sciences of Ukraine
17 General Naumov Str., Kyiv, 03164, Ukraine, roik_nadya@ukr.net

Templated sol-gel synthesis of MCM-41-type mesoporous silicas was realized in the presence of azo dyes (alizarin yellow and methyl red) as co-templates and silanes obtained on their basis as structure-forming components. It has been found from the results of low-temperature adsorption-desorption of nitrogen that using of azo dyes and dye-containing silanes in sol-gel synthesis leads to the substantial increase of surface area and total pore volume, and decrease of pore diameter of obtained mesoporous organosilicas. The X-ray diffraction analysis proved formation of hexagonally arranged structure of mesopores in synthesized organosilicas. It has been demonstrated due to visualization of mesoporous structure by transmission electron microscopy that all synthesized materials have hexagonally arranged structure of cylindrical pores, entrances to which are oriented outside of particles that provide accessibility of functional groups for sorbate molecules. Obtained organosilicas of MCM-41 type were used in study of dyes sorption from diluted phosphate buffer solutions as dependent on their equilibrium concentration, pH of medium, and duration of contact. It has been found that the most efficient sorption of alizarin

yellow takes place at pH ~ 3 and methyl red at pH = 2.5–5.0. Analysis of kinetic curves carried out using Lagergren, Ho-McKey, and Weber-Morris models has shown that process of azo dyes sorption by organosilicas is described by kinetic model of pseudo-second order. The parameters of equilibrium sorption of alizarin yellow and methyl red on organosilicas of MCM-41 type were calculated using Langmuir, Freundlich, Redlich-Peterson, and Brunauer-Emmett-Teller models. Sorption of a number of acid dyes from their individual solutions was studied at pH 4.8. It has been found that chemical immobilization of methyl red on silica surface causes increase of acid dyes sorption. The contribution of cooperative interactions, which arise between the aromatic groups of azo dyes immobilized in surface layer of silica and dye molecules in a solution, in the process of their sorption was confirmed. Modification of silica surface with capable to self-aggregation dyes is a promising way in chemical design of sorption-active materials.

Keywords: sol-gel synthesis, mesoporous silica, chemical modification, dyes, sorption

ЛІТЕРАТУРА

1. Klaus H. Industrial Dyes: Chemistry, Properties, Applications. – Weinheim: Wiley-VCH, 2003. – 660 p.
2. Freeman H.S., Peter A.T. Colorants for Non-textile Applications. – Amsterdam: Elsevier Science, 2000. – 636 p.
3. Zaharia C., Suteu D. Textile organic dyes – characteristics, polluting effects and separation/elimination procedures from industrial effluents // Organic pollutants ten years after the Stockholm convention – environmental and analytical update. – Croatia: InTech., 2012. – 482 p.
4. Ratna, Padhi B.S. Pollution due to synthetic dyes toxicity and carcinogenicity studies and remediation // Int. J. Environ. Sci. – 2012. – V. 3, N 3. – P. 940–955.
5. Shah M.P. Azo dye removal technologies // Austin J. Biotechnol. Bioeng. – 2018. – V. 5, N 1. – P. 1090–1096.
6. Vital R.K., Saibaba K.V.N., Shaik K.B. et al. Dye removal by adsorption: a review // Journal of Bioremediation and Biodegradation. – 2016. – V. 7, N 6. – P. 000371–000374.
7. Singh K., Arora S. Removal of synthetic textile dyes from wastewaters: a critical review on present treatment technologies // Crit. Rev. Environ. Sci. Technol. – 2011. – V. 41, N 9. – P. 807–878.
8. Singh P.K., Singh R.L. Bio-removal of azo dyes: a review // Int. J. Appl. Sci. Biotechnol. – 2017. – V. 5, N. 2. – P. 108–126.
9. Panic V.V., Seslija S.I., Nesic A.R. et al. Adsorption of azo dyes on polymer materials // Hem. Ind. – 2013. – V. 67, N 6. – P. 881–900.
10. Ghemati Dj., Aliouche Dj. Dye adsorption behavior of polyvinyl alcohol/glutaraldehyde/ β -cyclodextrin polymer membranes // J. Appl. Spectrosc. – 2014. – V. 81, N 2. – P. 257–263.
11. Foo K.Y., Hameed B.H. An overview of dye removal via activated carbon adsorption process // Desalin. Water Treat. – 2010. – V. 19, N 1–3. – P. 255–274.
12. Krysztafkiewicz A., Binkowski S., Jesionowski T. Adsorption of dyes on a silica surface // Appl. Surf. Sci. – 2002. – V. 199, N 1–4. – P. 31–39.
13. Buvanewari N., Kannan C. Adsorption of cationic and anionic organic dyes from aqueous solution using silica // J. Environ. Sci. Eng. – 2010. – V. 52, N. 4. – P. 361–366.
14. Wu Y., Zhang M., Zhao H. et al. Functionalized mesoporous silica material and anionic dye adsorption: MCM-41 incorporated with amine groups for competitive adsorption of Acid Fuchsine and Acid Orange II // RSC Adv. – 2014. – V. 4, N 106. – P. 61256–61267.
15. Saxena R., Sharma S. Adsorption and kinetic studies on the removal of methyl red from aqueous solutions using low-cost adsorbent: guar gum powder // Int. J. Sci. Eng. Res. – 2016. – V. 7, N 3. – P. 685–683.
16. Alaguprathana M., Poonkothai M. Decolourisation of the textile dye methyl red from aqueous solution using sugarcane bagasse pith // Asian J. Adv. Agric. Res. – 2017. – V. 3, N 3. – P. 1–9.
17. Abbas F.S. Dyes removal from wastewater using agricultural waste // Adv. Environ. Biol. – 2013. – V. 7, N 6. – P. 1019–1026.
18. Enenebeaku C.K., Okorochoa N.J., Uchechi E.E. et al. Adsorption and equilibrium studies on the removal of methyl red from aqueous solution using white potato peel powder // International Letters of Chemistry, Physics and Astronomy. – 2017. – V. 72. – P. 52–64.
19. Santhi T., Manonmani S., Smitha T. Removal of methyl red from aqueous solution by activated carbon prepared from the *Annona squamosa* seed by adsorption // Chem. Eng. Res. Bull. – 2010. – V. 14, N 1. – P. 11–18.
20. Lee C.-K., Liu S.-S., Juang L.-C. et al. Application of MCM-41 for dyes removal from wastewater // J. Hazard.

- Mater. –2007. – V. 147, N 3. – P. 997–1005.
21. Juang L.-C., Wang C.-C., Lee C.-K. Adsorption of basic dyes onto MCM-41 // *Chemosphere*. – 2006. – V. 64, N 11. – P. 1920–1928.
 22. Wu X., Hui K.N., Hui K.S. et al. Adsorption of basic yellow 87 from aqueous solution onto two different mesoporous adsorbents // *Chem. Eng. J.* – 2012. – V. 180. – P. 91–98.
 23. Mirzajani R., Pourreza N., Zayadi A. et al. Nanoporous calcined MCM-41 silica for adsorption and removal of Victoria blue dye from different natural water samples // *Desalin. Water Treat.* – 2016. – V. 57, N 13. – P. 5903–5913.
 24. Anbia M., Hariri S.A. Removal of methylene blue from aqueous solution using nanoporous SBA-3 // *Desalination*. – 2010. – V. 261, N 1–2. – P. 61–66.
 25. Joo J.B., Park J., Yi J. Preparation of polyelectrolyte-functionalized mesoporous silicas for the selective adsorption of anionic dye in an aqueous solution // *J. Hazard. Mater.* – 2009. – V. 168, N 1. – P. 102–107.
 26. Zanjanchi M.A., Sajjadi H., Arvand M. et al. Modification of MCM-41 with anionic surfactant: a convenient design for efficient removal of cationic dyes from wastewater clean // *Soil, Air, Water*. – 2011. – V. 39, N 11. – P. 1007–1013.
 27. Anbia M., Hariri S.A., Ashrafizadeh S.N. Adsorptive removal of anionic dyes by modified nanoporous silica SBA-3 // *Appl. Surf. Sci.* – 2010. – V. 256, N 10. – P. 3228–3233.
 28. Boukoussa B., Hamacha R., Morsli A. et al. Adsorption of yellow dye on calcined or uncalcined Al-MCM-41 mesoporous materials // *Arab. J Chem.* – 2017. – V. 10, Suppl. 2. – P. S2160–S2169.
 29. Zubieta C., Sierra M.B., Morini M.A. et al. The adsorption of dyes used in the textile industry on mesoporous materials // *Colloid Polym. Sci.* – 2008. – V. 286, N 4. – P. 377–384.
 30. Anbia M., Salehi S. Removal of acid dyes from aqueous media by adsorption onto amino-functionalized nanoporous silica SBA-3 // *Dyes Pigments*. – 2012. – V. 94, N 1. – P. 1–9.
 31. Santos D.O., Santos Md.L.N., Costa J.A.S. et al. Investigating the potential of functionalized MCM-41 on adsorption of Remazol Red dye // *Environ. Sci. Pollut. Res. Int.* – 2013. – V. 20, N 7. – P. 5028–5035.
 32. Kang J.-K., Park J.-A., Kim J.-H. et al. Surface functionalization of mesoporous silica MCM-41 with 3-aminopropyltrimethoxysilane for dye removal: kinetic, equilibrium, and thermodynamic studies // *Desalin. Water Treat.* – 2016. – V. 57, N 15. – P. 1–13.
 33. Ho K.Y., Mckay G., Yeung K.L. Selective adsorbents from ordered mesoporous silica // *Langmuir*. – 2003. – V. 19, N 7. – P. 3019–3024.
 34. Lewandowski D., Olejnik A., Schroeder G. Adsorption studies and release of selected dyes from functionalized mesoporous MCM-41 silica // *Cent. Eur. J. Chem.* – 2014. – V. 12, N 2. – P. 233–241.
 35. Tawarah K.M., Khouri S.J. The tautomeric and acid-base equilibria of *p*-methyl red in aqueous solutions // *Dyes and Pigments*. – 1992. – V. 20, N 4. – P. 261–270.
 36. Tawarah K.M., Wazwaz A.A. The electrical conductivities of the sodium salts of methyl orange, o-methyl red and p-methyl red in aqueous solutions // *Dyes and Pigments*. – 1993. – V. 21, N 2. – P. 97–103.
 37. Hamada K., Kubota H., Ichimura A. et al. Aggregation of an azo dye in aqueous solution // *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.* – 1985. – V. 89, N 8. – P. 859–863.
 38. Hamada K., Nonogaki H., Fukushima Y. et al. Effects of hydrating water molecules on the aggregation behavior of azo dyes in aqueous solutions // *Dyes and Pigments*. – 1991. – V. 16, N 2. – P. 111–118.
 39. Neumann B., Huber K., Pollmann P. A comparative experimental study of the aggregation of Acid Red 266 in aqueous solution by use of ¹⁹F-NMR, UV/Vis spectroscopy and static light scattering // *Phys. Chem. Chem. Phys.* – 2000. – V. 2, N 16. – P. 3687–3695.
 40. Mariani G., Kutz A., Di Z. et al. Inducing hetero-aggregation of different azo dyes through electrostatic self-assembly // *Chem. Eur. J.* – 2017. – V. 23, N 26. – P. 6249–6254.
 41. Barrett E.P., Joyner L.G., Halenda P.H. The determination of pore volume and area distributions in porous substances. I. Computations from nitrogen isotherms // *J. Am. Chem. Soc.* – 1951. – V. 73, N 1. – P. 373–380.
 42. Neimark A.V., Ravikovitch P.I., Grun M. et al. Pore size analysis of MCM-41 type adsorbents by means of nitrogen and argon adsorption // *J. Colloid Interface Sci.* – 1998. – V. 207, N 1. – P. 159–169.
 43. Gregg S.H., Sing K.S. Adsorption, surface area and porosity. – New York: Academic Press, 1967. – 124 p.
 44. Bragg W.L. The diffraction of short electromagnetic waves by a crystal // *Proc. Cambridge Philosophical Soc.* – V. 17. – P. 43–57.
 45. Fenelonov V.B., Romannikov V.N., Derevyankin A.Yu. Mesopore size and surface area calculations for hexagonal mesophases (types MCM-41, FSM-16, etc.) using low-angle XRD and adsorption data // *Microporous Mesoporous Mater.* – 1999. – V. 28, N 1. – P. 57–72.

46. Belyakova L.A., Besarab L.N., Roik N.V. et al. Designing of the centers for adsorption of bile acids on a silica surface // *J. Colloid Interface Sci.* – 2006. – V. 294, N 1. – P. 11–20.
47. El Mekki D., Abdel-Mottaleb M.S.A. The interaction and photostability of some xanthenes and selected azo sensitizing dyes with TiO₂ nanoparticles // *Int. J. Photoenergy.* – 2005. – V. 7, N 2. – P. 95–101.
48. Drummond C.J., Grieser F., Healy T.W. Acid–base equilibria in aqueous micellar solutions. Part 4. – Azo indicators // *J. Chem. Soc., Faraday Trans. 1.* – 1989. – V. 85, N 3. – P. 561–578.
49. Weber W.J., Morris J.C. Kinetics of adsorption on carbon from solution // *Journal of the Sanitary Engineering Division.* – 1963. – V. 89, N 2. – P. 31–60.
50. Gritti F., Guiochon G. New thermodynamically consistent competitive adsorption isotherm in RPLC // *J. Colloid Interface Sci.* – 2003. – V. 264, N 1. – P. 43–59.
51. Ebadi A., Mohammadzadeh J.S.S., Khudiev A. What is correct form of BET isotherm for modeling liquid phase adsorption? // *Adsorption.* – 2009. – V. 15, N 1. – P. 65–73.
52. Stastna M., Travnicek M., Slais K. New azo dyes as colored isoelectric point markers for isoelectric focusing in acidic pH region // *Electrophoresis.* – 2005. – V. 26, N 1. – P. 53–59.
53. Pirillo S., Rueda E.H. The effect of pH in the adsorption of alizarin and eriochrome blue black R onto iron oxides // *J. Hazard. Mater.* – 2009. – V. 168, N 1. – P. 168–178.
54. Haynes W.M. *CRC Handbook of Chemistry and Physics* (92nd ed.). – Boca Raton, FL: CRC Press, Taylor and Francis Group, 2011–2012. – 2656 p.
55. MacFarlane D.R., Pringle J.M., Johansson K.M. et al. Lewis base ionic liquids // *Chem. Commun.* – 2006. – V. 18. – P. 1905–1917.

REFERENCES

1. Klaus H. *Industrial Dyes: Chemistry, Properties, Applications.* (Weinheim: Wiley-VCH, 2003).
2. Freeman H.S., Peter A.T. *Colorants for Non-textile Applications.* (Amsterdam: Elsevier Science, 2000).
3. Zaharia C., Suteu D. Textile organic dyes – characteristics, polluting effects and separation/elimination procedures from industrial effluents. In: *Organic pollutants ten years after the Stockholm convention – environmental and analytical update.* (Croatia: InTech., 2012).
4. Ratna, Padhi B.S. Pollution due to synthetic dyes toxicity and carcinogenicity studies and remediation. *Int. J. Environ. Sci.* 2012. **3**(3): 940.
5. Shah M.P. Azo dye removal technologies. *Austin J. Biotechnol. Bioeng.* 2018. **5**(1): 1090.
6. Vital R.K., Saibaba K.V.N., Shaik K.B., Gopinath R. Dye removal by adsorption: a review. *Journal of Bioremediation and Biodegradation.* 2016. **7**(6): 000371.
7. Singh K., Arora S. Removal of synthetic textile dyes from wastewaters: a critical review on present treatment technologies. *Crit. Rev. Environ. Sci. Technol.* 2011. **41**(7): 807.
8. Singh P.K., Singh R.L. Bio-removal of azo dyes: a review. *Int. J. Appl. Sci. Biotechnol.* 2017. **5**(2): 108.
9. Panic V.V., Seslija S.I., Nestic A.R., Velickovic S. Adsorption of azo dyes on polymer materials. *Hem. Ind.* 2013. **67**(6): 881.
10. Ghemati Dj., Aliouche Dj. Dye adsorption behavior of polyvinyl alcohol/glutaraldehyde/ β -cyclodextrin polymer membranes. *J. Appl. Spectrosc.* 2014. **81**(2): 257.
11. Foo K.Y., Hameed B.H. An overview of dye removal via activated carbon adsorption process. *Desalin. Water Treat.* 2010. **19**(1–3): 255.
12. Krysztalkiewicz A., Binkowski S., Jesionowski T. Adsorption of dyes on a silica surface. *Appl. Surf. Sci.* 2002. **199**(1–4): 31.
13. Buvaneswari N., Kannan C. Adsorption of cationic and anionic organic dyes from aqueous solution using silica. *J. Environ. Sci. Eng.* 2010. **52**(4): 361.
14. Wu Y., Zhang M., Zhao H., Yang S., Arkin A. Functionalized mesoporous silica material and anionic dye adsorption: MCM-41 incorporated with amine groups for competitive adsorption of Acid Fuchsin and Acid Orange II. *RSC Adv.* 2014. **4**(106): 61256.
15. Saxena R., Sharma S. Adsorption and kinetic studies on the removal of methyl red from aqueous solutions using low-cost adsorbent: guar gum powder. *Int. J. Sci. Eng. Res.* 2016. **7**(3): 685.
16. Alaguprathana M., Poonkothai M. Decolourisation of the textile dye methyl red from aqueous solution using sugarcane bagasse pith. *Asian J. Adv. Agric. Res.* 2017. **3**(3): 1.
17. Abbas F.S. Dyes removal from wastewater using agricultural waste. *Adv. Environ. Biol.* 2013. **7**(6): 1019.

18. Enenebeaku C.K., Okorochoa N.J., Uchechi E.E., Ukaga I.C. Adsorption and equilibrium studies on the removal of methyl red from aqueous solution using white potato peel powder. *International Letters of Chemistry, Physics and Astronomy*. 2017. **72**: 52.
19. Santhi T., Manonmani S., Smitha T. Removal of methyl red from aqueous solution by activated carbon prepared from the *Annona squamosa* seed by adsorption. *Chem. Eng. Res. Bull.* 2010. **14**(1): 11.
20. Lee C.-K., Liu S.-S., Juang L.-C., Wang C.-C., Lin K.-S., Lyu M.-D. Application of MCM-41 for dyes removal from wastewater. *J. Hazard. Mater.* 2007. **147**(3): 997.
21. Juang L.-C., Wang C.-C., Lee C.-K. Adsorption of basic dyes onto MCM-41. *Chemosphere*. 2006. **64**(11): 1920.
22. Wu X., Hui K.N., Hui K.S., Lee S.K., Zhou W., Chen R., Hwang D.H., Cho Y.R., Son Y.G. Adsorption of basic yellow 87 from aqueous solution onto two different mesoporous adsorbents. *Chem. Eng. J.* 2012. **180**: 91.
23. Mirzajani R., Pourreza N., Zayadi A., Malakooti R., Mahmoodi H. Nanoporous calcined MCM-41 silica for adsorption and removal of Victoria blue dye from different natural water samples. *Desalin. Water Treat.* 2016. **57**(13): 5903.
24. Anbia M., Hariri S.A. Removal of methylene blue from aqueous solution using nanoporous SBA-3. *Desalination*. 2010. **261**(1–2): 61.
25. Joo J.B., Park J., Yi J. Preparation of polyelectrolyte-functionalized mesoporous silicas for the selective adsorption of anionic dye in an aqueous solution. *J. Hazard. Mater.* 2009. **168**(1): 102.
26. Zanjanchi M.A., Sajjadi H., Arvand M., Mohammad-Khah A., Ghalami-Choobar B. Modification of MCM-41 with anionic surfactant: a convenient design for efficient removal of cationic dyes from wastewater clean. *Soil, Air, Water*. 2011. **39**(11): 1007.
27. Anbia M., Hariri S.A., Ashrafizadeh S.N. Adsorptive removal of anionic dyes by modified nanoporous silica SBA-3. *Appl. Surf. Sci.* 2010. **256**(10): 3228.
28. Boukoussa B., Hamacha R., Morsli A., Bengueddach A. Adsorption of yellow dye on calcined or uncalcined Al-MCM-41 mesoporous materials. *Arab. J. Chem.* 2017. **10**(2): S2160.
29. Zubieta C., Sierra M.B., Morini M.A., Schulz P.C., Albertengo L., Rodriguez M.S. The adsorption of dyes used in the textile industry on mesoporous materials. *Colloid Polym. Sci.* 2008. **286**(4): 377.
30. Anbia M., Salehi S. Removal of acid dyes from aqueous media by adsorption onto amino-functionalized nanoporous silica SBA-3. *Dyes Pigments*. 2012. **94**(1): 1.
31. Santos D.O., Santos Md.L.N., Costa J.A.S., de Jesus R.A., Navickiene S., Sussuchi E.M., Mesquita M.E. Investigating the potential of functionalized MCM-41 on adsorption of Remazol Red dye. *Environ. Sci. Pollut. Res. Int.* 2013. **20**(7): 5028.
32. Kang J.-K., Park J.-A., Kim J.-H., Lee C.-G., Kim S.-B. Surface functionalization of mesoporous silica MCM-41 with 3-aminopropyltrimethoxysilane for dye removal: kinetic, equilibrium, and thermodynamic studies. *Desalin. Water Treat.* 2016. **57**(15): 1.
33. Ho K.Y., McKay G., Yeung K.L. Selective adsorbents from ordered mesoporous silica. *Langmuir*. 2003. **19**(7): 3019.
34. Lewandowski D., Olejnik A., Schroeder G. Adsorption studies and release of selected dyes from functionalized mesoporous MCM-41 silica. *Cent. Eur. J. Chem.* 2014. **12**(2): 233.
35. Tawarah K.M., Khouri S.J. The tautomeric and acid-base equilibria of *p*-methyl red in aqueous solutions. *Dyes and Pigments*. 1992. **20**(4): 261.
36. Tawarah K.M., Wazwaz A.A. The electrical conductivities of the sodium salts of methyl orange, *o*-methyl red and *p*-methyl red in aqueous solutions. *Dyes and Pigments*. 1993. **21**(2): 97.
37. Hamada K., Kubota H., Ichimura A., Lijima T., Amiya S. Aggregation of an azo dye in aqueous solution. *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.* 1985. **89**(8): 859.
38. Hamada K., Nonogaki H., Fukushima Y., Munkhbat B., Mitsuishi M. Effects of hydrating water molecules on the aggregation behavior of azo dyes in aqueous solutions. *Dyes and Pigments*. 1991. **16**(2): 111.
39. Neumann B., Huber K., Pollmann P. A comparative experimental study of the aggregation of Acid Red 266 in aqueous solution by use of 19F-NMR, UV/Vis spectroscopy and static light scattering. *Phys. Chem. Chem. Phys.* 2000. **2**(16): 3687.
40. Mariani G., Kutz A., Di Z., Schweins R., Gröhn F. Inducing hetero-aggregation of different azo dyes through electrostatic self-assembly. *Chem. Eur. J.* 2017. **23**(26): 6249.
41. Barrett E.P., Joyner L.G., Halenda P.H. The determination of pore volume and area distributions in porous substances. I. Computations from nitrogen isotherms. *J. Am. Chem. Soc.* 1951. **73**(1): 373.
42. Neimark A.V., Ravikovitch P.I., Grun M., Schuth F., Unger K.K. Pore size analysis of MCM-41 type adsorbents by means of nitrogen and argon adsorption. *J. Colloid Interface Sci.* 1998. **207**(1): 159.
43. Gregg S.H., Sing K.S. *Adsorption, surface area and porosity*. (New York: Academic Press, 1967).

44. Bragg W.L. The diffraction of short electromagnetic waves by a crystal. *Proc. Cambridge Philosophical Soc.* 2013. **17**: 43.
45. Fenelonov V.B., Romannikov V.N., Derevyankin A.Yu. Mesopore size and surface area calculations for hexagonal mesophases (types MCM-41, FSM-16, etc.) using low-angle XRD and adsorption data. *Microporous Mesoporous Mater.* 1999. **28**(1): 57.
46. Belyakova L.A., Besarab L.N., Roik N.V., Lyashenko D.Yu., Vlasova N.N., Golovkova L.P., Chuiko A.A. Designing of the centers for adsorption of bile acids on a silica surface. *J. Colloid Interface Sci.* 2006. **294**(1): 11.
47. El Mekki D., Abdel-Mottaleb M.S.A. The interaction and photostability of some xanthenes and selected azo sensitizing dyes with TiO₂ nanoparticles. *Int. J. Photoenergy.* 2005. **7**(2): 95.
48. Drummond C.J., Grieser F., Healy T.W. Acid–base equilibria in aqueous micellar solutions. Part 4. – Azo indicators. *J. Chem. Soc., Faraday Trans. 1.* 1989. **85**(3): 561.
49. Weber W.J., Morris J.C. Kinetics of adsorption on carbon from solution. *Journal of the Sanitary Engineering Division.* 1963. **89**(2): 31.
50. Gritti F., Guiochon G. New thermodynamically consistent competitive adsorption isotherm in RPLC. *J. Colloid Interface Sci.* 2003. **264**(1): 43.
51. Ebadi A., Mohammadzadeh J.S.S., Khudiev A. What is correct form of BET isotherm for modeling liquid phase adsorption? *Adsorption.* 2009. **15**(1): 65.
52. Stastna M., Travnicek M., Slais K. New azo dyes as colored isoelectric point markers for isoelectric focusing in acidic pH region. *Electrophoresis.* 2005. **26**(1): 53.
53. Pirillo S., Rueda E.H. The effect of pH in the adsorption of alizarin and eriochrome blue black R onto iron oxides. *J. Hazard. Mater.* 2009. **168**(1): 168.
54. Haynes W.M. *CRC Handbook of Chemistry and Physics* (92nd ed.). (Boca Raton, FL: CRC Press, Taylor and Francis Group, 2011–2012).
55. MacFarlane D.R., Pringle J.M., Johansson K.M., Forsyth S.A., Forsyth M. Lewis base ionic liquids. *Chem. Commun.* 2006. **18**: 1905.

Надійшла 10.06.2019, прийнята 20.08.2019